

RECYT

Año 18 / N° 25 / 2016 / 20–27

Parámetros Fisicoquímicos e Isotermas de Adsorción de Hojas de Especies Silvestres de *Maytenus ilicifolia* Martius

Physicochemical Parameters and Adsorption Isotherms of wild species of *Maytenus ilicifolia* Martius Leaves

Gabriela Pergher^{1,*}, Miguel E. Schmalko², Gabriela A. De Battista¹

1 - Módulo de Farmacia y Bioquímica, 2 - Módulo de Ingeniería, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Avda. Mariano Moreno 1375, CP 3300, Posadas, Misiones, Argentina.

* E-mail: gpergher@fceqyn.unam.edu.ar

Resumen

Maytenus ilicifolia Martius (Celastraceae) es una especie nativa en la Provincia de Misiones. Con sus hojas secas se preparan diferentes infusiones y con el objeto de estandarizar las mismas se estudiaron sus parámetros fisicoquímicos e isotermas de adsorción.

El contenido de humedad de equilibrio fue medido usando un método gravimétrico estático, a humedades relativas y temperaturas en un rango de 11,0% a 80,3% y de 30 °C a 60 °C respectivamente. Los modelos matemáticos de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), Chung-Plost, Halsey modificado, Oswin modificado, Henderson modificado y Halsey fueron utilizados para ajustar los datos experimentales.

Los ensayos de cenizas totales, pérdida por secado y extractos acuosos cumplen con Farmacopea Brasileira. Los valores óptimos obtenidos por TLC para los triterpenos fueron con la fase móvil cloroformo-benceno con Rf de 0,23, 0,38, 0,57, 0,80 y 0,96. Los datos experimentales de adsorción exhiben una curva sigmoidea Tipo II. Los mejores ajustes se obtuvieron con la ecuación de GAB.

Palabras clave: Parámetros fisicoquímicos; Isotermas de adsorción; *Maytenus ilicifolia*; Modelos matemáticos.

Abstract

Maytenus ilicifolia Martius (Celastraceae) is a native species in the Province of Misiones. With its leaves, different types of infusion are prepared, and in order to standarize them physicochemical parameters and adsorption isotherms were studied. The equilibrium moisture content was measured using a gravimetric static method, at relative humidities and temperatures in the range of 11.0% to 80.3% and from 30 °C to 60 °C respectively. Mathematical models of Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), Chung-Plost, modified Halsey, modified Oswin, modified Henderson and Halsey were tested to fit the experimental data.

Total ashes, loss of mass and water extract values were in accordance with Brazilian Pharmacopea. The optimum values for triterpenes obtained by TLC with the mobile phase chloroform-benzene were with Rf 0.23, 0.38, 0.57, 0.80 and 0.96. The experimental adsorption data exhibited a sigmoidal curve type II. Best fitting adsorption isotherms were obtained with the GAB equation.

Keywords: Physicochemical parameters; Absorption isotherms; *Maytenus ilicifolia*; Mathematical modelling.

Introducción

Maytenus ilicifolia Martius (Celastraceae) es una especie nativa que crece en la Provincia de Misiones, clasificada dentro de árboles bajos y arbustos, y es conocida con el nombre vulgar de: “congorosa”, “cangorosa” y en Brasil con el nombre de: “espinheira santa”, “cancerosa”, “cancerosa”, “maiteno”, “espinheira-divina” [1]. Las hojas de *Maytenus ilicifolia* están codificadas en la Farmacopea Brasileira [2, 3] bajo la denominación de “Espinheira santa”; descritas como inodoras, con sabor suave y

ligeramente astringente. Esta especie vegetal no ha sido incluida en la farmacopea oficial en nuestro país.

Las hojas de *Maytenus ilicifolia* fueron utilizadas para fines medicinales por los indígenas y por la población no indígena de la región Sur de Brasil, Argentina, Paraguay y Uruguay. Existen antecedentes de mezclas de las hojas con la Yerba Mate (10% al 15%) y su comercialización en Brasil [4].



Figura 1: *Maytenus ilicifolia* Martius, planta silvestre de la zona sur de la Provincia de Misiones.

Aloízio França (1920), informó sobre el éxito de las acciones terapéuticas de *Maytenus ilicifolia* en el tratamiento de la úlcera [5]. Carlini y Frochtengerten (1988), demostraron que cuanto mayor es el tiempo de tratamiento mayor es su gastroprotección; sin embargo se indican que pueden observarse alteraciones en el pH gástrico [6]. Se evaluó la actividad antioxidante mediante la reducción del radical 2,2-diphenyl-picryl hydrazyl (DPPH) en infusiones de drogas vegetales de *Maytenus ilicifolia* comercializadas en Brasil donde se encontró una enorme variabilidad; cinco de las nueve muestras presentaron muy buena actividad antioxidante [7]. Asimismo, se demostró que las hojas secadas a 40 °C poseen mayor actividad antioxidante respecto de las demás temperaturas (rango 40 °C a 80 °C) utilizando el mismo método espectrofotométrico. Estos resultados fueron coincidentes con los obtenidos utilizando el método de Folin Denis [8].

La presencia de metabolitos fenólicos tales como los flavonoides, taninos y triterpenos podrían explicar el uso de algunas especies de *Maytenus* como droga antiulcerogénica [9, 10, 11, 12]. Por otro lado también se evaluó la eficacia de extractos conteniendo triterpenos y polifenoles (taninos condensados y flavonoides) como antiinflamatorio, anticonceptivo y en lesiones gástricas, como protector y cicatrizante [10]. También se reportan antecedentes sobre el aislamiento de compuestos triterpénicos con actividad citotóxica *in vitro* y analgésica [13].

Estudios realizados sobre extractos hidroalcohólicos liofilizados no evidenciaron alteraciones morfológicas del sistema reproductivo, ni efectos embriotóxicos después de la administración oral [13].

Para su conservación las hojas de las especies vegetales deben tener un bajo contenido de humedad o de actividad de agua. Estas dos propiedades se relacionan mediante las isotermas de sorción.

Las mismas aportan información sumamente valiosa para predecir cambios potenciales en la estabilidad biológica del material, permitiendo determinar la máxima humedad que el mismo puede ganar o perder durante el secado o almacenamiento [1].

El contenido de humedad final del producto debe tener un valor que le permita ser estable durante un tiempo prolongado. La estabilidad microbiológica se obtiene a valores de actividad de agua (a_w) menores a 0,6 [14].

Para correlacionar los datos de isotermas de sorción en hojas de plantas aromáticas y medicinales se aplicaron ecuaciones empíricas, semi-empíricas o teóricas [1, 15, 16, 17]. Otros autores estudiaron las isotermas de sorción de hojas de *Maytenus ilicifolia* cultivadas en Brasil, determinando el contenido de humedad de equilibrio según las condiciones indicadas en la AOAC, (1990). En el análisis de los resultados de las isotermas de adsorción no ha sido descrito el modelo de GAB en su forma original de tres parámetros. El modelo de Chung-Pfost fue el que mejor ajustó a los datos experimentales para las isotermas de adsorción [1].

En el presente trabajo de investigación se estudiaron a los fines de su estandarización algunos parámetros fisicoquímicos y las isotermas de adsorción en hojas de *Maytenus ilicifolia* de especies silvestres de la región.

Materiales y Métodos

Muestras: Hojas de *Maytenus ilicifolia* recolectadas de árboles que crecen en forma silvestre en la zona sur de la Provincia de Misiones. la determinación y evaluación taxonómica de la especie se encuentra bajo el Registro de coleccionista N° 1239 (30/06/04) en el Herbario de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones.

Tratamiento de las muestras: las ramas con hojas fueron sometidas a diferentes procesos de secado: artificial (muestra 1), expuestas al sol por 2 semanas en origen y luego secadas en estufa a 50 °C por 24 horas y natural (muestra control), al aire libre y a la sombra por 72 horas. Luego del secado se seleccionaron manualmente las hojas y se almacenaron en frascos de vidrio de color ámbar.

Ensayos fisicoquímicos: se realizaron las determinaciones de porcentaje de pérdida por secado, contenido de cenizas totales y de extractos solubles, según lo codificado en la Farmacopea Argentina 7° edición, (2003) [18]. Las especificaciones establecidas en la Farmacopea Brasileira

[2, 3] se utilizaron como valores de referencia. Se efectuaron cromatografías en capa fina a extractos de acetato de etilo (terpenos) [12]. Se evaluaron dos sistemas de solventes (cloroformo-benceno, 1:1 y metanol-benceno, 1:9) utilizando cromatofolios de Sílica Gel 60 GF₂₅₄ (Merck®), frente de solvente 15 cm. El revelado de las placas se realizó con anisaldehído-sulfúrico: bajo luz UV a 365 nm [19]. La presencia de taninos en ambas muestras fue determinada con el reactivo de Cl₃Fe y gelatina, según lo codificado en Normas IRAM N° 37518 [20].

Isotermas de adsorción: se realizaron a la muestra 1 utilizando el método gravimétrico estático. El contenido de pérdida por secado inicial de la muestra, determinado según FA 7° edición fue de 7,1% p/p en base seca. Se colocaron muestras por triplicado, en recipientes herméticos que contenían soluciones salinas saturadas y se almacenaron a temperatura constante durante 15 días. Las soluciones salinas utilizadas fueron: LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, NaBr, NaNO₃, NaCl y KBr en un rango de a_w comprendido entre 0,110-0,803 en orden creciente [21]. Los procesos de adsorción fueron repetidos para temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C y 60 °C ± 2 °C. El contenido de humedad de equilibrio se determinó por pérdida de masa según la norma IRAM 20503, (1995) [22]. Los datos obtenidos fueron analizados con las pruebas de Dixon para detectar valores atípicos (outlier).

Modelos matemáticos: Las ecuaciones utilizadas para ajustar los datos de adsorción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Modelos matemáticos aplicados a datos de isotermas de sorción en hojas de *Maytenus ilicifolia*.

Modelo	Expresión del modelo
Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Van den Berg and Bruin, 1981) (Van den Berg, 1984)	$\frac{X}{X_m} = \frac{CKa_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)}$
	$C = c_0 \text{Exp} \left[\frac{(\bar{H}_0 - \bar{H}_n)}{RT} \right] = c_0 \text{Exp}(\Delta\bar{H}_c) / RT$
	$K = k_0 \text{Exp} \left[\frac{(\bar{H}_n - \bar{H}_1)}{RT} \right] = c_0 \text{Exp}(\Delta\bar{H}_k) / RT$
Chung-Pfost (Pfost et al., 1976)	$a_w = \text{Exp} \left(-\frac{A}{T + C} \text{Exp}(-BX) \right)$
Oswin modificado (Chen, 1990)	$a_w = \frac{1}{\left(\frac{A + BT}{X} \right)^C + 1}$
Halsey modificado (Iglesias & Chitife, 1976)	$a_w = \text{Exp} \left(-\text{Exp}(A + BT)X^{-C} \right)$
Henderson modificado (Thompson et al., 1968)	$1 - a_w = \text{Exp}(-A(T + C)X^B)$
Halsey (Iglesias & Chitife, 1976)	$a_w = \text{Exp}(-AX^{-C})$
<p>X: contenido de humedad de equilibrio (% p/p b.s.), X_m: contenido de humedad de la monocapa (% p/p en b.s.), a: actividad del agua (adimensional), T: temperatura (°C), X_m, K, A, B, C, c₀, k₀, \bar{H}_0, \bar{H}_c, \bar{H}_n y \bar{H}_1: constantes de los modelos que dependen del producto. En la ecuación de GAB, T: (°K), C: constante relacionada con el calor de adsorción de la monocapa, K: constante relacionada con el calor de adsorción de la multicapa, R: constante universal de los gases (8,314 J*⁻¹*K⁻¹), $\bar{H}_0 - \bar{H}_n$, $\bar{H}_c - \bar{H}_n$, $\bar{H}_n - \bar{H}_1$ (KJ*⁻¹*mol⁻¹), Chung Pfost, A: (J*Kg⁻¹*mol⁻¹), T y C: (°C); Henderson modificada, T y C: (°C), A: (°C⁻¹).</p>	

Métodos estadísticos: la estimación de los parámetros de cada modelo fue determinada por análisis de regresión no lineal, aplicando el método de los mínimos cuadrados con el programa StatGraphics Plus, Versión 5.1. La calidad de los ajustes se analizó evaluando el coeficiente de determinación (R²), el error medio relativo, expresado como porcentaje (E%), la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE), la prueba de Chi cuadrado (χ^2) y los gráficos de residuales [23, 15].

Resultados y Discusión

En el ensayo de pérdida por secado y cenizas totales de las muestras estudiadas (Tabla 2) para las condiciones de secado propuestas se observaron diferencias significativas; sin embargo ambas muestras cumplen con los requerimientos farmacopeicos de no contener más del 8% p/p, para ambos ensayos [2, 3]. El análisis estadístico sobreestima los resultados con respecto a los límites establecidos en los códigos farmacopeicos. Respecto al secado del material vegetal, la Organización Mundial de la Salud recomienda para las plantas medicinales temperaturas inferiores a 60 °C, evitando pérdida de material volátil y degradación de principios activos [24].

Tabla 2: Parámetros poblacionales y estadígrafo t (comparación de medias).

Ensayos		Condición y temperatura de secado		Estadígrafo t
		Artificial (50 °C)	Natural (Tm: 25 °C)	
Pérdida por secado (%p/p)	Media	7,14	7,99	
	DS	0,033	0,050	24,253
	CV%	0,47	0,63	
Cenizas totales (%p/p)	Media	4,58	3,59	
	DS	0,123	0,242	6,323
	CV%	2,69	6,75	
Extractos Acuosos (%p/p)	Media	35,41	34,75	
	DS	1,247	0,67	0,803
	CV%	3,52	1,93	
t _{q.v} = 2,776 (95% confianza, n=3) Tm: Temperatura media				

Con respecto al ensayo de extracto acuoso no se observaron diferencias significativas al comparar las medias muestrales. Si bien este ensayo no se encuentra codificado en Farmacopea; podría considerarse para hallar una relación entre la extracción de solubles y las condiciones de secado.

El perfil cromatográfico óptimo obtenido para los extractos de hojas de *Maytenus ilicifolia* conteniendo triterpenos, fue con el sistema de solventes cloroformo/benceno (Figura 2). Los valores de R_f obtenidos fueron de 0,23, 0,38, 0,57, 0,80 y 0,96.

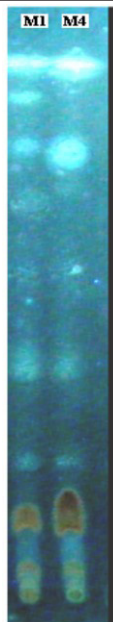


Figura 2: Cromatograma de extractos de terpenos. M1: muestra seca artificial, M4: muestra secado natural.

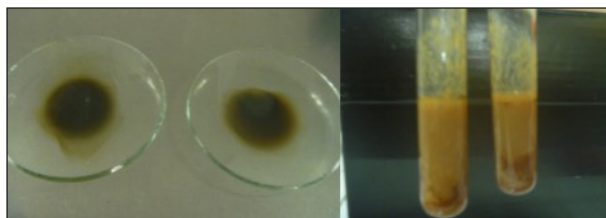


Figura 3: Reacción positiva de extractos acuosos de *M. ilicifolia* con solución de tricloruro férrico y gelatina (muestra 1 y muestra control).

Los ensayos cualitativos de detección de taninos fueron positivos con los reactivos de cloruro férrico y gelatina (Figura 3).

Los resultados de la valoración del contenido de humedad de equilibrio, expresados en porcentaje peso en peso en base seca (% p/p b.s.) (Tabla 3) indican que la temperatura y la humedad relativa tienen un efecto significativo sobre los valores experimentales obtenidos.

Tabla 3: Resultado experimental de la valoración de contenido de humedad de equilibrio para adsorción en hojas de *Maytenus ilicifolia* a diferentes temperaturas y humedades relativas.

Sal	a_w^*	30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
		Contenido de humedad de equilibrio (% p/p b.s.)	a_w^*	Contenido de humedad de equilibrio (% p/p b.s.)	a_w^*	Contenido de humedad de equilibrio (% p/p b.s.)	a_w^*	Contenido de humedad de equilibrio (% p/p b.s.)	a_w^*
CLi	0,113	4,5 ± 0,06	0,112	4,2 ± 0,15	0,111	3,5 ± 0,07	0,110	2,4 ± 0,24	
ClMg	0,324	6,7 ± 0,07	0,316	6,5 ± 0,05	0,305	5,8 ± 0,09	0,293	3,9 ± 0,10	
(NO3)2Mg	0,514	9,0 ± 0,07	0,484	7,9 ± 0,14	0,454	6,8 ± 0,13	—	4,9 ± 0,00	
BrNa	0,560	8,9 ± 0,01	0,532	8,5 ± 0,01	0,509	7,7 ± 0,12	0,497	6,2 ± 0,09	
NO3Na	0,731	12,8 ± 0,13	0,710	12,4 ± 0,00	0,690	13,0 ± 0,31	0,674	9,1 ± 0,85	
ClNa	0,751	13,2 ± 0,05	0,747	12,3 ± 0,15	0,744	12,4 ± 0,14	0,745	12,8 ± 0,64	
BrK	0,803	13,1 ± 0,04	0,791	12,0 ± 0,13	0,790	10,5 ± 0,05	0,789	15,2 ± 0,07	

*Greenspan, (1976).

El efecto de la temperatura sobre el contenido de humedad de equilibrio de las hojas de *Maytenus ilicifolia*

fue consistente con los resultados observados en estudios realizados sobre hojas de la misma especie [1]. Tendencias similares fueron reportadas en plantas aromáticas y medicinales [17], como así también para materiales alimenticios [16].

El coeficiente de determinación más elevado ($R^2_{\text{promedio}} = 97,44$) (Tabla 4) fue obtenido con el modelo de GAB. Este modelo fue capaz de describir los 97,4% de la variación de los datos de contenido de humedad experimentales debido al efecto de la temperatura en un intervalo de 30°C a 60°C y/o humedad relativa decimal de 0,110 a 0,803.

Tabla 4: Parámetros estimados, coeficientes de determinación y de Chi-cuadrado, y errores en los ajustes de los modelos de Isotermas de adsorción en hojas de *M. ilicifolia*.

Modelos de sorción	Parámetros	30°C	40°C	50°C	60°C
Guggenheim-Anderson-de Boer	X_m	5,979	6,044	7,765	3,120
	K	0,722	0,693	0,571	1,014
	C	23,552	19,661	8,063	17,814
	R^2	97,79	96,37	85,85	99,76
	E%	-1,98	0,32	0,72	-8,94
	RMSE	0,76	0,76	1,78	1,4
	χ^2	0,131	0,202	1,135	0,033
Chung-Pfost	A	150,177	163,887	164,893	125,82
	B	0,243	0,252	0,245	0,178
	C	-5,020	-12,319	-17,172	-3,174
	R^2	97,46	96,27	84,93	92,87
	E%	0,06	-0,10	-0,97	22,21
	RMSE	0,67	0,77	1,68	2,30
	χ^2	0,179	0,221	1,041	Valor significativo
Oswin modificado	A	3,861	2,175	0,460	7,198
	B	0,162	0,154	0,149	-0,013
	C	3,025	3,017	2,851	1,568
	R^2	97,53	95,98	83,51	98,61
	E%	-0,17	-0,53	-2,73	4,87
	RMSE	0,66	0,80	1,76	0,76
	χ^2	0,147	0,221	1,135	0,457
Halsey modificado	A	2,88	2,744	2,467	1,281
	B	0,050	0,039	0,030	.0008
	C	2,221	2,226	2,113	1,177
	R^2	96,32	94,26	80,56	99,60
	E%	-1,26	-1,92	-4,34	11,8
	RMSE	0,78	0,95	1,91	1,95
	χ^2	0,227	0,357	1,422	3,311
Henderson modificado	A	0,006	0,002	0,002	0,006
	B	2,097	2,102	1,948	1,037
	C	-28,769	-36,783	-43,000	-43,93
	R^2	97,01	96,12	95,49	96,63
	E%	33,30	33,03	34,05	59,04
	RMSE	4,5	4,22	4,48	7,49
	χ^2	11,434	10,622	12,625	39,431
Halsey	A	78,761	68,939	51,085	Modelo no válido
	r	2,220	2,202	2,111	
	R^2	96,47	94,35	80,56	
	E%	-1,19	-1,61	-4,33	
	RMSE	1,11	1,34	2,70	
χ^2	0,227	0,350	1,422		

X_m , K, A, B, C, r: constantes de los modelos, R^2 : coeficiente de determinación, E%: error medio relativo, RMSE: raíz del error cuadrático medio y χ^2 : coeficiente de Chi-cuadrado. $\chi^2(0,05, 3) = 7,8147$.

En general, valores mayores de R^2 y valores pequeños de error medio relativo, asociados a distribuciones al azar en los gráficos de residuales indican buenos ajustes [1]. Por otro lado también, valores de error por debajo del 10% indican ajustes adecuados para fines prácticos [23]. Los

modelos de GAB, Oswin modificado y Halsey cumplirían con esta condición; mientras que el modelo de Chung-Pfost y el de Halsey modificado no la cumplen a la temperatura de 60 °C. El modelo de Henderson modificado arrojó los valores más elevados de error medio relativo ($E\%_{\text{promedio}} = 39,86\%$).

Los valores de Chi-cuadrado más bajos o aquellos que tienden a cero, se consideran los óptimos [15]. Al evaluar los modelos de GAB, Oswin modificado, Halsey modificado y Halsey no se encontraron diferencias significativas entre los valores predichos por cada modelo y los datos experimentales en esta investigación. En particular, el factor χ^2 de comparación a la temperatura de 60 °C para el modelo de Chung-Pfost, arrojó un valor de magnitud muy alejada de la media; este modelo podría no ser aplicable a la mencionada temperatura o estar relacionado a otra variable. Asimismo, los valores obtenidos para el modelo de Henderson modificado indicaron que las diferencias fueron significativas para todas las temperaturas estudiadas.

Los datos experimentales obtenidos a 60 °C no pudieron ser ajustados con la ecuación de Halsey.

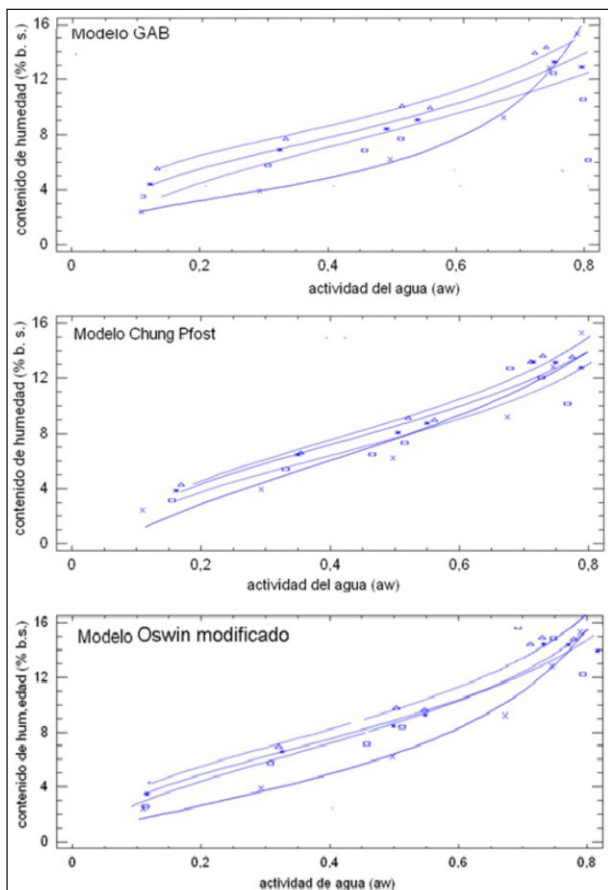


Figura 4: Gráficos de los modelos de isotermas de adsorción de hojas de *Maytenus ilicifolia* a diferentes temperaturas. Δ $t=30$ °C, * $t=40$ °C. \square $t=50$ °C, \times $t=60$ °C.

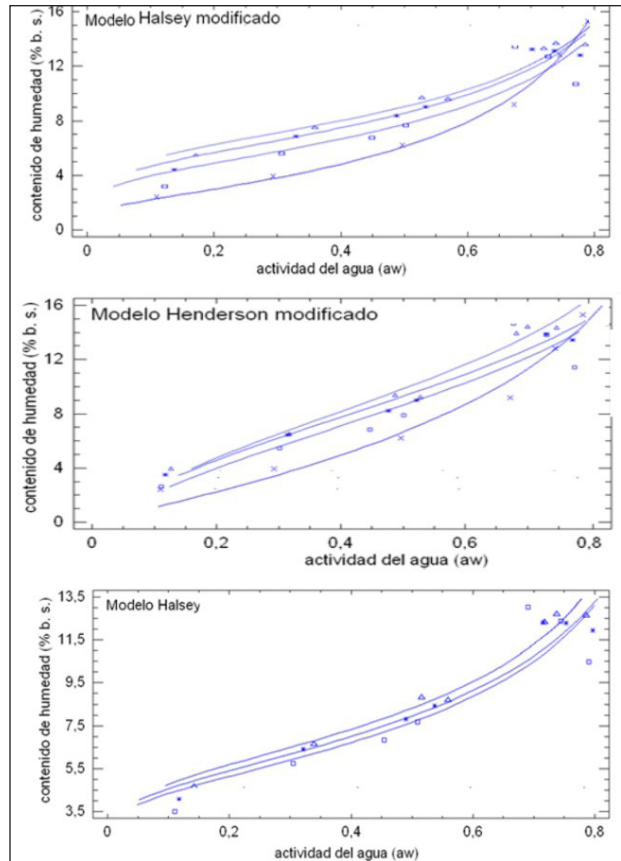


Figura 5: Gráficos de los modelos de isotermas de adsorción de hojas de *Maytenus ilicifolia* a diferentes temperaturas. Δ $t=30$ °C, * $t=40$ °C. \square $t=50$ °C, \times $t=60$ °C.

Las isotermas responden a una curva sigmoidal Tipo II, típica de las isotermas de sorción de muchos productos higroscópicos [15, 23,1].

Al evaluar el efecto de la temperatura sobre los resultados del contenido de humedad de equilibrio se observa que las isotermas de adsorción de las hojas de *Maytenus ilicifolia* muestran una significativa disminución en la cantidad de agua absorbida para un aumento de la temperatura, a humedad relativa constante. Los resultados del efecto de la temperatura sobre las isotermas de adsorción de las hojas fueron consistentes con los obtenidos por Cordeiro *et al.*, (2006) para muestras provenientes de plantas cultivadas [1].

Las curvas exhiben un comportamiento diferente para todos los modelos testeados a la temperatura de 60 °C, se observa un entrecruzamiento entre las isotermas de adsorción. Ésto podría atribuirse a cambios estructurales y/o químicos de la muestra, producidas por temperaturas más elevadas que podrían modificar su adsorción.

Los valores del contenido de humedad de equilibrio de los productos biológicos dependen de la temperatura y de la humedad relativa del aire, de la especie o variedad del producto. También influyen la madurez fisiológica, la historia del producto y la manera en que se obtuvo el equilibrio (adsorción o desorción).

En general se recomienda una humedad relativa de cámara del 60% como límite superior para evitar el creci-

miento de microorganismos [1].

El modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) de tres parámetros fue el que mejor describió la relación entre el contenido de humedad de equilibrio y la actividad de agua en las condiciones experimentales ensayadas. Considerando una actividad de agua de 0,6, los contenidos de humedad límites calculados fueron 10,0%, 9,7%, 9,5% y 7,7% p/p en base seca respectivamente para las temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C y 60 °C.

Para temperaturas de secado de 60°C [24] se proponen contenidos de pérdida de peso no mayores al 8%. Este valor es coincidente con las especificaciones definidas, para esta especie vegetal, por la FB 5° ed., (2010) [3].

Si bien, los resultados experimentales admiten estos máximos de humedad sería importante investigar la posible influencia en la variación química que pudiesen modificar las propiedades de la especie vegetal.

El modelo de Chung-Pfost fue el segundo que mejor describió los datos experimentales.

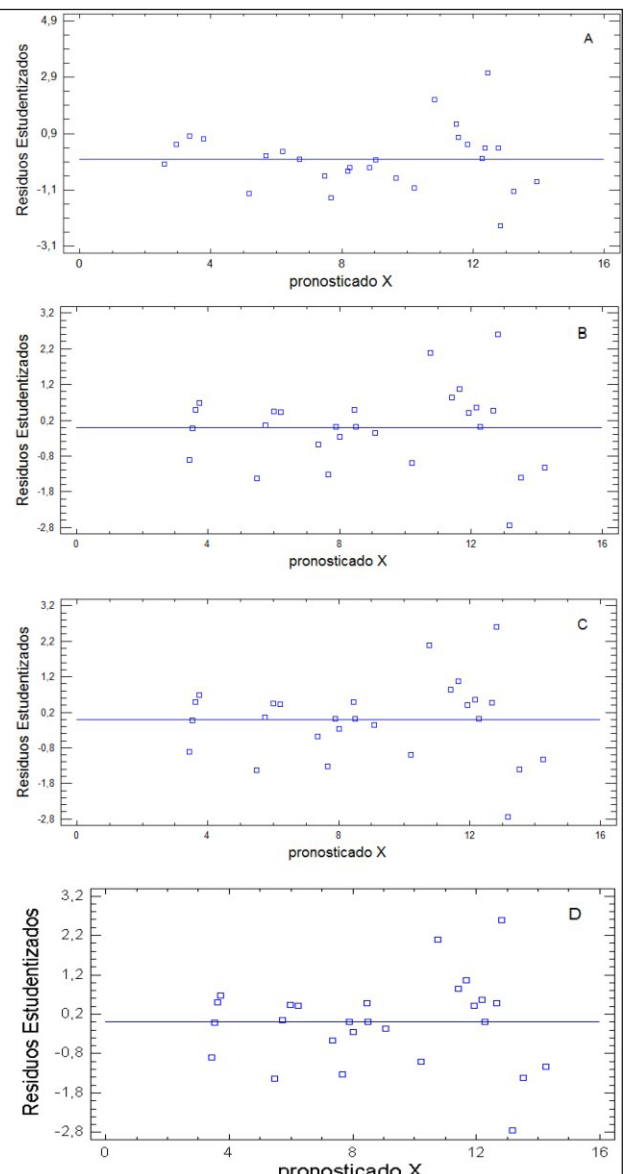
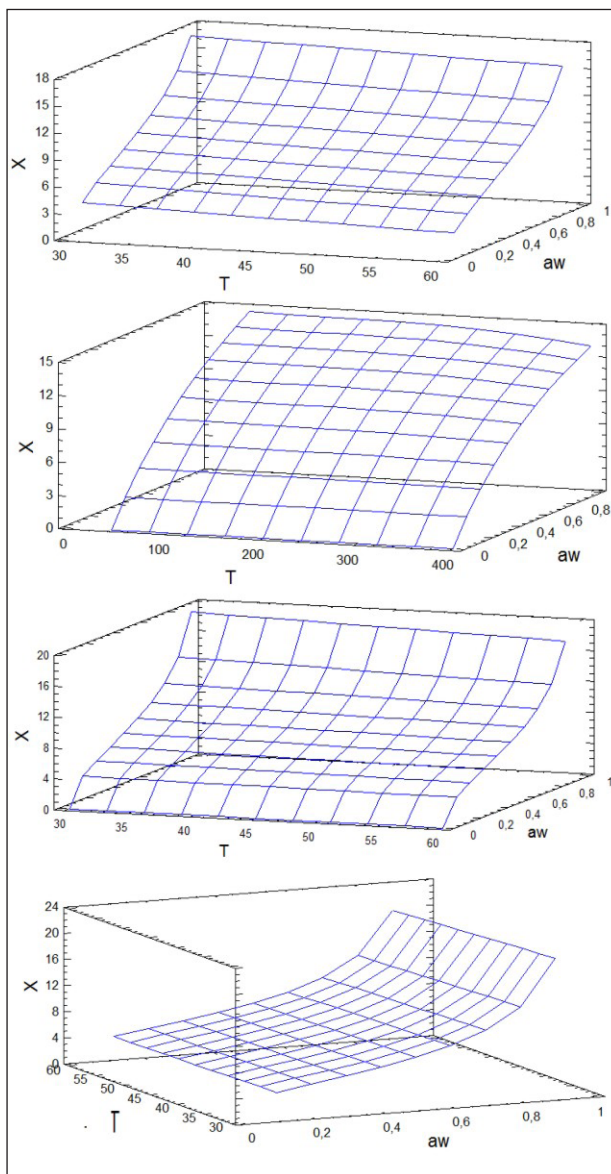
Al analizar el conjunto de datos, en el rango de tem-

peratura comprendido entre 30 a 60 °C, se obtuvieron los mejores ajustes (Tabla 5 y Figura 6) con el modelo de Chung Pfost. En trabajos previos Cordeiro *et al.*, (2006) llegaron a la misma conclusión para muestras provenientes del cultivo.

Tabla 5: Parámetros estimados, coeficientes de determinación y errores en los ajustes de cinco modelos de Isotermas de sorción, en hojas silvestres de *Maytenus ilicifolia*.

	Chung Pfost		GAB	Oswin modificado	Halsey modificado	Henderson modificado
		Cordeiro <i>et al.</i> , 2006				
A	520,243	188,624		8,836	3,71456	0,028
B	0,226	16,355		-0,019	0,004	0,0281
C	71,575	-7,214		0,387	1,902	93,791
Xm			32,155			
co			-0,127			
ΔH_C			11954,6			
ko			-6,324			
ΔH_k			-11947,5			
R2	90,92	88,00	84,77	90,21	89,11	67,31
E%	-0,98	14,3	2,38	-2,43	-4,11	18,17
RMSE	1,14	0,011	1,54	1,18	1,25	16,363

A, B, C, C₀, K₀, ΔH_C , ΔH_k : constantes de los modelos, R²: coeficiente de determinación, E%: error medio relativo, RMSE: raíz del error cuadrático medio.



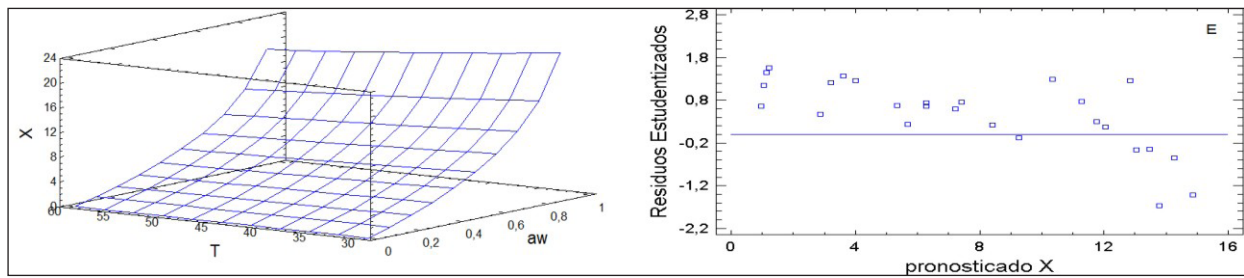


Figura 6: Gráficos de superficie de respuesta y valores de distribución de residuales de las ecuaciones de Chung Pfof (A), GAB (B), Oswin modificado (C), Halsey modificado (D) y Henderson modificado (E) ajustados a isotermas de adsorción de hojas de *Maytenus ilicifolia*.

Con el modelo de Chung-Pfof, para una temperatura de secado de 40 °C y una a_w de 0,6 se requeriría un contenido de humedad del 9,8% p/p.

Conclusiones

Las muestras estudiadas cumplieron los requisitos de la Farmacopea Brasileira para los parámetros fisicoquímicos ensayados.

Los datos experimentales de adsorción exhiben una curva sigmoidea Tipo II, típica de la mayoría de los productos biológicos.

El modelo matemático de ChungFost fue el que mejor ajustó los datos experimentales, para la relación entre el contenido de humedad de equilibrio y la actividad de agua de las hojas de *Maytenus ilicifolia Martius*.

Referencias

1. Cordeiro, D. S.; Raghavan, G. S. V. and Oliveira, W. [P. (2006). Equilibrium Moisture Content Models for *Maytenus Ilicifolia* Leaves. En: Biosystems Engineering. Volume 94, Issue 2, pp. 221-228.
2. Farmacopeia Brasileira 4ª ed. [FB 4ª]. Ministério da Saúde. (2002). Farmacopeia Brasileira 4ª edição. São Paulo. Ateneu Editora São Paulo Ltda. Parte 2, fascículo 6. Monografía: Espinheira-Santa, pp. 194-1-194-6. Disponible en: <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeia/farmacopeia.htm>. Capturado en: 07/2005.
3. Farmacopeia Brasileira 5ª ed. [FB 5ª]. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária / Fundação Oswaldo Cruz. (2010). Farmacopeia Brasileira 5ª edição. Brasília. Ateneu Editora São Paulo Ltda. Volume 2. Monografía: Espinheira-Santa, pp. 922-927. Disponible en: http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/index.htm Capturado en: 06/2013.
4. Scheffer, M. C. (2004). Produção de espinheira santa (*Maytenus ilicifolia* Mart. Ex Reiss) na região metropolitana de Curitiba, Paraná, Brasil. En: Productos forestales, medios de subsistencia y conservación. Estudios de Caso sobre Sistemas de Manejo de Productos Forestales no Maderables. Vol. 3. América Latina. Editores: Alexiades, M. N. y Shanley, P.. Publicado por: Centro para la investigación forestal internacional. Indonesia. SMK Putera. Capítulo 17: pp. 329-331.
5. Chimin, A.; de Lima, E. L.; Beltrame, F. L.; Pereira, A. V.; Esmerino, L. A. (2008). Avaliação da Qualidade de Amostras Comerciais de *Maytenus ilicifolia* (espinheira-santa) Comercializadas no Estado do Paraná. En: Latin American Journal of Pharmacy (formerly Acta Farmacéutica Bonaerense). 27 (4), pp. 591-597.
6. Santos-Oliveira, R.; Coulaud-Cunha, S.; Colaço W. (2009). Revisão da *Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reissek, Celastraceae. Contribuição ao estudo das propriedades farmacológicas. En: Rev. Bras. farmacognosia. Vol.19 no.2b, pp. 650-659.
7. Teixeira Games, R. A. (2010). Contribuição ao controle de qualidade da Espinheira Santa (*Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reiss. - Celastraceae) En: Programa de Mestrado Profissional em Farmácia, Universidade Bandeirante Brasil, São Paulo.
8. Negri, M. L. S. (2007). Secagem das folhas de espinheira-santa - *Maytenus ilicifolia* Mart. Ex Reiss. sob diferentes temperaturas e influência nos teores de polifenóis, na atividade antioxidante e nos aspectos microbiológicos. Dissertação apresentada ao: Programa de Pósgraduação em Ciências Farmacêuticas, requisito parcial para obtenção do título de Mestre. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponible en: <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/12096/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20DEFINITIVA.pdf?sequence=1> Capturado el: 08/2008.
9. Baggio, C. H.; Freitas, C. S.; de Martini Otofujii, G.; Cipriani, T. R.; Mera de Souza, L.; Lanzi Sasaki, G.; Iacomini, M.; Andrade Marques, M. C.; Mesia-Vela, S. (2007). Flavonoid-rich fraction of *Maytenus ilicifolia* Mart. ex. Reiss protects the gastric mucosa of rodents through inhibition of both H⁺,K⁺ ATPase activity and formation of nitric oxide. En: Ethnopharmacology 113, pp. 433-440.
10. Jorge, R. M.; Leite, P. V.; Oliveira, A. B.; Tagliati, C. A. (2004). Evaluation of antinociceptive, anti-inflammatory and antiulcerogenic activities of *Maytenus ilicifolia*. En: Journal of Ethnopharmacology, Volume 94, Issue 1, pp. 93-100.
11. Mossi, A. J.; Mazutti, M.; Paroul, N.; Corazza, M. L.; Dariva, C., Cansian, R. L. and Oliveira, J. V. (2009). Chemical variation of

- tannins and triterpenes in Brazilian populations of *Maytenus ilicifolia* Mart. Ex Reiss. En: Brazilian Journal of Biology, 69(2), pp. 339-345.
12. Cordeiro, P. J. M.; Vilegas, J. H. Y. and Lanças, F. M. (1999). HR-GC-MS Analysis of Terpenoids from *Maytenus ilicifolia* and *Maytenus aquifolium* ("Espinheira Santa"). En: Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol.10 n° 6, pp. 523-526.
 13. Montanari, T.; Bervilacqua, E.. (2002). Effect of *Maytenus ilicifolia* Mart. on pregnant mice. En: Contraception. 65(2), pp. 171-175.
 14. García, S. V.; Schmalko, M. E.; Tanzariello, A. (2007). Isotermas de adsorción y cinética de secado de ciertas hortalizas y aromáticas cultivadas en Misiones. En: Revista INTA Argentina: RIA 36: (1), pp. 115-129.
 15. Cuervo-Andrade, P.; Hensel, O. (2013). Experimental determination and mathematical fitting of sorption isotherms for Lemon Balm (*Melissa officinalis* L.). En: Agric. Eng. Int.: CIGR Journal. pp. 139-145.
 16. Ait Mohamed; Kouhila, M.; Jamali, A.; Lahsasni, S.; Mahrouz, M. (2005). Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*). En: Journal of Food Engineering. Volume 67, Issue 4, pp. 491-498.
 17. Ghodake, H. M.; Goswami, T. K. and Chakraverty, A. (2007). Moisture sorption isotherms, heat of sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. En: Journal of Food Engineering. Volume 78, Issue 3, pp. 827-835.
 18. Farmacopea Argentina 7° ed. [FA 7°]. Ministerio de Salud de la Nación, ANMAT. (2003). *Farmacopea Argentina* 7° edición. Volumen I. Buenos Aires. Argentina. Imprenta del Congreso de la Nación. Capítulo <630> Métodos de Farmacognosia, pp. 245-250.
 19. Debiasi Alberton, M.; de Barcellos Falkemberg, D.; de Barcellos Falkemberg, M. (2002). Análise cromatográfica de fitoterápicos a base de espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia*). En: Revista Brasileira de Farmacognosia, Vol.12 supl., pp. 11-13.
 20. IRAM (Instituto Argentino de Racionalización de Materiales) N° 37518. (1998). Drogas Vegetales. Detección de taninos en plantas vegetales.
 21. Greenspan, L. (1976). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, En: Journal of Research of the National Bureau of Standards A-Physics and Chemistry 81A (1), pp. 86-96.
 22. IRAM (Instituto Argentino de Racionalización de Materiales) N° 20503, (1995). Yerba Mate. Determinación de pérdida de masa a 103°C.
 23. Arslan, N. and Togrul, H. (2006). The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity. En: Journal of Stored Products Research. Volume 42, Issue 2, pp. 112-135.
 24. WHO (World Health Organization). (2003). Guidelines on agricultural and collection practices (GACP) for medicinal plants. Geneva. Disponible en: <http://apps.who.int/medicinedocs/es/d/Js5527s/>. Capturado el: 08/2006.

Recibido: 12/02/2015.

Aprobado: 30/07/2015.