



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

HALENE HELENSIEVA QUEIROZ MORAES

OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE
GENGIBRE (*Zingiber officinale*)

BELÉM

2012

HALENE HELENSIEVA QUEIROZ MORAES

**OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE
GENGIBRE (*Zingiber officinale*)**

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: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADORES: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza

BELÉM

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química

Moraes, Halene Helensieva Queiroz

Otimização experimental da extração do óleo essencial de gengibre (zingiber officinale) / Halene Helensieva Queiroz Moraes; orientadores, Lênio José Guerreiro de Faria; Célio Augusto Gomes de Souza.- Belém, 2012

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012

1. Extração por solventes 2. Essências e óleos essenciais 3. Óleos vegetais
4. Gengibre I. Título

CDD 22.ed. 660.284248

HALENE HELENSIEVA QUEIROZ MORAES

**OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE
GENGIBRE (*Zingiber officinale*)**

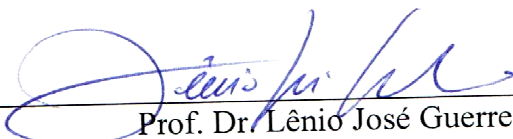
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

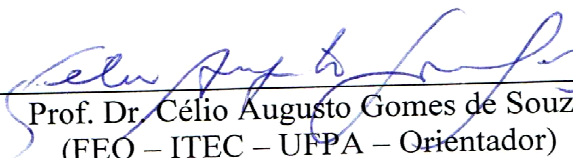
DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

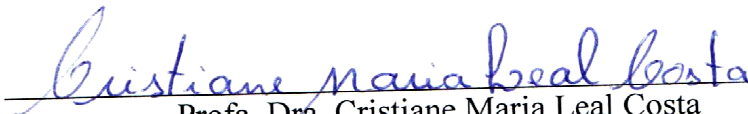
BANCA EXAMINADORA



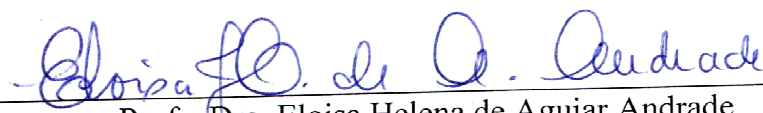
Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientador)



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



Profa. Dra. Eloisa Helena de Aguiar Andrade
(FAQUIM – ICEN – UFPA – Membro)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e especial a minha sobrinha Yasmeen Hadassah Queiroz por ser o melhor presente de Deus para as nossas vidas.

As pessoas podem fazer planos,
porém é o Senhor Deus quem dá a
última palavra.

Provérbios 16:1

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, pela sua bondade, misericórdia e pela sua provisão em cada momento, colocando algumas pessoas no meu caminho que, de tão especiais, foram fundamentais para a concretização de mais uma realização na minha vida;

Ao Professor Doutor **Célio Augusto Gomes de Souza**, pela capacidade de orientação que tornou possível a realização deste trabalho; pela paciência, confiança, dedicação e por ter me despertado em mim o gosto pela ciência;

Ao Professor Doutor **Lênio José Guerreiro de Faria**, pela capacidade de orientação que também tornou possível a realização deste trabalho; pela confiança e apoio durante a realização deste trabalho;

Aos meus pais **Juarez Souza Moraes e Helena Queiroz Moraes**, responsáveis pela minha criação e educação e que muito contribuíram para minha formação pessoal e acadêmica;

Aos meus amigos e irmãos **Misma Suely Gonçalves, Helane Hakeme Queiroz Moraes e Junez Raulston Queiroz Moraes** pela força e incentivo durante a realização deste trabalho;

A professora Doutora **Eloísa Helena Andrade** pela grande colaboração na análise química do óleo essencial de gengibre;

Aos colegas **Manuel Silva, Elisângela Andrade, Madson Melo, Henrique Fernandes, Elza Brandão, Maria Valente, Narciso Cardoso e Eduardo Mafra** pelo auxílio e colaboração na execução deste trabalho;

Aos Técnicos de Laboratório **Rafaela Pinheiro, Dílson Cardoso, Mário Carneiro** pelo auxílio e colaboração na execução deste trabalho;

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

O gengibre (*Zingiber officinale*) é uma das especiarias mais importantes e valorizadas no mundo. Os produtos de gengibre, nas formas de pó, óleo essencial e oleoresina são empregados principalmente na indústria de alimentos, cosméticos e fármacos. Os principais constituintes do óleo essencial de gengibre são canfeno, β -felandreno, citral (neral e geranial), ar-curcumeno, α -zingibereno, α -farneseno, β -bisabeleno e β -sesquifelandreno. Realizou-se a extração do óleo essencial de gengibre, em escala de bancada, com o objetivo de avaliar os efeitos das variáveis de entrada: carga de material (50 – 150 g), temperatura de condensação (12 – 32°C) e tempo de extração (60 – 180 min), nas variáveis de resposta: rendimento em óleo essencial, teores de α -zingibereno, canfeno e citral com base no planejamento de Box-Behnken. A otimização do processo foi realizada utilizando-se a função desejabilidade global, obtida com auxílio do *software Statistica 7.0*. Os valores das respostas observadas variaram de: 0,56 – 1,80% para rendimento; 4,96 – 14,51% para o teor de α -zingibereno; 0,32 – 6,39% para o teor de canfeno; 6,15 – 30,09% para o teor de citral. Dentro do domínio experimental, somente a variável de entrada isolada X_2 (tempo de extração) e a variável X_3 (temperatura de condensação), na forma linear e quadrática, foram estatisticamente influentes sobre a variável de resposta rendimento; a variável isolada X_2 (tempo de extração) foi influente significativamente sobre a variável de resposta α -zingibereno; a variável linear X_1 (carga do material) foi estatisticamente influente sobre a variável de resposta canfeno. Nenhuma das variáveis de entrada foi estatisticamente influente para a variável de resposta citral. A otimização do processo de extração do óleo essencial de gengibre é alcançada quando a carga do material for igual a 50 g ($X_1 = -1$), o tempo de extração for de 180 minutos ($X_2 = +1$) e temperatura de condensação de 12°C ($X_3 = -1$), obtendo-se um rendimento de 1,38%, teor de canfeno de 5,58% e teor de α -zingibereno de 15,48%.

Palavras-chave: extração, óleo essencial, *Zingiber officinale*, otimização.

ABSTRACT

Ginger (*Zingiber officinale*) is one of the most important and valued spices in the world. The products of ginger in the form of powder, essential oil and oleoresin are used mainly in the food, cosmetics and drugs industry. The main constituents of essential oil of ginger are camphene, β -phellandrene, citral (neral and geranial), ar-curcumene, α -zingiberene, α -farnesene, β -bisabolene and β -sesquiphellandrene. It was performed the extraction of essential oil of ginger, in a bench scale, in order to evaluate the effects of input variables: the load of material (50 – 150 g), condensing temperature (12 – 32°C) and extraction time (60 – 180 min), on response variables: yield in essential oil, content of α -zingiberene, camphene and citral based on Box-Behnken planning. The optimization procedure was performed using the global desirability function obtained with the aid of software *Statistica 7.0*. The values of the observed responses vary: 0.56 to 1.80% in yield, 4.96 to 14.51% for the content of α -zingiberene, 0.32 to 6.39% for the level of camphene; 6.15 to 30.09% for the concentration of citral. Within the experimental domain, only the single input variable X_2 (extraction time) and the variable X_3 (condensing temperature), in the linear and quadratic, trends were statistically influential on the response variable yield; the single variable X_2 (extraction time) was significantly influential on the response variable α -zingiberene; the linear variable X_1 (the load of material) was as significantly influential on the response variable camphene. None of the input variables were statistically influential on the response variable citral. The optimization procedure of the extraction of essential oil of ginger is reached when the load the material is equal to 50 g ($X_1 = -1$), extraction time equal to 180 minutes ($X_2 = +1$) and condensing temperature of 12°C ($X_3 = -1$), obtaining a yield of 1.38%, camphene content of 5.58% and the content of α -zingiberene of 15.48%.

Keyword: extraction, essential oil, *Zingiber officinale*, optimization.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 GENGIBRE (<i>Zingiber officinale</i>)	22
2.1.1 Descrição Botânica	22
2.1.1.1 Rizoma.....	23
2.1.2 Histórico	23
2.1.3 Exigências Ambientais e Cultivo	24
2.1.4 Cenário Econômico Internacional e Nacional	24
2.1.5 Comercialização	26
2.1.6 Utilização e constituintes do gengibre	27
2.2 ÓLEOS ESSENCIAIS.....	29
2.2.1 Definição	29
2.2.2 Localização na planta e classificação	29
2.2.3 Características físicas e químicas	31
2.2.4 Mercado nacional e internacional	32
2.2.5 Aplicações	34
2.2.6 Óleo essencial de gengibre	34
2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS.....	38
2.3.1 Prensagem	39
2.3.2 Destilação com água (hidrodestilação)	40
2.3.3 Extração por arraste a vapor	41
2.3.4 Extração com água e vapor	42
2.3.5 Extração com solventes orgânicos	43
2.3.6 Extração com CO₂ supercrítico	44
2.3.7 Extração por microondas	45
2.3.8 Extração por ultrassom	46
2.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL	47
2.4.1 Planejamento estatístico de experimentos	49
2.4.1.1 Planejamento Box-Behnken	50
2.4.2 Metodologia de superfície de resposta	52
2.4.3 Função desejabilidade global	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1 MATÉRIA-PRIMA	56

3.1.1 Pré-Processamento	56
3.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DA MATÉRIA-PRIMA	57
3.2.1 Massa específica (densidade)	58
3.2.2 Porosidade do leito	59
3.2.3 Análise granulométrica	59
3.2.4 Calor específico	59
3.2.5 Teor de Umidade	61
3.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE GENGIBRE	61
3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE GENGIBRE	65
3.4.1 Rendimento em óleo essencial (%)	65
3.4.2 Análise química do óleo essencial	65
3.4.3 Massa específica do óleo essencial	66
3.4.4 Viscosidade do óleo essencial	67
3.4.5 Índice de refração do óleo essencial	68
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO	69
3.5.1 Variáveis operacionais de entrada e respostas	69
3.5.2 Planejamento do experimento	70
3.5.3 Função desejabilidade global	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DA MATÉRIA-PRIMA	72
4.2 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL	73
4.2.1 Para a resposta rendimento de óleo essencial (R)	74
4.2.1.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta	75
1) Estimativa dos efeitos	75
2) Gráfico de barras ou de Pareto	77
3) Análise de variância (ANOVA)	77
4.2.1.2 Modelo de segunda ordem proposto	78
1) Qualidade do modelo proposto	79
2) Coeficiente de regressão	79
3) Análise dos resíduos	80
4) Análise da superfície de resposta e contornos	82
4.2.2 Para a resposta teor de α-zingibereno (Z)	84
4.2.2.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta	84
1) Estimativa dos efeitos	84

2) Gráfico de barras ou de Pareto	85
3) Análise de variância (ANOVA)	85
4.2.2.2 Modelo de segunda ordem proposto.....	86
1) Qualidade do modelo proposto	86
2) Coeficiente de regressão	87
3) Análise dos resíduos	87
4) Análise da superfície de resposta e contornos	90
4.2.3 Para a resposta teor de canfeno (C)	91
4.2.3.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta.....	91
1) Estimativa dos efeitos	91
2) Gráfico de barras ou de Pareto	92
3) Análise de variância (ANOVA)	93
4.2.3.2 Modelo de segunda ordem proposto.....	94
1) Qualidade do modelo proposto	94
2) Coeficiente de regressão	95
3) Análise dos resíduos	95
4) Análise da superfície de resposta e contornos	98
4.2.4 Para a resposta teor de citral (C)	99
4.2.4.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta.....	99
4.2.5 Otimização utilizando a função desejabilidade	100
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DO ÓLEO ESSENCIAL	102
4.3.1 Análise química do óleo essencial	102
4.3.2 Massa específica e índice de refração do óleo essencial	107
4.3.3 Viscosidade do óleo essencial	108
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	109
5.1 CONCLUSÕES	109
5.2 SUGESTÕES	110
6 REFERÊNCIAS	111
APÊNDICE A	119
APÊNDICE B	124
APÊNDICE C	129

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração do <i>Zingiber officinale</i>	22
Fotografia 1 – Rizoma do gengibre	23
Figura 2 – Processo de prensagem (expressão)	39
Desenho 1 – Destilação com água (hidrodestilação).....	40
Desenho 2 – Extrator em escala piloto	41
Desenho 3 – Extrator com água e vapor.....	43
Desenho 4 – Extração por solvente (Soxhlet)	44
Fotografia 2 – Unidade piloto de extração Supercrítica	45
Fotografia 3 – Sistema de extração por micro-ondas	46
Desenho 5 – Extração por ultrassom	47
Esquema 1 – Modelo genérico de um processo ou sistema	48
Esquema 2 – Projeto de Blocos Incompletos Balanceados para 4 Variáveis em 6 Blocos.....	51
Fotografia 4 – Lavagem por imersão.....	56
Fotografia 5 – Gengibre triturado “in natura”	57
Fotografia 6 – Gengibre triturado e seco	57
Desenho 6 – Calorímetro	60
Fotografia 7 – Extrator por arraste com vapor (escala de bancada)	62
Desenho 7 – Desenho esquemático da montagem experimental utilizada.....	63
Fluxograma 1 – Etapas do processo de obtenção do óleo essencial de gengibre.....	64
Fotografia 8 – Determinação da massa específica do óleo de gengibre	67
Desenho 8 – Viscosímetro de Cannon – Fenske	68
Fotografia 9 – Sistema de medida	68
Gráfico 1 – Gráfico de Pareto dos efeitos para a variável de resposta R	77
Gráfico 2 – Distribuição dos resíduos para a variável de resposta R	80
Gráfico 3 – Teste de normalidade dos resíduos para variável de resposta R	81
Gráfico 4 – Probabilidade normal dos resíduos para a variável de resposta R	82
Gráfico 5 – Superfície de reposta para a variável de resposta R	83
Gráfico 6 – Curva de nível para a variável de resposta R	83
Gráfico 7 – Gráfico de Pareto dos efeitos para a variável de resposta Z.....	85
Gráfico 8 – Distribuição dos resíduos para a variável de resposta Z	88
Gráfico 9 – Teste de normalidade dos resíduos para a variável de resposta Z.....	89
Gráfico 10 – Probabilidade normal dos resíduos para a variável de resposta Z.....	89

Gráfico 11 – Superfície de resposta para a variável de resposta Z.....	90
Gráfico 12 – Curva de nível para a variável de resposta Z.....	91
Gráfico 13 – Gráfico de Pareto dos efeitos para a variável de resposta C	93
Gráfico 14 – Distribuição dos resíduos para a variável de resposta C	96
Gráfico 15 – Teste de normalidade dos resíduos para a variável de resposta C.....	97
Gráfico 16 – Probabilidade normal dos resíduos para a variável de resposta C	97
Gráfico 17 – Superfície de resposta para a variável de resposta C.....	98
Gráfico 18 – Curva de nível para a variável de resposta C	99
Gráfico 19 – Gráficos da função desejabilidade global para as variáveis de resposta R, Z e C	101
Cromatograma 1 – Corrida experimental 15	104
Cromatograma 2 – Corrida experimental 3	105
Cromatograma 3 – Corrida experimental 2	105
Quadro 1 – Estruturas dos constituintes majoritários do óleo essencial de gengibre.....	107
Gráfico A1 – Superfície de resposta para R, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = 0$	120
Gráfico A2 – Superfície de resposta para R, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = 1$	120
Gráfico A3 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = -1$	121
Gráfico A4 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = 0$	121
Gráfico A5 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = -1$	122
Gráfico A6 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = -1$	122
Gráfico A7 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = 0$	123
Gráfico A8 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = 1$	123
Gráfico B1 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = -1$	125
Gráfico B2 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = 0$	125
Gráfico B3 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = 1$	126
Gráfico B4 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_2 = -1$	126
Gráfico B5 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = 0$	127
Gráfico B6 – Superfície de resposta para Z, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = -1$	127
Gráfico B7 – Superfície de resposta para Z, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = 0$	128
Gráfico B8 – Superfície de resposta para Z, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = 1$	128
Gráfico C1 – Superfície de resposta para C, variando X_2 e X_1 mantendo $X_3 = -1$	130
Gráfico C2 – Superfície de resposta para C, variando X_2 e X_1 mantendo $X_3 = 0$	130
Gráfico C3 – Superfície de resposta para C, variando X_2 e X_1 mantendo $X_3 = 1$	131
Gráfico C4 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_1 mantendo $X_2 = -1$	131

Gráfico C5 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_1 mantendo $X_2 = 0$	132
Gráfico C6 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_1 mantendo $X_2 = 1$	132
Gráfico C7 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_2 mantendo $X_1 = -1$	133
Gráfico C8 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_2 mantendo $X_1 = 0$	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados da produção de gengibre em 2010.....	25
Tabela 2 – Importadores de gengibre em 2009	25
Tabela 3 – Exportação de gengibre em 2009	26
Tabela 4 – Planejamento de Experimentos de 3 Níveis	52
Tabela 5 – Escala de valores de desejabilidade individuais ou global	55
Tabela 6 – Variáveis de entrada e respectivos níveis	69
Tabela 7 – Matriz de planejamento Box-Behnken	71
Tabela 8 – Propriedades termofísicas dos rizomas de gengibre triturado “ <i>in natura</i> ” e seco..	72
Tabela 9 – Matriz de planejamento Box-Behnken para as variáveis de resposta R, Z, C e Ci	73
Tabela 10 – Rendimento, tipo de extração e condições operacionais em literatura consultada.	74
Tabela 11 – Efeitos principais, quadráticos e de interação para a resposta R.....	76
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta R	78
Tabela 13 – Coeficientes de regressão para a variável de resposta R	79
Tabela 14 – Valores observados, valores preditos e resíduos para a resposta R.....	80
Tabela 15 – Efeitos principais, quadráticos e de interação para a resposta Z	84
Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta Z.....	86
Tabela 17 – Coeficientes de regressão para a variável de resposta Z.....	87
Tabela 18 – Valores observados, valores preditos e resíduos para a resposta Z.....	88
Tabela 19 – Efeitos principais, quadráticos e de interação para a resposta C	92
Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta C	94
Tabela 21 – Coeficientes de regressão para a variável de resposta C	95
Tabela 22 – Valores observados, valores preditos e resíduos para a resposta C.....	96
Tabela 23 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta Ci	100
Tabela 24 – Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade.....	100
Tabela 25 – Constituintes majoritários do óleo essencial de gengibre em literatura consultada	102
Tabela 26 – Componentes químicos majoritários do óleo essencial de gengibre (<i>Zingiber officinale</i>).....	106
Tabela 27 – Massa específica e índice de refração do óleo essencial de gengibre.....	108
Tabela 28 – Dados da análise de viscosidade do óleo essencial de gengibre.....	108

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

- \bar{D}_p – diâmetro médio de Sauter (mm)
- α , β e γ – parâmetros da equação
- ANOVA – Análise de variância
- b – blocos
- b_{z0} , b_{zi} , b_{zii} e b_{zij} – coeficientes de regressão constantes
- C – carga do material (g)
- C_{cal} – capacidade calorífica do calorímetro (J/ °C)
- CEASA – Centrais de Abastecimento
- CG – Cromatografia gasosa
- CG/DIC – Cromatógrafo de fase gasosa com ionização de chama
- CG/EM – Cromatógrafo de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas
- COMTRADE – Banco de Dados do Comércio de Mercadorias das Nações Unidas
- cp_A – calor específico da amostra (J/g °C)
- cp_{H_2O} – calor específico da água (J/g °C)
- D – desejabilidade global (adim.)
- d_i – metade da diferença entre níveis, alto e baixo, da variável original
- d_{im} – diâmetro médio de abertura das peneiras superior e inferior (mm)
- d_m – desejabilidade para cada resposta
- DOE – Design of experiments
- D_s – distância do ponto estacionário ao centro do experimento
- EM – Espectrometria de massas
- eV – elétron-volt
- F – estatística de Fischer-Snedecor
- FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
- FAS – Serviço de Agricultura Estrangeira
- H_0 – hipótese nula
- ISO – International Standard Organization
- k – números de variáveis
- k_i – variável de entrada em unidades originais
- k_i^0 – média aritmética entre níveis, alto e baixo, da variável original
- m – número de respostas
- M, M_A – massa da amostra (g)

M_{AL} – massa água livre (g)
 M_B, M_b – massa do balão vazio (g)
 M_C – massa do picnômetro cheio da amostra (g)
 M_{co} – massa do balão com óleo (g)
 M_{H_2O} – massa de água (g)
 M_o – massa de óleo obtido experimentalmente (g)
 M_{PH_2O} – massa do picnômetro cheio de água (g)
MSR – Metodologia de Superfície de Resposta
 M_{SS} – massa de sólido seco (g)
 M_V – massa do picnômetro vazio (g)
P – probabilidade de significância
R – rendimento em óleo essencial (%)
 R^2 – coeficiente de determinação múltipla (%)
s – tamanho do projeto
T – temperatura de condensação (°C)
t – tempo de extração (s)
 T_e – temperatura de equilíbrio (°C)
 T_i – temperatura inicial da amostra e do calorímetro (°C)
 t_o – tempo que o óleo passa pelo bulbo de medição (s)
 T_k – temperatura absoluta (K)
 T_w – temperatura inicial da água (°C)
 V_B – volume do balão corrigido (cm³)
 V_c – volume do balão corrigido (cm³)
 X_1, X_2 e X_3 – variáveis independentes originais
 X_{bs} – teor de umidade em base seca (Kg H₂O/Kg sólido seco)
 X_{bu} – teor de umidade em base úmida (%)
 x_i – fração de massa retida (g)
 x_{is} – coordenadas do ponto estacionário
 X_{zi} – variáveis independentes codificadas
 y_s – variável de resposta no ponto estacionário
 Y_z, \hat{Y} – variável de resposta estimada
 ε – porosidade do leito fixo (adim.)
 ε_i – erro aleatório
 λ_i – autovalores ou as raízes da matriz simétrica

ρ_A – massa específica aparente (g/cm^3)

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – massa específica da água (g/cm^3)

ρ_o – massa específica do óleo (g/cm^3)

ρ_R – massa específica real (g/cm^3)

ω_i – variáveis independentes transformadas

k – constante para o capilar nº100 em (mm^2/s^2)

ν – viscosidade cinemática em centistokes (cSt)

ϑ – fator de correção para energia cinética em segundos (s)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O gengibre (*Zingiber officinale*) é um rizoma originário da Ásia, muito valorizado pelos seus componentes químicos utilizados na indústria de alimentos, como ingredientes de diversas formulações que proporcionam aroma e pungência aos produtos, podendo ser encontrado nas formas de pó, óleo essencial e oleoresina. Os compostos extraídos do gengibre possuem uma ação antioxidante importante na estabilidade química de produtos industriais, uma vez que retarda a autoxidação de óleos e gorduras em alimentos de origem vegetal ou animal. Cerca de 5% do gengibre seco é utilizado na indústria de perfumaria e farmacêutica, sendo, entretanto, a oleoresina e o óleo essencial preferidos nesse segmento (MAGALHÃES et al., 1997).

O óleo essencial de gengibre possui grande importância econômica mundial nas áreas alimentícia, farmacêutica, cosmética e química em virtude dos seus constituintes químicos que são, principalmente, canfeno, β -felandreno, neral, geranial, ar-curcumeno, α -zingibereno, α -farneseno, β -bisabeleno e β -sesquifelandreno.

A produção de óleo essencial no mundo é estimada por volta de 45-50 mil toneladas, atingindo valores de até U\$ 1 bilhão. O Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais, em que se encontra na quarta posição perdendo apenas para Índia, China e Indonésia (BIZZO; HOVEL; REZENDE, 2009; GAMA, 2011).

No Brasil existe uma diversidade de plantas que podem ser exploradas e utilizadas sustentavelmente na obtenção de produtos naturais, trazendo ao país a possibilidade de tornar-se um grande produtor em potencial na fabricação desses produtos, já que há uma crescente demanda mundial. Entre os campos dos produtos naturais temos a obtenção de óleos essenciais a partir de plantas aromáticas por diferentes técnicas extrativas.

Os processos mais utilizados para obtenção dos óleos essenciais a partir de plantas aromáticas são a hidrodestilação, a extração por arraste com vapor e a extração com CO₂ supercrítico. No entanto, cada método de extração é capaz de produzir um tipo diferente de extrato com composição química distinta, ainda que se utilize a mesma espécie vegetal. É bastante comum a existência de vários fatores ou variáveis que influenciam a qualidade global do produto final nos processos industriais, portanto, faz-se necessário a utilização de ferramentas adequadas para melhorar e desenvolver os processos existentes, com a finalidade de eliminar os métodos da tentativa e erro (WOLFFENBUTTEL, 2010).

As técnicas de planejamento e análises de experimentos são algumas das ferramentas utilizadas para melhorar as características de qualidade dos produtos ou processos de fabricação, reduzir o número de testes e otimizar o uso de recursos. Outra ferramenta muito utilizada no processo e no desenvolvimento de produtos é a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), que consiste no uso de técnicas matemáticas e estatísticas de otimização para melhorar e desenvolver processos na obtenção de um produto final de qualidade (BORROR; MONTGOMERY, 2000; MONTGOMERY, 2001).

Desta forma, visando melhorar e determinar as condições ótimas do processo de extração para o óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*), dentro do domínio experimental estudado, teve-se como objetivo geral deste trabalho a otimização do processo, usando experimentos estatisticamente planejados, tendo ainda como objetivos específicos:

- Determinar experimentalmente as propriedades termofísicas (massa específica aparente e real, porosidade, diâmetro médio, calor específico, umidade) dos rizomas de gengibre para a sua caracterização;
- Otimizar experimentalmente o processo de extração do óleo essencial de gengibre por arraste com vapor, utilizando a metodologia de superfície de resposta e a função desejabilidade global;
- Obter óleo essencial de gengibre por arraste com vapor, quantificar o seu rendimento e a composição química (constituintes majoritários), bem como determinar as suas propriedades físicas (viscosidade, massa específica e índice de refração);
- Quantificar a influência de variáveis operacionais de entrada (carga do material, tempo de extração e temperatura de condensação) do processo de extração por arraste com vapor nas seguintes respostas: rendimento em óleo e teores de α -zingibereno, canfeno e citral (neral e geranial), constituintes do óleo essencial de gengibre.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1 GENGIBRE (*Zingiber officinale*)

2.1.1 Descrição Botânica

A espécie vegetal *Zingiber officinale* foi primeiramente descrita em 1807, pelo botânico inglês William Roscoe (1753-1813). Ela pertence à ordem Zingiberales, família da Zingiberaceae, e é grupo tropical especialmente abundante na região Indo-Malásia que engloba mais de 1200 espécies de plantas incluídas em 53 gêneros. O gênero *Zingiber* inclui aproximadamente 85 espécies. A derivação do nome do gênero, *Zingiber*, vem de uma palavra que em sânscrito significa em forma de “chifre” referente às protuberâncias na superfície do rizoma (STEVEN, 2002).

O gengibre é uma planta herbácea, perene, de rizoma articulado, septante, carnoso, revestido de epiderme rugosa e de cor amarelada ou pardacenta, conforme a Figura 1. Na parte superior, pequenos tubérculos anelados e muito aproximados, resultantes da base dos antigos caules aéreos. Na parte inferior raízes adventícias, cilíndricas, brancas e carnosas; caules eretos, de 30 - 120 cm de altura, guarnecidos de bastantes folhas dísticas, sendo as basilares reduzidas à simples bainhas glabras e estriadas no sentido longitudinal. As bainhas superiores, amplexiculares na base, terminam com um limbo séssil, linear, lanceolado. As flores verde-amareladas, hermafroditas, zigomorfas, dispostas em espigas ovóide ou elipsoide, de 6 cm, no ápice. As brácteas florais orbiculares tem cálice e corola denteados que envolvem uma só flor. O fruto é uma cápsula que se abre em três valvas e contém sementes azuladas com albúmen carnoso (CORRÊA, 1984).

Figura 1 – Ilustração do *Zingiber officinale*



Fonte: WIKIPÉDIA, 2011.

2.1.1.1 Rizoma

O rizoma do gengibre (Fotografia 1) possui corpo alongado, um pouco achatado, com ramos fragmentados irregularmente, de 3 a 16 cm de comprimento, 3 a 4 cm de largura e 2 cm de espessura. Na parte externa, sua coloração vai do amarelo ouro à marrom brilhante, estriada longitudinalmente, algumas vezes fibrosa, com terminações conhecidas como “dedos” que surgem obliquamente dos rizomas; achatadas, obovadas, curtas, de 1 a 3 cm de comprimento. O principal constituinte do córtex e cilindro central é o amido. Na parte interna, tem cor marrom amarelado, apresentando uma endoderme amarela, que separa o córtex estreito do estelo largo, com numerosos feixes fibrovasculares e abundantes células oleoresinosas com conteúdos amarelos e numerosos pontos acinzentados, feixes vasculares espalhados sobre toda a superfície (BRITISH HERBAL PHARMACOPOEIA, 1983; BRITISH PHARMACOPOEIA, 1993; TREASE, 1966; WHO, 1999 apud ELPO; NEGRELLE, 2004).

Fotografia 1 – Rizoma do gengibre



Fonte: Próprio autor.

2.1.2 Histórico

O gengibre é originário do sudeste asiático, uma especiaria muito apreciada na Europa há cerca de 2000 anos. O cultivo e o comércio dessa especiaria foram impulsionados com a descoberta do caminho marítimo para as Índias. No Brasil, os primeiros rizomas (a parte

subterrânea, comestível, responsável pela propagação vegetativa) chegaram menos de um século após o descobrimento. Como era comum encontrá-los no estado silvestre, os naturalistas que visitaram a então colônia achavam que se tratava de uma planta nativa. Existem no mundo várias espécies comestíveis de gengibre, que frequentemente recebem o nome de acordo com o lugar onde são cultivadas, mas diferem umas das outras em virtude do aspecto, aroma, rendimento, conteúdo de fibras e óleos, sendo assim, utilizadas para diferentes aplicações (ESPÍNDULA, 2008; WIKIPÉDIA, 2011).

2.1.3 Exigências Ambientais e Cultivo

O gengibre prefere os climas tropicais e subtropicais, porém há variedades que se adaptam em regiões mais frias. Desenvolve-se em solos arenosos, leves, bem drenados e férteis. No entanto, não deve ser cultivado seguidamente no mesmo local, pois sofre uma queda acentuada na produção. Sua propagação dá-se por gomos, que são pedaços de rizoma com 1 a 2 brotos, e depois de um mês de brotadas as mudas estão prontas para serem transplantadas para local definitivo, com espaçamento de 0,7 x 0,3 m. É uma planta exigente em nutrientes e prefere pH em torno de 5,5. Novos rizomas são colhidos após 10 a 12 meses de plantio (GONZAGA; RODRIGUES, 2001).

No Brasil o gengibre é cultivado principalmente no litoral de Santa Catarina e Paraná, no sul de São Paulo e na região serrana do Espírito Santo, em razão das condições mais adequadas de clima, solo e predomínio da agricultura familiar de cada uma das regiões. O solo mais apropriado é o de textura argilo-arenosa, de alta fertilidade natural e de boa drenagem. A cultura requer ambiente com elevada precipitação ou disponibilidade de água, porém não suporta encharcamento (EPAGRI, 1998).

2.1.4 Cenário Econômico Internacional e Nacional

De acordo com a FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação) (2011), a Índia é a primeira classificada na produção de gengibre apresentando uma produção de 385.330.000 t em 2010, conforme a Tabela 1. Estima-se que em 2010 a produção mundial de gengibre foi de 1.602.493.000 t, e que a área colhida foi de 322.641 ha, com um rendimento de 53.510 kg/ha.

O Brasil não apresenta informações significativas sobre sua produtividade. Essa falta de dados estatísticos pelos órgãos governamentais responsáveis (Instituto Brasileiro de

Geografia e Estatística – IBGE) dificulta a análise e perspectivas de mercado nacional do gengibre. Entretanto, de acordo com Camargo Filho e Camargo (2011), o Estado de São Paulo possui uma área cultivada de 310 ha, com produção de 8.120 t e produtividade 26.194 kg/ha.

Tabela 1 – Dados da produção de gengibre em 2010

Produtores	Produção (US \$ 1000)	Produção (t)
Índia	260958	385.330.000
China	226196	334.000.000
Nepal	142754	210.790.000
Tailândia	116945	172.681.000
Nigéria	109862	162.223.000
Indonésia	73834	109.024.000

Fonte: FAO, 2011.

A Tabela 2 apresenta os seis maiores países importadores de gengibre em 2009, sendo o Japão o primeiro classificado com 65.366 t/ano, dados da FAO, o que não surpreende em virtude de ser tradição a utilização do gengibre na culinária e no mercado japonês.

Tabela 2 – Importadores de gengibre em 2009

Países	Quantidade (t)	Valor (US \$ 1000)	Valor unitário (US \$/t)
Japão	65366	90676	1387
Paquistão	58177	28860	496
Bangladesh	49496	35595	719
UE	48498	58489	1206
EUA	42537	43194	1015
Índia	41814	12293	294

Fonte: FAO, 2011.

Segundo os dados da FAO (Tabela 3), o Brasil encontrava-se na nona posição na exportação de gengibre em 2009, perdendo apenas para China, Tailândia, Nepal, Holanda, Índia, Etiópia, Indonésia e Nigéria.

A produção nacional de gengibre tem origem nos estados do Espírito Santo, São Paulo, Santa Catarina e Paraná. O estado do Espírito Santo é considerado o maior produtor de gengibre no Brasil e vem conquistando, a cada dia, mais espaço no mercado nacional e internacional. Os maiores mercados consumidores do gengibre brasileiro estão na América do Norte e Europa (PORTAL DO AGRONEGÓCIO, 2011).

Tabela 3 – Exportação de gengibre em 2009

Países	Quantidade (t)	Valor (US \$ 1000)	Valor unitário (US \$/t)
China	341388	284454	833
Tailândia	49808	24932	501
Nepal	26724	5209	195
Holanda	18364	25835	1407
Índia	12175	14279	1173
Etiópia	10752	6531	603
Indonésia	7326	3391	463
Nigéria	4256	4431	1054
Brasil	3952	3892	985

Fonte: Fonte: FAO, 2011.

O Espírito Santo possui 200 hectares com plantio de gengibre e produz seis mil toneladas/ano, o equivalente a 30 t/ha. Desse total, 1,8 mil toneladas são exportadas pelo estado. O restante é comprado por outros estados, como Rio de Janeiro e São Paulo. Mas essa produção já atingiu, em 2005, 12 mil toneladas. A queda deve-se, sobretudo, às modificações no arranjo do gengibre. Os produtores o limpam e o deixam pronto para a venda. Contudo esse processo, principalmente a retirada das raízes com doença ou os de má qualidade, tem sido realizado próximo aos rios, o que contamina a água que será usada posteriormente para a irrigação da própria lavoura. Isso tem levado doenças para as novas produções e diminuído a produtividade (PORTAL DO GOVERNO DO ESPÍRITO SANTO, 2011).

Embora o consumo nacional esteja em crescimento, é o mercado externo que mais valoriza o gengibre. O brasileiro consome pouco do produto pela “falta de tradição de consumo” (PORTAL DO AGRONEGÓCIO, 2011). As exportações do agronegócio capixaba ultrapassaram a cifra de 2,25 bilhões de dólares em 2011, um aumento de 38,2% em relação ao ano de 2010, quando as divisas somaram 1,62 bilhões de dólares. Os grandes destaques no acréscimo do volume exportado em 2011 foram açúcar de cana (71,8%) e café e derivados (43,7%). Gengibre e carne bovina cresceram acima de 23% (PORTAL DO GOVERNO DO ESPÍRITO SANTO, 2011).

2.1.5 Comercialização

O gengibre é comercializado internacionalmente nas formas: “*in natura*”, em conserva, cristalizado e seco. Para a preparação de gengibre em conserva ou cristalizado utiliza-se o rizoma imaturo, tenro e menos pungente, colhido em torno de seis meses, no entanto, para obtenção de gengibre seco utiliza-se o rizoma colhido depois de completado o

estágio de maturação. O gengibre seco, obtido pela desidratação do rizoma (com ou sem remoção prévia das cascas) com umidade de aproximadamente 12%, é comercializado em peças íntegras de cor variável, laminado ou ainda em pó (LORENZETTI, 2011).

Para a classificação dos rizomas de gengibre na Central de Abastecimento do Paraná (CEASA-PR) os critérios utilizados para a avaliação da qualidade são: tamanho, brilho, ausência de terra aderida à superfície do rizoma, ausência de brotamento e quebra; grau de desenvolvimento, uniformidade e cor. Entretanto, não fazem exigência quanto à certificação ou laudo técnico que identifique a qualidade sanitária do produto comercializado. (LORENZETTI, 2011; NEGRELLE; ELPO; RUCKER, 2005).

O gengibre brasileiro é geralmente comercializado no estado “*in natura*” e destinado basicamente à exportação, cerca de 70 a 80%, principalmente para Estados Unidos, Reino Unido, Holanda e Canadá. Quando os rizomas não atingem as características para a exportação são armazenados até serem destinados ao mercado interno (LORENZETTI, 2011).

A comercialização do gengibre comumente é realizada em caixas de 18 Kg. O valor pago no dia 05/03/2012 no Ceasa-PR na unidade de Curitiba era de R\$ 50,00, na unidade de Londrina de R\$ 40,00, no Ceasa-DF de R\$ 50,00 e Ceasa-PA de R\$ 45,00 (COTAÇÃO DOS PRODUTOS COMERCIALIZADOS, 2012).

2.1.6 Utilização e constituintes do gengibre

Algumas espécies da família Zingiberaceae são utilizadas como corantes, aromatizantes, medicinais e condimentos. Na culinária asiática destaca-se o uso dos rizomas de gengibre (*Zingiber officinale*), dos rizomas de turmerico (*Curcuma domestica*) e as sementes de cardomomo (*Elettaria cardamomum*). Há espécies em que todas as partes da planta são utilizadas como em *Zingiber mioga*, muito consumida no Japão, e outras que são consumidas como hortaliças de folhas, como as do gênero *Etilingera spp.* Ainda há aquelas que apresentam potencial para produção de flor de corte, plantas envazadas ou de uso em paisagismo: os gengibres ornamentais do gênero *Zingiber*, as *Alpínias* (*Alpinia spp.*), curcumas (*Curcuma spp.*) e os bastões-do-imperador (*Etilingera spp.*), entre outros. Os estados do Nordeste, como Bahia, Alagoas e Pernambuco, assim como o Pará, do Norte, tem investido na floricultura, incrementado principalmente a produção de flores e folhagens tropicais (BERRY; KRESS, 1991; CASTRO, 1995; CHAPMAN, 1995; MELEIRO, 2003).

Na culinária oriental e ocidental o gengibre “*in natura*” é bastante utilizado como tempero e chá, ou sendo processado para a realização de conservas, gengibre cristalizado,

aromatizante de refrigerantes, sucos, bebidas alcoólicas, licores, geleias, doces, sorvetes e condimentos. Segundo Tavares (2007), o chá de gengibre é feito comumente pela população, com pedaços do rizoma fresco fervido em água, e utilizado no tratamento contra gripes, tosse, resfriado e até ressaca. Banhos e compressas quentes de gengibre são indicados para aliviar os sintomas de gota, artrite, dores de cabeça e na coluna, além de diminuir as congestões nasais e cólicas menstruais. Tem sido utilizado, também, desde a antiguidade, na fabricação de xaropes para tratar a dor de garganta.

No Brasil, o gengibre é conhecido como ingrediente do famoso “quentão”, muito apreciado durante as festas juninas e em alguns produtos farmacêuticos e de confeitaria. Em outros países, porém, se estende também à fabricação de bebidas, como o “ginger-ale” (refrigerante) e o “ginger-beer”; este último, na Alemanha, onde é largamente industrializado, recebe o nome de “Ingwerbier”; os chineses o consomem sob a forma de um forte licor, o “Khaung” e os portugueses empregam-no na produção de uma bebida denominada “Gengibirra” (LORENZETTI, 2011).

Além da sua função alimentícia, o gengibre possui potencial farmacológico e bactericida como demonstra os estudos realizados por Negrelle e Elpo (2005), Rehman et al. (2011) e Martins (2010). Os gingeróis, principalmente o [6]-gingerol, são os maiores constituintes dos rizomas de gengibre “*in natura*” e a eles são atribuídos vários efeitos farmacológicos, tais como: analgésico, antipirético, atividade anti-hepatotóxica, antinauseante e anti-inflamatória. O gingerol é o responsável pela pungência e durante a secagem, ele pode ser transformado em shagoal ou zingerona e aldeído. A zingerona e o “shagoal” são menos pungentes que o gingerol (ARAÚJO, 2011; SURH et al., 2002).

O gengibre é utilizado por ser aromático, carminativo, digestivo, antiespasmódico, vasodilatador, aperitivo, expectorante bronco dilatador, estimulante local, antiflatulento, afrodisíaco, antitussígeno e laxante. Foi detectado que *Z. officinale* tem influência ativa sobre as enzimas digestivas da mucosa intestinal e ele reforça a atividade das lípases intestinais tais como dissacaridases, sacarase e maltase. Os outros potenciais incluem o alívio da dor e da inflamação da artrite reumatoide. No sistema de Ayurvedic¹ da medicina, o adrak² é usado para tratar a rigidez, inchaço e dores que resultam das condições reumáticas, devido à entrada de frio e a umidade no corpo. É também um excelente ingrediente em formulações de medicamentos contra artrite, para combater os problemas de estômago resultantes a partir do

¹ Um dos mais antigos sistemas medicinais da humanidade desenvolvido na Índia.

² Gengibre

uso excessivo de medicamentos de prescrição médica (KIUCHI et al., 1992 apud REHMAN et al., 2011).

2.2 ÓLEOS ESSENCIAIS

2.2.1 Definição

Segundo Bandoni e Czepak (2008), óleo essencial é definido como sendo uma parte do metabolismo de um vegetal composto geralmente por terpenos, estando associados ou não a outros componentes, a maioria destes voláteis geram em conjunto o odor do vegetal.

Quimicamente os óleos essenciais são compostos de hidrocarbonetos terpênicos, alcoóis simples e terpenos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas e compostos contendo enxofre, apresentando diferentes concentrações. Dentre estes, o grupo mais representativo são os terpenoides, os quais são formados pela fusão de unidades isoprênicas de cinco carbonos; quando submetidos a altas temperaturas, podem se decompor em isoprenos, podendo referir-se, ocasionalmente, a todos os terpenos como isoprenoides (TAIZ; ZEIGER, 2004).

Em síntese, a designação de óleos essenciais se dá por apresentarem características físico-químicas bem definidas, tais como: serem geralmente líquidos de aparência oleosa à temperatura ambiente; consistem de voláteis e fixadores que apresentam aroma agradável e intenso, o que os diferencia de óleos fixos, que são misturas de substâncias lipídicas obtidas normalmente de sementes; eles são ainda solúveis em solventes orgânicos apolares, como o éter etílico, recebendo, por isso, o nome de óleos etéreos ou, em latim, *aetheroleum*. Possuem uma solubilidade limitada em água, mas suficiente para aromatizar essas soluções que são chamadas de hidrolatos (GUENTHER, 1977; KIRK-OTHMER, 1981; MAIA, 1982; MAIA et al., 1998; SHREVE; BRINK JR., 2008).

2.2.2 Localização na planta e classificação

A síntese e o acúmulo dos óleos essenciais estão geralmente associados à presença de estruturas histológicas especializadas, localizadas acima ou nas proximidades da superfície da planta, tais como pelos glandulares (*Lamiaceae*), células parenquimáticas diferenciadas (*Laureaceae*, *Piperaceae*, *Poaceae*), canais oleíferos (*Apiaceae* e *Asteraceae*) ou glândulas secretoras (*Myrtaceae*). Nos vegetais em que a localização de tais estruturas é mais profunda,

a qualidade dos óleos essenciais é mais constante. Os óleos essenciais podem armazenar-se em todos os órgãos vegetais, tais como: nas flores (laranjeira, bergamoteira), nas folhas (capim-limão, eucalipto, louro), ou ainda nas cascas ou nos caules (canelas), na madeira (sândalo, pau-rosa), nas raízes (vetiver), nos rizomas (cúrcuma, gengibre), nos frutos (anis-estrelados, funcho, erva doce), ou nas sementes (noz-moscada) (SIMÕES et al., 2007; TEUSCHER, 1990).

A composição dos óleos pode variar segundo a localização. Por exemplo, o óleo das cascas da canela é rico em aldeído cinâmico, enquanto que os das folhas e das raízes desse mesmo vegetal são ricos em eugenol e cânfora, respectivamente. Outro fator importante é que os óleos essenciais obtidos da mesma planta podem apresentar diferente composição química, características físico-químicas e odores bem definidos. É válido ressaltar também que a composição química de um óleo essencial, extraído do mesmo órgão de uma mesma espécie vegetal, pode variar significativamente, de acordo com a época da colheita, das condições climáticas e do solo (BURT, 2004).

A prevalência de uma ou mais substância química irá caracterizar as fragrâncias. No entanto, de maneira quase exclusiva, são constituídos por terpenoides e compostos aromáticos derivados do fenilpropano. Os monoterpênicos e os sesquiterpênicos são os compostos terpênicos mais frequentes nos óleos essenciais (BAKKALI et al., 2008; FERREIRA et al., 2006; MARRIOTT; SHELLIE; CORNWELL, 2001; OKPEKON et al., 2004).

Existem similaridades entre os óleos essenciais que possibilitam classificar seus componentes em quatro grupos: a) os que contêm enxofre e nitrogênio; b) compostos aromáticos; c) compostos não ramificados e de cadeia longa e d) terpenoides (GUENTHER, 1955).

Braga (2002) classifica 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 e volátil à temperatura ambiente. Os bálsamos são mais espessos, poucos voláteis e propensos a sofrer reações de polimerização, sendo exemplos: o bálsamo de copaíba e o bálsamo-do-peru. As oleoresinas tem o aroma das plantas em forma concentrada e são tipicamente líquidos muito viscosos.

2.2.4 Características físicas e químicas

Dentre as propriedades físico-químicas mais importantes destacam-se a volatilidade, sua instabilidade à luz e oxigênio, a presença de oxidantes e redutores, meios com pH extremos, ou meios com traços de metais que podem catalisar reações de decomposição (ANDRADE, 2009). A conservação dos óleos essenciais torna-se difícil em virtude da instabilidade das moléculas que os constituem, pois podem sofrer diferentes tipos de degradação: fotoisomerização, fotociclização (citrais), ruptura oxidativa de propenilfenóis, peroxidação de hidrocarbonetos e decomposição de cetonas e álcoois (limoneno), termoisomerização (citrais), dentre outras. Estas degradações podem modificar as propriedades e/ou pôr em dúvida a inocuidade do produto (COSTA, 1994). Em virtude disso, recomenda-se que sejam lacrados adequadamente, armazenados em congelador e ao abrigo da luz até a realização da análise da sua composição química.

Os óleos essenciais possuem solubilidade em meio apolar, alta afinidade com etanol e extratos hidro-alcoólicos, logo eles podem ser utilizados pelas indústrias de fármacos e de cosméticos.

Outra característica dos óleos essenciais é que eles refratam a luz polarizada e são opticamente ativos, sendo essas propriedades usadas para sua identificação e controle da qualidade uma vez que possuem um índice de refração e poder rotatório característico.

Na sua maioria, os óleos essenciais possuem sabores acres (ácido) e picantes. Em relação à cor, geralmente, são incolores, amarelos ou pardo-amarelados, sendo poucos os óleos que apresentam cor, por exemplo: óleo essencial da camomila alemã (*Matricaria recutita*) que é azul ou da bergamota (*Citrus aurantium ssp bergamia*) que é verde. Normalmente, possuem uma densidade menor que da água, exceto algumas essenciais como o cravo, o sassafrás e a pimenta-de-macaco, e em geral líquidos (a essência de pau-santo: *Bulnesia sarmientoi*, é uma exceção) (BANDONI; CZEPAK, 2008; TAVARES, 2007).

As análises de misturas complexas de multicomponentes como os óleos essenciais requerem a aplicação de métodos analíticos modernos, sensíveis e instrumentação adequada para garantir informações mais precisas. Assim, dentre as técnicas utilizadas para separar e quantificar constituintes químicos dos óleos essenciais tem-se: Cromatografia de fase Gasosa (CG) que geralmente é a mais utilizada em função do seu alto poder de diferenciação, por ser um método simples usado para separação e quantificação dos componentes de óleos essenciais; Cromatografia em Camada Delgada (CCD); Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE); Espectroscopia de Ultravioleta (UV); Infravermelho (IV); Ressonância

Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN 13C); Cromatografia de fase Gasosa acoplado a um Espectrômetro de Massas (CG/EM) e Cromatografia de fase Gasosa com Ionização de Chama (CG/DIC) (SIMÕES; SPITZER, 2004).

Os produtos sintéticos ou adulterados possuem propriedades físico-químicas distintos dos produtos naturais, por exemplo, óleos essenciais. Assim, a determinação das propriedades físico-químicas dos óleos essenciais³ como massa específica, viscosidade, índice de refração, rotação ótica, cor, composição química e etc., é de extrema importância para detectar a distinção da qualidade dos produtos (pureza) e para a sua comercialização.

2.2.5 Mercado nacional e internacional

O interesse do homem pelos óleos essenciais está baseado na possibilidade de obtenção de compostos aromáticos, os quais, de uma forma ou de outra, fazem parte do cotidiano das pessoas. Muitos desses compostos são atualmente obtidos sinteticamente por razões econômicas, por dificuldades na continuidade na obtenção de plantas produtoras, bem como pelo interesse na obtenção de compostos aromáticos. Apesar disso, a busca pelo naturalismo tem feito crescer a demanda em todo o mundo pelos produtos originais, obtidos diretamente de plantas, especialmente devido aos problemas que são atribuídos a inúmeros produtos sintéticos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. Além do mais, há dificuldades para que os aromas sintéticos se aproximem da perfeição dos aromas naturais (BANDONI; CZEPAK, 2008; VITTI; BRITO, 2003).

A química dos produtos naturais está intimamente relacionada à biodiversidade, principalmente vegetal. Neste contexto, o Brasil, que representa duas das maiores diversidades vegetais do planeta, a floresta amazônica e a mata atlântica, possuem um valioso arsenal químico a ser estudado (ANDRADE, 2009).

O cultivo de espécies aromáticas e a obtenção de óleos voláteis constituem importante atividade econômica pela sua crescente utilização nas indústrias alimentícias (condimentos e aromatizantes de alimentos e bebidas), cosméticas (perfumes e produtos de higiene) e farmacêuticas, (SIMÕES et al., 2007). Estima-se que 3% da produção mundial é usada pela indústria farmacêutica e 34% pela indústria de bebidas, sendo o restante para dar “flavor” e fragrância em indústria alimentícia e perfumaria (BASER, 1999).

³Cada tipo de óleo possui propriedades específicas, dentro de uma faixa delimitada.

A produção mundial de óleo essencial é estimada entre 45 e 50 mil toneladas, atingindo cerca de US\$ 1 bilhão. Alguns países têm grande potencial na produção de óleos essenciais, dentre eles, se destaca o Brasil, que quase se inclui entre os sete países responsáveis por 85% da produção mundial de óleos essenciais (GAMA, 2011).

Os maiores consumidores de óleos essenciais no mundo são os Estados Unidos – EUA (40%), a União Européia – UE (30%), sendo a França o país líder em importações e o Japão (7%), ao lado do Reino Unido, Alemanha, Suíça, Irlanda, China, Cingapura e Espanha, conforme o banco de dados do comércio de mercadorias das Nações Unidas (Commodity Trade Statistics Database - COMTRADE) (COMTRADE, 2005; ITC, 2005; apud BIZZO; HOVEL; REZENDE, 2009).

Os principais países fornecedores de óleos essenciais para a União Européia no ano de 2004 e sua correspondente distribuição foram: Estados Unidos (19%), França (10%), China (6%), Brasil (5%) e Reino Unido (5%). As importações pelos EUA, no período de 2004 a 2007, totalizaram cerca de US\$ 9.432 milhões, de acordo com os dados da FAS (Foreign Agriculture Service), sendo o percentual de exportação 50% menor. Os principais exportadores de óleos essenciais para os EUA, no mesmo período, foram Índia, França, Argentina, Brasil, México, Canadá e Irlanda, sendo o Brasil o quarto do “ranking”, contribuindo principalmente com óleos cítricos, com destaque para o óleo essencial de laranja. No período de Janeiro de 2005 a Outubro de 2008, a exportação de óleos essenciais de cítricos pelo Brasil foi de 287.759 t (BIZZO; HOVEL; REZENDE, 2009).

O Brasil destaca-se na produção mundial de óleos essenciais, contudo sofre de problemas crônicos como a falta de manutenção do padrão de qualidade dos óleos, representatividade nacional e baixos investimentos governamentais no setor, que levam ao quadro estacionário observado. Recentemente, foi fundada a ABRAPOE (Associação Brasileira de Produtores de Óleos Essenciais) que busca, entre outras metas, colaborar na aproximação entre os produtores e os centros de pesquisa nacionais para agregar qualidade aos óleos. Os fatores econômicos são os únicos a governarem o setor, uma vez que o domínio destas conversões é importante para tornar um empreendimento de cultivo de óleos essenciais mais rentável, agregando-se a um produto primário por meio de tecnologia química (SOUZA et al., 2010).

2.2.7 Aplicações

Atualmente, estima-se que dos 3.000 óleos voláteis conhecidos, 300 são comercialmente importantes na indústria farmacêutica, agronômica, alimentícia, sanitária, cosmética e de perfumaria (BRISKIN, 2000).

O interesse pelos óleos essenciais está baseado não somente na possibilidade de obtenção de compostos aromáticos (odor agradável), na aplicação de perfumes, fragrâncias e cosméticos, mas também daqueles possuidores de propriedades terapêuticas, ou como inseticidas, fungicidas, bactericidas, ou ainda, de composto precursor de moléculas (ANDRADE; GUIMARÃES; MAIA, 2009).

Os óleos essenciais são empregados para vários fins, como na indústria farmacêutica devido a suas propriedades assépticas, digestivas (estimulam a produção de enzimas gástricas e entéricas), sedativas e analgésicas; na indústria de cosméticos pelas suas propriedades emolientes, bactericidas e anti-inflamatórias, na fabricação de cremes, sabonetes, shampoos e amaciantes de cabelos; na indústria de perfume, sendo um excelente fixador de odores; na indústria química pelos efeitos inseticida, fungistático e herbitóxica e em diversas pragas; na indústria de alimentos como antibacterianos e aditivos, incrementadores de aroma e de sabor (CASCON, 2004; MARTINS, 2010; OOTANI, 2010; VEIGA JUNIOR; PINTO, 2002; VERLET, 1993).

Embora a maior utilização dos óleos essenciais ocorra nas áreas de alimentos como condimentos e aromatizantes em alimentos e bebidas, cosméticos na composição de perfumes e produtos de higiene e farmacêutica como fonte de matéria prima, também são empregados “*in natura*” em preparações galênicas simples na medicina alternativa, como a aromaterapia, por exemplo, e até mesmo para aromatização de ambientes (BERMUDEZ, 1995; CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993; SIMÕES, 1999 apud OOTANI, 2010).

2.2.8 Óleo essencial de gengibre

Os rizomas do gengibre são constituídos de 1 a 2,5% de óleo essencial, sendo constituído principalmente de monoterpenos (4%), sesquiterpenos (63%) e alcoóis terpenos (17%), sendo o seu componente mais abundante o sesquiterpeno, zingibereno (30%) (LORENZI; MATOS, 2002)

Os componentes químicos presentes nos rizomas são responsáveis pelo sabor forte e picante; pelas diversas atividades que possuem tais como antibacteriana, antifúngica,

antioxidante, antiinflamatória, antiemética, antináusea. Os principais constituintes do óleo essencial de gengibre são canfeno, β -felandreno, neral, geranial, ar-curcumeno, α -zingibereno, α -farneseno, β -bisabeleno e β -sesquifelandreno, 1,8-cineol (NEGRELLE; ELPO, 2005, POZZATTI et al., 2008; ANDRADE et al., 2012).

O isolamento dos compostos neral e geranial (sendo a junção destes isômeros denominada citral) é de grande interesse na indústria de perfume e de alimentos como matéria prima na síntese de vitamina A e β -caroteno. Eles podem, ainda, ser transformados em geraniol e nerol que tem alto preço no mercado pelas indústrias por possuírem odor de rosa e laranja (DABAGUE, 2008).

O óleo essencial de gengibre possui atividade antibacteriana frente ao *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas vulgares*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas stutzeri*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus licheniformis* e *Bacillus spizizenii* (HAMMER; CARSON; RILEY, 1999; INDU et al., 2006; SINGH et al., 2008; SIVASOTHY et al., 2011); atividade antifúngica em relação *Candida sp.*; *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* (POZZATTI et al., 2008; SILVA, et al., 2012; SINGH et al., 2008); atividade repelente contra *Anopheles stephensi*, *Aedes aegypti* e *Culex quinquefasciatus*, *Tribolium castaneum* e *Rhyzopertha dominica* (PRAJAPATI et al., 2005; UKEH; UMOETOK, 2011); e atividade antiemética (GEIGER, 2005).

Alguns trabalhos realizados com extração de óleo essencial de gengibre:

Maia, Bovi e Duarte (1991) – Obtenção e análise do óleo essencial de gengibre: efeito da secagem e processamento.

Estudou-se a quantidade e a composição de óleo essencial obtido dos rizomas de gengibre, proveniente do município de Morretes/PR, que foram descartados na seleção feita para a exportação. Os rizomas foram fatiados e submetidos a quatro temperaturas diferentes de secagem até atingirem peso constante, uma parte dos gengibres foram moída após a secagem; e também realizou-se a extração, por arraste com vapor, com os rizomas fatiados e “*in natura*” durante 7 horas. A faixa de rendimento em óleo essencial obtido foi de 0,56 – 0,92%. A temperatura de secagem não foi influente significativamente no rendimento e na qualidade do óleo essencial; os rizomas de gengibre moídos e fatiados apresentaram rendimentos diferentes, sendo de 0,89 e 0,64%, respectivamente. A composição dos constituintes do óleo essencial mostrou diferenças significativas quando se consideram o material na forma moída e o material na forma fatiada, evidenciando que houve perda de componentes com características mais voláteis durante o processo de moagem. Para os tratamentos fatiados e moídos a faixa de zingibereno foi de 20 – 35% e acima de 40%, respectivamente.

Pereira et al. (2007) – Obtenção de óleo essencial e oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) por arraste com vapor e extração com solvente.

Avaliou-se a eficiência do processo de extração por arraste com vapor para obtenção do óleo essencial e extração com solvente para obtenção da oleoresina por meio do rendimento obtido. Os rizomas foram triturados, parte foi utilizada para obtenção do óleo essencial via arraste com vapor e outra parte foi submetida à secagem em temperatura ambiente entre 25 e 30°C, por um período de 45 e 50 horas, utilizada na extração com solvente. No experimento 5 e 2 foram obtidos 2,1% em óleo essencial durante 9 h de extração para uma carga de material de 153 e 181 g, respectivamente. O rendimento médio obtido de óleo essencial foi de $1,9 \pm 0,2\%$ e de oleoresina foi de $8,4 \pm 0,2\%$ em etanol, de $6,7 \pm 0,2\%$ em acetona, $6,3 \pm 0,2\%$ em hexano e de $5,5 \pm 0,2\%$ em éter de petróleo. O extrato etanólico, com o qual se obteve o melhor rendimento de oleoresina, era constituído principalmente das frações de zingerona, shogaol e gingerol.

Dabague (2008) – Rendimento e composição do óleo essencial de rizomas de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) após diferentes épocas de colheita e períodos de secagem.

Avaliou-se o teor e a composição do óleo essencial de gengibre produzido em Morretes e submetido a diferentes períodos de secagem em temperatura ambiente. As extrações de óleo essencial dos rizomas fatiados foram realizadas por hidrodestilação durante 3 horas. O período de secagem afetou o teor de óleo essencial nos rizomas de algumas procedências de gengibre, sendo que a temperaturas ambientes durante 60 dias não provocou diminuição de teores de óleo essencial na maioria das procedências. Os constituintes geranial e neral apresentaram maior concentração em todas as procedências e tiveram teores superiores com o aumento nos períodos de secagem. Os teores de geraniol e acetato de geranila foram baixos após a secagem em todas as procedências, assim como eucaliptol, canfeno, zingibereno e β -bisaboleno na maior parte das procedências. Em abril, o teor de óleo essencial foi superior nas procedências avaliadas em relação aos meses de maio e junho, enquanto a produtividade foi superior em maio e junho devido ao maior acúmulo de biomassa de rizomas. Os constituintes geraniol, acetato de geranila e geranial tiveram seus teores reduzidos quando a colheita foi realizada em junho. Os teores dos constituintes majoritários foram: geranial (23,6 – 30,3%), neral (10 – 14,8%), geraniol (5,8 – 7,6%), acetato de geranila (3,5 – 4,5%), eucaliptol (3,6 – 5,9%), canfeno (2,8 – 5,8%), zingibereno (2,3 – 5%), β -felandreno (0,5 – 4%) e β -bisabeleno (2,8 – 3,4%).

Singh et al. (2008) – Análise química, antioxidante e antimicrobiana no óleo essencial e oleoresina de *Zingiber officinale*.

O óleo essencial e oleoresina (etanol, metanol, CCl₄ e isoctano) do *Zingiber officinale* foi extraído por hidrodestilação e com solvente, respectivamente. Posteriormente submetido à análise química por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrofotômetro de massas (CG-EM). Geranial (25,9%) foi o constituinte majoritário no óleo essencial; eugenol (49,8%) na oleoresina, enquanto nas outras três oleoresinas (33,6 para metanol; 33,3 para CCl₄ e 30,5% para isoctano), a zingerona foi o constituinte principal. O teor dos constituintes majoritários do óleo essencial foi de 25,9 % para o geranial, 9,5 % para o α -zingibereno, 7,6% para o α -farneseno, 7,6 para o neral e 6,6% para o ar-curcumeno. A atividade antimicrobiana foi avaliada usando várias espécies de fungos e bactérias patogênicas. O óleo essencial e oleoresina extraída com CCl₄ demonstraram 100% de inibição para *Fusarium moniliforme*, entretanto para outros fungos e bactérias testados eles mostraram-se efeitos de inibição moderado. Ambos, óleo essencial e oleoresina apresentaram efetivos, sendo o óleo essencial melhor do que a oleoresina.

Kraneck, Silveira e Freire (2009) – Influência da massa e numero de bandejas na extração de óleo essencial de gengibre via arraste de vapor.

Estudou-se qual a melhor condição de extração para um extrator de bandejas e comparou-se os teores de óleo essencial de gengibre obtidos via extração arraste com vapor (extrator de bandejas) e hidrodestilação (acoplado com Clevenger MA 553) durante 4 horas. Os rizomas foram fatiados e triturados com água em liquidificador doméstico. A melhor condição operacional para o extrator de bandejas foi para o maior número de bandejas e para a menor massa (400 g) distribuída nas bandejas, resultando em 1,7% de óleo essencial de gengibre. Por hidrodestilação usando-se a mesma carga de material obteve-se 1,47% em óleo essencial. A partir dos dados obtidos a extração por arraste com vapor mostrou-se mais eficiente.

Martins (2010) – Atividade antibacteriana dos óleos essenciais do manjericão (*Ocimum basilicum linnaeus*) e do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) frente a linhagens de *Escherichia coli* enteropatogênicas isoladas de hortaliças.

Verificou-se a atividade antibacteriana dos óleos essenciais do manjericão (*Ocimum basilicum* Linnaeus) e do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) frente a linhagens de *Escherichia coli* enteropatogênicas isoladas de hortaliças cultivadas pelos sistemas orgânico e hidropônico utilizando-se o Método de Difusão em Discos (MDD). Determinou-se ainda densidade, índice de refração, solubilidade, cor, aparência e componentes majoritários de cada óleo essencial pela técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrofotômetro de massas (CG-EM). Foram analisadas 100 amostras de alfaces da variedade crespa e 60 de agrião. O método de extração utilizado foi hidrodestilação. Os rizomas de gengibre “*in natura*” foram triturados com água destilada e submetidos ao processo de extração por 4 horas. O rendimento obtido para óleo essencial de manjericão e de gengibre foi de 0,38 e 0,37%, respectivamente. O óleo essencial de manjericão e de gengibre apresentou ação bactericida frente aos sorogrupos de *E. coli* isolados das alfaces e do agrião. O teor dos constituintes principais foram: canfeno 5,02%, sabineno 5,23%, 1,8-cineol 4,35%, neral 9,64%, geranial 14,06%, farnesol 1,27%, ar-curcumeno 3,33%, α -zingibereno 27,14%, nerolidol 13,51% e β -sesquifelandreno 9,45%.

2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

No início do século XVI, o médico suíço Paracelso⁴ estudou a extração de óleos que chamou "alma dos vegetais", sob a forma de quintessência, recebendo posteriormente o nome de essência e óleo essencial (TAVARES, 2007).

Desde então vem sendo ampliado o conhecimento sobre os óleos essenciais e desenvolvimento de técnicas mais sofisticadas e eficientes para a obtenção de óleos. Escolher um método apropriado da extração é considerado uma etapa importante para a determinação da qualidade e quantidade dos óleos essenciais. Outros fatores como os tipos de plantas, a utilidade, a composição química e a localização do óleo dentro da planta (raiz, madeira, folha, flor, fruta e/ou semente) são fatores a serem considerados antes da extração.

Um grande número de espécies de plantas que contêm compostos químicos voláteis pode ser extraído como óleo essencial. Diferentes métodos são usados para separar esses diferentes materiais a partir de óleos vegetais. Embora pareça relativamente simples isolar

⁴ Considerado o pai da farmacoquímica.

esses óleos, a composição do óleo pode variar bastante, dependendo do método de extração utilizado (CORRÊA JR., MING; SCHEFFER, 1994).

São vários os métodos de obtenção dos óleos voláteis dos vegetais: (1) prensagem, (2) destilação, (3) extração com solventes voláteis, (4) enfleurage e (5) maceração. A maior parte dos óleos é obtida por destilação, usualmente a vapor, mas alguns óleos são afetados adversamente pela ação do calor (SHREVE; BRINK JR., 2008), podendo ainda ser utilizado à extração por dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, extração por micro-ondas e extração ultrassom. Dentre estas técnicas existentes destacam-se:

2.3.1 Prensagem

O método de prensagem a frio, processo de expressão, pode ser realizado de forma manual ou mecanicamente é bastante utilizado para obter óleo essencial de frutos cítricos. Este processo consiste em prensar as frutas ou a casca e delas é extraído tanto o óleo essencial quanto o suco. Após a prensagem é feita a centrifugação da mistura, através do qual se separa o óleo essencial.

Segundo Guenther (1955) este método de extração apresenta a vantagem de não submeter os óleos essenciais à temperaturas elevadas. Geralmente aplicado à bergamota, laranja, limão, grapefruit, entre outros. A Figura 2 apresenta um equipamento de prensagem.

Figura 2 – Processo de prensagem (expressão)



Fonte: MOURA, 2012.

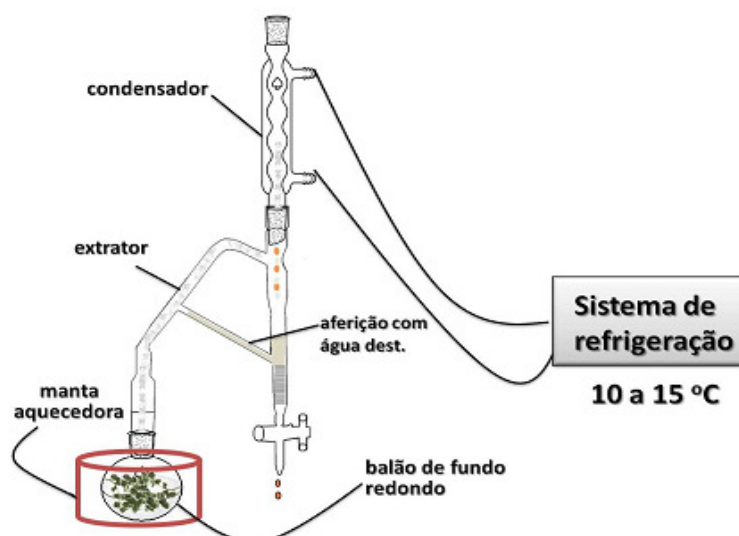
A prensagem a máquina pode dar um óleo de comparação quase idêntica à do produto prensado a mão. Entre os processos de prensagem manual, o processo de esponja é o mais importante, pois é o que produz o óleo de melhor qualidade (SHREVE; BRINK JR., 2008).

O óleo essencial contido em glândulas odoríferas localizadas na casca é extraído manualmente ou mecanicamente, sem agitação. A indústria utiliza muito este tipo de prensagem a frio que se baseia em colocar as frutas dentro de um recipiente especial, contendo inúmeros furos muito pequenos. Com o auxílio de uma prensa hidráulica, todo o conteúdo das frutas é esmagado. O óleo obtido pela compressão passa através desses furos, enquanto a maior parte da polpa permanece no recipiente e pode ser posteriormente descartada. A última etapa consiste na passagem do óleo através de filtros (ASHCAR, 2001).

2.3.2 Destilação com água (hidrodestilação)

A hidrodestilação é um método antigo e versátil, Desenho 1, 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 (SIMÕES et al., 2007).

Desenho 1 – Destilação com água (hidrodestilação)



Fonte: ANDRADE, 2011.

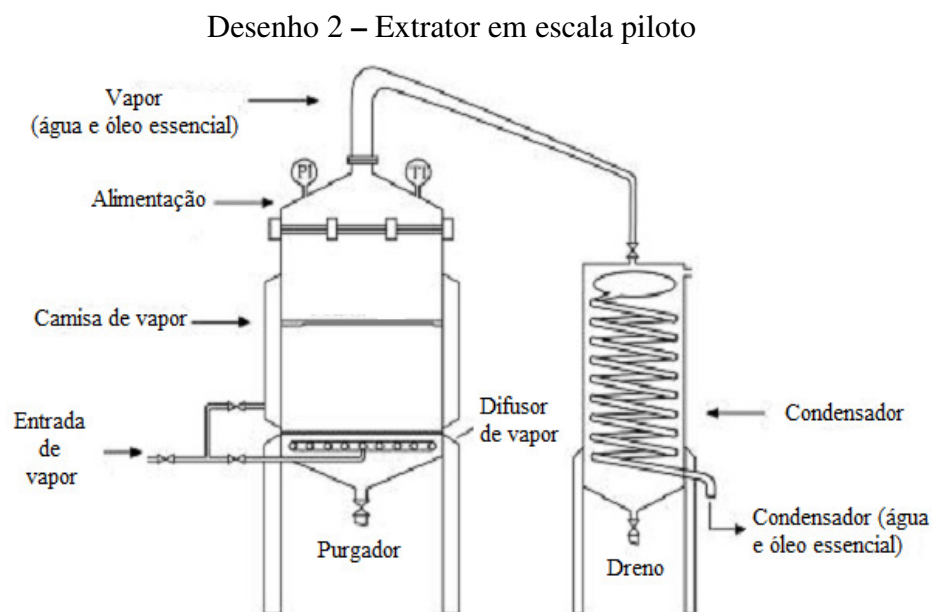
Na destilação com água, o material vegetal sempre deve entrar em contato com a mesma. Um fator de especial importância a se considerar é que, se o aquecimento do destilador é feito com fogo direto, a água presente no destilador deverá ser suficiente para concluir toda a destilação, a fim de evitar superaquecimento e carbonização do material vegetal, o que provocaria a formação de odores desagradáveis ao produto final e consequentemente a queda da qualidade (BANDONI; CZEPAK, 2008).

2.3.3 Extração por arraste a vapor

A técnica de extração por arraste a vapor é uma das mais antigas e utilizadas nas operações de extração empregadas nos processos associados à indústria química. A extração utilizando vapor de água é uma operação unitária baseada na diferença de volatilidade de determinados compostos presentes na matéria-prima vegetal. A indústria prefere esta técnica devido a sua maior simplicidade e economia, assim como possibilita o processamento de quantidades significativas de material vegetal de uma única vez (GUENTHER, 1977).

Esta técnica pode ser realizada por meio do processo em escala laboratorial, piloto e industrial. É uma técnica simples e consiste em fazer circular vapor d'água por um recipiente que contem o material a ser extraído (CASSEL; VARGAS; BRUN, 2008).

O Desenho 2, ilustra os principais componentes de um extrator industrial por arraste com vapor (BANDONI; CZEPAK, 2008).



Fonte: BANDONI; CZEPAK, 2008. (Adaptado)

Na extração por arraste com vapor o material é disposto dentro do corpo do extrator, sobre uma placa perfurada, colocada a uma determinada distância do fundo do extrator, evitando o contato com a água em ebulição. A passagem do vapor causa a quebra das bolsas existentes nos espaços intercelulares da parede celular da planta liberando o óleo essencial, que por sua vez, vaporiza e é carregado juntamente com o vapor d'água para o topo do leito, seguindo para o condensador onde sofre resfriamento rápido. O produto dessa condensação é recolhido em um recipiente e separado em duas fases por diferença de densidade.

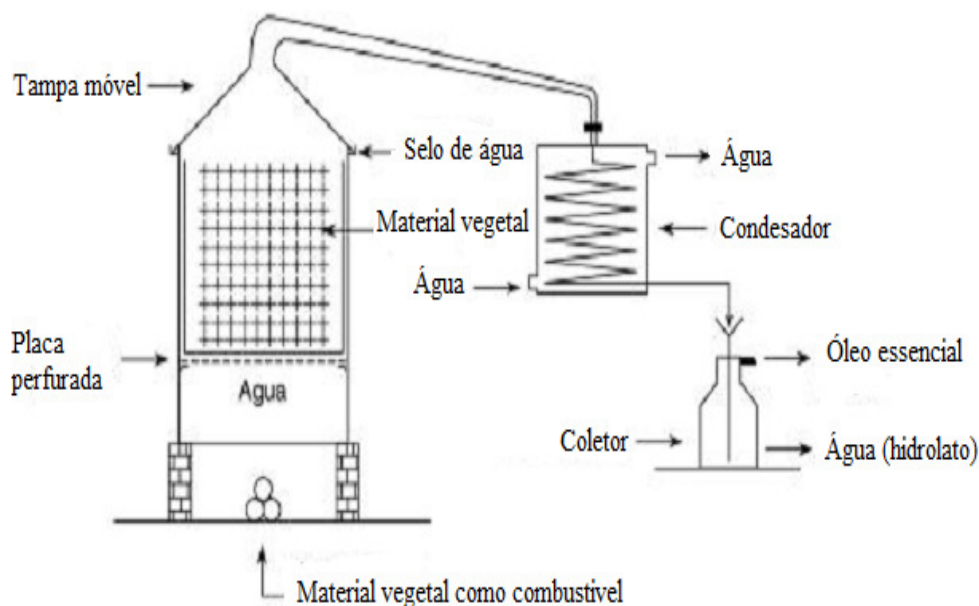
A extração por arraste com vapor, empregada para a extração da maioria dos óleos essenciais é uma destilação de mistura de dois líquidos imiscíveis e consiste, em resumo, em uma vaporização em temperaturas inferiores às de ebulição de cada um dos componentes voláteis, por efeito de uma corrente direta de vapor d'água, a qual exerce a dupla função de aquecer a mistura até seu ponto de ebulição e diminuir a temperatura de ebulição por adicionar pressão de vapor, que se injeta nos componentes voláteis dos óleos essenciais. Os vapores que saem do extrator são resfriados em condensador e retornam à fase líquida os produtos imiscíveis, água e óleo essencial e finalmente se separam em um decantador.

2.3.4 Extração com água e vapor

Neste caso, o vapor pode ser gerado mediante uma fonte externa ou dentro do próprio corpo do extrator, ainda que separado do material vegetal. A diferença existente entre esse sistema e o de extração por arraste com vapor é que o material vegetal se encontra suspenso sobre o fundo falso que impede o contato do material vegetal com o meio líquido em ebulição, conforme o Desenho 3. Este sistema reduz a capacidade de carga de matéria-prima dentro do extrator, melhorando a qualidade do óleo obtido (ANDRADE, 2009).

De acordo com Bandoni e Czepak (2008) se a quantidade de água contida no extrator é suficiente para sustentar o processo de destilação, é conveniente utilizar um sistema de coobação no qual a água já condensada retorna ao corpo do destilador para voltar a ser aquecida.

Desenho 3 – Extrator com água e vapor



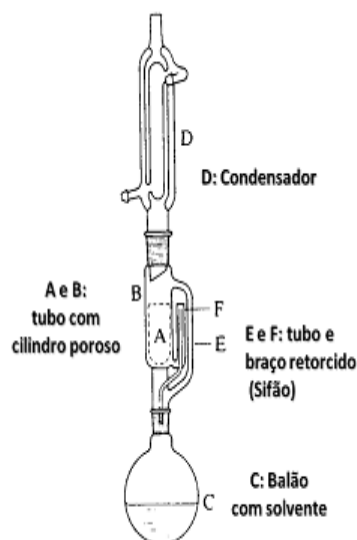
Fonte: BANDONI; CZEPAK, 2008. (Adaptado)

2.3.5 Extração com solventes orgânicos

A extração com solventes orgânicos apolares (hexano, éter etílico, éter de petróleo ou diclorometano) ou polares (acetato de etila, metanol ou etanol) é outra técnica de extração utilizada para se obter o extrato bruto de plantas. É um método de extração contínua de sólidos com solventes de baixo ponto de ebulição, que utiliza o extrator de Soxhlet em escala laboratorial, conforme o Desenho 4. Tem a desvantagem de consumir grandes volumes de solventes e levar um tempo de extração longo, em torno de 72 horas. Assim, os componentes extraídos podem ser afetados pela decomposição térmica ou pela reação com solventes (SOARES et al., 1988 apud RODRIGUES, 2002).

A extração com solventes orgânicos é usada em todas as partes do mundo todo para obter maior rendimento ou produtos que não podem ser obtidos por nenhum outro processo. Geralmente são utilizados solventes apolares como o diclorometano e éter, mas possuem o inconveniente de extrair compostos lipofílicos, além dos óleos voláteis (GUENTHER, 1977).

Desenho 4 – Extração por solvente (Soxhlet)



Fonte: ANDRADE, 2011.

2.3.6 Extração com CO₂ supercrítico

A extração com CO₂ supercrítico é uma técnica que usa o poder solvente do dióxido de carbono (CO₂) em temperaturas e pressões próximas e acima do seu ponto crítico. A extração com fluido supercrítico baseia-se no controle da solubilidade via manipulação da temperatura e pressão. A densidade máxima do fluido é obtida em pressão elevada e temperatura próxima daquela crítica do fluido. A solubilidade de determinada substância no fluido supercrítico é controlada por dois fatores: a volatilidade da substância (que é função da temperatura) e o poder de solvatação do fluido supercrítico (que é função da densidade). A amostra a ser extraída é exposta ao CO₂ supercrítico, o fluido movimenta-se continuamente pela amostra, dissolvendo e removendo os componentes. A separação dos componentes extraídos é obtida pela redução da densidade por meio da diminuição da pressão, em temperatura constante ou pelo aumento da temperatura em pressão constante ou, ainda, pela combinação destas. A expansão da solução na região coletora separa o gás CO₂ expandido dos componentes extraídos. Portanto, essa técnica combina as características de extração e destilação simultaneamente (ARAÚJO, 2011).

A Fotografia 2, mostra uma unidade piloto de extração com CO₂ supercrítico.

Fotografia 2 – Unidade piloto de extração Supercrítica



Fonte: BARROSO, 2011.

Segundo Bandoni e Cezpak (2008), existem várias complicações que limitam o uso da tecnologia de extração com fluidos em estado supercrítico: os conhecimentos limitados de certas propriedades dos fluidos supercríticos (transferência de calor), o consumo energético e a reciclagem de solventes não tem sido otimizado. Existem riscos de trabalho devido à altas pressões, o investimento em equipamento é muito maior que as instalações de extração com solventes clássicos, de tal maneira que a extração com fluidos supercríticos se justifica unicamente em produtos de alto valor agregado e fabricado em quantidades suficientes para que as instalações sejam amortizadas, em período razoável e para que aqueles produtos que apresentam uma superioridade suficiente com respeito a outras técnicas mais baratas.

2.3.7 Extração por micro-ondas

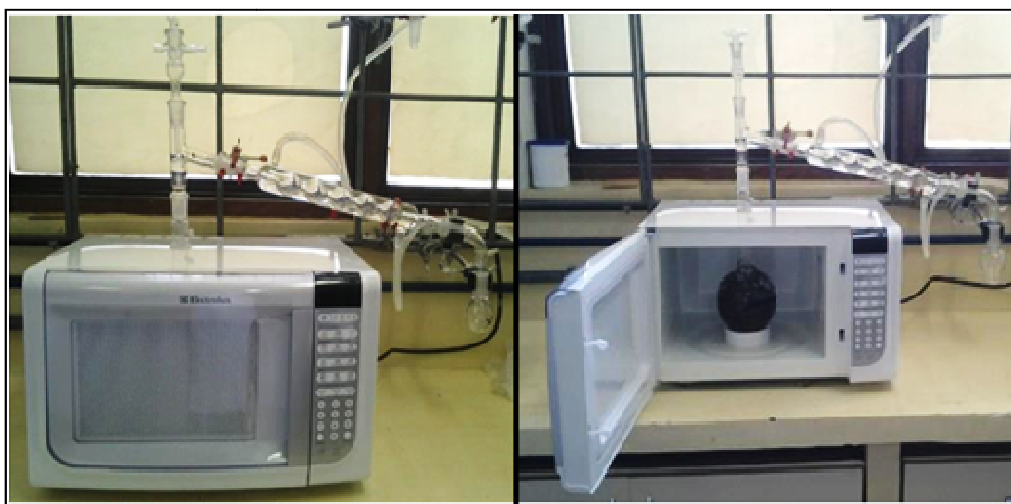
Nesta técnica, o material vegetal é colocado dentro de um balão de fundo redondo com água destilada (solvente), em seguida o balão é colocado dentro do forno micro-ondas, programa-se a potência e o tempo de extração do aparelho, geralmente o tempo de extração ocorre em minutos. O processo de extração se inicia quando a água alcança a sua temperatura de ebulição, onde o vapor d' água rompe as estruturas celulares, começa arrastar os

constituintes presentes na amostra, seguem para o condensador onde sofrem resfriamento rápido e o condensado é depositado no coletor. A separação do óleo essencial é realizada por centrifugação (NASCIMENTO, 2011).

A implementação do sistema de micro-ondas em escala industrial implica basicamente no grande aporte de investimentos. Além disso, chama a atenção o fato de que, como em qualquer mudança de tecnologia, os produtos obtidos podem diferir em qualidade, dos produtos normalmente oferecidos no mercado internacional e podem, portanto, significar um problema para competir com o mercado comercialmente consagrado (BANDONI; CZEPK, 2008).

A Fotografia 3 exemplifica um extrator de óleos essenciais por micro-ondas, em escala de laboratório.

Fotografia 3 – Sistema de extração por micro-ondas

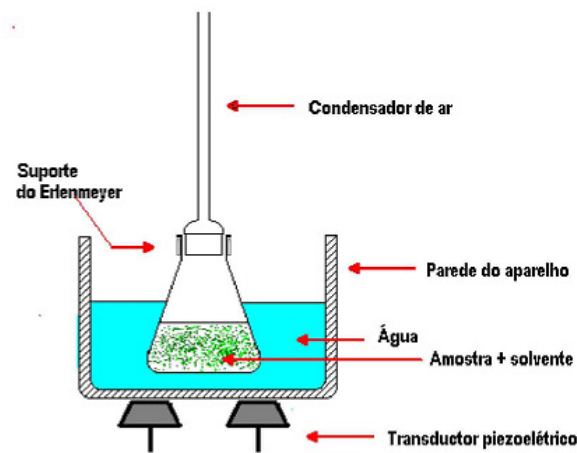


Fonte: NASCIMENTO, 2011.

2.3.8 Extração por ultrassom

Nesta técnica a amostra moída é misturada ao solvente e colocada em um recipiente, que é imerso em um banho de ultrassom, conforme o Desenho 5. A amostra é submetida, geralmente, a vários solventes em ordem crescente de polaridade, dependendo da classe de compostos a serem extraídos, há um tempo determinado (muito menor do que na extração com Soxhlet) e a uma frequência própria do banho. Após, o extrato é submetido à filtração e concentração (RODRIGUES, 2002).

Desenho 5 – Extração por ultrassom



Fonte: RODRIGUES, 2002.

A extração ultrassônica é uma alternativa ao Soxhlet e que tem sido aplicada para a extração de compostos orgânicos de material particulado (WISE et al., 1988 apud RODRIGUES, 2002). A extração por ultrassom apresenta uma série de vantagens, tais como a alta reprodutibilidade da técnica, sua utilização para uma ampla faixa de tamanho de amostra, rapidez no processamento da amostra, uso de pouca quantidade de solvente, baixo custo e pequeno número de interferentes (RODRIGUES, 2002).

2.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL

A estratégia de experimentação é o método de planejamento e condução do experimento (MONTGOMERY, 2001). O planejamento das condições experimentais deve ser consequente dos objetivos do experimento, que são definidos pelo problema científico e pela correspondente hipótese científica. Esse planejamento estabelece a estrutura das condições experimentais tendo implicações relevantes para o experimento e, portanto, para as inferências referentes às relações causais entre características respostas e características explanatórias que constituem o objetivo do experimento (SILVA, 2007).

Sir Ronald A. Fisher, cientista britânico, foi o inovador no uso dos métodos estatísticos e da análise de dados no Rothamsted Agricultural Experiment Station, de Londres, em 1920. Fisher desenvolveu o primeiro uso da análise de variância, assim como os primeiros métodos de estatística no projeto de experimentos, DOE⁵. Em 1933, Fisher levou seu trabalho

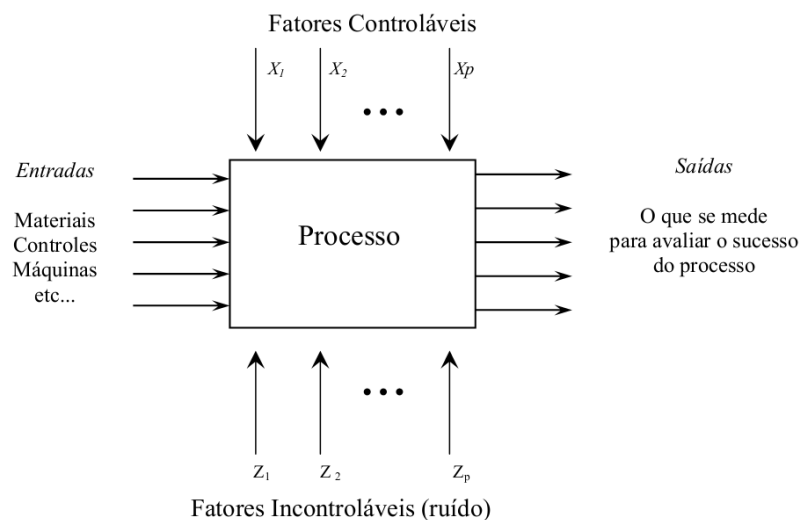
⁵*Design of Experiments.*

para a Universidade de Londres. Além da contribuição de Fisher, houve muitas outras para a literatura DOE, incluindo-se as de F. Yates, R. C. Bose, W. G. Cochran, R. H. Myers, J. S. Hunter, e G. E. P. Box (MONTGOMERY, 2001).

Box e Benhken (1960) referem que é praticamente impossível achar o que está acontecendo a um sistema quando simultaneamente se está interferindo no mesmo. Por meio do DOE é possível detectar as causas especiais por ser uma técnica que promove a interação das variáveis de entrada para analisar os efeitos sobre as variáveis de saída. O DOE não apenas revela o rendimento e a significância dos testes do nível de fator, como também fornece um modelo de resposta. Estes experimentos podem ser combinados, segundo todas as variáveis (fatorial completo) ou com as combinações parciais (fatorial fracionário).

A utilização do DOE, na investigação das causas especiais de variação do processo, tem por consequência o desenvolvimento de um processo consistente, pois elimina o método de tentativa e erro. O Esquema 2, ilustra as variáveis de um processo (MONTGOMERY, 2001).

Esquema 1 – Modelo genérico de um processo ou sistema



Fonte: MONTGOMERY, 1997.

As técnicas de planejamento e análise de experimentos são utilizadas basicamente para melhorar as características de qualidade dos produtos ou processos de fabricação, reduzir o número de testes e otimizar o uso de recursos (MONTGOMERY, (2001). De acordo com Button (2001), os objetivos podem ser divididos em três objetivos secundários:

- Identificar as variáveis (fatores de controle) do processo que mais influenciam as variáveis de respostas;
- Atribuir valores às variáveis influentes do processo de modo que a variabilidade das respostas seja mínima ou que o valor do resultado (parâmetro de qualidade) seja próximo do valor nominal;
- Atribuir valores às variáveis influentes no processo de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido.

2.4.1 Planejamento estatístico de experimentos

Planejamento estatístico de experimentos refere-se ao processo de planejar o experimento tal que dados apropriados que possam ser analisados por métodos estatísticos sejam coletados, resultando em conclusões válidas e objetivas (MONTGOMERY, 2001). O planejamento estatístico de experimentos e a análise de variância proporcionam um vantajoso método para avaliação dos efeitos e interações das variáveis operacionais mais importantes no processamento industrial de vários materiais (ANDRADE, 2009).

Segundo Montgomery (2001), quando o experimento envolve o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores, a estratégia mais eficiente é o planejamento fatorial. Nesta estratégia, os fatores são variados juntos e não um por vez, ou seja, em cada tentativa completa ou réplica do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis são investigadas (MONTGOMER; RUNGER, 2003). O planejamento é chamado fatorial completo quando se tem presente todas às combinações possíveis, entre os níveis de cada fator, caso contrário ele será dito planejamento fatorial incompleto.

O planejamento fatorial 2^k é um dos mais importantes tipos de planejamento fatorial, ele é particularmente útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental quando muitos fatores são prováveis de serem investigados. Ele fornece o menor número de execuções para os quais os k fatores podem ser estudados em um planejamento fatorial completo. Um aspecto a ser considerado neste tipo de planejamento é que, como há somente dois níveis de cada fator, tem-se que supor que a resposta é aproximadamente linear na faixa dos níveis dos fatores escolhidos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Outro aspecto importante é que para experimentos com um grande número de fatores sendo considerado, o fatorial completo resulta em um número extremamente grande de combinações para serem testadas. Nesta situação o planejamento fracionário é usado para estrategicamente selecionar um subconjunto de combinações para testar com o objetivo de identificar os fatores com pouca ou nenhuma

importância no desempenho do sistema (HARREL; GHOSH; BOWDEN, 2000). Nos projetos fatoriais fracionários são desprezados os efeitos de mais alta ordem, que, na prática, não influenciam significativamente a variável de resposta, podendo então ser descartados, diminuindo consideravelmente o número de experimentos, o que é desejável economicamente (FARIA, 1998).

Os projetos compostos, os quais consistem de projetos fatoriais completos ou de uma fração do projeto fatorial, são detalhados em Box e Draper (1987) e em Khuri e Cornell (1996).

2.4.1.1 Planejamento Box-Behnken

Box e Behnken (1960) descreveram uma classe de projetos de experimentos fatoriais incompletos de nível 3 para a estimativa de coeficientes em um polinômio de segundo grau. Estes projetos satisfazem aproximadamente o critério de rotatibilidade⁶ e, em sua maioria, podem ser blocados (bloqueados) ortogonalmente.

No desenvolvimento de projetos Box-Behnken, delimita-se as variáveis para gerar projetos rotatórios de segunda ordem. Supondo-se que a codificação dos níveis seja feita em unidades padronizadas, de forma que os 3 valores alcançados por cada uma das variáveis X_1 , X_2 , ... X_k sejam -1 , 0 e 1 , e supondo também que o polinômio graduado de segundo grau providenciado pelo método dos menores quadrados conforme a Equação 1:

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

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

⁶Se o desvio padrão da resposta predita (\hat{Y}) for constante em todos os pontos que estiverem à mesma distância do centro do planejamento (MONTGOMERY, 2001).

Os projetos Box-Behnken são formados pela combinação de projetos fatoriais de 2 níveis com projetos de blocos incompletos de uma maneira particular. Isso é ilustrado no Esquema 2, no qual é mostrado um projeto de blocos incompletos balanceados para o ensaio das variáveis $k = 4$ em blocos $b = 6$ de tamanho $s = 2$.

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

Esquema 2 – Projeto de Blocos Incompletos Balanceados para 4 Variáveis em 6 Blocos

	X_1	X_2	X_3	X_4
1	*	*		
2			*	*
3	*			*
4		*	*	
5	*			*
6		*	*	

Fonte: BOX-BEHNKEN, 1960.

Na Tabela 4, apresenta o número de projeto Box-Behnken apropriado para a pesquisa de 3 variáveis. Nesta tabela, exceto se indicado de outra forma, o símbolo $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$ quer dizer que todas as combinações de mais e de menos níveis podem ser ensaiadas. Sempre que um fatorial obtido não confundir os principais efeitos e duas interações de fator uns com os outros, ele pode ser usado em substituição ao fatorial inteiro.

Tabela 4 – Planejamento de Experimentos de 3 Níveis

Nº do planejamento	Número de Variáveis	Matriz do Planejamento	Nº de ensaios
1	3	$\begin{bmatrix} \pm 1 & \pm 1 & 0 \\ \pm 1 & 0 & \pm 1 \\ 0 & \pm 1 & \pm 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\left. \begin{array}{l} 12 \\ 3 \text{ N=} \\ 15 \end{array} \right\}$

Fonte: BOX; BEHNKEN, 1960.

2.4.2 Metodologia de superfície de resposta

Na década de 1950, G. E. P. Box introduziu a metodologia de superfície de resposta, MSR⁷, como uma técnica de otimização baseada no uso de planejamento fatorial (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1995). A metodologia da superfície de resposta consiste em uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

Neste método são realizados planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapas de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. O modelamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho pelo qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2007).

A primeira etapa da MSR é encontrar uma aproximação adequada para a verdadeira relação entre a resposta (Y_z) e as variáveis independentes (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). A aproximação adequada da relação entre as variáveis de entrada (independentes) e a resposta (dependente) dentro de um domínio experimental delimitado deve ser descrita pela função polinomial.

Basicamente os modelos polinomiais podem ser:

– Modelo de primeira ordem que é uma função linear das variáveis independentes, conforme a Equação 2. Geralmente esse modelo é mais utilizado para a investigação do sistema experimental como: estudos preliminares, teste de robustez, entre outros.

⁷Response Surface Methodology, RSM.

$$Y_z = b_{z0} + b_{z1}X_{z1} + b_{z2}X_{z2} + \dots + b_{zn}X_{zn} + \varepsilon \quad (2)$$

– Modelo de segunda ordem que é uma função quadrática, na forma da Equação 3. Uma função quadrática descreve uma grande variedade de superfícies e permite determinar um ótimo (máximo e mínimo).

$$Y_z = b_{z0} + \sum_{i=1}^z b_{zi} X_i + \sum_{i=1}^z b_{zii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{z-1} \sum_{j=i+1}^z b_{zij} X_i X_j + \varepsilon_i \quad (3)$$

Em que Y_z é a resposta (variáveis dependente), ε_i representa o erro aleatório (ou resíduo que é diferença entre o resultado previsto e o obtido experimentalmente), os parâmetros b_{z0} , b_{zi} , b_{zii} e b_{zij} representam os coeficientes de regressão constantes e X_{zi} ($i = 1, 2, \dots, zn$), são as variáveis independentes codificadas, relacionadas linearmente a k_i conforme a Equação 4:

$$X_{zi} = \frac{k_i - k_i^0}{d_i} \quad (4)$$

Em que k_i é o valor real da variável de entrada em unidades originais, k_i^0 é o valor central (média aritmética entre os valores do nível alto e do baixo da variável real) em unidades originais, e d_i representa a metade da diferença entre os valores dos níveis alto e baixo de k_i .

A MSR é comumente empregada na análise de dados experimentais, resultando na otimização do processo. As técnicas de planejamento fatorial e metodologia de superfícies de resposta tem sido empregadas para otimizar diversos processos, minimizando o número de experimentos, em sua maioria trabalhosa e dispendiosa, permitindo a otimização do processo e melhorando a qualidade dos produtos finais (ANDRADE, 2009).

As formas mais frequentes das superfícies de resposta dadas por modelos polinomiais de segunda ordem estão ilustrados em Box, Hunter e Hunter (1978). A identificação do tipo de superfície e da condição ótima de operação do processo pode ser obtida através do procedimento conhecido como análise canônica, que transforma o modelo quadrático em um novo sistema de coordenadas. A metodologia utilizada na redução de modelos quadráticos

para a forma canônica visando à otimização de problemas está descrita em Cochran e Cox (1957), Akhnazarova e Kafarov (1982) e em Montgomery (2001).

2.4.3 Função desejabilidade global

A técnica de otimização simultânea denominada “Função Desejabilidade” é baseada na transformação de uma função desejabilidade para cada variável de resposta, com valores descritos num intervalo $[0, 1]$, no qual 0 representa um valor completamente indesejado, e 1 o valor mais desejável (ótimo alcançável).

Conforme Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007) uma vez que as funções de desejabilidade tenham sido especificadas para todas as respostas, devemos combiná-las numa desejabilidade global, normalmente dada pela média geométrica das “m” desejabilidades individuais, artifício pelo qual a otimização simultânea das variáveis respostas se reduz à maximização de um único valor, a desabilidade global que é definida pela Equação 5:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (5)$$

Em que: m denota o número de respostas. Se qualquer resposta d_m for completamente indesejável ($d_m = 0$), então a desejabilidade global é igual a zero.

O problema reduz-se em descobrir os níveis dos fatores que maximizem o valor de D, com a vantagem de que o uso da média geométrica faz com que a desejabilidade global se anule sempre que uma das repostas tiver um valor inaceitável, não importa quão satisfatório sejam os valores das outras variáveis (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2007).

Conforme se deseje maximizar, minimizar ou assumir um valor mediano para uma variável de respostas, diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas.

Através de programas computacionais específicos disponíveis no mercado, como por exemplo, o aplicativo *Statistica*® ou *Design Expert*® se obtém a otimização numérica. O programa *Statistica* 7.0, utiliza a abordagem usada por Derringer e Suich (1980).

A desejabilidade incide em três etapas:

- 1 – Conduzir os experimentos e ajustar as resposta dos modelos para todas as respostas;
- 2 – Definir as funções desejabilidade individuais para cada resposta;
- 3 – Maximizar a desejabilidade global, D, em relação aos fatores controlados.

A Tabela 5 apresenta os critérios de aceitabilidade para as respostas, propostas por Akhnazarova e Kafarov (1982), para a determinação do ponto ótimo, em função de restrições nas variáveis operacionais de entrada.

Tabela 5 – Escala de valores de desejabilidade individuais ou global

Faixa (d ou D)	Descrição da resposta
0,80 a 1,00	Aceitável e excelente
0,63 a 0,80	Aceitável e bom
0,37 a 0,63	Aceitável, porém pobre
0,20 a 0,37	Faixa limite de aceitação
0,00 a 0,20	Inaceitável

Fonte: AKHNAZAROVA; KAFAROV, 1982.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Os rizomas de gengibre (*Zingiber officinale*) foram adquiridos na Central de Abastecimento do Pará (CEASA-PA), fornecidas pelo Sítio Harmonia, sediado no município paulista de Atibaia, localizado na região serrana do estado. Na etapa de seleção, foram escolhidos os rizomas com boa uniformidade, bom estado de conservação, constatado por dois aspectos: consistência firme e coloração característica.

3.1.1 Pré-Processamento

A matéria-prima inicialmente passou por limpeza e seleção manual, a fim de remover as sujidades, corpos estranhos e rizomas deformados devido a doenças e/ou pragas. Fez-se a limpeza da matéria-prima por lavagem em água corrente e por imersão em hipoclorito de sódio (Fotografia 4). Depois de limpo foi triturado com uso de um moinho de martelo modelo B 611, marca MAQTRON.

Fotografia 4 – Lavagem por imersão



Fonte: Próprio autor.

Depois de triturados, os rizomas foram acondicionados em bandejas e colocados para secar em estufa com circulação de ar forçada, marca FABBE, a 32°C e umidade relativa do ar de 75%, durante 144 horas, conforme mostrado na Fotografia 5. Posteriormente o material

particulado e seco (diâmetro médio de 7,06 mm e umidade de 12,18 % bu), como mostrado na Fotografia 6, foi acondicionado em recipiente fechado.

Fotografia 5 – Gengibre triturado “in natura”



Fonte: Próprio autor.

Fotografia 6 – Gengibre triturado e seco



Fonte: Próprio autor.

3.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DA MATÉRIA-PRIMA

As propriedades termofísicas dos rizomas de gengibre foram determinadas em triplicata no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) da FEQ/UFPA.

3.2.1 Massa específica (densidade)

A massa específica de um dado material é definida como a razão entre a massa e o volume deste material. A densidade do gengibre moído foi medida em condições ambiente, 25°C e 1 atm.

Para a determinação da densidade real utilizou-se a técnica de picnometria de comparação, descrita por Webb e Orr (1997), que consiste na medida indireta da massa e do volume da matéria em um picnômetro, usando neste caso a água como fluido de referência. Para calcular a densidade real usou-se a Equação 6:

$$\rho_R = \rho_{H_2O} \times \frac{(M_C - M_V)}{(M_{PH_2O} - M_V)} \quad (6)$$

Em que:

ρ_R é a massa específica da amostra, em g/cm³;

ρ_{H_2O} é a massa específica da água, em g/cm³;

M_C é a massa do picnômetro cheio da amostra, em g;

M_{PH_2O} é a massa do picnômetro cheio de água, em g;

M_V é a massa do picnômetro vazio, em g.

Para a densidade aparente mediu-se a massa e o volume da matéria-prima em picnômetro. A massa específica aparente está relacionada com a massa do sólido por volume do picnômetro, conforme a Equação 7:

$$\rho_A = \frac{M_A}{V_B} \quad (7)$$

Em que:

ρ_A é a massa específica da amostra, em g/cm³;

M_A é a massa da amostra, em g;

V_B é o volume do balão corrigido, em cm³.

3.2.2 Porosidade do leito

Determina-se a porosidade do leito a partir das massas específicas da matéria-prima. Para calcular a porosidade usou-se a Equação 8, conforme Keey (1992):

$$\varepsilon = \frac{\rho_R - \rho_A}{\rho_R} \quad (8)$$

Em que:

ε é porosidade do leito fixo, adimensional;

ρ_A é a massa específica aparente, em g/cm^3 ;

ρ_R é a massa específica real, em g/cm^3 .

3.2.3 Análise granulométrica

Os rizomas de gengibre foi classificado de acordo com a sua granulometria descrita por McCabe, Smith e Harriott (1993), utilizando um conjunto de peneiras do tipo Tyler/mesh de 10, 6, 4, 3½, 5/16 in e 3/8 in. A separação foi realizada por meio de agitador PRODUTEST, 220 V – 5A, 60 ciclos, ½ HP, 1ª Fase, Nº 404, durante 15 minutos.

O diâmetro das partículas foi calculado pela fórmula do diâmetro médio de Sauter, conforme a Equação 9 (MASSARANI,1997).

$$\bar{D}_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{im}}} \quad (9)$$

Em que:

\bar{D}_p é o diâmetro médio de Sauter, em mm;

x_i é a fração de massa retida, em g;

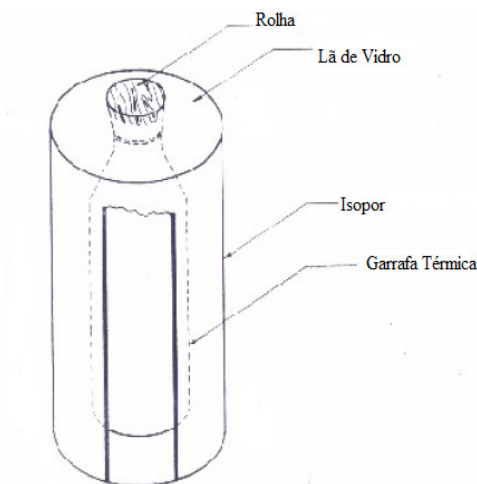
d_{im} é o diâmetro médio de abertura das peneiras superior e inferior, em mm.

3.2.4 Calor específico

Utilizou-se o método calorimétrico de mistura conforme descrito em Alvarado e Moreno (1987), que é simples e bastante utilizado para a determinação do calor específico. O

calorímetro usado é constituído de uma garrafa térmica envolvida por uma camada de isolante térmico (lã de vidro) e tendo um invólucro externo cilíndrico de isopor, conforme o Desenho 6. O cálculo do calor específico foi feito por meio de um balanço global de massa e energia em um sistema isolado termicamente. Podem ocorrer perdas ou ganho de energia entre o calorímetro e o meio externo. Assim, recomenda-se realizar a calibração do instrumento.

Desenho 6 – Calorímetro



Fonte: RIBEIRO et al., 2002.

Calculou-se o calor específico pela Equação 10:

$$c_{pA} = \frac{c_{pH_2O} \times M_{H_2O}(T_e - T_w) + C_{cal}(T_e - T_i)}{M_A(T_e - T_i)} \quad (10)$$

Em que:

c_{pA} é o calor específico da amostra, em J/g °C;

c_{pH_2O} é o calor específico da água, em J/g °C;

C_{cal} é a capacidade calorífica do calorímetro, em J/ °C;

M_A é a massa de amostra, em g;

M_{H_2O} é a massa de água adicionada, em g;

T_e é a temperatura de equilíbrio, em °C;

T_i é a temperatura inicial da amostra e do calorímetro, em °C;

T_w é a temperatura inicial da água, em °C.

3.2.5 Teor de Umidade

Para a determinação da umidade do gengibre foi utilizado o método direto que consiste da secagem em estufa com circulação de ar forçada, marca FABBE, a 105°C por 24 horas, realizada em triplicata. Pesaram-se antes cada amostra e fez-se uma média, repetindo-se o mesmo procedimento depois da secagem na estufa, determinando assim a umidade, conforme metodologia proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (1985).

Os teores de umidade percentuais, em base úmida, foram calculados de acordo com a Equação 11:

$$X_{bu} = \frac{M_A}{M_{AL} + M_{SS}} \quad (11)$$

Em que:

X_{bu} é o teor de umidade livre, em %;

M_A é a massa da amostra, em g;

M_{AL} é a massa de água livre, em g;

M_{SS} é a massa de sólido seco, em g.

3.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE GENGIBRE

Para a obtenção do óleo essencial de gengibre utilizou-se um equipamento extrator por arraste com vapor e água, marca Linax (Fotografia 7). Acoplado ao extrator tem-se um condensador de aço inoxidável, inclinado, do tipo monotubular, construído com material de grande condutividade térmica e projetado para eliminar fluxos laminares. Acoplado ao condensador está um aparato de Clevenger, em vidro borossilicato, para separação do condensado. O corpo do equipamento é revestido com material isolante visando minimizar as trocas de calor para o ambiente e aumentar a eficiência do arraste. Possui ainda um sistema de segurança, que condiciona o funcionamento das resistências elétricas para aquecimento e vaporização da água, ao nível adequado, repondo automaticamente os escapes de vapor operacional ou acidental. O equipamento tem 18,6 m² de área; 5,6 L de volume útil e capacidade de geração de vapor de 18 Kg/h.

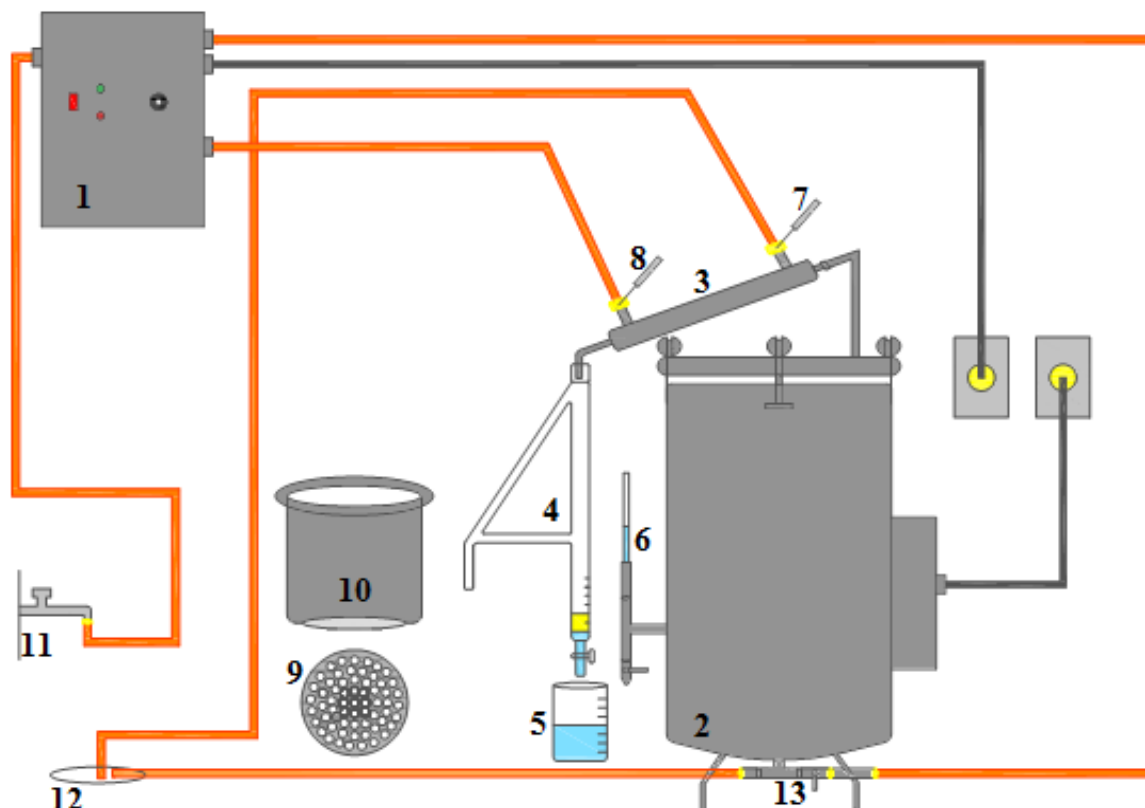
Fotografia 7 – Extrator por arraste com vapor (escala de bancada)



Foto: Próprio autor.

O equipamento de extração está esquematizado no Desenho 7. A obtenção do óleo essencial de gengibre foi realizada da seguinte maneira: abriu-se a torneira (11) e ligou-se o painel de controle (1) para encher com água o corpo do extrator (2) até o nível adequado, controlado por uma boia localizada em seu interior, acionada automaticamente. A água passou, então, a circular pelo condensador, e sua temperatura foi medida pelos termômetros (7 e 8). A matéria-prima foi depositada no leito (dorna) com capacidade de 2,6 L (10), com fundo móvel perfurado (9) para facilitar a descarga. O leito móvel ficou assentado sobre uma flange na parte superior do corpo do extrator (2), sendo vedada com abraçadeira contra escape que permite a vedação dos vapores, ao mesmo tempo em que os direcionava para o condensador (3). O condensado foi recolhido no Clevenger (4), onde o óleo essencial foi separado do hidrolato por decantação. O hidrolato foi coletado no recipiente coletor (5). O volume do óleo essencial obtido foi quantificado com base na leitura feita no Clevenger, coletado, centrifugado, adicionado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remoção da água, centrifugado outra vez, acondicionado em ampolas âmbar e armazenado em ambiente refrigerado a 6°C , para posterior análise química e física.

Desenho 7 – Desenho esquemático da montagem experimental utilizada



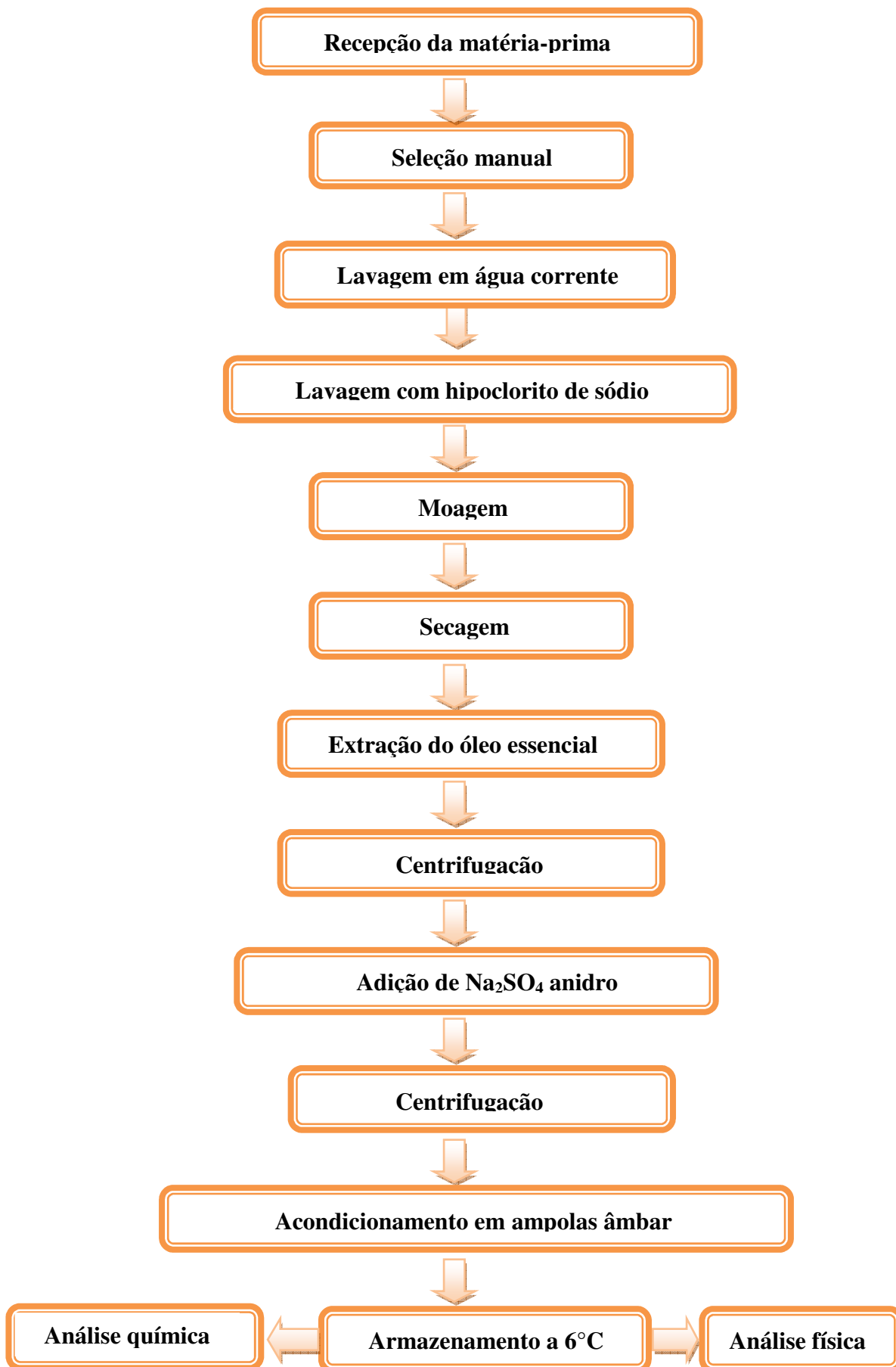
Fonte: Próprio autor.

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1 – Painel de controle | 8 – Termômetro da saída de água |
| 2 – Corpo do extrator | 9 – Placa perfurada do leito |
| 3 – Condensador | 10 – Leito (dorna) |
| 4 – Clevenger modificado | 11 – Torneira |
| 5 – Coletor de condensado | 12 – Ralo |
| 6 – Nível de água no extrator | 13 – Gerador de vapor e tubulação de entrada e saída de água no extrator |
| 7 – Termômetro da entrada de água | |

Para controle das temperaturas de condensação 12 e 22°C fez-se uso de um banho de circulação criostático, modelo F₃ – C, marca HAAKE. Assim, a mangueira acoplada à torneira (11) foi retirada e acoplada à mangueira de saída do banho criostático, e a mangueira da saída de água do condensador acoplada à mangueira de entrada do banho criostático, fechando-se o circuito.

No Fluxograma 1 apresenta as etapas realizadas para a obtenção do óleo essencial de gengibre.

Fluxograma 1 – Etapas do processo de obtenção do óleo essencial de gengibre



3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE GENGIBRE

3.4.1 Rendimento em óleo essencial (%)

Para o cálculo do rendimento em óleo essencial bruto, em base seca, foi utilizada a Equação 12:

$$R = \frac{M_o}{M} \times 100 \quad (12)$$

Em que:

R representa o rendimento em óleo essencial, em %;

M_o é a massa de óleo obtido experimentalmente, em g;

M é a massa da matéria-prima em base seca, em g.

3.4.2 Análise química do óleo essencial

A análise da composição química do óleo essencial de gengibre para cada corrida experimental foi realizada no Laboratório de Instrumentação Científica (LABIC) da FEQ/UFPA, onde:

A análise qualitativa, identificação dos componentes existentes no óleo de gengibre, foi realizada utilizando um cromatógrafo de fase gasosa (Focus) acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM) Thermo, modelo DSQII equipado com coluna capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm d.i.) com fase estacionária DB5-ms (0,25 μ m de espessura do filme); gás de arraste hélio, ajustado para fornecer uma velocidade linear de 32 cm/s, (medidos a 100°C); temperatura do injetor 240°C; temperatura da fonte de íons e outras partes 200°C; tipo de injeção: sem divisão de fluxo, 0,1 μ L de uma solução (2,0 μ L de óleo: 1mL *n*-hexano); temperatura programada para valores variando de 60 – 240° C (3°C/min). O filtro do quadrupolo varreu a faixa de 39 a 500 daltons a cada segundo. A ionização foi obtida pela técnica de impacto eletrônico, com energia de 70 eV;

A análise quantitativa foi realizada utilizando um cromatógrafo de fase gasosa com ionização de chama (CG/DIC) Thermo (Focus), equipado com coluna capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm d.i.) com fase estacionária DB5-ms (0,25 μ m de espessura do filme); gás de arraste nitrogênio, ajustado para fornecer uma velocidade linear de 32 cm/s, (medidos a

150°C); temperaturas do injetor e detector 250°C; tipo de injeção: sem divisão de fluxo, 1,0 µL de uma solução (2,0 µL de óleo: 1mL *n*-hexano); temperatura do forno programada para 60 – 240° C (3° C/min).

Cada constituinte químico foi identificado por comparação de seu espectro de massas (massa molecular e o padrão de fragmentação) com espectros existentes na literatura (ADAMS, 2007), com espectros avaliados pelo banco de dados (Willey, NIST) do equipamento e, também pela comparação do índice de retenção com aqueles da literatura. Os índices de retenção foram determinados por de uma equação que relaciona o tempo de retenção dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos, foi usada uma curva de calibração de uma série de *n*-alcanos (C₈-C₂₄) injetados nas mesmas condições cromatográficas das amostras.

3.4.3 Massa específica do óleo essencial

Para determinação da massa específica do óleo de gengibre juntou-se todas as amostras de cada corrida experimental e utilizou-se um balão de fundo chato de volume nominal 2,0 cm³. Antes da determinação da massa específica o volume do balão foi aferido com água destilada, lavado, secado e pesado em balança analítica, marca CELTAC, modelo FA2104N. Em seguida, preencheu-se o mesmo com amostra sobre o mesmo até a marca de indicação e novamente fez-se a pesagem do balão com amostra, Fotografia 8. Por diferença de peso e conhecendo-se o volume exato do balão, foi possível calcular o valor da massa específica do óleo de gengibre, conforme a Equação 13:

$$\rho_o = \frac{M_{co} - M_b}{V_c} \quad (13)$$

Em que:

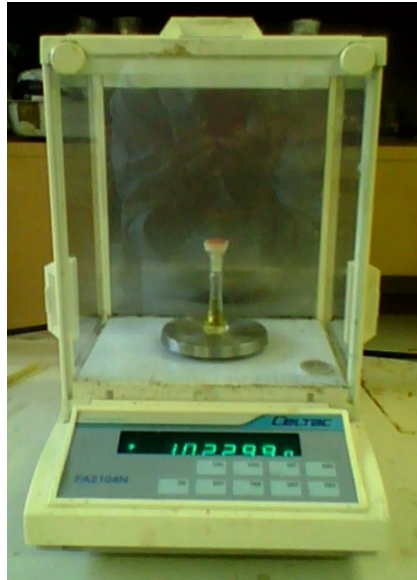
ρ_o é a massa específica do óleo, em g/cm³;

M_{co} é a massa do balão com óleo, em g;

M_b é a massa do balão vazio, em g;

V_c é o volume do balão corrigido, em cm³.

Fotografia 8 – Determinação da massa específica do óleo de gengibre



Fonte: Próprio autor.

3.4.4 Viscosidade do óleo essencial

A determinação da viscosidade cinemática do óleo foi realizada no Laboratório de Reologia (LabReo) da FEQ/UFGA. Utilizou-se o viscosímetro de Cannon-Fenske, Fotografia 9 e Desenho 8, marca SCHOTT, modelo AVS 350, no qual o capilar requerido foi de nº 100 com k igual a 0,015 mm²/s². As análises foram realizadas em triplicatas para as temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C, obtendo-se assim valores médios do tempo de passagem do óleo pelo bulbo de medição no capilar, para cada temperatura, sendo utilizada a Equação 14 para o cálculo da viscosidade:

$$v = k(t_o - \vartheta) \quad (14)$$

Onde:

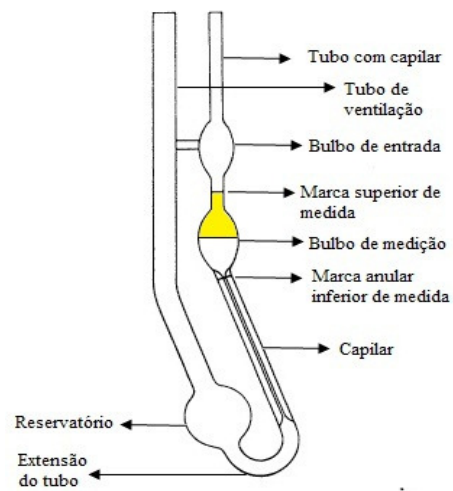
v é a viscosidade cinemática em centistokes (cSt);

k é a constante para o capilar nº100 em (mm²/s²);

t_o é o tempo que o óleo passa pelo bulbo de medição em segundos (s);

ϑ é um fator de correção para energia cinética em segundos (s), tabelado no manual do fabricante em função do tipo de capilar e da faixa de tempo de escoamento do fluido entre os bulbos de medição.

Desenho 8 – Viscosímetro de Cannon – Fenske



Fonte: Próprio autor.

Fotografia 9 – Sistema de medida



Fonte: Próprio autor.

3.4.5 Índice de refração do óleo essencial

O índice de refração indica quanto o feixe de luz, ao passar pelo óleo essencial, é refratado em relação ao seu percurso original no vácuo, sendo, portanto, característico para cada tipo de óleo.

O índice de refração da amostra foi determinado através de leitura direta em um refratômetro do tipo ABBE, marca AKRÜSS, modelo AR 4, acoplado a um banho termostático à temperatura de 40°C, segundo a norma ABNT (MB 90-51).

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO

A otimização experimental da extração do óleo essencial de gengibre foi realizada por meio da metodologia superfície de respostas utilizando o planejamento de Box-Behnken (1960), no qual cada fator foi estudado em três níveis (+1, 0 e -1) com três réplicas no ponto central, totalizando 15 corridas. Os dados foram tratados usando o *software Statistica 7.0*® (STATSOFT, 2004).

3.5.1 Variáveis operacionais de entrada e respostas

As variáveis operacionais de entrada (variáveis independentes originais) são: massa ou carga dos rizomas (g), tempo de extração (min) e temperatura de condensação (°C), sendo codificadas respectivamente como X_1 , X_2 e X_3 .

Na Tabela 6 estão identificadas as variáveis operacionais de entrada, codificadas e reais, e seus respectivos níveis. Como os constituintes voláteis evaporam quando submetidos a temperaturas elevadas estipulou-se os níveis 12, 22 e 32°C para a variável X_3 (temperatura de condensação). Já para a variável X_2 (tempo de extração) os níveis escolhidos 60, 120 e 180 minutos foram baseados em literatura (DAVI; MAIA; DUARTE, 1991; KRANECK; SILVEIRA; FREIRE, 2009; MARTINS, 2010; PEREIRA et al., 2007; TAVARES, 2007) uma vez que estes trabalhos utilizaram o tempo de extração acima de 4 horas. Para a variável X_1 (carga do material) foram escolhidos os níveis 50, 100 e 150 g em virtude da restrição do equipamento, pois o mesmo não foi projetado para quantidades elevadas de material.

Tabela 6 – Variáveis de entrada e respectivos níveis

Variáveis de entrada		Níveis		
Reais (unidade)	Codificadas	-1	0	1
Carga do material (g)	X_1	50	100	150
Tempo de extração (min)	X_2	60	120	180
Temperatura de condensação (°C)	X_3	12	22	32

As variáveis de resposta (variáveis dependentes) de interesse para o processo de extração de óleo essencial de gengibre são: rendimento em óleo essencial, R (%), e teores dos componentes: α -zingibereno (Z), canfeno (C) e citral (Ci), em %.

A correspondência entre os valores codificados e reais é obtida utilizando-se a Equação 3 em função dos níveis mínimo e máximo adotado para as variáveis de entrada. Assim, neste caso, a conversão no critério das variáveis independentes codificadas (X_1 , X_2 e X_3) para as variáveis reais podem ser obtidas pelas Equações 15, 16 e 17.

$$X_1 = \frac{C - 100}{50} \quad (15)$$

$$X_2 = \frac{t - 120}{60} \quad (16)$$

$$X_3 = \frac{T - 22}{11} \quad (17)$$

3.5.2 Planejamento do experimento

As corridas experimentais foram efetuadas de forma aleatória, conforme as matrizes de planejamento na Tabela 7, mantendo-se constante:

- Temperatura de ebulição da água: 99°C;
- Pressão no espaço de vapor: 98 kPa;
- Volume de água no extrator: 3L;
- Potência do conjunto de resistências: 0,5 kW;
- Umidade da matéria-prima seca: 0,1218 Kg H₂O/Kg s.s.;
- Local de aquisição da matéria-prima: CEASA-PA;
- Granulometria do material: 7,06 mm;
- Umidade do gengibre “*in natura*”: 92,32% bu;

Tabela 7 – Matriz de planejamento Box-Behnken

Corridas em ordem padronizada (ordem randomizada)	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	C(g)	t(min)	T(°C)
01 (08)	-1	-1	0	50	60	22
02 (12)	1	-1	0	150	60	22
03 (01)	-1	1	0	50	180	22
04 (09)	1	1	0	150	180	22
05 (03)	-1	0	-1	50	120	12
06 (14)	1	0	-1	150	120	12
07 (11)	-1	0	1	50	120	32
08 (02)	1	0	1	150	120	32
09 (07)	0	-1	-1	100	60	12
10 (06)	0	1	-1	100	180	12
11 (13)	0	-1	1	100	60	32
12 (04)	0	1	1	100	180	32
13 (15)	0	0	0	100	120	22
14 (05)	0	0	0	100	120	22
15 (10)	0	0	0	100	120	22

3.5.3 Função desejabilidade global

A estimativa das condições ótimas para a extração do óleo essencial de gengibre foi realizada a partir dos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada “Função Desejabilidade”, proposta por Derringer e Suich (1980), descrita em Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DA MATÉRIA-PRIMA

Os resultados das análises termofísicas e química da matéria-prima, rizomas de gengibre triturado “*in natura*” e seco, estão indicados na Tabela 8. Os ensaios foram efetuados em triplicatas, exceto para a umidade dos rizomas secos que foram realizadas com 15 amostras, correspondentes a cada corrida experimental. Constituem valores médios de ensaios realizados, com as indicações do erro padrão em relação à estimativa da média e do coeficiente de variação⁸, os quais são indicativos da variabilidade dos ensaios.

Tabela 8 – Propriedades termofísicas dos rizomas de gengibre triturado “*in natura*” e seco

Gengibre	Propriedades (unidades)	Média ± erro padrão	Coefficiente de Variação (%)
“ <i>in natura</i> ”	Massa específica real (g/cm ³)	1,0260 ± 0,0108	1,49
	Massa específica aparente (g/cm ³)	1,0046 ± 0,0017	0,24
	Calor específico (J/g°C)	1,16 ± 0,04	5,32
	Umidade (% b.u.)	92,32 ± 0,10	0,19
seco	Diâmetro (mm)	7,06	-
	Massa específica real (g/cm ³)	0,6102 ± 0,0147	3,41
	Massa específica aparente (g/cm ³)	0,1526 ± 0,0083	7,67
	Porosidade do leito (adim.)	0,75 ± 0,01	1,43
	Umidade (% b.u.)	12,02 ± 0,12	2,84

Os resultados apresentados na Tabela 8, segundo Gomes (1990), expõem uma boa precisão para os ensaios de determinação das propriedades termofísicas e química dos rizomas de gengibre, por apresentarem baixos valores para o erro padrão da média e para as análises dos coeficientes de variação, abaixo do limite de 10%, apresentando resultados satisfatórios no que diz respeito a produtos agrícolas.

Observa-se que os valores encontrados para calor específico, massa específica real e teor de umidade para os rizomas “*in natura*” estão de acordo com os dados de Tavares (2007).

Os dados para os rizomas de gengibre seco encontram-se um pouco abaixo dos achados por Zancan (2001), com exceção para a porosidade que se encontram na mesma

⁸ Obtido pela relação entre as estimativas do desvio padrão e da média, multiplicado por 100.

faixa, provavelmente em virtude das condições de secagem e granulometria do material efetuada pelo mesmo que foi de 30°C por 17 h, com o diâmetro médio de 0,39 mm.

4.2 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL

As corridas foram realizadas de acordo com a matriz de planejamento na Tabela 9, em que são apresentadas as variáveis de entrada (reais e codificadas com seus respectivos níveis), as variáveis de respostas (rendimento, teores de α -zingibereno, canfeno e citral) obtidas do processo de extração, as corridas na forma padronizada e na ordem de execução (aleatória). A matriz de experimentos consta de 12 corridas originais e 3 réplicas no ponto central, conforme o planejamento fatorial Box-Behnken.

Na análise e interpretação dos dados foi considerado o nível de significância $\alpha = 0,10$ (confiança 90%) e determinação do erro puro.

Tabela 9 – Matriz de planejamento Box-Behnken para as variáveis de resposta R, Z, C e Ci

Corridas em ordem padronizada (ordem de execução)	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais			Variáveis de Resposta			
	X ₁	X ₂	X ₃	C (g)	t (min)	T (°C)	R (%)	Z (%)	C (%)	Ci (%)
01 (08)	-1	-1	0	50	60	22	0,56	4,96	0,32	6,15
02 (12)	1	-1	0	150	60	22	0,74	9,69	6,39	14,86
03 (01)	-1	1	0	50	180	22	1,11	14,51	1,87	8,98
04 (09)	1	1	0	150	180	22	1,20	13,21	3,66	10,03
05 (03)	-1	0	-1	50	120	12	1,39	11,89	4,15	10,37
06 (14)	1	0	-1	150	120	12	1,02	7,73	6,32	17,41
07 (11)	-1	0	1	50	120	32	1,67	9,11	0,77	20,11
08 (02)	1	0	1	150	120	32	1,67	11,28	3,87	24,28
09 (07)	0	-1	-1	100	60	12	0,83	7,83	4,72	14,51
10 (06)	0	1	-1	100	180	12	1,11	11,40	5,67	12,06
11 (13)	0	-1	1	100	60	32	1,39	9,49	3,02	28,66
12 (04)	0	1	1	100	180	32	1,80	14,13	2,00	18,65
13 (15)	0	0	0	100	120	22	0,97	10,90	0,83	13,96
14 (05)	0	0	0	100	120	22	0,83	10,82	3,87	6,81
15 (10)	0	0	0	100	120	22	0,97	7,30	2,30	30,09

4.2.1 Para a resposta rendimento de óleo essencial (R)

Observa-se na Tabela 9 que os valores mínimo e máximo do rendimento em óleo essencial de gengibre foram: 0,56 e 1,80%, obtidos nas corridas experimentalmente 1 e 12, respectivamente.

Na Tabela 10, nota-se que o maior rendimento obtido em óleo essencial de gengibre foi de 2,1% por Pereira et al. (2007), porém neste trabalho obteve-se 1,8% o que equivale a 85,71% do alcançado por Pereira et al. (2007) obtido em apenas 3 horas de extração, sendo 6 horas a menos do tempo utilizado pelo mesmo e ainda utilizando menos carga de material. Já Martins (2010) obteve o menor rendimento que foi de 0,37% durante 4 h de extração, sendo menor do que o valor máximo e mínimo obtido neste trabalho, respectivamente nas corridas 1 e 12 da Tabela 9.

Tabela 10 – Rendimento, tipo de extração e condições operacionais em literatura consultada.

Literatura consultada	R (%)	t (h)	Método de extração	C (g)	T (°C)
Davi, Maia e Duarte (1991)	0,89	7	arraste com vapor	-	-
Pereira et al. (2007)	2,1	9	hidrodestilação	153	-
				181	
Tavares (2007)	1,34	4	arraste com vapor	400	93
	1,5				104
	1,7	7	hidrodestilação		98
Kranek, Silveira e Freire (2009)	1,7	4	arraste com vapor	400	-
	1,47		hidrodestilação		
Martins (2010)	0,37	4	hidrodestilação	-	-
Neste trabalho	1,8*	3	arraste com vapor e água	100	99

R = rendimento em óleo essencial de gengibre; t = tempo de extração; C = carga do material e T = temperatura dentro do extrator; * Rendimento máximo obtido neste trabalho.

Davi, Maia e Duarte (1991) obtiveram o menor rendimento que foi de 0,89% durante 7 h de extração (Tabela 10), sendo aproximadamente a metade do valor máximo obtido neste trabalho. Verifica-se, ainda, que na corrida 11(Tabela 9) com apenas 1 h de extração o rendimento obtido foi maior do que o encontrado por Davi, Maia e Duarte (1991).

Conforme a Tabela 10, Tavares (2007) utilizando o processo de hidrodestilação, 400 g de rizomas triturados, tempo de extração 7 h, temperatura de 98°C, alcança rendimento em óleo essencial de gengibre 1,70%. No processo de extração por arraste com vapor Tavares

(2007) utiliza uma carga 400 g, tempo de extração de 4 h, temperatura de 93°C e obtém rendimento de 1,34%. Quando altera o valor da temperatura para 104°C obtém rendimento de 1,50%. Enquanto Kraneck, Silveira e Freire (2009) utilizando 400 g de carga material por 4 h de extração obtiveram no processo de extração por arraste com vapor 1,7% e por hidrodestilação 1,47%, em óleo essencial de gengibre. Comparando-se os valores de rendimento obtidos neste trabalho com os valores obtidos por Tavares (2007) e por Kraneck, Silveira e Freire (2009) verifica-se que mesmo utilizando menor carga de material e tempo de extração, alcança-se um rendimento maior.

Analisando os dados da Tabela 10 nota-se que o método de arraste com vapor e água mostrou-se mais eficiente que a hidrodestilação e o arraste com vapor d'água, pois com o menor tempo de extração obteve-se um maior rendimento em óleo essencial de gengibre, com exceção do obtido por Pereira et al. (2007), mas pode-se afirmar que se conseguiria um rendimento superior ao encontrado pelo mesmo aumentando-se o tempo de extração. E o método de arraste com vapor é mais eficiente do que a hidrodestilação.

4.2.1.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta

Os efeitos das variáveis de entrada, isolados e de interação binária, dentro do domínio experimental com o nível de significância adotado são quantificados com base:

1) Estimativa dos efeitos

Os efeitos das variáveis de entrada influentes na variável de resposta, rendimento em óleo essencial, estão apresentados na Tabela 11.

Analisando a Tabela 11, a variável de entrada isolada tempo (X_2), temperatura de condensação (X_3) na forma linear e quadrática foram estatisticamente influentes para a resposta R, pois seus efeitos comparativos ao erro padrão são maiores, em módulo, evidenciando que estes não ocorrem simplesmente devido a erros operacionais, mas sim de efeitos consideráveis na resposta devido a modificações em seus níveis.

As demais variáveis e as interações não foram estatisticamente significativa na variável de resposta, pois seus efeitos são menores ou da mesma ordem de grandeza do erro. E como não há efeitos de interação significativos, pode-se interpretar isoladamente os efeitos de X_2 e X_3 .

A variável X_1 , carga do material, não foi estatisticamente influente na resposta (rendimento em óleo essencial) dentro deste domínio experimental.

O sinal positivo no valor do efeito relativo a variáveis X_2 e X_3 , por exemplo, significa que ao passar essas variáveis do menor para o maior nível, ocasiona um acréscimo em média, de 0,43 e 0,55%, respectivamente, no rendimento em óleo essencial de gengibre, o que é desejável. Em suma, dentro do domínio experimental o aumento do tempo de extração (X_2) e da temperatura de condensação (X_3) provocou um aumento no rendimento em óleo essencial de gengibre.

Tabela 11 – Efeitos principais, quadráticos e de interação para a resposta R

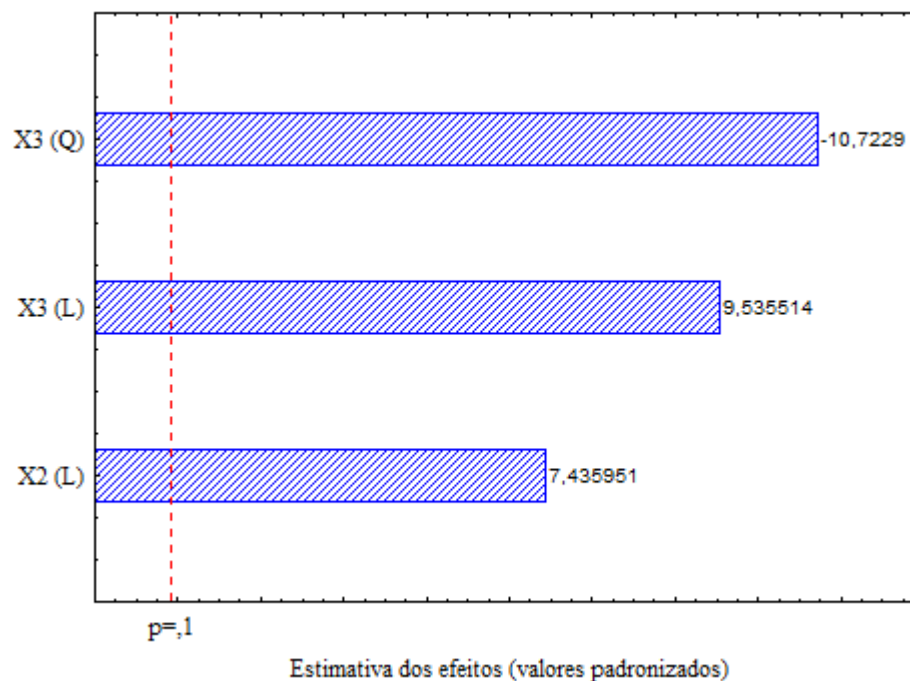
Fontes de variação	Efeitos ± Erro padrão
Grande média	1,2105 ± 0,0216
Efeitos principais	
X_2	0,4250 ± 0,0572
X_3	0,5450 ± 0,0572
Efeitos quadráticos	
X_3^2	-0,4486 ± 0,0418

A variável X_3 foi significativa para o rendimento em óleo essencial devido ao equipamento utilizado, pois o local de saída da vazão da água que passa no condensador é o mesmo utilizado para repor os escapes de vapor operacional ou acidental (Desenho 7), ou seja, o sistema que fornece a água para o condensador e o que fornece água para o gerador de vapor não são independentes. Durante a extração, o nível da água dentro do extrator vai baixando. Quando atinge um nível mínimo, o sistema de segurança do equipamento repõe automaticamente os escapes de vapor d'água na mesma temperatura em que estiver a água no condensador. A água utilizada para repor os escapes de vapor entra no corpo do extrator a uma temperatura menor do que a temperatura de ebulição da água, isso faz com que gere a descontinuidade na extração até que a água atinja novamente sua temperatura de ebulição e continue o processo. Essa situação influenciou positivamente no rendimento de óleo essencial, o que é desejável economicamente, uma vez que não se gasta energia para resfriar a água de condensação utilizando-se a água em temperatura ambiente. Uma recomendação do fabricante do equipamento é justamente que se utilize água do sistema local de abastecimento, direto da torneira.

2) Gráfico de barras ou de Pareto

O gráfico de Pareto, Gráfico 1, descreve os efeitos estimados padronizados (razão entre os efeitos estimados e o desvio padrão) que cada variável exerce na resposta avaliada. A linha vertical que corta os efeitos é indicativa do limite de rejeição da hipótese nula ($p = 0,10$), devendo assim ser considerados, para a avaliação das respostas, apenas os efeitos localizados a direita desta reta. Confirma-se a significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada isolada tempo (X_2) e temperatura de condensação (X_3), na forma linear e quadrática, na resposta R.

Gráfico 1 – Gráfico de Pareto dos efeitos para a variável de resposta R



3) Análise de variância (ANOVA)

Para a confirmação da significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta realizou-se uma análise de variância (ANOVA) conforme ilustrado na Tabela 12, na qual são mostrados os efeitos das variáveis iniciais do processo de extração, os quais podem ser avaliados com base nas estatísticas: “F” (Fischer-Snedecor) e “p” (p-valor, probabilidade de significância ou valor descritivo).

O valor de F calculado ($F_{0,10; 9; 2} = 2,8456$) é menor que o valor de F crítico ($F_{0,10; 9; 2} = 9,38$), conforme valor tabelado em Box, Hunter e Hunter (1978), indicando que não há evidência de falta de ajuste para o modelo polinomial de segunda ordem proposto, portanto, o modelo é adequado e prediz com segurança o comportamento do rendimento do óleo dos rizomas de gengibre durante a realização do processo de extração. Chega-se a mesma conclusão por meio do p-valor igual a 0,29. Nesse caso, rejeita-se a hipótese nula indicativa de falta de ajuste, considerando que o nível de significância $\alpha = 0,10$.

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta R

Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	P
X_2	0,3612	1	0,3612	55,2934	0,0176
X_3	0,5940	1	0,5940	90,9260	0,0108
X_3^2	0,7512	1	0,7512	114,9808	0,0086
Falta de ajuste	0,1673	9	0,0186	2,8456	0,2871
Erro puro	0,0131	2	0,0065	-	-
Total	1,8869	14	-	-	-

A estatística “p” expressa a probabilidade dos efeitos estimados das variáveis de entrada na resposta R não serem considerados estatisticamente significativos, situação na qual seus valores constituem-se em erros aleatórios. Confirma-se pela Tabela 12, que somente as variáveis isoladas X_2 e X_3 e a interação quadrática X_3^2 apresentaram probabilidade menor que 10% ($\alpha = 0,10$) de estarem dentro do limite de aceitação da hipótese nula (H_0), ou seja, efeitos sem significância, de acordo com o nível de confiabilidade estipulado. Dessa forma, foram considerados efeitos estatisticamente significativos para a resposta R, portanto, em conformidade com as conclusões anteriores.

4.2.1.2 Modelo de segunda ordem proposto

Um modelo matemático foi proposto para a variável de resposta, com base nas variáveis de entrada e suas combinações, significativas para a resposta, ou seja, o modelo reduzido.

1) Qualidade do modelo proposto

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados, constante no aplicativo *Statistica 7.0*, foram estimados os coeficientes de regressão, indicados na Tabela 13, do modelo polinomial de segunda ordem reduzido para a resposta R com as variáveis independentes codificadas, dados pela Equação 18.

$$R = 0,9144 + 0,2125X_2 + 0,2725X_3 - 0,2243X_3^2 \quad (18)$$

Onde os valores de X_2 e X_3 são correlacionados com as variáveis originais, conforme as Equações 16 e 17, respectivamente.

2) Coeficiente de regressão

A Tabela 13 apresenta os coeficientes do modelo proposto para a variável de resposta R e os seus respectivos erros padrão obtidos pela análise de regressão via *software Statistica 7.0®*:

Tabela 13 – Coeficientes de regressão para a variável de resposta R

Fontes de variação	Coeficientes ± Erro padrão
Grande média	0,9114 ± 0,0306
Efeitos principais	
X_2	0,2125 ± 0,0286
X_3	0,2725 ± 0,0286
Efeitos quadráticos	
X_3^2	-0,2243 ± 0,0418

O coeficiente de determinação explica a proporção de variabilidade em torno da média que é descrita pela equação de regressão (modelo proposto). O coeficiente de determinação ajustado obtido foi de $R^2 = 0,8783$, indicando que a equação de regressão é capaz de explicar cerca de 87,83 % das variabilidades experimentais. Portanto, o modelo é capaz de prever o que ocorre com a variável de resposta quando se modifica os níveis das variáveis de entrada.

3) Análise dos resíduos

Analisando o Gráfico 2, nota-se que os resíduos encontram-se na faixa de -0,19 a 0,30, portanto, são considerados baixos e sua distribuição é aleatória em torno do zero, demonstrando que os resíduos são independentes dos valores estimados e o que o modelo é preditivo. Na Tabela 14 são mostradas as magnitudes dos valores observados, dos valores preditos pelo modelo e os resíduos que ratificam a conclusão acima.

Gráfico 2 – Distribuição dos resíduos para a variável de resposta R

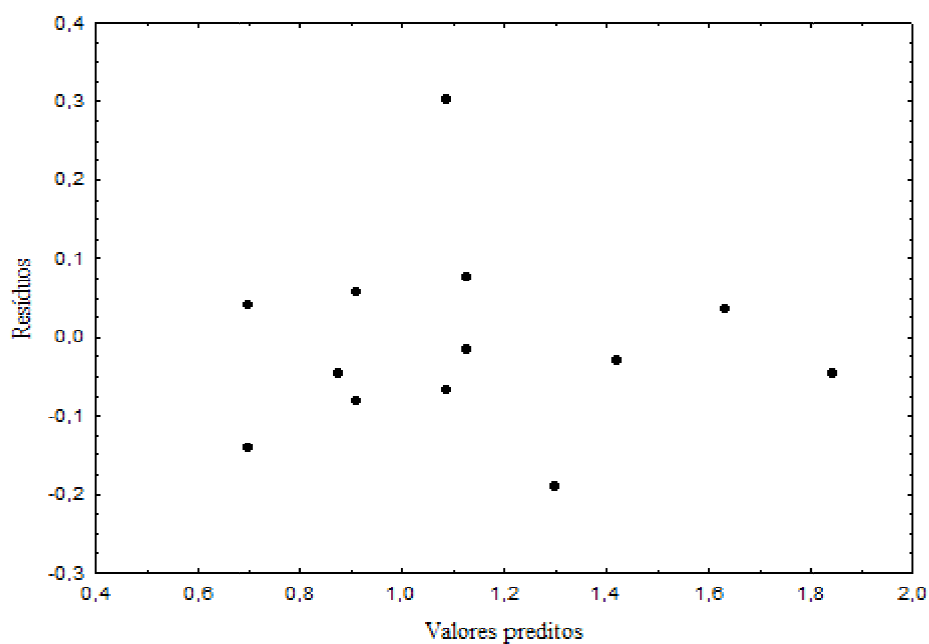
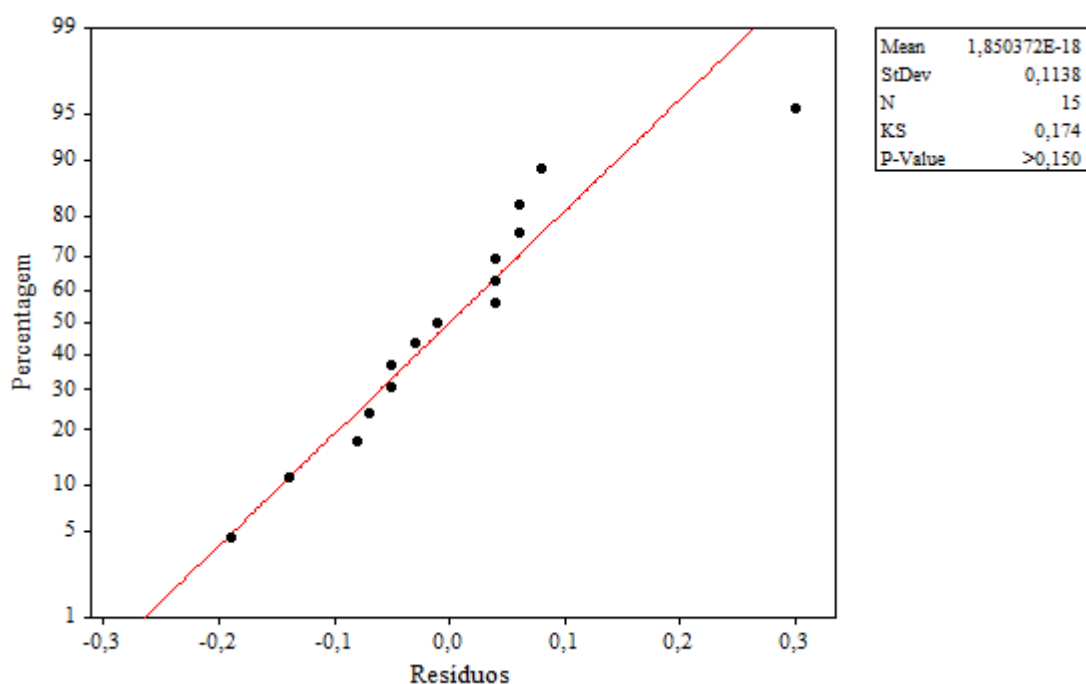


Tabela 14 – Valores observados, valores preditos e resíduos para a resposta R

Corridas	Valores Observados	Valores Preditos	Resíduos
1	0,56	0,70	-0,14
2	0,74	0,70	0,04
3	1,11	1,12	-0,01
4	1,20	1,12	0,08
5	1,39	1,09	0,30
6	1,02	1,09	-0,07
7	1,67	1,63	0,04
8	1,67	1,63	0,04
9	0,83	0,88	-0,05
10	1,11	1,30	-0,19
11	1,39	1,42	-0,03
12	1,80	1,85	-0,05
13	0,97	0,91	0,06
14	0,83	0,91	-0,08
15	0,97	0,91	0,06

O Gráfico 3 corresponde ao teste de normalidade⁹ dos resíduos realizado por meio do aplicativo MINITAB 14. A saída indica que os resíduos seguem uma distribuição de probabilidade normal, como indica o p-valor maior que 0,15. Como a hipótese nula é a normalidade dos resíduos e o p-valor representa a probabilidade de que isso seja verdade, então se tem uma probabilidade maior que 15% dos resíduos seguirem a distribuição normal, ou seja, maior que os 10% considerados ($\alpha = 0,10 = 10\%$).

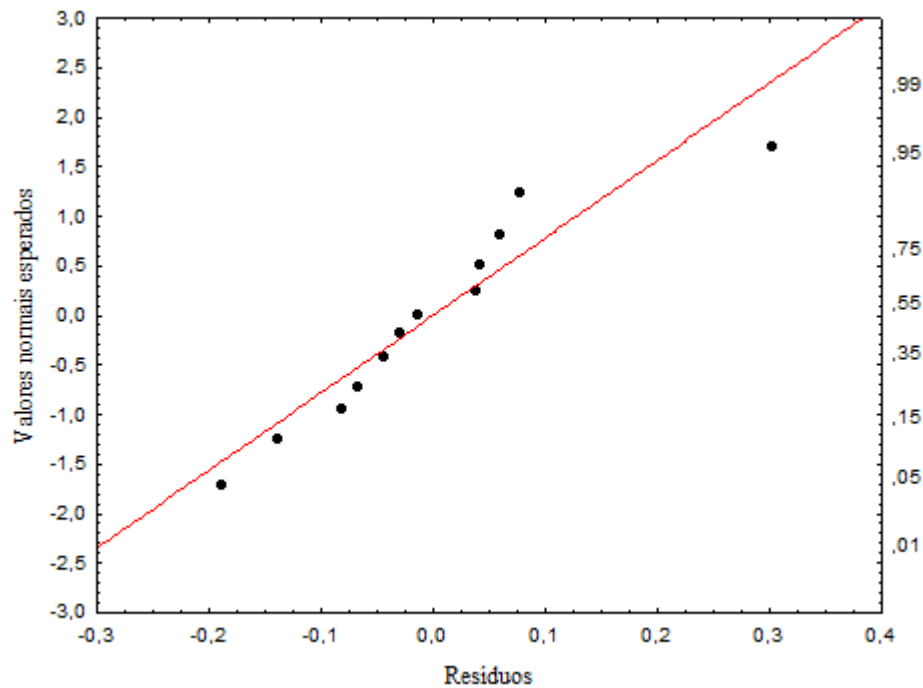
Gráfico 3 – Teste de normalidade dos resíduos para variável de resposta R



Da comparação entre os valores normais esperados e os resíduos para a variável de resposta rendimento em óleo essencial (Gráfico 4), observa-se que os pontos estão ao longo da reta, alguns se encontram próximo e outros um pouco distante dela, assim, pode-se considerar que aparentemente não há desvio sério da normalidade, o que foi confirmado pelo teste de normalidade (Gráfico 3). Contudo, não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

⁹ Teste de Kolmogorov – Smirnov.

Gráfico 4 – Probabilidade normal dos resíduos para a variável de resposta R



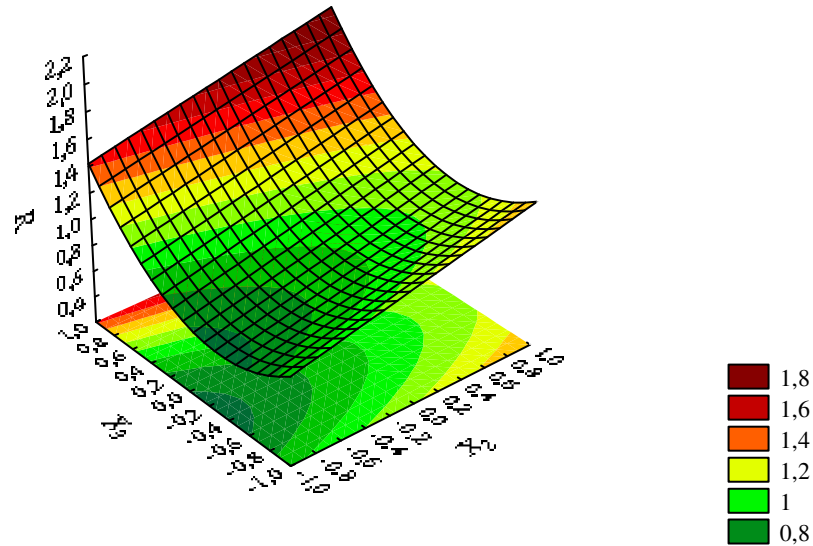
4) Análise da superfície de resposta e contornos

Como as variáveis de entrada X_2 e X_3 foram significativas para a resposta R, as mesmas foram colocadas nos eixos do x e y da superfície de resposta, respectivamente, mantendo-se X_1 constante, uma vez que esta variável não foi significativamente influente na resposta R e como é desejável economicamente que se utilize a menor carga de material, fixou-se o nível mínimo ($X_1 = -1$). Os Gráficos A1 a A8 no apêndice A mostram todas as combinações possíveis entre as variáveis de entrada (X_1 , X_2 e X_3) e o comportamento da variável de resposta R na modificação dos seus níveis.

A superfície de resposta gerada a partir do modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais para a variável de resposta rendimento em óleo essencial (R) via *Statistica 7.0*®, está representada no Gráfico 5, no qual observa-se que o rendimento máximo, no eixo z, está próximo de 2,2%. O rendimento máximo é obtido na condição de operação correspondente a tempo de extração igual a 180 minutos ($X_2 = +1$) e temperatura de condesação igual a 32°C ($X_3 = +1$).

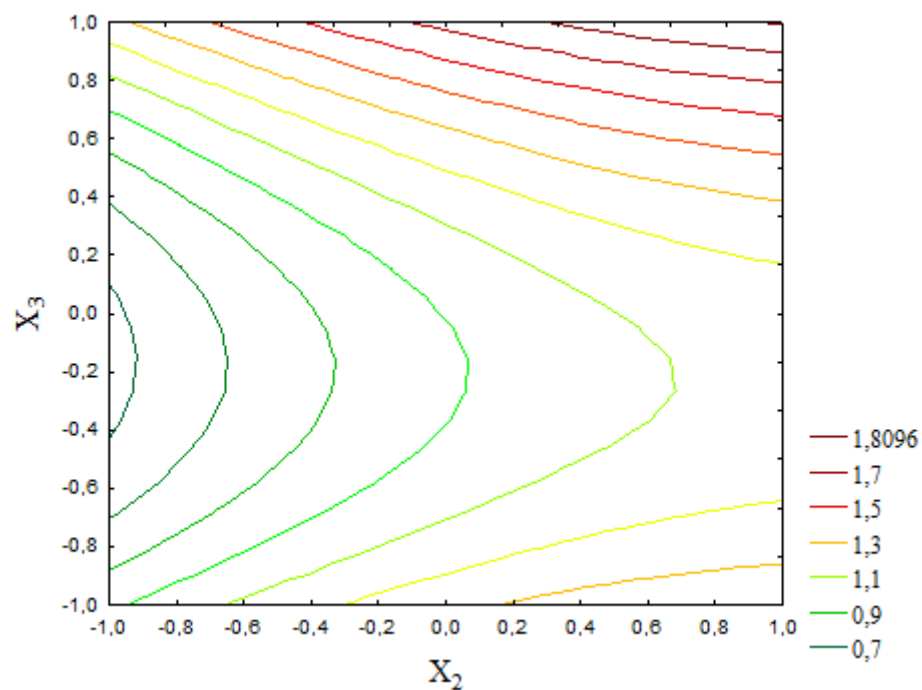
Gráfico 5 – Superfície de reposta para a variável de resposta R

$$X_1 = -1$$



O Gráfico 6 apresenta as curvas de níveis ou contornos correspondentes à superfície de resposta para o rendimento de óleo essencial (R) para X_2 e X_3 , com X_1 no ponto zero ($X_1 = -1$). Observa-se que o maior rendimento é obtido para $X_2 = +1$ e $X_3 = +1$, confirmando a conclusão anterior.

Gráfico 6 – Curva de nível para a variável de resposta R



4.2.2 Para a resposta teor de α -zingibereno (Z)

Na Tabela 9 verifica-se que o valor mínimo e máximo do teor α -zingibereno foi de 4,96 e 14,51% obtidos nas corridas experimental 1 e 3, respectivamente.

4.2.2.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta

Os efeitos das variáveis de entrada, isolados e de interação binária, dentro do domínio experimental com o nível de significância adotado são quantificados com base:

1) Estimativa dos efeitos

Os efeitos das variáveis de entrada na variável de resposta Z estão apresentados na Tabela 15, na qual se observa que, a princípio, os efeitos da variável de entrada isolada X_2 , as interações X_1X_2 e X_1X_3 possuíram significância estatística para a resposta, teor de α -zingibereno (Z), já que o módulo de seus efeitos são maiores que o erro. Porém, o gráfico de Pareto (Gráfico 7) e a ANOVA (Tabela 16) evidenciam que as interações binárias não foram significativas para a resposta Z.

Tabela 15 – Efeitos principais, quadráticos e de interação para a resposta Z

Fontes de variação	Efeitos \pm Erro padrão
Grande média	10,4358 \pm 0,5934
Efeitos principais	
X_1	0,3600 \pm 1,4536
X_2	5,3200 \pm 1,4536
X_3	1,2900 \pm 1,4536
Efeitos quadráticos	
X_1^2	-0,1046 \pm 1,0698
X_2^2	0,8146 \pm 1,0698
X_3^2	-0,2246 \pm 1,0698
Interação Binária	
X_1X_2	-3,0150 \pm 2,0558
X_1X_3	3,1650 \pm 2,0558
X_2X_3	0,5350 \pm 2,0558

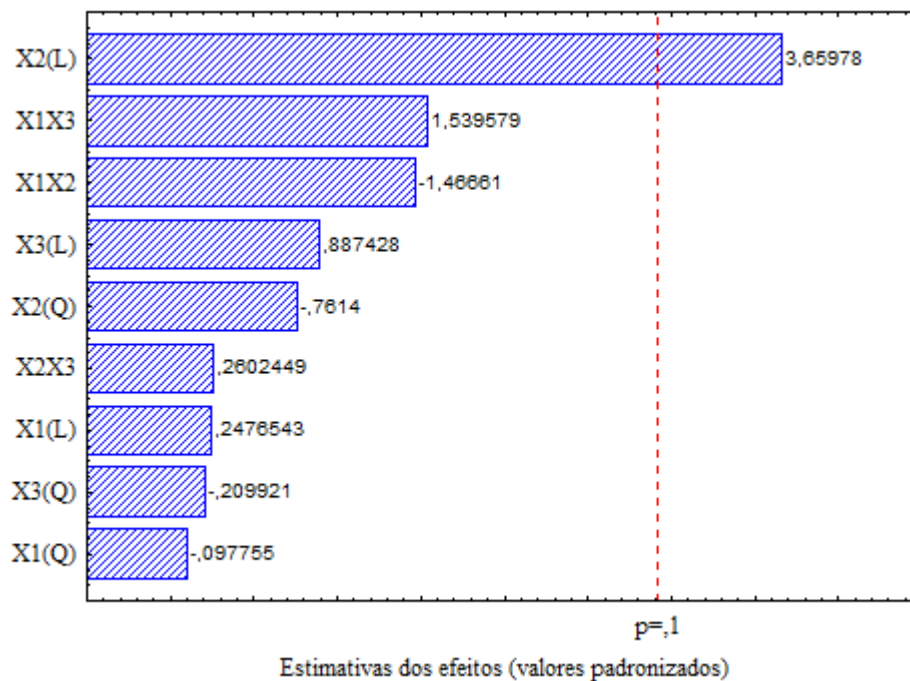
Dessa forma, como não há efeitos de interações significativos foi possível interpretar isoladamente o efeito de X_2 . Assim, ao passar a variável X_2 do menor para o maior nível provoca-se um aumento, em média, de 5,32% no teor de α -zingibereno, o que é desejável.

As demais variáveis não foram estatisticamente influentes na resposta Z dentro deste domínio experimental.

2) Gráfico de barras ou de Pareto

Pelo gráfico de Pareto (Gráfico 7) confirma-se a significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada indicadas anteriormente, no qual somente a variável isolada X_2 (tempo de extração) apresentou efeito significativo para a variável de resposta, pois apenas o efeito desta variável se encontra à direita da reta vertical indicativa do limite de rejeição da hipótese nula ($p = 0,10$).

Gráfico 7 – Gráfico de Pareto dos efeitos para a variável de resposta Z



3) Análise de variância (ANOVA)

Analisando a Tabela 16, verifica-se que o modelo proposto com base na estatística “F” para a variável de resposta Z não apresenta falta de ajuste, uma vez que o valor de F calculado ($F_{0,10; 3; 2} = 0,6517$) é menor que o valor de F crítico ($F_{0,10; 3; 2} = 9,16$) conforme valor tabelado em Box, Hunter e Hunter (1978). Logo, o modelo é adequado para prever com segurança o que acontece com o teor de α -zingibereno durante o processo de extração. E p-valor igual a

0,65 ratifica a conclusão acima. Nesse caso, rejeita-se a hipótese nula indicativa de falta de ajuste, considerando que o nível de significância é de 10% ($\alpha = 0,10$).

Confirma-se também, pela Tabela 16, que somente as variáveis isoladas X_2 apresentou probabilidade menor que 10% ($\alpha = 0,10$) de estar dentro do limite de aceitação da hipótese nula (H_0), ou seja, efeitos sem significância de acordo com o nível de confiabilidade estipulado, portanto, em conformidade com as conclusões anteriores. Assim, o efeito estatisticamente significativo para a variável de resposta Z foi atribuído à fonte de variação expressa pela variável isolada X_2 .

Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta Z

Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	P
X_1	0,2592	1	0,2592	0,0613	0,8275
X_1^2	0,0404	1	0,0404	0,0096	0,9310
X_2	56,6048	1	56,6048	13,3940	0,0672
X_2^2	2,4500	1	2,4500	0,5797	0,5259
X_3	3,3282	1	3,3282	0,7875	0,4685
X_3^2	0,1862	1	0,1862	0,0441	0,8532
X_1X_2	9,0902	1	9,0902	2,1510	0,2802
X_1X_3	10,0172	1	10,0172	2,3703	0,2635
X_2X_3	0,2862	1	0,2862	0,0677	0,8190
Falta de ajuste	8,2626	3	2,7542	0,6517	0,6524
Erro puro	8,4523	2	4,2261	-	-
Total	98,8515	14	-	-	-

4.2.2.2 Modelo de segunda ordem proposto

Um modelo matemático foi proposto para a variável de resposta Z , com base em todas as variáveis de entrada e suas combinações (significativas ou não para a resposta), ou seja, um modelo completo, por ter proporcionado um coeficiente de determinação mais próximo de 1, distribuição mais aleatória e menor faixa de resíduos do que o modelo reduzido.

1) Qualidade do modelo proposto

Os coeficientes de regressão do modelo proposto para a resposta Z foram estimados por meio do método dos mínimos quadrados, com o uso do no aplicativo *Statistica 7.0*®, indicados na Tabela 17, com as variáveis independentes codificadas, dados pela Equação 19.

$$Z = 9,6733 + 0,1800X_1 + 0,1046X_1^2 + 2,6600X_2 + 0,8146X_2^2 + 0,6450X_3 + 0,2246X_3^2 - 1,5075X_1X_2 + 1,5825X_1X_3 + 0,2675X_2X_3 \quad (19)$$

Em que os valores de X_1 , X_2 e X_3 são correlacionados com as variáveis originais, conforme as Equações 15, 16 e 17, respectivamente.

2) Coeficiente de regressão

A Tabela 17 apresenta os coeficientes do modelo proposto para a variável de resposta R e os seus respectivos erros padrão, obtidos pela análise de regressão via *software Statistica 7.0®*:

Tabela 17 – Coeficientes de regressão para a variável de resposta Z

Fontes de variação	Coeficientes \pm Erro padrão
Grande média	9,6733 \pm 1,1869
Efeitos principais	
X_1	0,1800 \pm 0,7268
X_2	2,6600 \pm 0,7268
X_3	0,6450 \pm 0,7268
Efeitos quadráticos	
X_1^2	0,1046 \pm 1,0698
X_2^2	0,8146 \pm 1,0698
X_3^2	0,2246 \pm 1,0698
Interação binária	
X_1X_2	-1,5075 \pm 1,0279
X_1X_3	1,5825 \pm 1,0279
X_2X_3	0,2675 \pm 1,0279

O coeficiente de determinação obtido foi de $R^2 = 0,8309$, indicando que a equação de regressão é capaz de explicar cerca de 83,09% das variabilidades experimentais.

3) Análise dos resíduos

A partir do Gráfico 8 e a Tabela 18, observa-se que a faixa de resíduos é de -2,37 a 1,29, sendo considerados relativamente baixos, sua distribuição é aleatória em torno do zero e não apresenta nenhum comportamento padrão.

Gráfico 8 – Distribuição dos resíduos para a variável de resposta Z

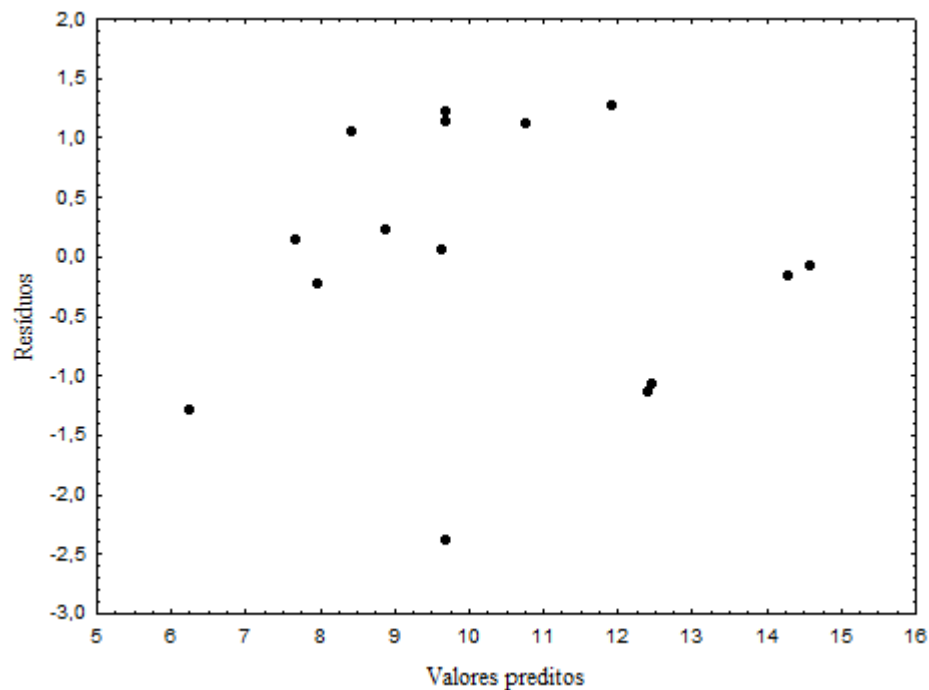
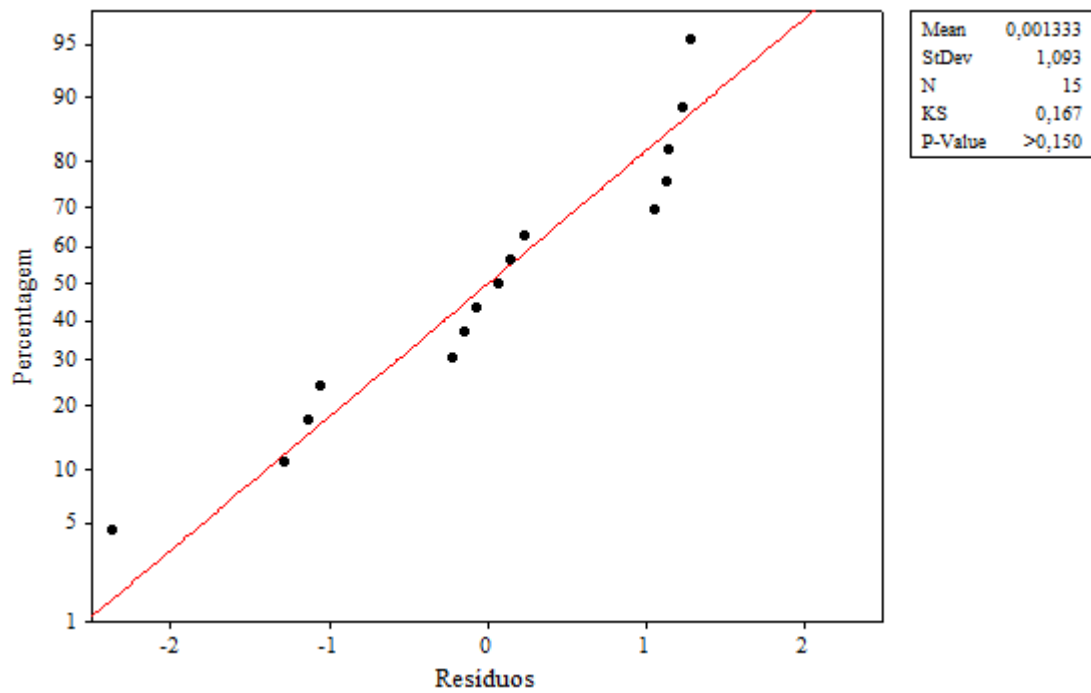


Tabela 18 – Valores observados, valores preditos e resíduos para a resposta Z

Corridas	Valores Observados	Valores Preditos	Resíduos
1	4,96	6,25	-1,29
2	9,69	9,62	0,07
3	14,51	14,58	-0,07
4	13,21	11,93	1,29
5	11,89	10,76	1,13
6	7,73	7,95	-0,22
7	9,11	8,88	0,23
8	11,28	12,41	-1,13
9	7,83	7,68	0,15
10	11,40	12,46	-1,06
11	9,49	8,43	1,06
12	14,13	14,29	-0,15
13	10,90	9,67	1,23
14	10,82	9,67	1,15
15	7,30	9,67	-2,37

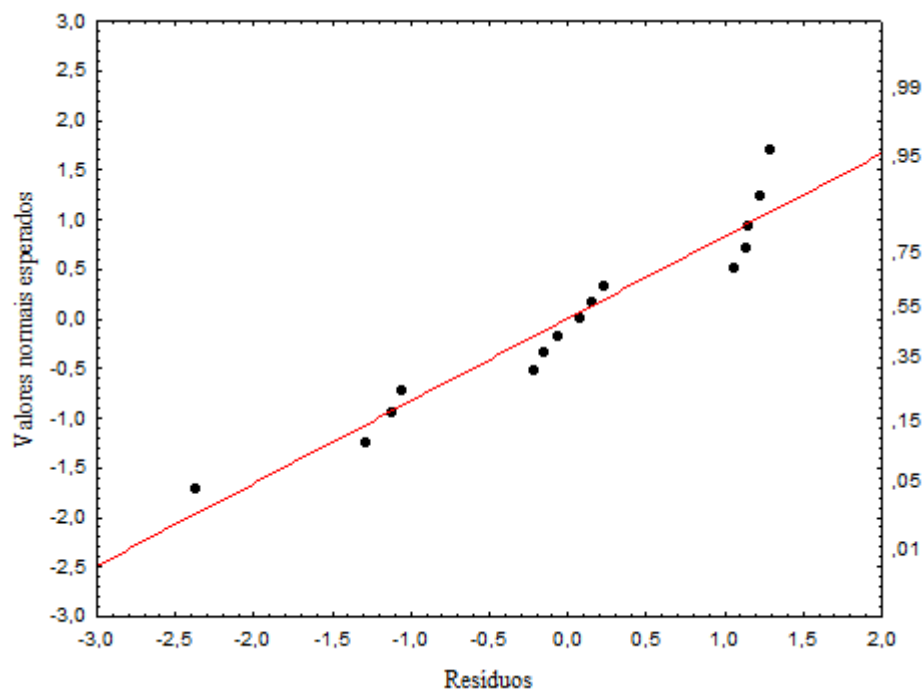
Os resíduos seguem uma distribuição de probabilidade normal, apesar da maioria dos pontos não estarem próximos e ao longo da reta (Gráfico 9), pois apresentam um p-valor maior que 0,15, ou seja, maior que os 5% considerados ($\alpha = 0,05 = 5\%$). Logo, se pode considerar que não há desvios sérios de normalidade.

Gráfico 9 – Teste de normalidade dos resíduos para a variável de resposta Z



O Gráfico 10 apresenta um comportamento semelhante ao Gráfico 9, logo os componentes dos erros seguem uma distribuição de probabilidade normal .

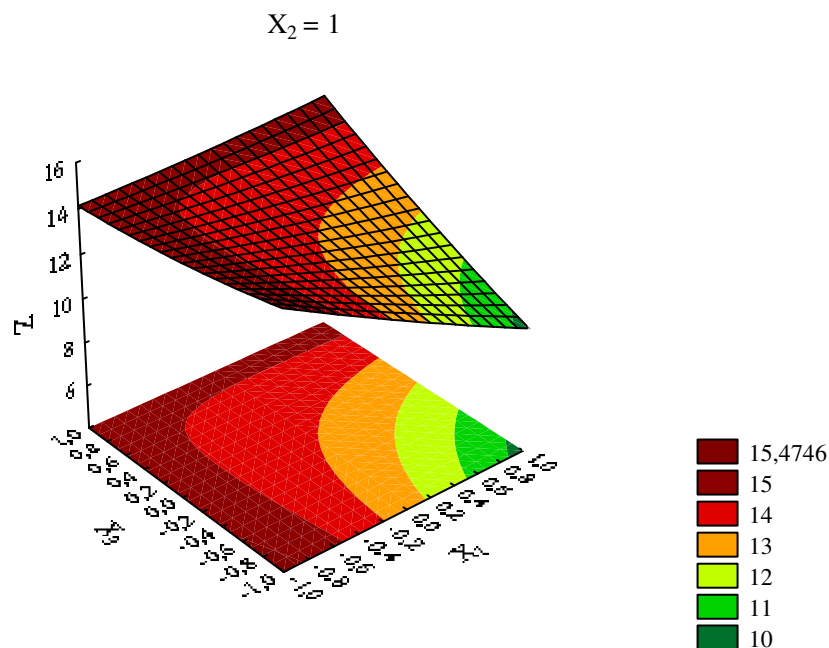
Gráfico 10 – Probabilidade normal dos resíduos para a variável de resposta Z



4) Análise da superfície de resposta e contornos

A superfície de resposta determinada para visualização do modelo proposto para a variável de resposta Z (Gráfico 11) foi elaborada com X_1 e X_3 , mantendo-se constante a variável X_2 , que foi a única variável significativa na resposta Z e fixando-se o nível máximo para ela ($X_2 = 1$) por seu efeito ser positivo. O teor máximo de Z , no eixo z , está próximo de 16%, obtido na condição de operação correspondente a temperatura de condensação igual a 32°C ($X_3 = +1$) e carga do material igual a 150 g ($X_1 = +1$). Porém, pode-se obter teores de α -zingibereno (Z) acima de 15% para qualquer valor empregado para a temperatura de condensação (X_3) e carga do material igual a 50 g ($X_1 = -1$) ou ainda, quando a temperatura de condensação for de 32°C ($X_3 = 1$) para qualquer carga do material. Isso confirma a conclusão anterior na qual as variáveis X_1 e X_3 não foram significativas para a variável de resposta Z .

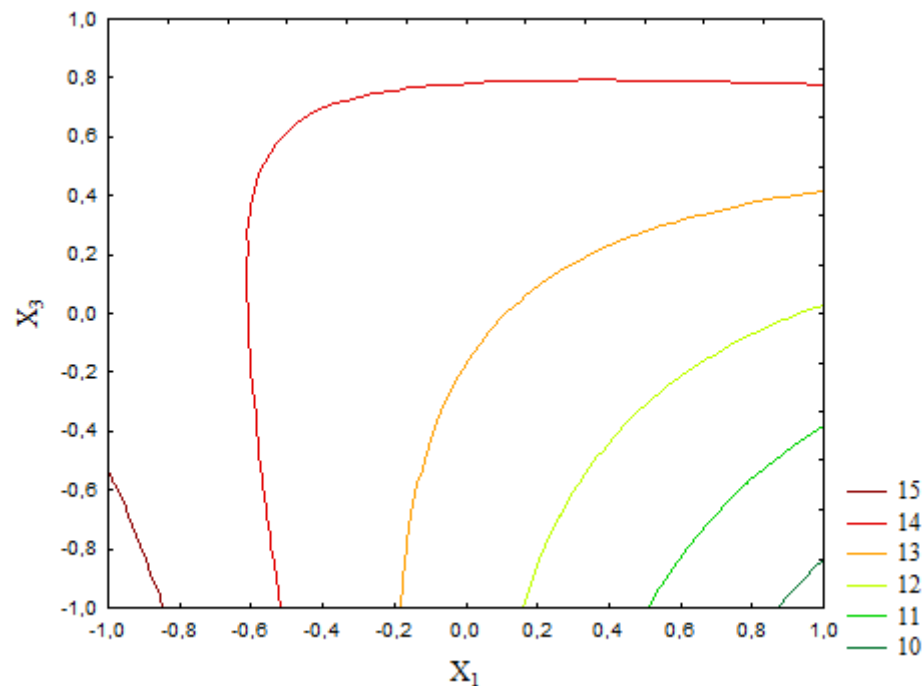
Gráfico 11 – Superfície de resposta para a variável de resposta Z



No apêndice B, os Gráficos B1 a B8 apresentam as combinações possíveis entre as variáveis de entrada (X_1 , X_2 e X_3) e o comportamento da variável de resposta Z na modificação dos seus níveis.

O Gráfico 12 apresenta as curvas de níveis ou contornos correspondentes à superfície de resposta para o teor de α -zingibereno (Z) para X_3 e X_1 , com X_2 no nível máximo ($X_2 = +1$).

Gráfico 12 – Curva de nível para a variável de resposta Z



4.2.3 Para a resposta teor de canfeno (C)

As corridas foram realizadas de acordo com a matriz de planejamento na Tabela 9, na qual se verifica que o valor mínimo e máximo teor de canfeno no óleo essencial de gengibre foi de 0,32 e 6,39%, obtidos nas corridas experimentalmente 1 e 2, respectivamente.

4.2.3.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta

Os efeitos das variáveis de entrada, isolados e de interação binária, dentro do domínio experimental com o nível de significância adotado são quantificados com base:

1) Estimativa dos efeitos

A Tabela 19 mostra, inicialmente, que a variável de entrada isolada X_1 e a variável X_3 na forma linear e quadrática, e a interação X_1X_2 influíram significativamente a variável de resposta C, uma vez que o módulo de seus efeitos são maiores que o erro. Porém, o gráfico de Pareto (Gráfico 14) e a ANOVA (Tabela 20) evidenciam que as interações X_1X_2 , a variável X_3 , na forma linear e quadrática não foram significativas.

As demais variáveis não foram estatisticamente influentes no teor de canfeno dentro deste domínio experimental.

O sinal positivo no valor do efeito relativo à variável X_1 (carga do material) significa que ao passar essa variável do menor para o maior nível, gera um acréscimo, em média, de 3,28%, no teor de canfeno do óleo essencial de gengibre, o que é desejável.

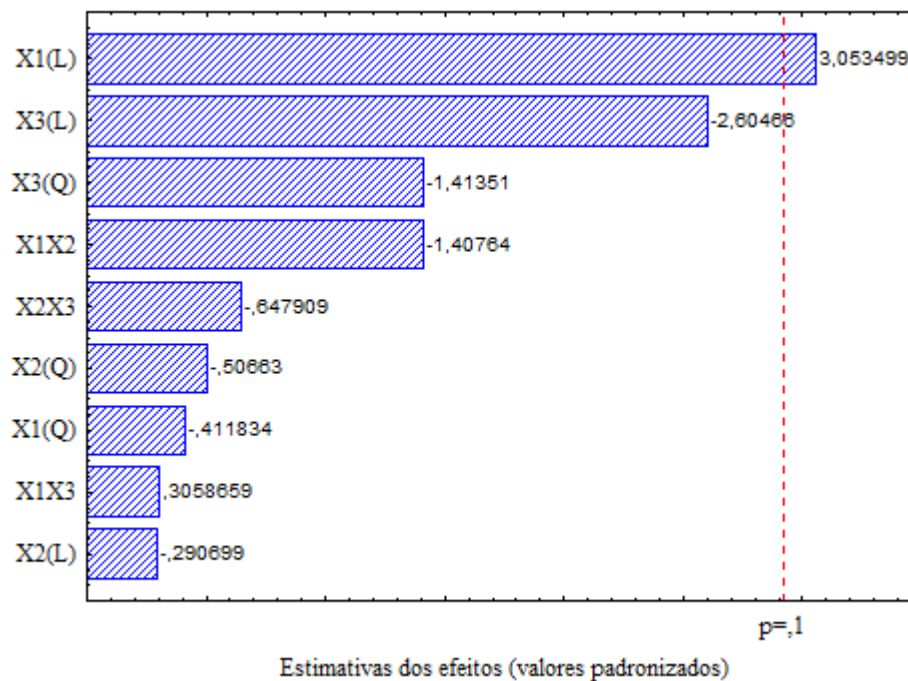
Tabela 19 – Efeitos principais, quadráticos e de interação para a resposta C

Fontes de variação	Efeitos \pm Erro padrão
Grande média	3,5633 \pm 0,4389
Efeitos principais	
X_1	3,2825 \pm 1,0750
X_2	-0,3125 \pm 1,0750
X_3	-2,8000 \pm 1,0750
Efeitos quadráticos	
X_1^2	-0,3258 \pm 0,7912
X_2^2	-0,4008 \pm 0,7912
X_3^2	-1,1183 \pm 0,7912
Interação Binária	
X_1X_2	-2,1400 \pm 1,5203
X_1X_3	0,4650 \pm 1,5203
X_2X_3	-0,9850 \pm 1,5203

2) Gráfico de barras ou de Pareto

Confirma-se a significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada sobre a variável de resposta C, por meio dos efeitos estimados padronizados apresentados no gráfico de Pareto (Gráfico 13), no qual apenas a variável isolada X_1 foi significativamente influente sobre o teor de canfeno. Pois, a linha vertical que corta os efeitos é indicativa do limite de rejeição da hipótese nula ($p = 0,10$), devendo assim ser considerados, para a avaliação das respostas, apenas os efeitos localizados a direita desta reta.

Gráfico 13 – Gráfico de Pareto dos efeitos para a variável de resposta C



3) Análise de variância (ANOVA)

A Tabela 20 apresenta os dados obtidos da análise de variância com base na estatística do “F” (Fischer-Snedecor) e “p” (p-valor, probabilidade de significância ou valor descritivo).

O valor de F calculado ($F_{0,10; 3; 2} = 0,1470$) é menor que o valor de F crítico ($F_{0,10; 3; 2} = 9,16$), conforme valor tabelado em Box, Hunter e Hunter (1978), logo não há evidência de falta de ajuste para o modelo polinomial de segunda ordem proposto. Nesta estatística, a hipótese nula é falta de ajuste considerando o nível de significância $\alpha = 0,10$, como o p-valor igual a 0,92 rejeita-se a hipótese nula, portanto, em conformidade com as conclusões anteriores.

A estatística “p” a hipótese nula (H_0) é que os efeitos sejam sem significância, como apenas a variável X_1 apresentou probabilidade menor que 10% ($\alpha = 0,10$) de está dentro do limite de aceitação da hipótese nula, ela foi estatisticamente significativa para a resposta C, ratificando conclusão acima.

Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta C

Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	P
X ₁	21,5496	1	21,5496	9,3239	0,0926
X ₁ ²	0,3920	1	0,3920	0,1696	0,7204
X ₂	0,1953	1	0,1953	0,0845	0,7987
X ₂ ²	0,5932	1	0,5932	0,2567	0,6627
X ₃	15,6800	1	15,6800	6,7843	0,1212
X ₃ ²	4,6179	1	4,6179	1,9980	0,2931
X ₁ X ₂	4,5796	1	4,5796	1,9815	0,2945
X ₁ X ₃	0,2162	1	0,2162	0,0936	0,7886
X ₂ X ₃	0,9702	1	0,9702	0,4198	0,5835
Falta de ajuste	1,0190	3	0,3397	0,1470	0,9232
Erro puro	4,6225	2	2,3112	-	-
Total	53,9947	14	-	-	-

4.2.3.2 Modelo de segunda ordem proposto

Foi proposto para a variável de resposta C um modelo de segunda ordem completo, ou seja, um modelo com todas as variáveis de entrada e suas combinações, significativas ou não para a resposta, por proporcionar coeficiente de determinação mais próximo de 1, distribuição mais aleatória e menor faixa de resíduos do que o modelo reduzido.

1) Qualidade do modelo proposto

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados, constante no aplicativo *Statistica 7.0*, foram estimados os coeficientes de regressão, indicados na Tabela 21, do modelo polinomial de segunda ordem completo para a resposta C com as variáveis independentes codificadas, dados pela Equação 20.

$$C = 2,3333 + 1,6412X_1 + 0,3258X_1^2 - 0,1562X_2 + 0,4008X_2^2 - 1,4000X_3 + 1,1183X_3^2 - 1,0700X_1X_2 + 0,2325X_1X_3 - 0,4925X_2X_3 \quad (20)$$

Em que os valores de X₁, X₂ e X₃ são correlacionados com as variáveis originais, conforme as Equações 15, 16 e 17, respectivamente.

2) Coeficiente de regressão

Os coeficientes do modelo proposto para a variável de resposta C e os seus respectivos erros padrão, obtidos pela análise de regressão via *software Statistica 7.0®* estão apresentados na Tabela 21:

Tabela 21 – Coeficientes de regressão para a variável de resposta C

Fontes de variação	Coefficientes \pm Erro padrão
Grande média	2,3333 \pm 0,8777
Efeitos principais	
X_1	1,6412 \pm 0,5375
X_2	-0,1562 \pm 0,5375
X_3	-1,4000 \pm 0,5375
Efeitos quadráticos	
X_1^2	0,3258 \pm 0,7912
X_2^2	0,4008 \pm 0,7912
X_3^2	1,1183 \pm 0,7912
Interação Binária	
X_1X_2	-1,0700 \pm 0,7601
X_1X_3	0,2325 \pm 0,7601
X_2X_3	-0,4925 \pm 0,7601

O coeficiente de determinação obtido foi de $R^2 = 0,8955$, indicando que o modelo proposto é capaz de explicar cerca de 89,55 % das variabilidades experimentais. Deste modo, o modelo prediz o que ocorre com a variável de resposta quando se modifica os níveis das variáveis de entrada.

3) Análise dos resíduos

Os resíduos encontram-se na faixa de -1,50 a 1,54, portanto, são relativamente baixos e sua distribuição é aleatória em torno do zero, conforme o Gráfico 14 e a Tabela 22.

Gráfico 14 – Distribuição dos resíduos para a variável de resposta C

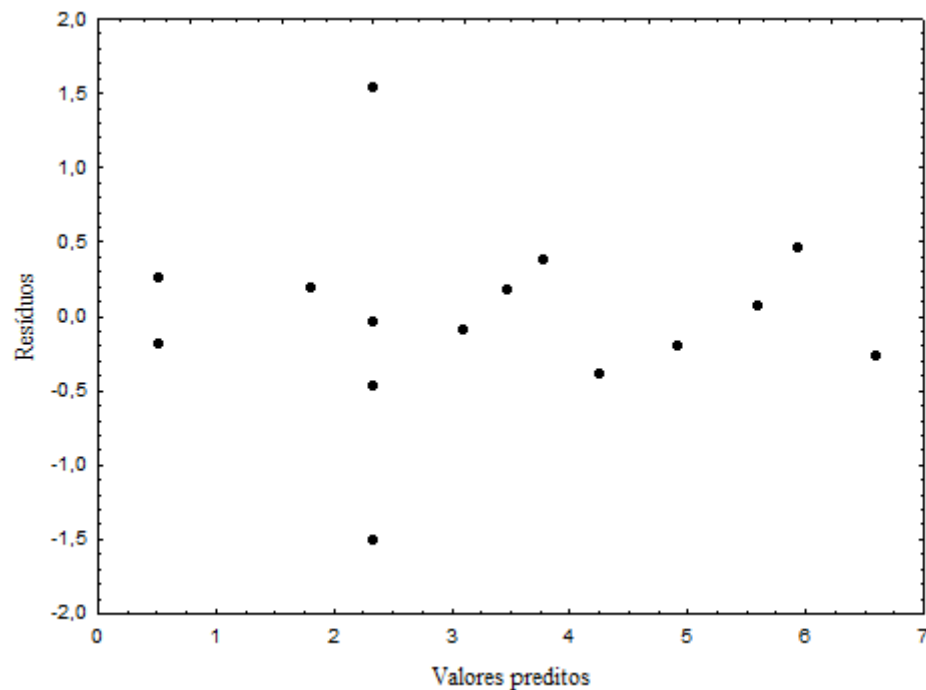
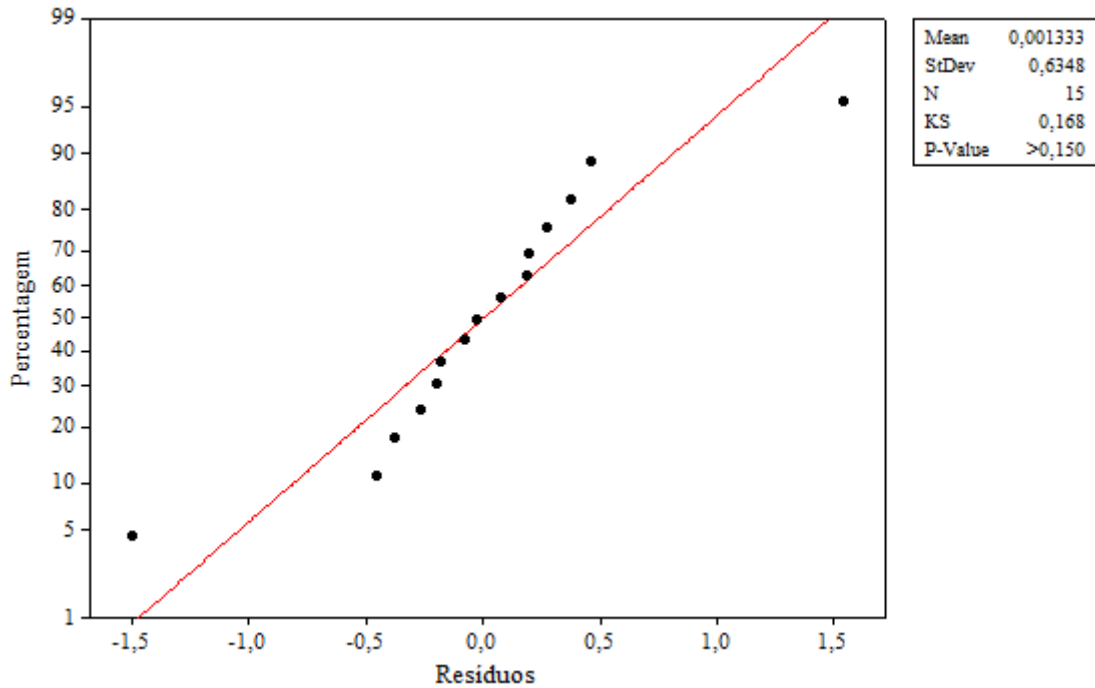


Tabela 22 – Valores observados, valores preditos e resíduos para a resposta C

Corridas	Valores Observados	Valores Preditos	Resíduos
1	0,32	0,50	-0,18
2	6,39	5,93	0,46
3	1,87	2,33	-0,46
4	3,66	3,47	0,19
5	4,15	3,77	0,38
6	6,32	6,59	-0,27
7	0,77	0,50	0,27
8	3,87	4,25	-0,38
9	4,72	4,92	-0,20
10	5,67	5,59	0,08
11	3,02	3,10	-0,08
12	2,00	1,80	0,20
13	0,83	2,33	-1,50
14	3,87	2,33	1,54
15	2,30	2,33	-0,03

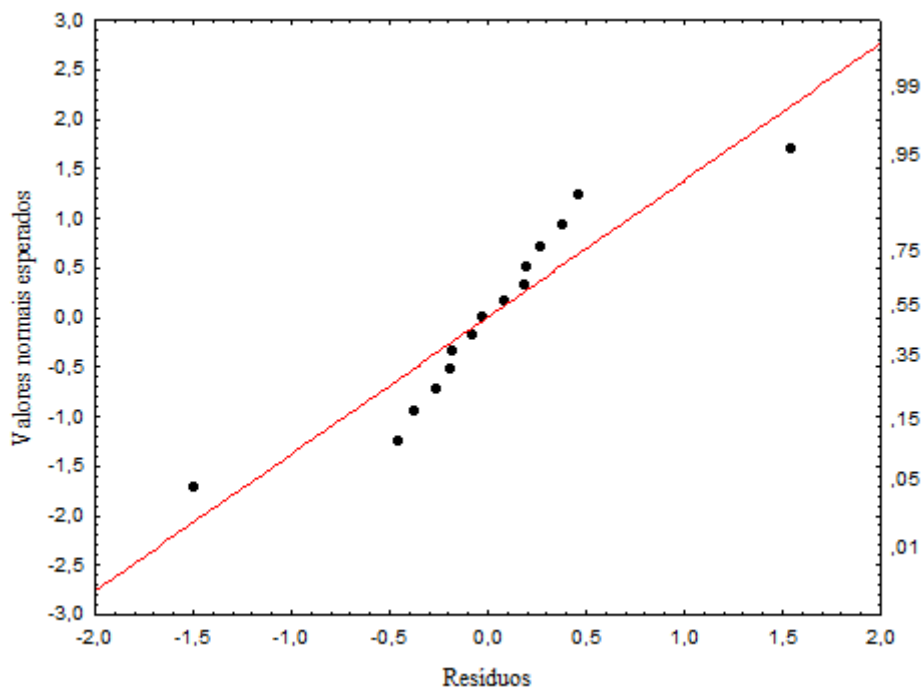
Analisando-se o gráfico do teste de normalidade de Kolmogorov – Smirnov, Gráfico 15, verifica-se que alguns pontos encontram-se ao longo da reta, alguns estão próximos e outros um pouco distante, mas não apresentam desvios sérios de normalidade, uma vez que o p-valor é maior que 0,15, sendo maior que os 5% considerados ($\alpha = 0,10 = 10\%$).

Gráfico 15 – Teste de normalidade dos resíduos para a variável de resposta C



O Gráfico 16 apresenta um comportamento semelhante ao Gráfico 15, assim, os componentes de erro do modelo proposto seguem uma distribuição aproximadamente normal para a resposta C e não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

Gráfico 16 – Probabilidade normal dos resíduos para a variável de resposta C



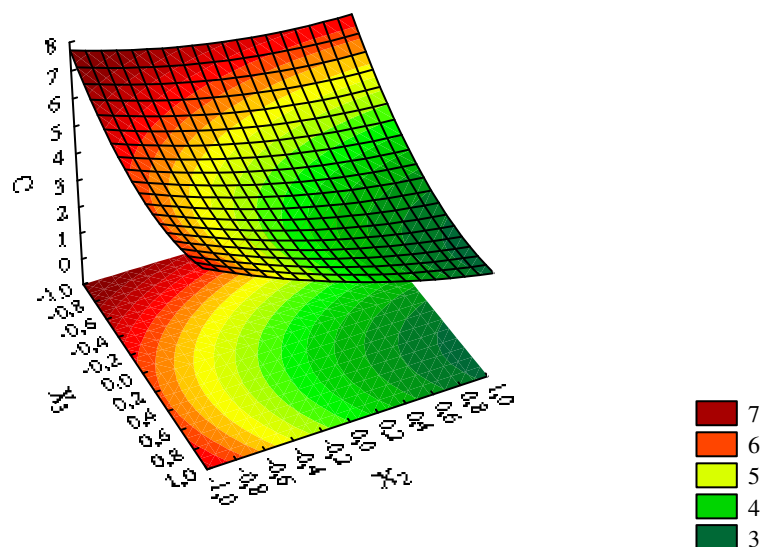
4) Análise da superfície de resposta e contornos

O Gráfico 17 apresenta a superfície de resposta para a variável de resposta C, elaborado com X_2 e X_3 nos eixos x e y, mantendo-se constante a variável X_1 (carga do material), única variável que foi significativamente influente na resposta C, fixando-se seu nível máximo ($X_1 = 1$) por ser seu efeito positivo. O teor máximo de C, no eixo z, está próximo de 8%, obtido na condição de operação correspondente ao tempo de extração 60 minutos ($X_2 = -1$) e temperatura de condensação 12°C ($X_3 = -1$).

Todas as combinações entre as variáveis de entrada (X_1 , X_2 e X_3) e o comportamento da variável de resposta C na modificação dos seus níveis estão apresentados nos Gráficos C1 a C8 no apêndice C.

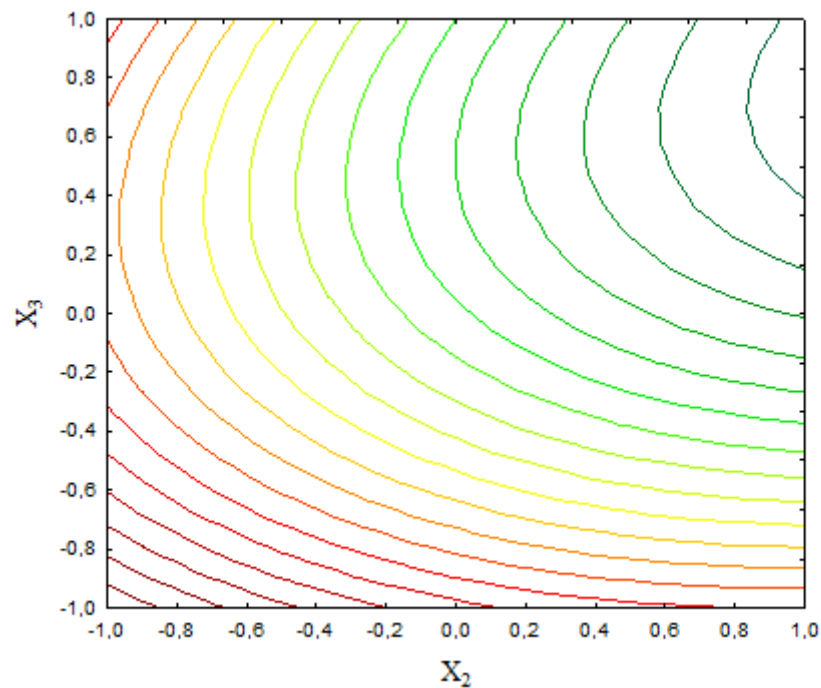
Gráfico 17 – Superfície de resposta para a variável de resposta C

$$X_1 = 1$$



O Gráfico 18 apresenta as curvas de níveis ou contornos correspondente à superfície de resposta para o teor de canfeno para X_2 e X_3 , com X_1 no nível máximo ($X_1 = +1$). Observe-se que o teor máximo de C é obtido para $X_2 = -1$ e $X_3 = -1$.

Gráfico 18 – Curva de nível para a variável de resposta C



4.2.4 Para a resposta teor de citral (C)

Na Tabela 9, observa-se que o valor mínimo e máximo do teor de citral no óleo essencial de gengibre foi de 6,15 e 30,09%, obtidos nas corridas experimentais 1 e 15, respectivamente.

4.2.4.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta

Na Tabela 23 verifica-se que nenhuma das variáveis de entrada foram estatisticamente influentes para a variável de resposta C_i , dentro deste domínio experimental, pois apresentaram probabilidade maior que 10% ($\alpha = 0,10$) de está dentro do limite de aceitação da hipótese nula, ou seja, que seus efeitos sejam sem significância.

Tabela 23 – Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta Ci

Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	P
X ₁	54,9676	1	54,9676	0,3865	0,5976
X ₁ ²	50,2181	1	50,2181	0,3531	0,6126
X ₂	26,1364	1	26,1364	0,1838	0,7099
X ₂ ²	39,2504	1	39,2504	0,2760	0,6518
X ₃	174,3778	1	174,3778	1,2262	0,3835
X ₃ ²	84,2604	1	84,2604	0,5925	0,5219
X ₁ X ₂	14,6689	1	14,6689	0,1031	0,7785
X ₁ X ₃	2,0592	1	2,0592	0,0145	0,9152
X ₂ X ₃	14,2884	1	14,2884	0,1005	0,7813
Falta de ajuste	16,0714	3	5,3571	0,0377	0,9876
Erro puro	284,4193	2	142,2096	-	-
Total	773,9382	14	-	-	-

4.2.5 Otimização utilizando a função desejabilidade

A desejabilidade global foi analisada utilizando uma grade de 60 pontos para cada uma das três variáveis independentes, ou seja, os valores das respostas e respectivas desejabilidades foram calculados em 60³ combinações de níveis para os fatores. Para o valor máximo de rendimento em óleo essencial (R), teor de canfeno (C) e teor de α -zingibereno (Z) obtidos nos experimentos foi fixado o valor D (função desejabilidade) igual a 1. Os valores médios e mínimos foram consideráveis inaceitáveis, ou seja, atribuídos o valor D = 0, Gráfico 19. Os expoentes s e t para a variável de resposta foram os seguintes: igual a 10 para o rendimento, 7 para o teor de canfeno e 6 para o teor de α -zingibereno.

A Tabela 24 apresenta os limites estabelecidos para os parâmetros avaliados, via *software Statistica 7.0*, necessários à otimização do processo de extração do óleo essencial de gengibre, onde são especificados os valores numéricos para os valores mínimo, médio e máximo que determinam a importância da função para encontrar o valor ótimo para as variáveis de respostas consideradas.

Tabela 24 – Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade

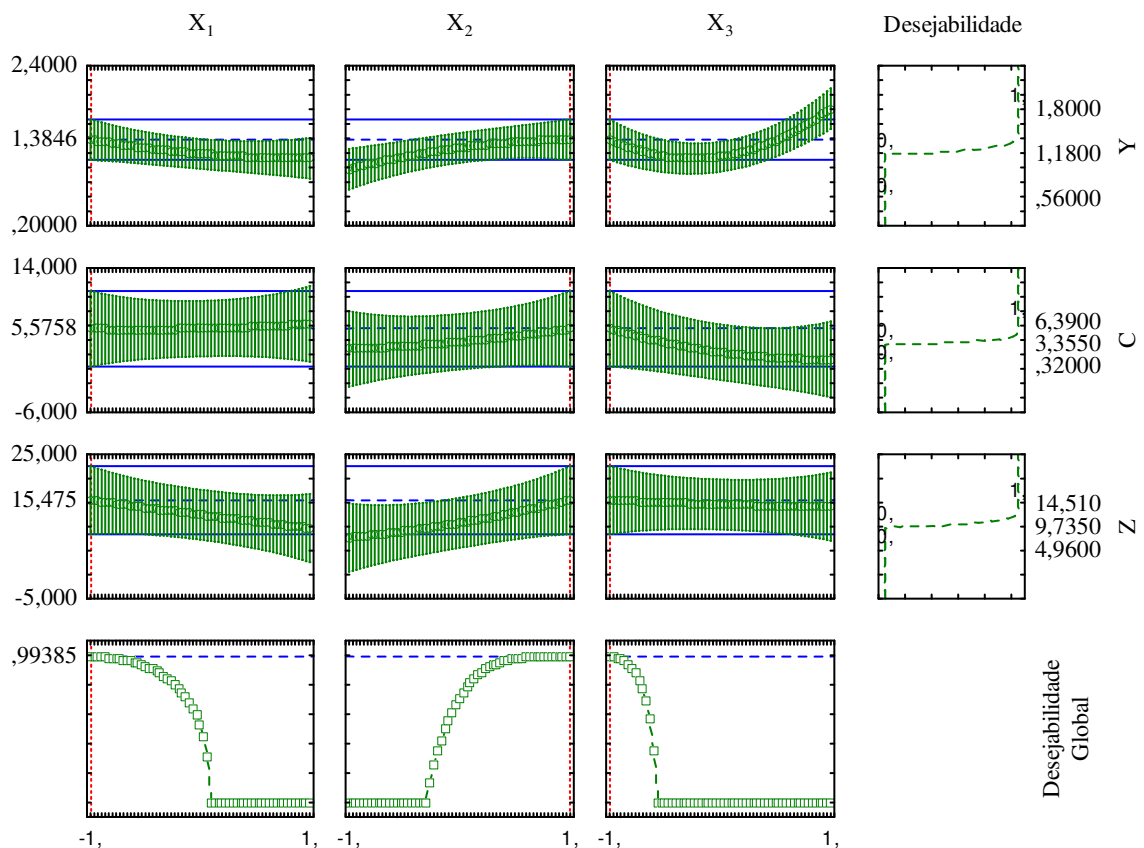
Condições para as respostas*	Valores atribuídos na otimização		
	Mínimo	Médio	Máximo
R (%)	0,56	1,18	1,80
Z (%)	4,96	9,74	14,51
C (%)	0,32	3,36	6,39

*Peso relativo para os valores mínimo, médio e máximo na escolha da desejabilidade variando de 0 a 1.

O Gráfico 19 representa o digrama da função desejabilidade para a descrição das condições otimizadas na extração do óleo essencial de gengibre, dentro do domínio experimental estabelecido. O valor da desejabilidade global foi de 0,99385, indicando que a função especifica satisfatoriamente os níveis de cada variável de entrada para otimização do processo de extração do óleo essencial de gengibre. Segundo a classificação de Akhanzarova e Kafarov (1982), Tabela 5, considera-se a resposta aceitável e excelente.

Analisando o Gráfico 19, verifica-se que dentro das condições ótimas estabelecidas, com base na otimização estatística, o valor ótimo da função desejabilidade global ocorre quando X_1 (carga do material) é deslocada para próximo do nível baixo, X_2 (tempo de extração) para o máximo e X_3 para o mínimo, obtendo-se assim: um rendimento de 1,38%, teor de canfeno de 5,58% e teor de α -zingibereno de 15,48%.

Gráfico 19 – Gráficos da função desejabilidade global para as variáveis de resposta R, Z e C



Os gráficos da última coluna apresentam os perfis da desejabilidade correspondente a cada variável de resposta otimizada (Tabela 24), na qual nota-se um patamar de

desejabilidade 1 acima de 1,80% para o rendimento em óleo essencial; 6,39% para o teor de canfeno e 14,51% para o teor de α -zingibereno.

As condições ótimas são apresentadas de forma codificada de acordo com o planejamento (Gráfico 19), sendo alcançadas quando a carga do material for igual a 50 g ($X_1 = -1$), tempo de extração igual a 180 minutos ($X_2 = +1$) e temperatura de condensação igual a 12°C ($X_3 = -1$), indicadas pelas as linhas tracejadas verticais em vermelho que mostram as condições de máxima desejabilidade global.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DO ÓLEO ESSENCIAL

4.3.1 Análise química do óleo essencial

Comparando-se os dados da composição química obtidos neste experimento com os resultados encontrados em literatura (Tabela 25), observa-se uma diferença na proporção dos constituintes, em virtude de diferentes condições de operação no processo de obtenção e do tipo de processo. Além da época de colheita, condições climáticas e solo interferem na composição dos constituintes de um óleo essencial por mais que sejam do mesmo órgão e de uma mesma espécie vegetal.

Tabela 25 – Constituintes majoritários do óleo essencial de gengibre em literatura consultada

Constituintes químicos	Literatura consultada *					Máximo obtido neste trabalho
	1	2	3	4	5	
Canfeno (%)	5,65	4,30	5,8	-	5,02	6,39
β -felandreno (%)	-	-	4,0	-	-	13,14
Citral (%)	18,26	41,53	45,1	33,5	23,7	30,09
ar-curcumeno (%)	9,25	-	-	6,6	3,33	9,81
α -zingibereno (%)	20,81	-	5,0	9,5	27,14	14,51
α -farneseno (%)	11,36	-	-	7,6	-	9,7
β -bisabeleno (%)	-	-	3,4		-	4,07
β -sesquifelandreno (%)	10,45	-	-		9,45	8,35

* 1 - Pozzatti et al. (2008); 2 - Andrade et al. (2012); 3 - Daguabe (2008); 4 - Singh et al. (2008) e 5 - Martins (2010).

Na Tabela 25 observa-se que o maior percentual de canfeno foi obtido neste trabalho quando comparado com o teor obtido por Pozzatti et al. (2008), Andrade et al. (2012), Daguabe (2008), Singh et al. (2008) e Martins (2010).

Conforme a Tabela 25, o teor máximo de β -felandreno e β -bisabeleno obtido neste trabalho que foi de 13,14 e 4,07%, sendo 70 e 16% superior ao encontrado por Daguabe (2008) que foi de 4 e 3,4%, respectivamente. Para o teor de ar-curcumeno o máximo alcançado foi de 9,81% sendo maior do que o encontrado por Pozzatti et al. (2008), Singh et al. (2008) e Martins (2010) que foi de 9,25; 6,6; 3,33%, respectivamente. O teor máximo de α -farneseno foi de 9,7%, sendo menor do que o determinado por Pozzatti et al. (2008) que foi de 11,36% e maior do que o determinado por Singh et al. (2008) que foi de 7,6%. Para o teor de β -sesquifelandreno o máximo alcançado foi de 8,35%, sendo inferior em 20% apenas ao encontrado por Pozzatti et al. (2008) e 9,5% ao encontrado por Martins (2010).

O teor máximo de citral obtido foi de 30,09% alcançado quando a carga do material foi de 100 g, tempo de extração de 120 minutos e temperatura de condensação de 22°C. Este valor foi maior do que o encontrado por Pozzatti et al. (2008) e Martins (2010), e menor do que o encontrado por Andrade et al. (2012), Daguabe (2008) e Singh et al. (2008), conforme os dados na Tabela 25. Na Tabela 26, verifica-se que mantendo a mesma carga de material, reduzindo o tempo de extração para 60 minutos e aumentando a temperatura de condensação obteve-se 28,66% de citral, equivalente a 95% do teor máximo obtido, sendo ainda superior ao encontrado por Pozzatti et al. (2008) e Martins (2010).

Na Tabela 25 observa-se que o teor máximo de α -zingibereno obtido neste trabalho foi de 14,51% sendo superior ao encontrado por Daguabe (2008) e Singh et al. (2008), 5 e 9,5%, respectivamente; e inferior ao encontrado por Pozzatti et al. (2008) e Martins (2010), 20,81 e 27,14%, respectivamente.

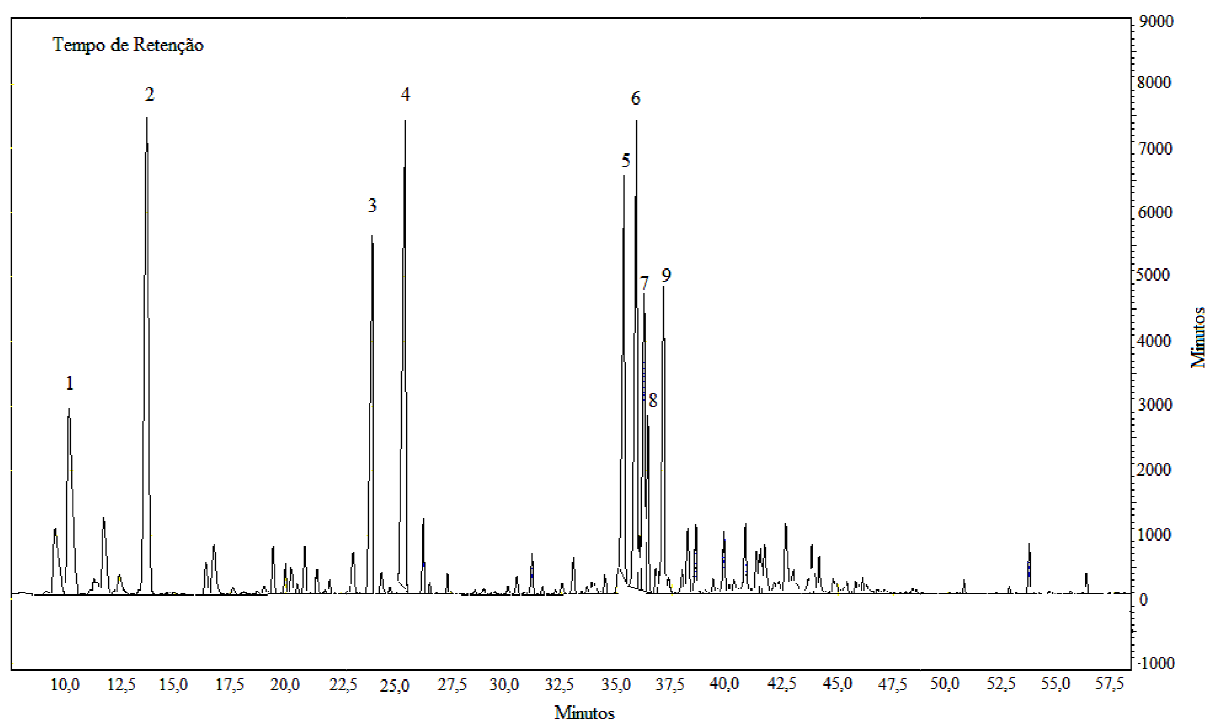
A Tabela 26 apresenta a proporção dos constituintes majoritários do óleo essencial de gengibre para todas as corridas experimentais, sendo que na maioria das corridas experimentais, com exceção das corridas 1, 3, 4, 5 e 14, o constituinte citral apresentou o maior teor no óleo essencial de gengibre. O teor máximo de citral foi obtido na corrida experimental 15 apresentado no Cromatograma 1.

Verifica-se na Tabela 26, que as corridas realizadas com o maior nível da variável tempo de extração ($X_2 = +1 = 180$ minutos) obtiveram-se os maiores teores de α -zingibereno que foi de 14,51; 14,13; 13,21 e 11,40%. O valor máximo alcançado foi de 14,51% quando a carga do material utilizada foi de 50 g, tempo de extração de 180 minutos e temperatura de condensação de 22°C obtido na corrida experimental 3, Cromatograma 2. Comparando-se o valor máximo com os três maiores teores de α -zingibereno, quando o tempo de extração foi igual a 180 minutos, nota-se que: aumentando a carga para 100 g e temperatura de condensação para 32°C reduziu-se 2,62% do teor de α -zingibereno; apenas aumentando 3

vezes a carga do material e mantendo-se o níveis das demais variáveis, o teor de α -zingibereno foi reduzido 8,96%; e aumentando-se a carga do material para 100 g e reduzindo a temperatura de condensação para 12°C, o teor de α -zingibereno foi reduzido em 21,43%.

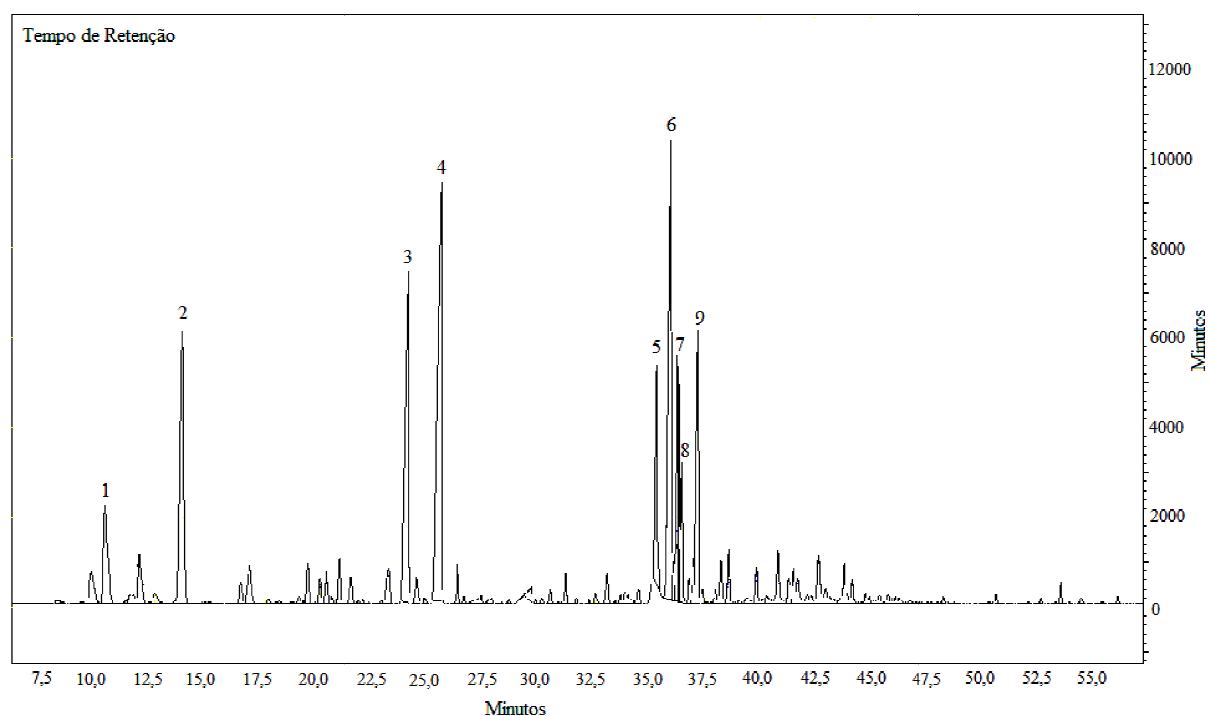
O valor máximo do teor de canfeno foi de 6,39% alcançado quando utilizou a carga de material de 150 g, o tempo de extração de 60 minutos e a temperatura de condensação de 22°C obtido na corrida experimental 2, Cromatograma 3. Comparando os teores de canfeno nas corridas 1 e 2, constata-se que quando apenas a carga do material foi reduzida para 50 g e manteve-se os níveis das demais variáveis ocorreu uma redução brusca de 95% no teor de canfeno, Tabela 26.

Cromatograma 1 – Corrida experimental 15



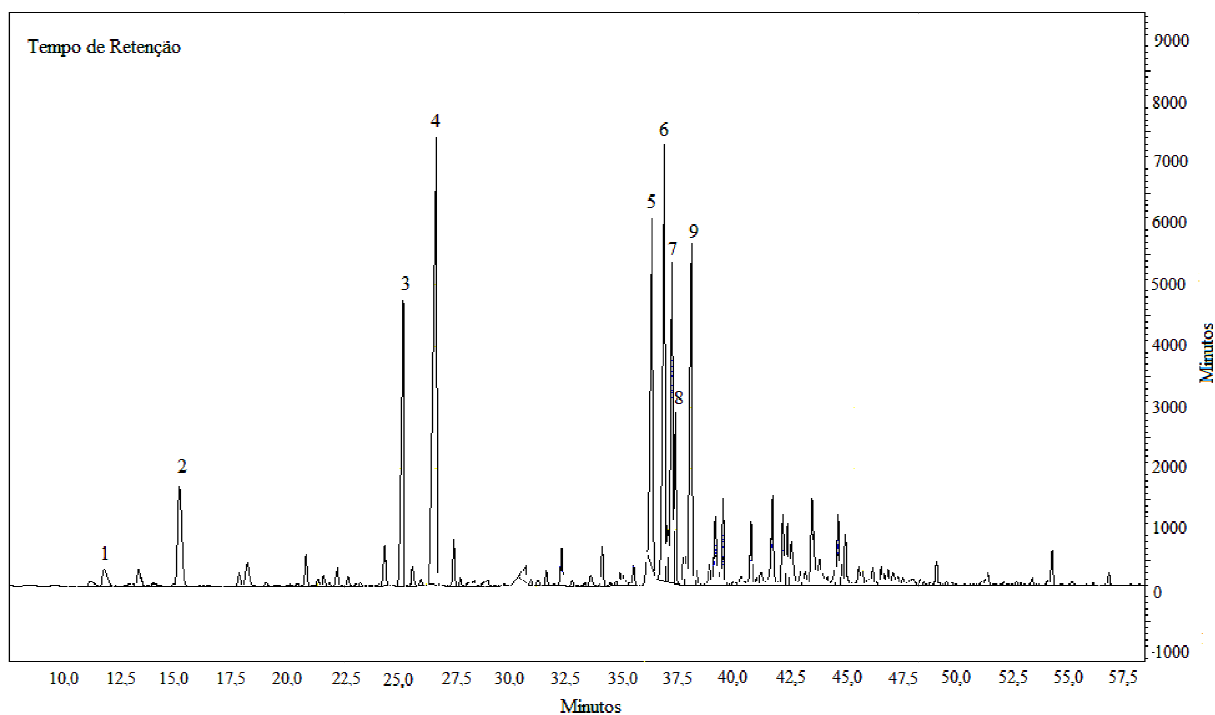
1 – canfeno (2,3%); 2 – β -felandreno (8,19%); 3 – Neral (Z. citral) (11,18%); 4 – Geranial (E. citral) (18,91%); 5 – ar-curcumeno (6,25%); 6 – α -zingibereno (7,3%); 7 – α -farmaseno (4,89%); 8 – β -bisabeleno (2,39%); 9 – sesquifelandreno (5,4%).

Cromatograma 2 – Corrida experimental 3



1 – canfeno (1,87%); 2 – β -felandreno (6,77%); 3 – Neral (Z. citral) (3,05%); 4 – Geranial (E. citral) (5,93%); 5 – ar-curcumeno (9,08%); 6 – α -zingibereno (14,51%); 7 – α -farmaseno (9,7%); 8 – β -bisabeleno (3,61%); 9 – β -sesquifelandreno (8,35%).

Cromatograma 3 – Corrida experimental 2



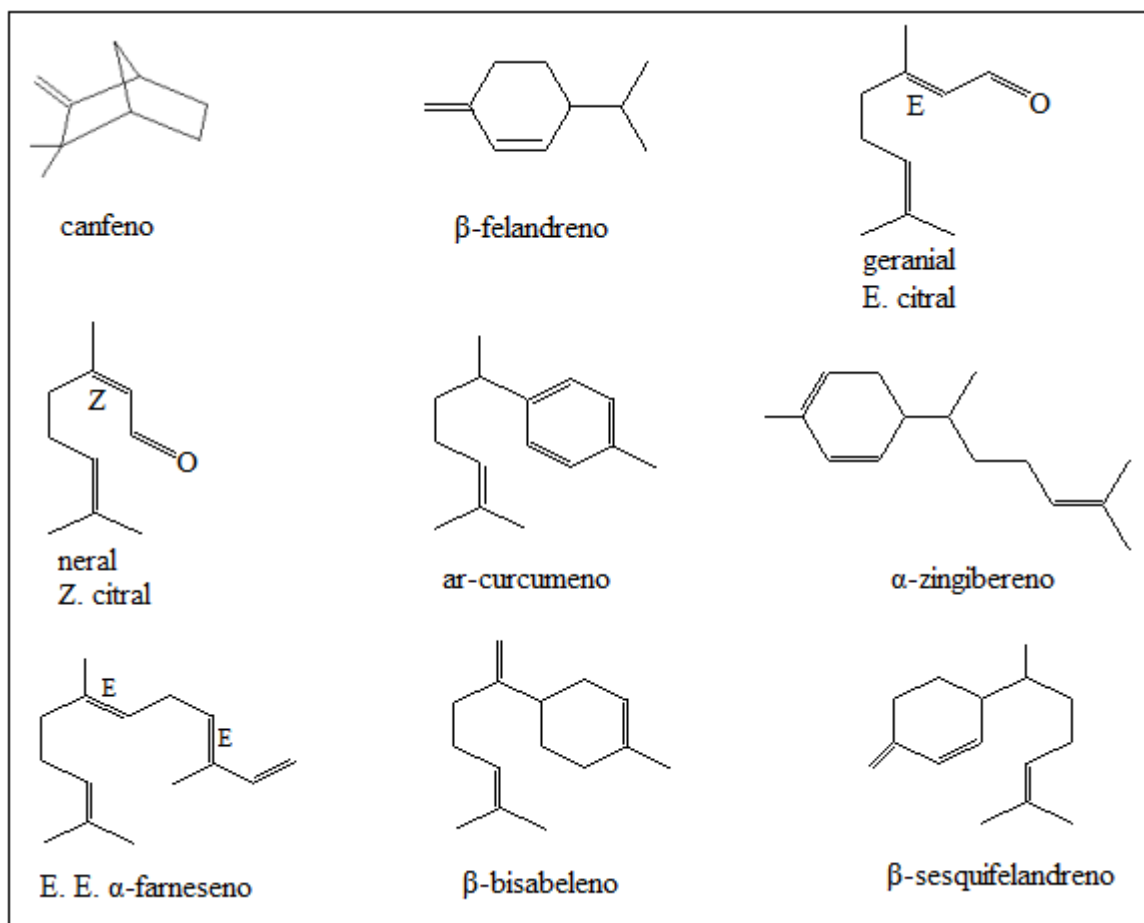
1 – canfeno (6,39%); 2 – β -felandreno (12,92%); 3 – Neral (Z. citral) (5,93%); 4 – Geranial (E. citral) (8,93%); 5 – ar-curcumeno (6,32%); 6 – α -zingibereno (9,69%); 7 – α -farmaseno (6,21%); 8 – β -bisabeleno (2,56%); 9 – β -sesquifelandreno (5,5%).

Tabela 26 – Componentes químicos majoritários do óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*)

N	Componentes	Amostras (%)														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Canfeno	0,32	6,39	1,87	3,66	4,15	6,32	0,77	3,87	4,72	5,67	3,02	2,0	0,83	3,87	2,3
2	β -felandreno	2,35	12,92	6,77	8,26	9,40	13,14	3,78	9,58	11,88	10,98	8,96	6,08	3,68	10,34	8,19
3	Citral	6,15	14,86	8,98	10,03	10,37	17,41	20,11	24,28	14,51	12,06	28,66	18,65	13,96	6,81	30,09
4	ar curcumeno	6,59	6,32	9,08	8,56	8,3	6,71	7,52	4,43	8,63	7,16	4,89	4,86	9,81	8,5	6,25
5	α-zingibereno	4,96	9,69	14,51	13,21	11,98	7,73	9,11	11,28	7,83	11,40	9,49	14,13	10,9	10,82	7,3
6	α -farmaseno	6,27	6,21	9,7	8,84	8,04	5,13	7,24	4,40	5,82	7,38	5,68	6,20	7,98	7,56	4,89
7	β -bisabeleno	4,07	2,56	3,61	3,12	3,08	2,31	2,99	2,31	2,85	2,77	2,34	2,89	3,41	3,41	2,39
8	β -sesquifelandreno	6,23	5,50	8,35	7,54	7,05	4,84	7,35	6,03	5,85	6,39	5,72	7,64	7,56	6,98	5,4

O Quadro 1 apresenta as estruturas dos constituintes majoritários presentes no óleo essencial de gengibre.

Quadro 1 – Estruturas dos constituintes majoritários do óleo essencial de gengibre



4.3.2 Massa específica e índice de refração do óleo essencial

A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos da massa específica e índice de refração para óleo essencial de gengibre, os quais estão de acordo com encontrado por Martins (2010), índice de refração e massa específica do óleo essencial igual a 1,4826 e 0,8282 g/cm³ a 25°C, e Tavares (2007), massa específica de 0,855 \pm 0,035 g/cm³ a 25°C.

Os ensaios apresentaram uma excelente precisão, pois os valores para o erro padrão da média e para os coeficientes de variação foram baixíssimos, logo os resultados obtidos foram satisfatórios.

Tabela 27 – Massa específica e índice de refração do óleo essencial de gengibre

Propriedades (unidade)	Média ± erro padrão	Coefficiente de Variação (%)
Massa específica (g/cm ³)	0,8774 ± 0,0009	0,15
Índice de refração	1,4889 ± 0,0001	0,01

4.3.3 Viscosidade do óleo essencial

Os dados da análise de viscosidade do óleo essencial de gengibre estão na Tabela 28, sendo observados que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, estando de acordo com o esperado.

A viscosidade dinâmica do óleo essencial de gengibre para temperatura de 25°C foi de 0,003 Kg/m.s que está em conformidade com o encontrado por Tavares (2007).

Tabela 28 – Dados da análise de viscosidade do óleo essencial de gengibre

Tempo médio (s)	Coefficiente de correlação (adimensional)	Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (cSt)
224,83	0,0576	25	3,37
223,87	0,0581	30	3,36
194,09	0,0759	35	2,91
173,27	0,0733	40	2,60

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

- As propriedades termofísicas dos rizomas de gengibre apresentaram uma boa precisão para os ensaios (coeficientes de variação menores que 10%) e estão de acordo com encontrado em literatura, mostrando que a matéria prima utilizada foi coerente com sua especificação;
- As faixas de rendimento em óleo essencial, teor de α -zingibereno, teor de canfeno e teor de citral obtidos experimentalmente neste trabalho variou de 0,56 – 1,80%; 4,96 – 14,51%; 0,32 – 6,39%; 6,15 – 30,09%, respectivamente.
- Dentro do intervalo das condições experimentais, os modelos estatísticos propostos conseguem prever com boa precisão as respostas R, Z e C obtidas no processo de extração do óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*), permitindo uma melhor compreensão dos efeitos causados pelas mudanças de níveis das variáveis de entrada nas variáveis de resposta;
- Dentro dos limites das variáveis de entrada estudadas: o aumento do tempo de extração e da temperatura de condensação proporcionaram um aumento no rendimento em óleo essencial, enquanto a carga do material não foi estatisticamente influente para a resposta; o aumento do tempo de extração gerou um aumento no teor de α -zingibereno e as demais variáveis não foram estatisticamente influentes; um aumento da carga do material provocou um acréscimo no teor de canfeno, já o tempo de extração e temperatura de condensação não foram influentes estatisticamente; nenhuma das variáveis de entrada influenciaram estatisticamente a variável de resposta citral;
- O valor calculado da desejabilidade global foi de 0,99385, valor considerado aceitável e excelente, proporcionando a correta estimativa do ponto ótimo de operação das variáveis de entrada para obtenção do melhor produto de acordo com os critérios pré-estabelecidos (domínio experimental), constituindo-se numa importante ferramenta no desenvolvimento do processo em questão;
- A otimização do processo de extração do óleo essencial de gengibre, dentro do domínio experimental estudado, é alcançada quando a carga do material for igual a 50 g ($X_1 = -1$), tempo de extração igual a 180 minutos ($X_2 = +1$) e temperatura de condensação

igual a 12° C ($X_3 = -1$), obtendo-se um rendimento de 1,38%, teor de canfeno de 5,59% e teor de α -zingibereno de 15,48%.

- Os constituintes majoritários identificados no óleo essencial de gengibre foram canfeno, β -felandreno, citral (neral e geranial), ar-curcumeno, α -zingibereno, α -farneseno, β -bisabeleno e β -sesquifelandreno.
- Os valores de massa específica, viscosidade e do índice de refração do óleo essencial de gengibre foram determinados experimentalmente com uma baixíssima variabilidade e estão de acordo com valores encontrados em literatura, sendo assim, o óleo obtido é de boa qualidade e está adequado para a comercialização.

5.2 SUGESTÕES

- Utilizar o equipamento de extração acoplado a mangueira do banho criostático diretamente na saída e entrada do condensador e avaliar assim a influência da variável de entrada temperatura de condensação;
- Realizar a extração do óleo essencial de gengibre analisando outras variáveis de entrada como: granulometria e umidade inicial.
- Realizar a extração do óleo essencial de gengibre utilizando o processo de hidrodestilação e avaliar os efeitos das variáveis de entrada: tempo de extração, temperatura de condensação e carga do material sobre a resposta: rendimento.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. 4 ed. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, 2007.
- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering**. Moscow: Mir, 1982.
- ALVARADO, J. D.; MORENO, C. C. Physical properties of fruits III. Specific heat of pulp as a function of moisture content. **Journal Heat Mass Transfer**, v. 11, p. 131-139, 1987.
- ANDRADE, E. H. Óleos essenciais: caracterização, extração, análise e importância econômica. **Encontro de profissionais da química da Amazônia, 12º**, Belém: Conselho Regional da Química da 6ª Região, 2011.
- ANDRADE, E. H.; GUIMARÃES, E. F.; MAIA, J. G. S. **Variabilidade química em óleos essenciais de espécies de Piper da Amazônia**. Belém: FEQ/UFPA, 2009.
- ANDRADE, M. A.; CARDOSO, M. DAS G.; BATISTA, L. R.; MALLETT, AL. C. T.; MACHADO, S. M. F. Óleos essenciais de *Cymbopogon nardus*, *Cinnamomum zeylanicum* e *Zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 399-408, 2012.
- ANDRADE, E. L. **Otimização experimental da destilação do óleo essencial de Piper Aduncum L. por arraste com vapor**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Belém: UFPA, 2009.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5 ed. Viçosa, MG: UFV, 2011.
- ASHCAR, R. **Brasil essência: a cultura do perfume**. São Paulo: Best Seller, 2001.
- BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils - A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008.
- BANDONI, A. L.; CZEPAK, M. P. **Os recursos vegetais aromáticos no Brasil: seu aproveitamento industrial para produção de aromas e sabores**. Vitória: EDUFES, 2008.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.
- _____. **Como fazer experimentos**. 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.
- BARROSO, M. S. T. **Estudo sobre o processo de obtenção de extratos de *Achyrocline satureioides* (LAM) DC. e sua potencialidade na perfumaria**. Dissertação de mestrado em Engenharia e tecnologia de materiais. Porto Alegre: PUCRS, 2011.
- BASER, K.H.C. Industrial utilization of medicinal and aromatic plants. **Acta Horticulturae**, v. 503, p. 177-192, 1999.
- BERRY, F.; KRESS, W. J. **Heliconia: an identification guide**. 1 ed. Washington: Smithsonian Institution Press, 1991.

- BIZZO, H. R.; HOVEL, A. M. C.; REZENDE C. M. Óleos essenciais no Brasil: Aspectos gerais, desenvolvimento e perspectiva. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.
- BORROR, C. M.; MONTGOMERY, D. C. Evaluation of Statistical Design for Experiments Involving Nois Variables Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 34, n. 1, 2000.
- BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some new Three level Design for the Study of quantitative Variable. **Tecnometrics**, v. 1, p. 445-476, 1960.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York: Wiley, 1987.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: Wiley, 1978.
- BRAGA, N. P. **Influência da secagem no rendimento e na composição do óleo essencial das folhas de *Eucalyptus citriodora***. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Campinas: UNICAMP, 2002.
- BRISKIN, D. P. Medicinal plants and phytomedicines. Linking plant biochemistry and physiology to human health. **Plant Physiology**, Lancaster PA, v. 124, p. 507-514, 2000.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, n. 3, p. 223-253, 2004.
- BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado**. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, 2001. (Apostila)
- CAMARGO FILHO, W. P.; CAMARGO, F. P. Acomodação da Produção Olerícola no Brasil e em São Paulo 1990-2010 - Análise prospectiva e Tendências 2015. **Informações Econômicas**. São Paulo, 2011.
- CASCON, V. Copaíba - *Copaifera* spp. In: CARVALHO, J. C. T. **Fitoterápicos anti-inflamatórios: aspectos químicos, farmacológicos e aplicações terapêuticas**. Ribeirão Preto: Tecmedd, 2004.
- CASSEL, E.; VARGAS, R. M. F.; BRUN, G. W. Processos de extração supercrítica aplicados a produtos naturais. In: Eduardo Cassel; Leandro Machado Rocha. (Org.). **Fundamentos de Tecnologia de Productos Fitoterapêuticos**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2008.
- CASTRO, C. E. F. Inter - relações das famílias das Zingiberales. **Revista Brasileira de Horticultura Ornamental**, v.1, n.1, p.2-11, 1995.
- CHAPMAN, T. S. **Ornamental gingers: a guide to selection and cultivation**. 2 ed. Lousiana, Timothy Sean Chapman, 1995.
- COCHRAN, W. G.; COX, G. M. **Experimental designs**, 2 ed. New York: Wiley, 1957.
- CORRÊA JUNIOR, C.; MING, L. C.; SCHEFFER, M. C. **Cultivo de plantas medicinais e aromáticas**. 2 ed. Jaboticabal: FUNEP, 1994.

- CORRÊA, M. P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: IBDF, Ministério da Agricultura, Imprensa Nacional, 1984.
- COSTA, A. F. **Farmacognosia**. 5 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.
- DABAGUE, I. C. M. **Rendimento e composição de óleo essencial de rizomas de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*) após diferentes períodos de secagem**. Dissertação de mestrado em Agronomia. Curitiba: UFPR, 2008.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables, **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214-219. 1980.
- ELPO, E. R. S.; NEGRELLE, R. R. B. *Zingiber officinale* Roscoe: aspectos botânicos e ecológicos. Parte da tese de Doutorado em Agronomia. **Visão Acadêmica - UFPR**, v. 5, n. 1, p. 27-32, 2004.
- EPAGRI. Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. **Normas técnicas da cultura do gengibre**. Litoral Catarinense e Litoral Paranaense. Florianópolis: EPAGRI/EMATER/PR/IAPA, 1998.
- ESPÍNDULA, A. JR.; **Aspectos nutricionais e aptidão agrícola das terras para o gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*) em agricultura familiar na região serrana do Espírito Santo**. Dissertação de Mestrado em Agronomia. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx>> Acesso em 15/12/2011.
- FARIA, L. J. G. **Análise experimental do processo de secagem de urucum (*bixa orellana L.*) em leito fixo**. Tese de doutorado em Engenharia Química. Campinas: UNICAMP, 1998.
- FERREIRA, A.; PROENÇA, C.; SERRALHEIRO, M. L. M.; ARAÚJO, M. E. M. The in vitro screening for acetylcholinesterase inhibition and antioxidant activity of edical plants from Portugal. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 108, n. 1-3, p. 31-37, 2006.
- GAMA, E. V. S. **Biomassa, óleo essencial e nutrição de *Lippia Alba* (Mill) N. E.Br. em função da adubação com compostos orgânicos inoculados e sem inoculação de actinomicetos**. Dissertação de mestrado em Ciências Agrárias. Cruz das Almas/BA: UFRB, 2011.
- GEIGER, J. L. The essential oil of ginger, *Zingiber officinale*, and anaesthesia. **Journal of Aromatherapy**, v. 15, p. 7-14, 2005.
- GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 13 ed. Piracicaba: Nobel, 1990.
- GONZAGA, D. S. O. M.; RODRIGUES, V. G. In: FOLDER DA “SÉRIE PLANTAS MEDICINAIS”, **Anais**, Embrapa Rondônia, v. 2, p. 12, 2001.
- GUENTHER, E. **The essential oils**, v. 1. New York: Fritzsche Brothers INC, 1955.
- _____. Individual essential oils of the plant family Myrtaceae. In: **The Essential Oils**, 4. ed, v. 4. New York: Van Nostrand, 1977.

HAMMER, K. A.; CARSON, C.F.; RILEY, T.V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of Applied Microbiology**, v. 86, p. 985-990, 1999.

HARRELL, C.; GHOSH, B. K.; BOWDEN, R. **Simulation using Promodel**. 3 ed. Boston: McGraw-Hil, 2000.

INSTITUTO Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3 ed. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, v.1, 1985.

INDU, M. N.; HATHA, A. A. M.; ABIROSH, C.; HARSHA, U.; VIVEKANANDAN, G. Antimicrobial activity of some of the south-indian spices against serotypes of *Escherichia coli*, *Samonella*, *Listeria monocytogenes* and *Aeromonas hydrophila*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 37, p. 153-158, 2006.

KEEY, R. B. **Drying of loose and particulate materials**. New York: Hemeisphere Publishing Corporation, 1992.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surfaces: designs and analyses**. New York: Marcel Dekker, 1996.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of chemical technology**. 3 ed. New York: Wiley, v. 16, p. 307-332, 1981.

KRANECK, E.; SILVEIRA, A. M.; FREIRE, J. T. Influência da massa e número de bandejas na extração de óleo essencial de gengibre no arraste de vapor. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia, 2009. Disponível em:<www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/93716061.pdf>. Acesso em: 11/11/2011.

LORENZETTI, E. R. **Cultivo de gengibre**. Universidade Estadual de Maringá. Disponível em:<<http://br.geocities.com/horticultura1/Cultivogengibre>>. Acesso em 20/11/2011.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas Medicinais no Brasil: Nativas e Exóticas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.

MAGALHÃES, M. T.; KOKETSU, M.; GONÇALVES, S. M.; DUARTE, F. R.; GODOY, R. L. O.; LOPES, D. Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) Brasileiro: aspectos gerais, óleo essencial e oleoresina. Parte 1 – Aspectos gerais, óleo essencial. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 1, p. 64-69, 1997.

MAIA, J. G. S. **Óleos essenciais: evolução dos métodos de análise**. (Monografia do exame de qualificação ao doutorado). Belo Horizonte: UFMG, 1982.

MAIA, J. G. S.; ZOGHIBI, M. G. B.; ANDRADE, E. H. A.; SANTOS, A. S.; SILVA, M. H. L.; LUZ, A. I. R.; BASTOS, C. N. Constituents of the essential oil of *Piper aduncum* L. growing wild in the Amazon region. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 13, p. 269, 1998.

MAIA, N. B.; BOVI, O. A.; DUARTE, F. R. Obtenção e análise do óleo essencial do gengibre efeito de secagem e processamento. **Tecnologia de pós-colheita**, v. 50, p. 83-92, 1991.

MARRIOTT, P. J.; SHELLIE, R.; CORNWELL, C. Gas chromatographic Technologies for the analysis of essential oils. **Journal of Chromatography**, v. 936, n. 1-2, p. 1-22, 2001.

MARTINS, A. G. L. A. **Atividade antibacteriana nos óleos essenciais do manjeriço (*Ocimum basilicum* Linnaeus) e do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) frente a linhagens de *Escherichia coli* enteropatogênicas isoladas de hortaliças.** Tese de doutorado em Ciências e Tecnologia de Alimentos. João Pessoa: UFPB, 2010.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em sistema particulares.** Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1997.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MELEIRO, M. **Desenvolvimento de zingiberales ornamentais em condições de luminosidade.** Dissertação de mestrado em Agricultura tropical e subtropical. Campinas: IAC, 2003.

MINITAB, Inc. (2004), Minitab Statistical Software, Release 14. Disponível em: <<http://www.minitab.com>>.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MOURA, F. T. **Extração de óleo de gergelim.** Disponível em: <<http://www.arteblog.net/oleos-essenciais/extracao-de-oleo-de-gergelim>>. Acesso em 15/02/2012.

NASCIMENTO, L. D. **Obtenção do óleo essencial de *Piper aduncum* L. utilizando os métodos: hidrodestilação e destilação por microondas.** Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Belém: UFPA, 2011.

NEGRELLE, R. R. B.; ELPO, E. R. S.; RÜCKER, N. G. A. Análise prospectiva do agronegócio gengibre no Estado do Paraná. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 23, n. 4, p. 1022-1028, 2005.

OKPEKON, T.; YOLOU, S.; GLEYE, C.; ROBLLOT, F.; LOISEAU, P.; GRELLOIER, P.; FRAPPIER, F.; LAURENS, A.; HOCQUEMILLER, R. Antiparasitic activities of medical plants used in Ivory Coast. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 90, n. 1, p. 91-97, 2004.

OOTANI, M. A. **Atividade inseticida, antifúngica e herbitóxica dos óleos essenciais de *Eucalyptus citriodora* e *Cymbopogon nardus*.** Dissertação de mestrado em Produção Vegetal, GURUPI: UFT, 2010.

PEREIRA, R. C. B.; SILVA, A. J. R.; BARBOSA, A. L. S.; SABAA-SRUR, A. U. O. Obtenção de óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) por arraste com vapor e extração com solvente. **Revista Universidade Rural: série ciência da vida**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 1, p. 10-20, 2007.

PORTAL DO AGRONEGÓCIO, **Gengibre capixaba ganha o mundo**. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=63046>> Acesso em 15/11/2011.

PORTAL DO GOVERNO DO ESPIRITO SANTO. **Exportações do agronegócio capixaba crescem 38,2% e superam US\$ 2,25Bi**. Disponível em: <<http://www.seag.es.gov.br/?p=1692>> Acesso em 15/11/2011.

PORTAL DO GOVERNO DO ESPIRITO SANTO, **Produtores capixabas comemoram bom ano do gengibre**. Disponível em: <<http://www.seag.es.gov.br/?p=1692>> Acesso em 15/11/2011.

POZZATTI, P.; SCHEID, L. A.; SPADER, T. B.; ATAYDE, M. L.; SANTURIO, J. M.; ALVES, S. H. In vitro activity of essential oils extracted from plants used as spices against fluconazole-resistant and fluconazole-susceptible *Candida* spp. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 54, n. 11, p. 950-956, 2008.

PRAJAPATI, V.; TRIPATHI, A. K.; AGGARWAL, K. K.; KHANUJA, S. P. S. Insecticidal, repellent and oviposition-deterrent activity of selected essential oils against *Anopheles stephensi*, *Aedes aegypti* and *Culex quinquefasciatus*. **Journal Bioresource Technology**, v. 96, p. 1749-1757, 2005.

REHMAN, R.; AKRAM, M.; AKHTAR, N.; JABEEN, Q.; SAEED, T.; SHAH, S. M. A.; AHMED, K.; SHAHEEN, G.; ASIF, H. M. *Zingiber officinale Roscoe* (pharmacological activity). **Journal Medicinal Plants Research**, v. 5, n. 3, p. 344-348, 2011.

RIBEIRO, V. S.; SOBRAL, M. C.; ALMEIDA, M. M.; SILVA, G. F. Propriedades físicas de produtos agrícolas. **Revista Brasileira Agroindustriais**, Campina Grande, v. 4, n. 1, p. 1-6, 2002.

RODRIGUES, M. R. A. **Estudos dos óleos essenciais presentes em manjerona e orégano**. Tese de doutorado em Química. Porto Alegre: UFRGS, 2002.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO – SEAB. **Cotação dos Produtos Comercializados**. Disponível em: <<http://celepar7.pr.gov.br/ceasa/hoje.asp>> Acesso em 05/03/2012.

STEVEN. Disponível em: <<http://www.stevenfoster.com/education/monograph/ginger.html>>. Acesso em: 16/12/2011.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.

SILVA, J. G. C. **Estatística experimental: planejamento de experimentos**. Pelotas, 2007.

SILVA, F. C. da; CHALFOUN, S. M.; SIQUEIRA, V. M. de; BOTELHO, D. M. dos S.; LIMA, N.; BATISTA, L. R. Evaluation of antifungal activity of essential oils against potentially mycotoxigenic *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus*. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, 2012.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6 ed. Porto Alegre: UFRGS, Florianópolis, 2007.

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. **Óleos voláteis**. In: SIMÕES, C. M. O et al. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5. ed. Porto Alegre: UFRGS; Florianópolis: UFSC, p. 467-495, 2004.

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6 ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, Florianópolis, 2007.

SINGH, G.; KAPOOR, I. P. S.; SINGH, P.; HELUANI, C. S.; LAMPASONA, M. P.; CATALAN, C. A. N. Chemistry, antioxidant and antimicrobial investigations on essential oil and oleoresins of *Zingiber officinale*. **Journal Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 3295-3302, 2008.

SIVASOTHY, Y.; CHON, W. K.; HAMID, A.; ELDEEN, I. M.; SULAIMAN, S. F.; AWANGA, K. Essential oils of *Zingiber officinale* var. *rubrum* Theilade and their antibacterial activities. **Journal Food Chemistry**, v. 124, p. 514-517, 2011.

SOUZA, S. A.; MEIRA, M. R.; FIGUEIREDO, L. S.; MARTINS, E. R. Óleos essenciais: aspectos econômicos e sustentáveis. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, n. 10, 2010.

STATSOFT, Inc. (2004). STATISTICA (data analysis software system), version 7. Disponível em: <<http://www.statsoft.com>>.

SURH, Y.J.; PARK, K.K.; CHUN, K.S.; LEE, L.J.; LEE, S.S. Antitumor promoting potential of selected spice ingredients with antioxidative and anti-inflammatory activities: a short review. **Food Chemical Toxicology**, v. 40, p. 1091-1097, 2002.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

TAVARES, J. A. **Projeto, construção, teste e operação de um extrator de óleos vegetais**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. São Carlos: UFSC, 2007.

TEUSCHER, E. **Pharmazeutische Biologie**. Braunschweig: Vieweg, 1990.

VEIGA JUNIOR, V. F.; PINTO, A.C. O Gênero *Copaifera* L. **Química nova**, v. 25, n. 2, p. 273-86, 2002.

VERLET, N. Commercial aspects. In: HAY, R.K.M.; WATERMAN, P.G. **Volatile oil crops: their biology, biochemistry and production**. Essex: Longman Group, p. 137-174, 1993.

VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. Óleo essencial de Eucalipto. São Paulo: USP - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, **Documentos Florestais**, n. 17, 2003. Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/docflorestais/df17.pdf>>. Acesso em 11/11/2011.

UKEH, D. A.; UMOETOK, S. B. A. Repellent effects of five monoterpenoid odours against *Tribolium castaneum* (Herbst) and *Rhyzopertha dominica* (F.) in Calabar, Nigeria. **Journal Crop Protection**, v. 30, p. 1351-1355, 2011.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: micrometrics instrument Corp, 1977.

WIKIPEDIA, **Gengibre-Botânica**. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Ginger>>. Acesso em: 15/11/2011.

WOLFFENBUTTEL, A. N. **Base da química dos óleos essenciais e aromaterapia: abordagem técnica e científica**. São Paulo: Roca, 2010.

ZANCAN, K. C. **Obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes: um estudo da atividade biológica de extratos**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos. Campinas: UNICAMP, 2001.

APÊNDICE A

GRÁFICOS DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DO MODELO PROPOSTO PARA VARIÁVEL DE RESPOSTA RENDIMENTO (R)

Gráfico A1 – Superfície de resposta para R, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = 0$

$X_1 = 0$

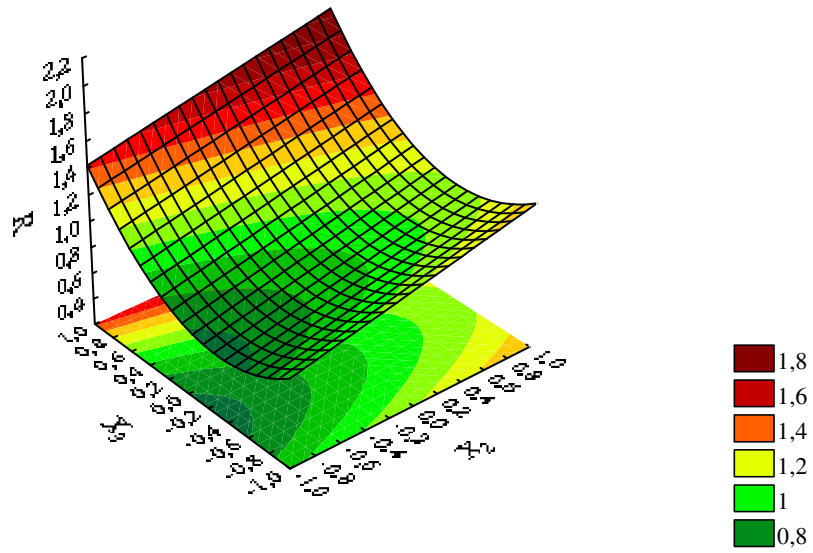


Gráfico A2 – Superfície de resposta para R, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = 1$

$X_1 = 1$

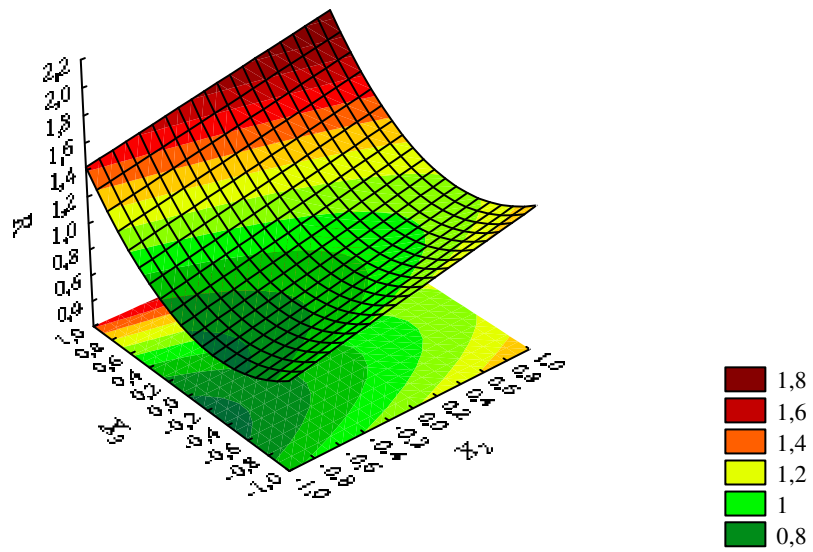


Gráfico A3 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = -1$

$$X_3 = -1$$

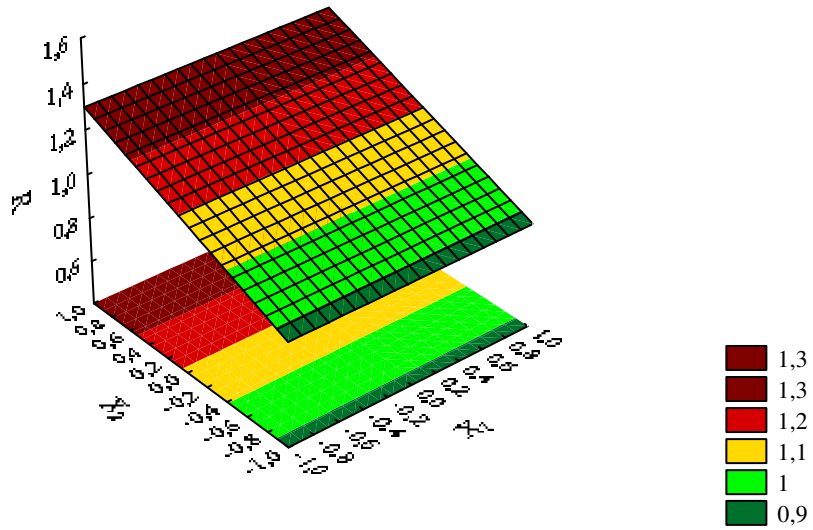


Gráfico A4 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = 0$

$$X_3 = 0$$

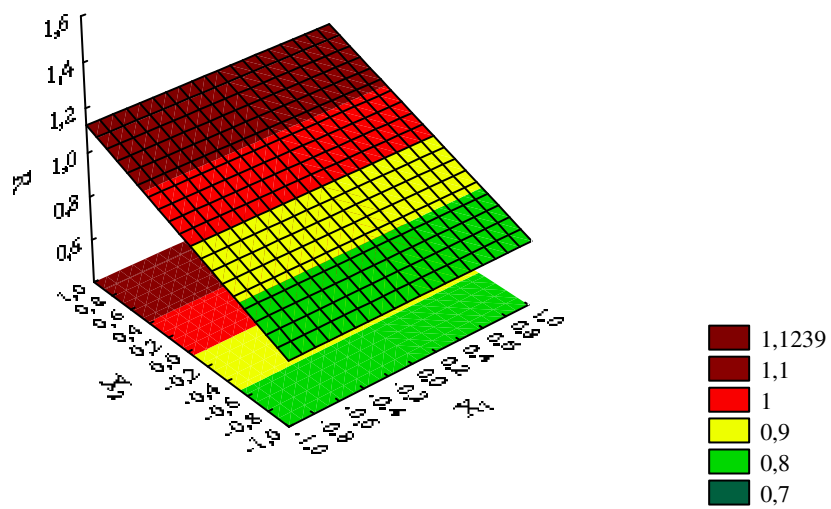


Gráfico A5 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = -1$

$X_3 = -1$

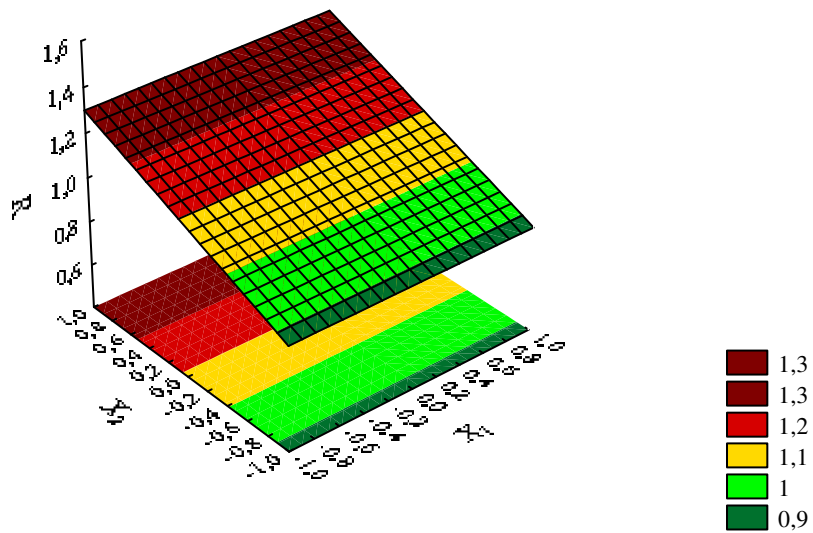


Gráfico A6 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = -1$

$X_2 = -1$

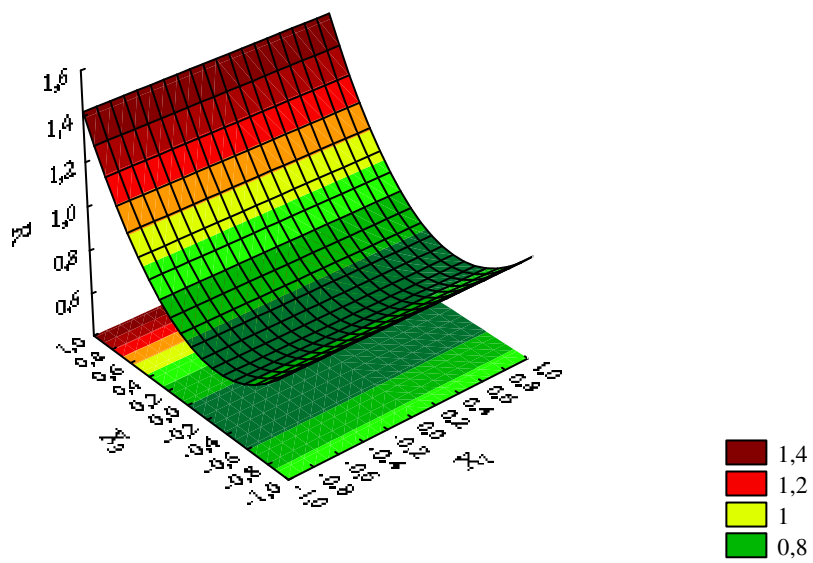


Gráfico A7 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = 0$

$X_2 = 0$

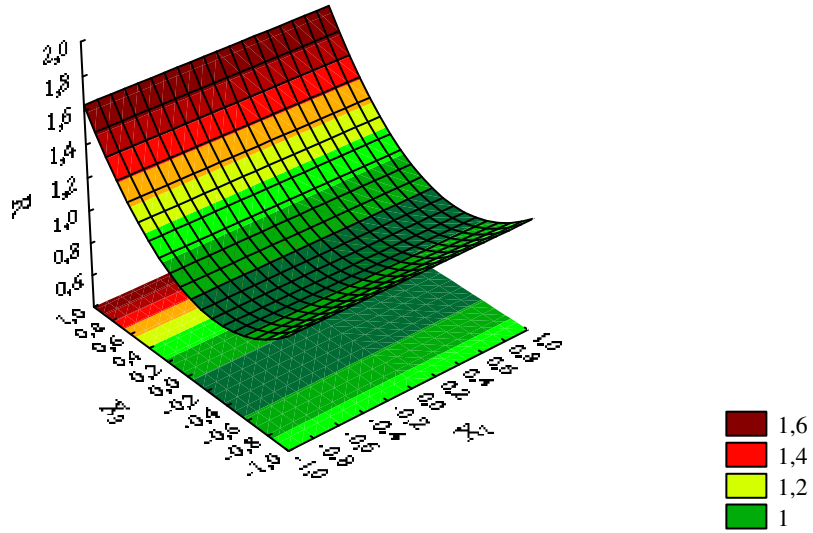
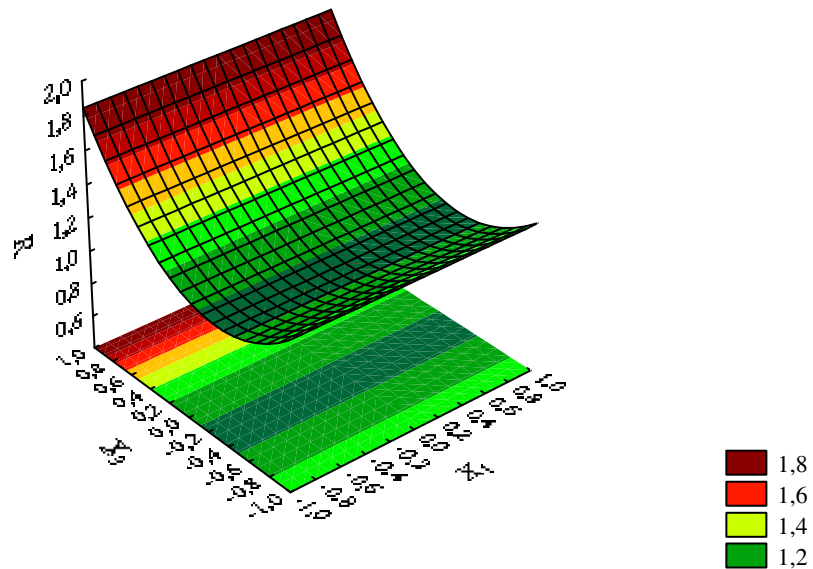


Gráfico A8 – Superfície de resposta para R, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = 1$

$X_2 = 1$



APÊNDICE B

GRÁFICOS DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DO MODELO PROPOSTO PARA VARIÁVEL DE RESPOSTA TEOR DE ZINGIBERENO (Z)

Gráfico B1 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = -1$

$$X_3 = -1$$

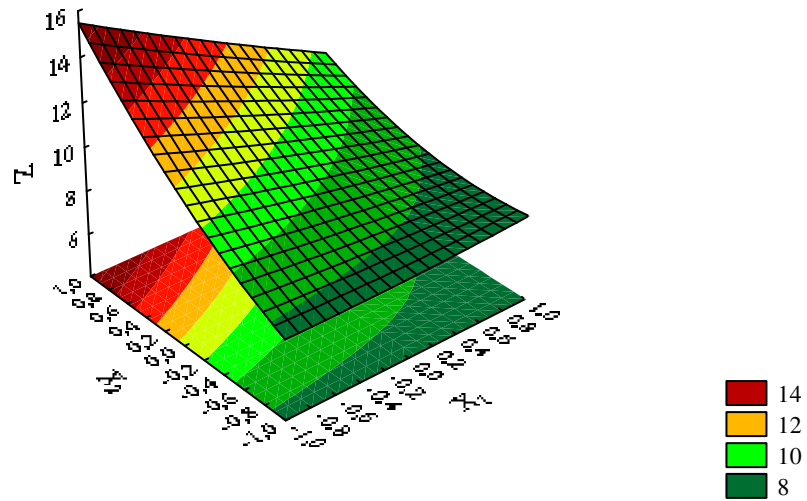


Gráfico B2 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = 0$

$$X_3 = 0$$

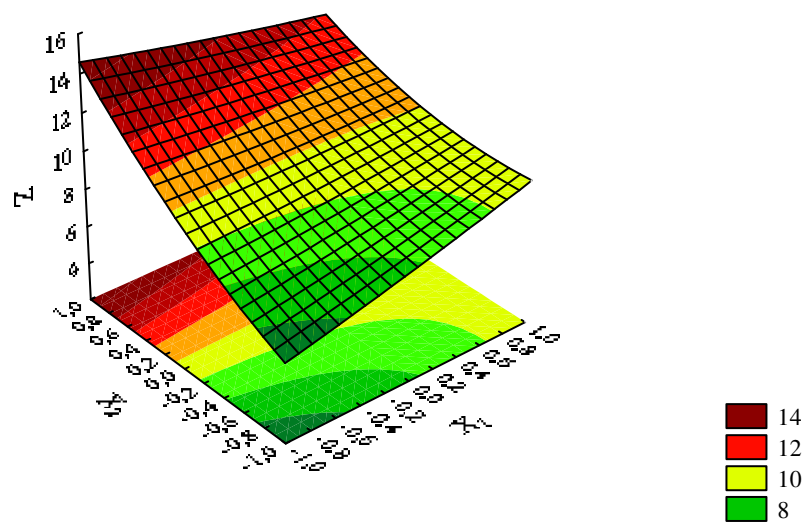


Gráfico B3 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_3 = 1$

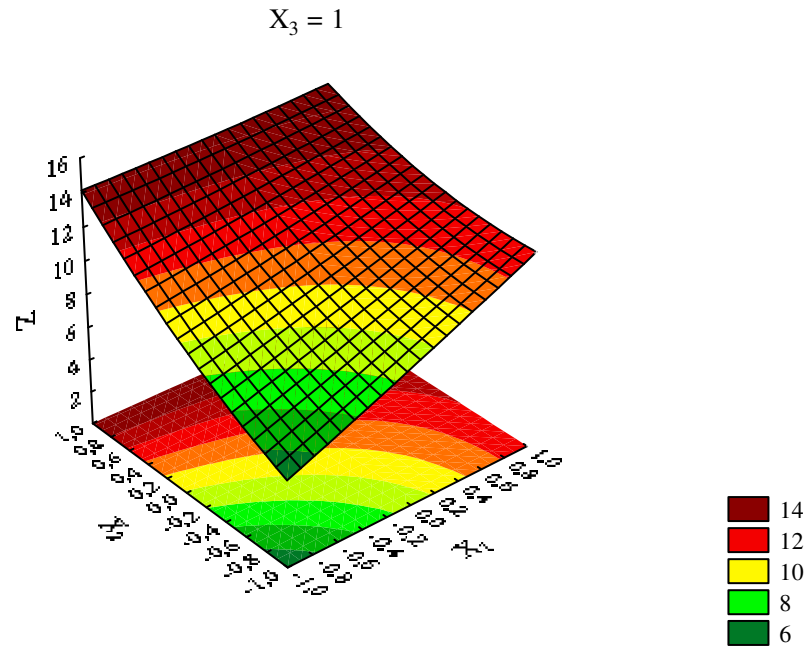


Gráfico B4 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_2 mantendo $X_2 = -1$

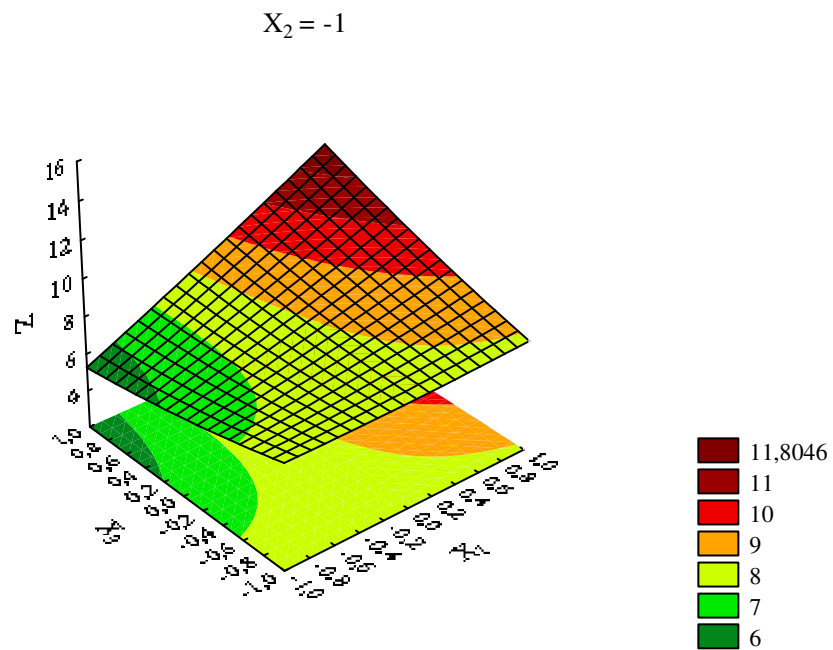


Gráfico B5 – Superfície de resposta para Z, variando X_1 e X_3 mantendo $X_2 = 0$

$$X_2 = 0$$

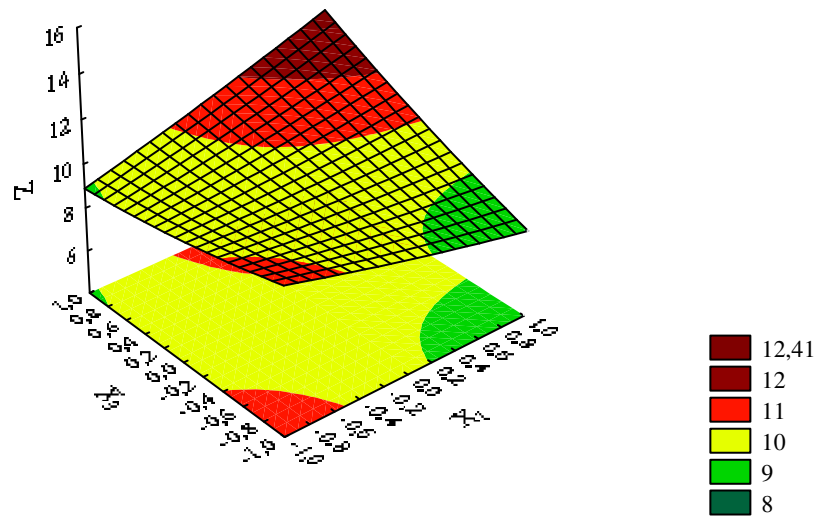


Gráfico B6 – Superfície de resposta para Z, variando X_2 e X_3 mantendo $X_1 = -1$

$$X_1 = -1$$

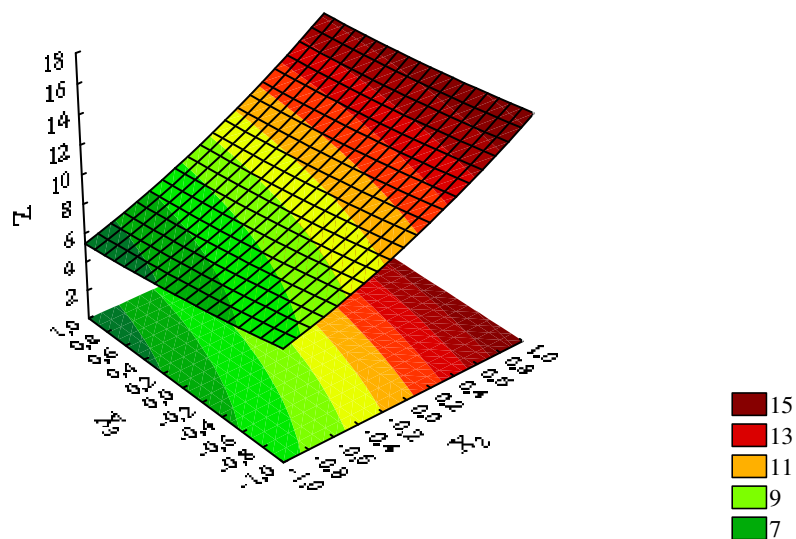


Gráfico B7 – Superfície de resposta para Z, variando X₂ e X₃ mantendo X₁ = 0

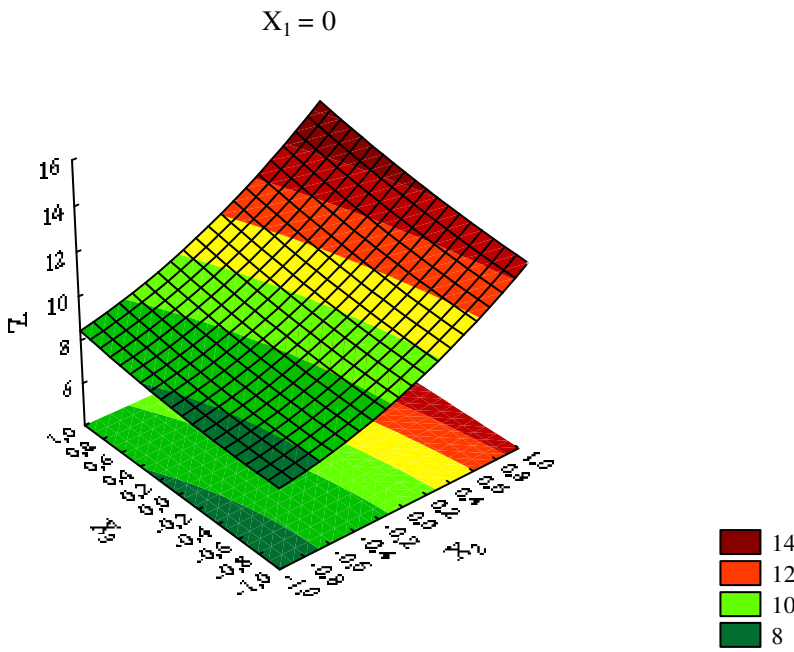
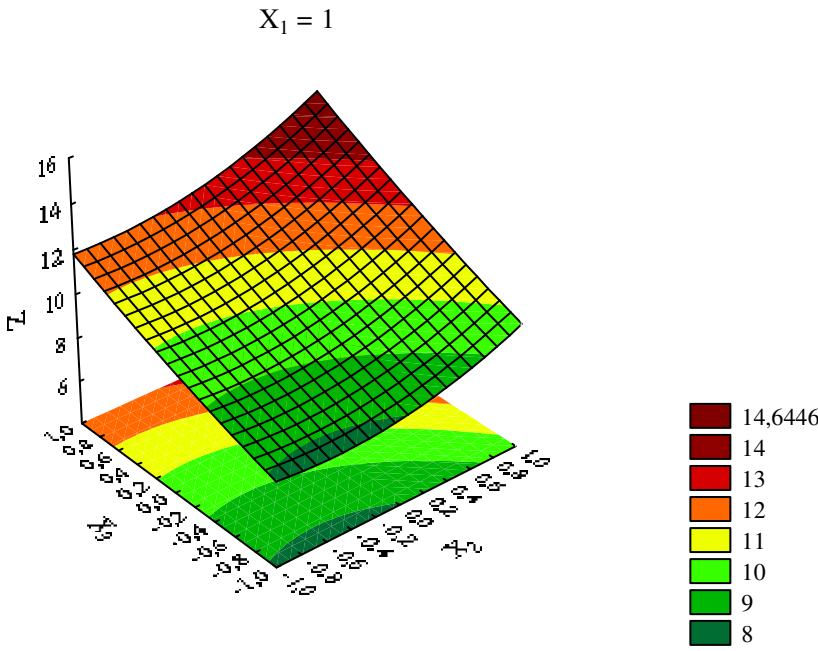


Gráfico B8 – Superfície de resposta para Z, variando X₂ e X₃ mantendo X₁ = 1



APÊNDICE C

GRÁFICOS DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DO MODELO PROPOSTO PARA VARIÁVEL DE RESPOSTA TEOR DE CAFENO (C)

Gráfico C1 – Superfície de resposta para C, variando X_2 e X_1 mantendo $X_3 = -1$

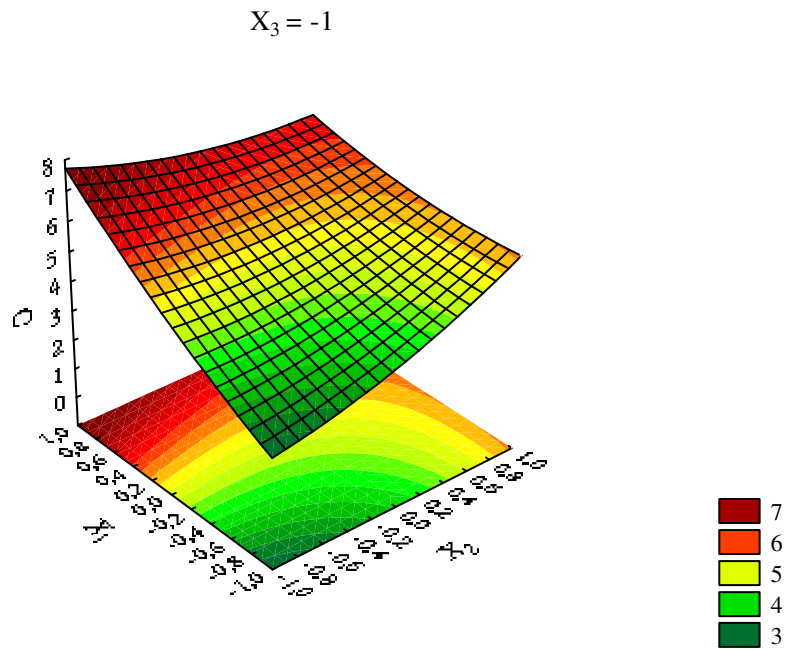


Gráfico C2 – Superfície de resposta para C, variando X_2 e X_1 mantendo $X_3 = 0$

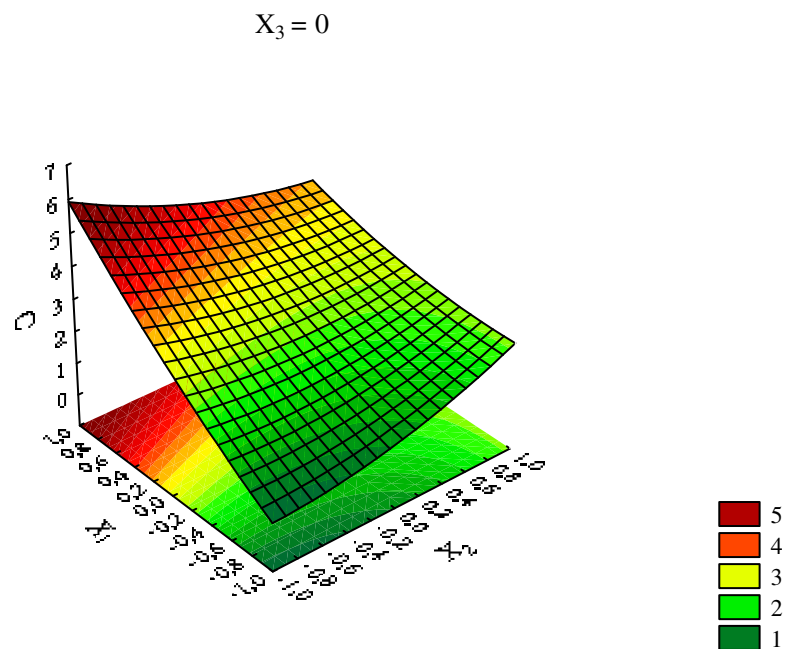


Gráfico C3 – Superfície de resposta para C, variando X_2 e X_1 mantendo $X_3 = 1$

$X_3 = 1$

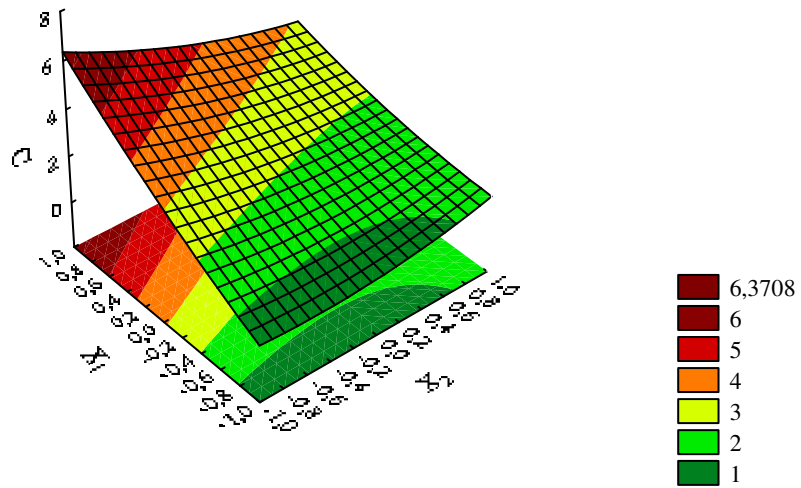


Gráfico C4 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_1 mantendo $X_2 = -1$

$X_2 = -1$

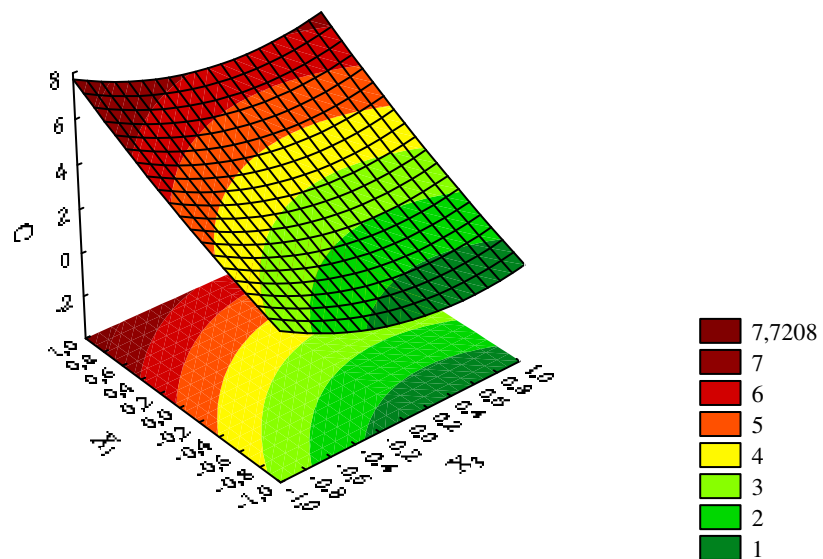


Gráfico C5 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_1 mantendo $X_2 = 0$

$X_2 = 0$

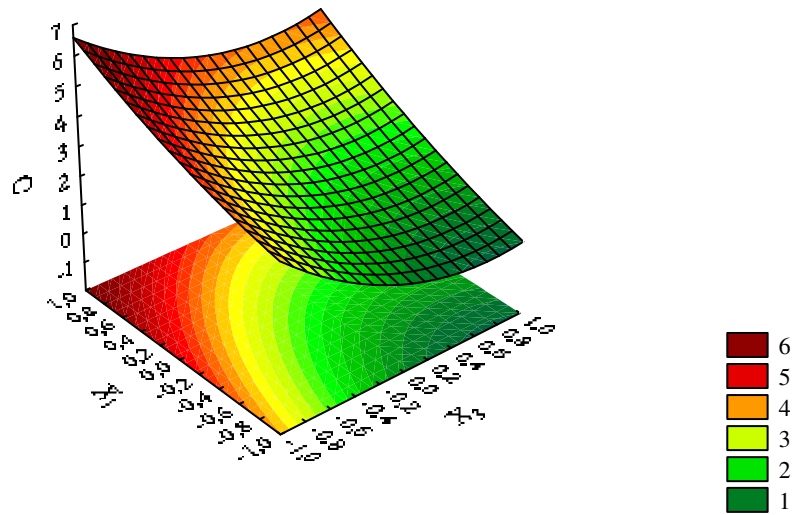


Gráfico C6 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_1 mantendo $X_2 = 1$

$X_2 = 1$

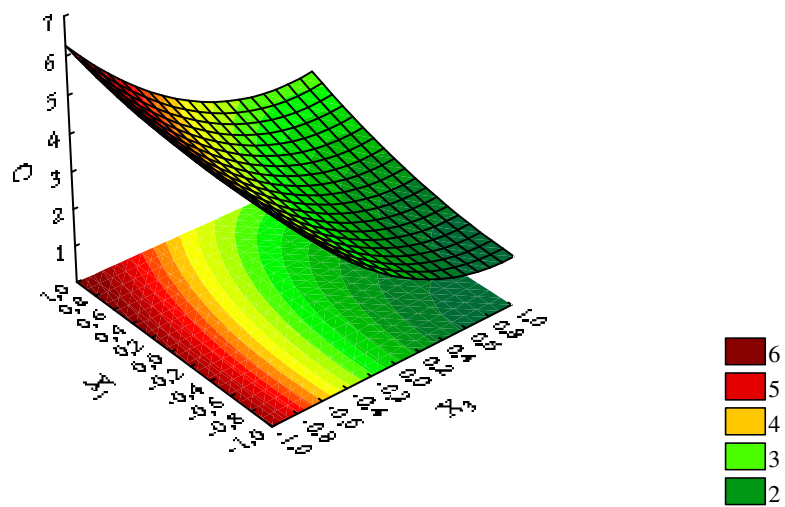


Gráfico C7 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_2 mantendo $X_1 = -1$

$$X_1 = -1$$

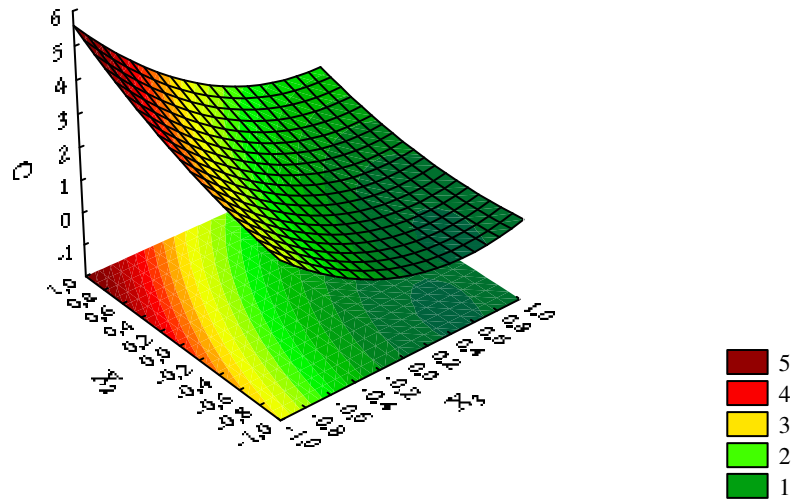


Gráfico C8 – Superfície de resposta para C, variando X_3 e X_2 mantendo $X_1 = 0$

$$X_1 = 0$$

