

SECAGEM E QUALIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE
Pectis brevipedunculata (Gardner) Sch. Bip.

MARCIA TEREZINHA RAMOS DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2011

SECAGEM E QUALIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE
***Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip.**

MARCIA TEREZINHA RAMOS DE OLIVEIRA

Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, para obtenção do título de Doutor em Produção Vegetal.

Orientador: Prof. Pedro Amorim Berbert

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCTA / UENF** 031/2011

Oliveira, Marcia Terezinha Ramos de

Secagem e qualidade do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. / Marcia Terezinha Ramos de Oliveira. – 2011. 197 f.: il.

Orientador: Pedro Amorim Berbert

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Campos dos Goytacazes, RJ, 2011.

Bibliografia: f. 174 – 197.

1. *Pectis brevipedunculata* 2. Óleo essencial 3. Citral 4. Secagem por convecção 5. Camada delgada I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. II. Título.

CDD – 665

661.806

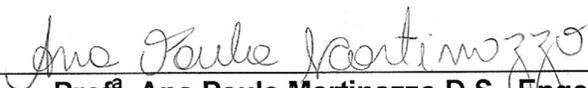
**SECAGEM E QUALIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE
Pectis brevipedunculata (Gardner) Sch. Bip.**

MARCIA TEREZINHA RAMOS DE OLIVEIRA

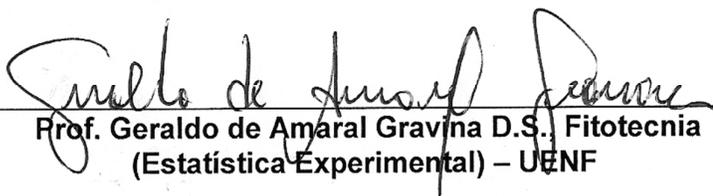
Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, para obtenção do título de Doutor em Produção Vegetal.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2011

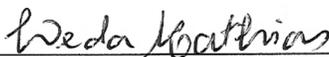
Comissão examinadora:



**Prof.^a Ana Paula Martinazzo D.S., Engenharia Agrícola
(Pré-processamento de Produtos Agrícolas) – UFF**



**Prof. Geraldo de Amaral Gravina D.S., Fitotecnia
(Estatística Experimental) – UENF**



Prof.^a Leda Mathias D.S., Química de Produtos Naturais – UENF



**Prof. Pedro Amorim Berbert PhD, Engenharia Agrícola – UENF
Orientador**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Pedro Amorim Berbert, pela orientação, amizade, paciência, respeito, apoio e confiança durante todo trabalho;

Aos professores Ana Paula Martinazzo, Geraldo de Amaral Gravina e Leda Mathias pelas valiosas sugestões e ensinamentos;

A Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro pela disponibilidade de utilização do espaço acadêmico e laboratórios.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos no início do doutorado;

A FAPERJ pela concessão da Bolsa Nota 10;

Aos funcionários do CCTA, de modo especial ao Julio César de Meirelles pela amizade e companheirismo;

Às funcionárias da Coordenação de Pós-graduação em Produção Vegetal, Maria de Fátima dos Santos Sampaio, Luciana Tavares Nogueira e Patrícia Laurindo, pela atenção e presteza, e ao Coordenador do Programa, Prof. Ricardo Garcia pelo apoio;

Aos colegas do curso de Pós-graduação que, de maneira geral, sempre foram companheiros e amigos;

Aos amigos e filhos que, com carinho, disposição e paciência, colaboraram na parte experimental do trabalho: Mariah Oliveira Moreira, Rafaela Oliveira Moreira, Leandro Oliveira Moreira, Tiago Oliveira Moreira, Michelle Rodrigues, Hadan Mauad, Rozana Moreira Pereira de Lima e Raphael Cardoso Rodrigues;

Aos meus pais, Maria Célia Ramos de Oliveira e José Almeida de Oliveira, às minhas irmãs, Maria Letícia Ramos de Oliveira e Daniela Ramos de Oliveira, e especialmente ao meu marido, Antônio Sérgio Nascimento Moreira, pelo amor e pela ajuda;

A todos aqueles que estiveram comigo, durante esta jornada, os meus agradecimentos;

E a Deus, por tudo.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. Importância das plantas medicinais.....	5
2.2. O gênero <i>Pectis</i>	6
2.3. A espécie <i>Pectis brevipedunculata</i>	9
2.4. Fundamentos teóricos da secagem por convecção.....	10
2.4.1. Período de secagem à taxa decrescente.....	11
2.4.1.1. Modelos teóricos de secagem.....	13
2.4.1.2. Modelos empíricos de secagem.....	18
2.5. Secagem de plantas medicinais.....	20
2.6. Óleos essenciais.....	23
2.7. Efeito da secagem na composição e teor de óleo essencial.....	25
2.8. Extração e caracterização de óleos essenciais.....	31
2.8.1. Métodos de extração de óleos essenciais.....	31
2.8.1.1. Extração por arraste de vapor.....	31
2.8.1.2. Extração por solvente.....	32
2.8.1.3. Extração por fluido supercrítico e subcrítico.....	32
2.8.1.4. Extração <i>enfleurage</i>	33
2.8.1.5. Extração sem a utilização de solvente.....	34
2.8.2. Caracterização dos óleos essenciais.....	34

2.8.2.1.	Ponto de solidificação.....	35
2.8.2.2.	Determinação alcalimétrica de álcoois terpênicos após acetilação.....	35
2.8.2.3.	Determinação acidimétrica de ésteres de terpenóides após saponificação.....	35
2.8.2.4.	Determinação de terpenóides cetônicos e aldeídos através de titulação oximétrica.....	36
2.8.2.5.	Determinação volumétrica de fenóis.....	36
2.8.2.6.	Determinação espectrofotométrica.....	36
2.8.2.7.	Determinação do teor de óleo essencial.....	37
2.8.2.8.	Métodos cromatográficos.....	37
2.8.2.8.1.	Cromatografia em camada delgada.....	37
2.8.2.8.2.	Cromatografia em fase gasosa.....	37
2.8.2.8.3.	Cromatografia líquida de alta eficiência.....	40
2.8.2.9.	Ressonância magnética nuclear de carbono-13 e hidrogênio.....	40
2.8.3.	Métodos de extração e caracterização relatados na literatura.	40
3.	TRABALHOS.....	59
3.1.	TRABALHO 1. Drying kinetics of lemon-scented grass (<i>Pectis brevipedunculata</i>).....	59
3.1.1.	INTRODUCTION.....	60
3.1.2.	MATERIAL AND METHODS.....	63
3.1.2.1.	Plant material.....	63
3.1.2.2.	Description of the thin-layer drier.....	63
3.1.2.3.	Drying test procedures.....	64
3.1.2.4.	Drying kinetics.....	67
3.1.2.5.	Mathematical modelling of the drying curves.....	67
3.1.2.6.	Data analysis.....	68
3.1.3.	RESULTS AND DISCUSSION.....	69
3.1.3.1.	Effect of air temperature.....	69
3.1.3.2.	Effect of dry air mass flow rate.....	74

3.1.3.3. Mathematical modelling of the drying curves.....	78
3.1.4. CONCLUSIONS.....	81
3.1.5. ACKNOWLEDGEMENTS.....	82
3.1.6. REFERENCES.....	82
3.1.7. NOMENCLATURE.....	87
3.1.8. LIST OF FIGURE CAPTIONS.....	88
3.1.9. LIST OF TABLES.....	89
3.2. TRABALHO 1. Cinética da secagem de <i>Pectis brevipedunculata</i> (Tradução do artigo “Drying kinetics of lemon-scented grass (<i>Pectis brevipedunculata</i>).”.....	90
3.2.1. RESUMO.....	90
3.2.2. INTRODUÇÃO.....	91
3.2.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	94
3.2.3.1. Material vegetal.....	94
3.2.3.2. Descrição do secador de camada delgada	95
3.2.3.3. Procedimentos experimentais.....	96
3.2.3.4. Cinética de secagem.....	97
3.2.3.5. Simulação matemática das curvas de secagem.....	98
3.2.3.6. Análise estatística dos dados.....	99
3.2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
3.2.4.1. Efeito da temperatura do ar.....	100
3.2.4.2. Efeito do fluxo mássico de ar seco.....	105
3.2.4.3. Modelagem matemática das curvas de secagem.....	109
3.2.5. CONCLUSÕES.....	112
3.2.6. AGRADECIMENTOS.....	112
3.2.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
3.2.8. LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	117
3.2.9. LISTA DE LEGENDAS DAS FIGURAS.....	118
3.2.10. LISTA DE TABELAS.....	119
3.3. TRABALHO 2. Avaliação de modelos matemáticos para descrição das curvas de secagem por convecção de <i>Pectis brevipedunculata</i>	120
3.3.1. RESUMO.....	120
3.3.2. ABSTRACT.....	121
3.3.3. INTRODUÇÃO.....	121

3.3.4.	REVISÃO DE LITERATURA.....	124
3.3.4.1.	Modelos matemáticos de secagem por convecção em camada delgada.....	124
3.3.5.	MATERIAL E MÉTODOS.....	129
3.3.5.1.	Material vegetal.....	129
3.3.5.2.	Secador.....	129
3.3.5.3.	Secagem.....	130
3.3.5.4.	Determinação do teor de água.....	131
3.3.5.5.	Delineamento experimental e análise estatística.....	131
3.3.6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	133
3.3.7.	CONCLUSÕES.....	146
3.3.8.	AGRADECIMENTOS.....	146
3.3.9.	LISTA DE SÍMBOLOS, SUBSCRITOS E ABREVIATURAS..	147
3.3.10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
3.4.	TRABALHO 3. Efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de <i>Pectis</i> <i>brevipedunculata</i>	152
3.4.1.	ABSTRACT.....	153
3.4.2.	INTRODUÇÃO.....	154
3.4.3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	156
3.4.3.1.	Coleta.....	156
3.4.3.2.	Secagem.....	157
3.4.3.3.	Determinação do teor de água.....	158
3.4.3.4.	Obtenção do óleo essencial.....	158
3.4.3.5.	Análises químicas.....	158
3.4.3.6.	Bioensaio de letalidade contra larvas de <i>Artemia</i> <i>salina</i> Leach.....	160
3.4.3.7.	Delineamento experimental e análise estatística.....	161
3.4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	161
3.4.5.	CONCLUSÕES.....	163
3.4.6.	AGRADECIMENTOS.....	164
3.4.7.	REFERÊNCIAS.....	164
3.4.8.	LEGENDAS DAS FIGURAS.....	168

3.4.9.	FIGURAS.....	169
3.4.10.	TABELAS.....	170
4.	RESUMO E CONCLUSÕES.....	171
4.1.	TRABALHO 1.....	172
4.2.	TRABALHO 2.....	173
4.3.	TRABALHO 3.....	173
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	174

RESUMO

OLIVEIRA, Marcia Terezinha Ramos de; D.S.. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Fevereiro de 2011. Secagem e qualidade do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip.. Professor Orientador: Pedro Amorim Berbert.

A espécie *Pectis brevipedunculata* é uma planta herbácea rica em óleo essencial, geralmente encontrada em solos arenosos e rochosos de ambientes xerófilos, estando disseminada em grande extensão do território brasileiro. Além de seu emprego como planta medicinal, seu óleo pode vir a se tornar uma fonte relevante de citral para as indústrias de alimentos, química fina, cosméticos e perfumaria. O estudo de plantas medicinais raras ou pouco conhecidas está sendo novamente considerado de alta relevância devido, principalmente, ao elo existente entre plantas e saúde humana, o que tem resultado no lançamento de novos produtos terapêuticos como fitoterápicos, drogas botânicas, suplementos dietéticos e alimentos funcionais. O projeto de secadores eficientes, que permitam o aproveitamento comercial dessa planta, requer conhecimentos específicos relacionados à cinética da secagem, bem como o emprego de equações de secagem em camada delgada que possibilitem a simulação do processo em camada espessa. Além disso, a otimização do processo de secagem de plantas medicinais, aromáticas e condimentares, demanda o estabelecimento de condições operacionais que mantenham a qualidade do produto depois da secagem. Desta forma, o produto deve manter os princípios ativos de interesse, bem como o teor e a composição do óleo essencial, depois das etapas de pré-

processamento. Sendo assim, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a cinética da secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata*, bem como avaliar o grau de adequação de oito modelos matemáticos na descrição das respectivas curvas de secagem. Além disso, avaliaram-se os efeitos da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*, e também sua toxicidade em náuplios de *Artemia salina*. Os testes experimentais de secagem, tendo em vista os dois primeiros objetivos, foram realizados em secador de leito fixo, em camada delgada, a 30, 40 e 50 °C, com fluxo ascendente de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻² e razão da mistura de 0,019 kg kg⁻¹. O grau de ajuste dos modelos foi avaliado por meio do coeficiente de determinação, da raiz do erro quadrático médio, do erro percentual absoluto médio, do viés médio, do índice de ajuste, do chi-quadrado reduzido, pela análise de dispersão de resíduos e considerando o princípio da parcimônia. Para avaliar o teor e a composição química do óleo essencial em função da temperatura do ar de secagem, bem como sua atividade citotóxica, o material vegetal foi secado em temperatura ambiente (\cong 30 °C) e em secador de leito fixo, em camada delgada, a 40, 50 e 60 °C, com velocidade do ar de secagem de 0,5 m s⁻¹. Para a extração do óleo essencial utilizou-se destilador do tipo Clevenger; após extração o material foi armazenado a -20 °C. A análise do óleo essencial foi feita por CG-EM, por ¹³C-RMN e por IV. Os resultados revelaram influência tanto da temperatura quanto do fluxo de ar seco na taxa de transferência de massa durante a secagem do material vegetal. Dentre os modelos avaliados, o modelo exponencial simples de três parâmetros foi o que melhor representou as curvas experimentais de secagem, podendo ser utilizado com segurança na simulação do processo em camada espessa. A secagem por convecção, tanto em temperatura ambiente quanto em altas temperaturas (50 e 60 °C), teve efeito negativo sobre o teor de óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*. A temperatura do ar de secagem indicada para que se mantenha o teor de óleo essencial observado na planta *in natura* é de 40 °C. Foram identificados 13 componentes do óleo essencial, sendo o citral o componente majoritário, seguido do α -pineno e do limoneno. Suas estruturas foram confirmadas por meio de dados espectrométricos de ¹³C-RMN e de IV. O óleo extraído da planta *in natura* e da planta secada a 40 °C apresentou atividade contra larvas de *A. salina*.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Marcia Terezinha Ramos de; DS. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro [Northern Rio de Janeiro state University]. February 2011. Drying and quality of the essential oil of *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip.. Adviser: Pedro Amorim Berbert.

Lemon-scented grass (*Pectis brevipedunculata*) is an essential oil bearing herbaceous plant, which generally grows on limestone, sandy or rocky soils, on bare rock surfaces or in rock crevices, mainly in semi-arid conditions, and is found in many regions of Brazil. The leaves and flower heads of *P. brevipedunculata* are used to prepare medicinal beverages to treat nervous disorders and stomach problems, and its tea is highly regarded as sedative. The essential oil of this species is considered a potential source of citral for the food, fine chemicals, cosmetics and perfume industries. The importance of studying rare and lesser known medicinal plants is assuming greater significance nowadays due to the re-discovery that the connection between plants and health is responsible for launching a new generation of botanical therapeutics, which includes plant-derived pharmaceuticals, multicomponent botanical drugs, dietary supplements and functional foods. The design of efficient driers, which would allow the commercial use of this plant, requires specific knowledge of its drying kinetics and the development of thin-layer drying equations that would afford the mathematical simulation of deep-bed drying. Besides, optimization of the drying process of medicinal, aromatic and spice plants demands the establishment of operational

conditions that are capable of preserving the quality of the final product. Therefore, the active ingredients of interest, as well as the quantity and quality of the essential oil should be preserved after the plant is submitted to the pre-processing steps. Thus, the objects of this research were to study the drying kinetics of the aerial parts of *P. brevipedunculata* and to select, among eight mathematical models available in the literature, the one that best describes the experimental drying curves of the product. The effect of the drying-air temperature on the content and composition of the essential oil of leaves and flower heads of *P. brevipedunculata*, and the toxicity of the essential oil to the nauplii of the brine shrimp *Artemia salina* were also investigated. The drying kinetics and model evaluation were investigated using three levels of drying-air temperature (30, 40, and 50 °C), and two levels of dry air mass flow rate (0.274 and 0.542 kg s⁻¹ m⁻²) for a mean humidity ratio of 0.019 kg kg⁻¹. The goodness of fit between the experimental and predicted values was based on the correlation coefficient, root mean square error, mean absolute percentage error, mean bias error, agreement index, reduced chi-squared, residual plot analysis, and taking into account the principle of parsimony. To determine the effect of the temperature on the essential oil content and composition, as well as its cytotoxicity, thin layers of the product were submitted to four drying-air temperatures, i.e., room temperature (approximately 30 °C), 40, 50 and 60 °C, and a single level of air velocity, 0.5 m s⁻¹. The hydro-distillation method with the use of a Clevenger apparatus was used for the extraction of the essential oil, which was then stored at -20 °C prior to the analyses. Essential oil was analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR) and infrared (IR) spectroscopy. Results revealed that both temperature and dry air mass flow rate affect the rate of mass transfer during the drying of the plant material. The model that best described the experimental drying curves was the simple-exponential, three-parameter model, which can be safely used to simulate the deep-bed drying of the product. Convective drying at room temperature (approximately 30 °C) and higher temperature drying (50 and 60 °C) had a deleterious effect on the essential oil content. The recommended drying-air temperature for the species is 40 °C for it results in the same amount of essential oil observed in fresh cut plants. Overall, 13 components accounting for more than 92% of the total composition were identified. Citral was the major component, followed by α -pinene and limonene.

Their structure were confirmed by ^{13}C -NMR and IR spectra. The essential oil extracted from fresh-cut plants and from plants dried at 40 °C showed toxicity towards *A. salina* nauplii.

1. INTRODUÇÃO

Acredita-se que o uso de plantas para a cura, tratamento ou prevenção de algum mal, data dos primórdios da humanidade (Martins et al., 1994). Do total de medicamentos fabricados em 2000, calcula-se que 25% continham princípios ativos extraídos de plantas medicinais. Estima-se que 35 a 70 mil espécies existentes no mundo têm sido usadas com intuito de curar ou prevenir algum mal (Martins, 2000).

As plantas aromáticas, além do seu uso devido à presença de óleos voláteis ou essenciais, são também frequentemente utilizadas como medicinais. Estas plantas, ou as substâncias delas extraídas, têm sido usadas como flavorizantes ou aromatizantes na indústria alimentícia e com finalidade farmacêutica e cosmética. Pesquisas mostravam aumento anual estimado em 22%, até 1992, no uso de produtos naturais nos setores industriais de perfumaria, aromatizantes para alimentos e no processamento de óleos essenciais (Verlet, 1992). O comércio de plantas medicinais vem se expandindo desde então, mas as atividades de farmacovigilância são ainda incipientes no país e a má qualidade destes produtos no Brasil é fato conhecido. Brandão et al. (1998), analisando amostras de camomila procedentes de farmácias, ervanários e mercados em Minas Gerais, quanto à identidade, pureza e presença de constituintes ativos, observaram que todas as amostras eram realmente da espécie *Matricaria recutita*, mas a maior parte dos capítulos florais apresentavam sinais de manuseio excessivo ou má-conservação. Todas as amostras apresentaram contaminantes, sendo que 63% das comercializadas em farmácias apresentaram vestígios de

insetos. Somente metade das amostras apresentou os constituintes responsáveis pela atividade antiinflamatória da planta, e apenas 20% apresentaram os constituintes fenólicos de ação espasmódica. Isso demonstra a necessidade de controle efetivo sobre esses produtos no país.

As pesquisas de opinião sobre o uso e eficácia de plantas medicinais contribuem na divulgação da ação terapêutica dos vegetais; além disso, despertam o interesse de pesquisadores para estudos que envolvam várias áreas do conhecimento, como botânica, farmacologia, fitoquímica e processos pós-colheita (Maciel et al., 2002). As substâncias responsáveis pelos aromas são conhecidas como essências e óleos essenciais, e além de serem utilizadas na indústria de perfumes, cosméticos e fármacos, são também empregadas no combate a fungos e bactérias (Cardoso et al., 2000). O Brasil foi considerado, em 1993, um dos principais produtores de óleo essencial, responsável por 13% da produção mundial, em toneladas, com receita estimada em 45 milhões de dólares anuais (Verlet, 1993). De acordo com o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (Brasil 2011), o Brasil exportou 29.955 t de óleo essencial em 2010, com receita aproximada de 103 milhões de dólares. Nesse mesmo ano, o país importou 2.190 t de óleo, com despesa de 51 milhões de dólares.

O estudo de plantas medicinais raras ou pouco conhecidas está sendo novamente considerado de alta relevância. Esse fato deve-se à constatação de que o elo existente entre plantas e saúde humana tem sido responsável pelo lançamento de uma nova geração de produtos terapêuticos baseado no uso de insumos vegetais, o que inclui medicamentos fitoterápicos, drogas botânicas baseadas em sistemas multicomponentes, suplementos dietéticos e alimentos funcionais (Agra et al., 2007).

A produção de drogas vegetais preconiza a observação de uma série de cuidados durante o processamento e entre eles incluem-se a secagem, o tipo de fragmentação mecânica e as condições de armazenamento (WHO, 2005). Na maioria dos casos, a secagem deve ser realizada imediatamente após a colheita, minimizando com isso as perdas de substâncias farmacológica e biologicamente ativas que ocorrem devido à degradação enzimática associada à presença de água. Além disso, teores de água elevados favorecem o desenvolvimento de microrganismos, comprometendo a qualidade do produto. A secagem permite, também, o armazenamento do produto por períodos prolongados e facilita seu

transporte, contribuindo para regular a oferta e comercialização de plantas (Silva e Casali, 2000).

No entanto, a secagem por convecção de plantas que contenham óleos essenciais sempre envolve determinado nível de risco, pois a fonte de calor utilizada, e o conseqüente aumento na temperatura do ar de secagem, podem interferir nos perfis da taxa de evaporação. A secagem realizada de forma inapropriada pode resultar na perda de componentes voláteis e reduzir tanto o valor terapêutico de determinada planta como a quantidade e qualidade de seu óleo essencial.

As pesquisas sobre a influência das condições de colheita, manuseio, secagem e armazenamento, na composição química de plantas medicinais são ainda escassas; mas é notória a relação entre os procedimentos mencionados acima e a quantidade e a qualidade dos óleos essenciais. Pesquisas recentes sobre secagem de plantas medicinais têm sido direcionadas para o estudo dos seguintes parâmetros: a) temperatura e velocidade do ar de secagem; b) umidade relativa do ar dentro e fora do sistema de secagem e c) temperatura do material (Blasco et al. 2006, Kaya e Aydyn 2009 e Martinazzo et al. 2010).

Levantamentos preliminares feitos pela autora revelaram que, em Campos dos Goytacazes, o chá da parte aérea de *Pectis brevipedunculata*, é normalmente usado pela população como calmante. Ações calmantes e espasmódicas suaves são atribuídas ao citral (Lorenzi e Matos, 2002), que é o principal componente da *P. brevipedunculata* (Oliveira et al., 2011). Estudo sobre a composição química dos óleos essenciais das partes aéreas de outras espécies do gênero *Pectis*, *P. apodocephala* e *P. oligocephala*, mostraram a presença de monoterpenos. Ambos foram testados em juvenis de segundo estágio recém-eclodidos (J2) do nematóide *Meloidogyne incognita* e em larvas do terceiro ínstar do mosquito *Aedes aegypti*. Os resultados mostraram que os óleos podem ser considerados potenciais agentes nematicida e larvicida naturais (Albuquerque et al. 2007). Mesmo havendo encontrado citral no óleo essencial dessas duas espécies, os autores não mencionam seu uso medicinal visando o efeito calmante. Isso indica a necessidade de estudos que possam contribuir para a identificação da composição do óleo essencial e sua provável aplicação.

Considerando o uso potencial de *P. brevipedunculata* como medicinal e da utilização do seu óleo essencial como agente bioativo, o presente trabalho teve

como objetivos: 1. Avaliar a cinética do processo de secagem, estudando o efeito da temperatura e do fluxo de ar seco sobre a taxa de remoção de água; 2. Investigar, dentre diversos modelos matemáticos de secagem, aquele que melhor descreve as curvas de secagem do produto e 3. Determinar o efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial, e avaliar a toxicidade do óleo essencial dessa espécie em náuplios de *Artemia salina*.

A tese será apresentada na forma de artigos para publicação. Desta forma, o primeiro trabalho, correspondente ao primeiro objetivo, intitula-se “Drying kinetics of lemon-scented grass (*Pectis brevipedunculata*)” e foi escrito de acordo com as instruções para elaboração de manuscrito do periódico *Food and Bioproducts Processing*, propriedade do *The Institution of Chemical Engineers* (IChemE), Grã-Bretanha, sendo considerado o *Official Journal of the European Federation of Chemical Engineering: Part C*.

O segundo trabalho corresponde ao artigo científico intitulado “Avaliação de modelos matemáticos para descrição das curvas de secagem por convecção de *Pectis brevipedunculata*”. Esse artigo foi escrito sem considerar, *a priori*, o periódico para o qual será enviado para possível publicação. Desta forma, adotaram-se, na sua formulação, as Normas para Elaboração de Tese, do Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal da UENF.

O terceiro objetivo do trabalho foi o tema do artigo seguinte, intitulado “Efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata*”. Esse artigo foi aceito para publicação na revista *Química Nova*, órgão de divulgação da Sociedade Brasileira de Química.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Importância das plantas medicinais

O uso de plantas para fins de cura, tratamento ou prevenção de alguma enfermidade é tão antigo quanto a história da origem das civilizações, sendo que o conhecimento sobre o uso de plantas medicinais, muitas vezes, é o único recurso terapêutico de determinadas comunidades e grupos étnicos. É a partir desse conhecimento que foram descobertos diversos medicamentos usados na medicina oficial no Brasil.

De acordo com Vieira (1992), foi apenas em 1978 que a organização Mundial da Saúde (OMS) passou a reconhecer a fitoterapia como terapia alternativa de eficácia comprovada, tendo em vista que 80% da população mundial fazem uso de alguma planta medicinal ou aromática, sendo que deste montante, 30% são por indicação médica. O interesse crescente da população por terapias alternativas e produtos naturais, juntamente com o alto valor medicinal de muitas espécies, se deve, em parte, à divulgação das vantagens da fitoterapia e ao alto custo dos medicamentos industrializados (Azevedo e Silva, 2006).

A Academia Brasileira de Ciências (1998) avaliou o mercado mundial de fitoterápicos em US\$ 12,4 bilhões, o que representava 5% do mercado internacional de produtos farmacêuticos. Deste total, US\$ 355 milhões foram gerados por medicamentos produzidos a partir de espécies vegetais brasileiras. Esse mercado promissor atrai empresas estrangeiras, que estão patenteando os

processos de extração de substâncias terapêuticas de plantas medicinais brasileiras. Existe um grande interesse por parte de empresas multinacionais neste setor da indústria, uma vez que elas estão capacitadas tecnologicamente para atender a essa tendência do mercado.

Estudo envolvendo o comércio de plantas medicinais e de uso religioso em feiras livres e mercados do Rio de Janeiro, RJ, inventariou 127 espécies pertencentes a 58 famílias, sendo Asteraceae a família com maior número de representantes (17 espécies), seguida por Lamiaceae (nove), Leguminosae (sete), Euphorbiaceae, Lauraceae, Piperaceae e Solanaceae (cinco) (Azevedo e Silva 2006). Esses autores relatam, ainda, que a maioria das espécies é usada para fins terapêuticos (70%), existindo um equilíbrio entre extrativismo (40%) e cultivo (53%).

As plantas medicinais e aromáticas são abordadas, também, dentro de um enfoque agrícola, sendo alternativa de produção para pequenos, médios e grandes produtores. Existe, no sul do Brasil, a cooperativa de pequenos produtores de plantas medicinais, em especial produtores de camomila, que colocam seus produtos no mercado interno e em alguns países do Mercosul (Martins, 2000).

Sendo assim, considera-se que é necessário que a indústria nacional invista em pesquisa e desenvolvimento, principalmente na área de pré-processamento, para que alcance os padrões de qualidade exigidos pelo mercado internacional. As áreas de pré-processamento e armazenamento são as mais deficientes em informações científicas dentro do trabalho multidisciplinar envolvendo plantas medicinais (Ming, 1999).

2.2 O gênero *Pectis*

A família Asteraceae conta com 1.100 gêneros, que, juntos, somam um total de aproximadamente 25.000 espécies, que podem ser encontradas com frequência em regiões tropicais, subtropicais e temperadas. São encontradas tanto ao nível do mar, como em montanhas, mas, na maioria das vezes, ocorrem em terrenos arenosos e rochosos (Marques et al., 2006).

Segundo Souza e Lorenzi (2005), o novo sistema de classificação A.P.G. II, de 2003, que organiza as angiospermas em clados (grupos), a relação entre as ordens e a família Asteraceae é a seguinte: Angiospermas; Eudicotiledôneas; Eudicotiledôneas core; Asterídeas; Euasterideas II; Asterales; Asteraceae. No sistema de Cronquist (Cronquist, 1981), o gênero *Pectis* encontra-se na seguinte classificação taxonômica: Reino: Plantae; Sub-reino: Tracheobionta; Super divisão: Spermatophyta; Divisão: Magnoliophyta; Classe: Magnoliopsida; Sub-classe: Asteridae; Ordem: Asterales; Família: Asteraceae; Gênero: *Pectis* L.

O gênero *Pectis*, segundo von Martius et al. (1884), pertence à Família Compositae (Asteraceae) e Subfamília Helenioideae. A primeira descrição do gênero foi feita por Linnaeus, em 1759, e encontra-se, também, na *Flora Brasiliensis*. Keil (2006) fez a seguinte descrição para o gênero: é constituído de espécies anuais ou perenes, que variam de 1 a 120 cm de altura, sendo utilizadas como pastagem ou condimento aromático; apresentam caule de prostrado a ereto, de simples a ramificado; folhas caulinares, opostas e usualmente sésseis, lineares a elípticas, oblanceolada, oblonga ou obovata, margens ciliadas, principalmente na base, faces glabras ou peludas; capítulo radial simples ou em grupo, pedúnculo normalmente com 5 a 8 brácteas oblanceoladas rígidas; involúcro campanulado, cilíndrico, elipsóide ou fusiforme, variando de 2 a 8 mm de diâmetro; receptáculo geralmente hemisférico plano; raio floral 3-15[-21] pistilado, fértil; corolas amarelas freqüentemente rosadas na face abaxial; disco floral [1-]3-55[-100], normalmente bissexual e corolas amarelas.

Estudo realizado por Albuquerque et al. (2003) caracterizou os componentes voláteis do óleo essencial de *Pectis oligocephala* e *Pectis apodocephala* e indicou o citral como componente majoritário do óleo essencial de *P. oligocephala*; para *P. apodocephala*, o *p*-cimeno e o timol são os principais componentes. Posteriormente, Albuquerque et al. (2007) analisaram a atividade nematicida e larvicida das mesmas espécies e confirmaram que os constituintes do óleo essencial destas espécies são predominantemente monoterpenos. Para *P. apodocephala*, os constituintes majoritários são: geranial, neral e α -pineno, enquanto para *P. oligocephala* foram *p*-cimeno e timol (Figura 1). Os óleos foram testados contra o nematóide *Meloidogyne incognita* e larvas de *Aedes aegypti* no terceiro ínstar e os resultados indicam que os óleos podem ser considerados como potenciais agentes nematicida e larvicida naturais.

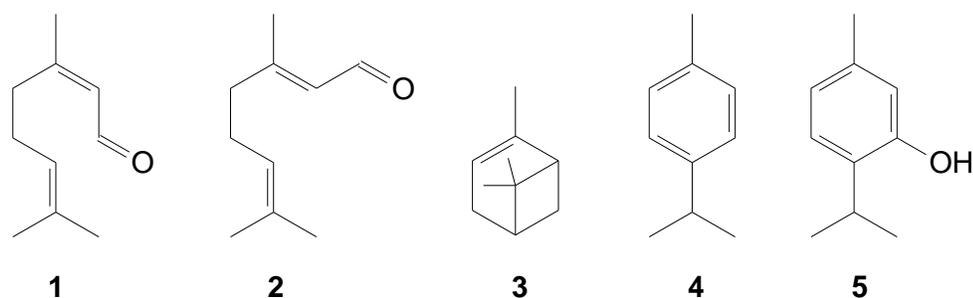


Figura 1. Estruturas dos monoterpenos majoritários em *Pectis apodocephala* e *Pectis oligocephala*: 1. geranial; 2. neral; 3. α -pineno; 4. *p*-cimeno e 5. timol.

Demo et al. (2005), em trabalho realizado sobre a atividade antimicrobiana de óleos essenciais de plantas da Argentina, mostraram que o óleo essencial de *Pectis odorata* teve efeito inibitório sobre as bactérias Gram-positivas testadas: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Bacillus cereus*, *Micrococcus luteus* e *Enterococcus faecales*, mas não teve nenhum efeito sobre as Gram-negativas: *Escherichia coli*, *Klebsiella* sp., *Proteus mirabilis* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Em 2002 foram descritas duas novas espécies do gênero, *Pectis hassleri* e *Pectis pumila*, encontradas no Paraguai, Equador e Peru (Keil, 2002). Muitas espécies do gênero *Pectis* são utilizadas como medicinais. A espécie *Pectis angustifolia*, encontrada em terreno seco, montanhoso e usualmente com solo calcário, nos EUA e no México, é usada como condimentar e medicinal, apresentando propriedades carminativa e emética, sendo usada para problemas estomacais (Anônimo, 2007).

No nordeste do Brasil o gênero *Pectis* é, segundo Barbosa et al. (2006a), representado por seis espécies, *P. brevipedunculata* (Gardener) Sch. Bip., *P. congesta* (Gardener) Sch. Bip., *P. decumbens* (Gardener) Sch. Bip., *P. elongata* Kunt, *P. linifolia* L. var. *linifolia*, *P. oligocephala* (Gardener) Sch. Bip. var. *oligocephala* e *P. oligocephala* (Gardener) Sch. Bip. var. *affinis* (Gardner) Baker.

2.3 A espécie *Pectis brevipedunculata*

A espécie apresenta porte pequeno, rica em óleo essencial e nativa de ambientes xerófilos, encontrada em solos arenosos e rochosos. Suporta longos períodos sem chuva sem diminuir o teor de água ($\cong 70\%$). Apresenta-se, na Figura 2, uma ilustração típica da parte aérea da espécie. No município de Campos dos Goytacazes é encontrada em terrenos baldios e em áreas e campos não cultivados. Sua ocorrência foi também registrada na restinga de Carapebus, RJ, em estudo da palinologia de espécies de Asteroideae realizado por Mendonça et al. (2002). Lisboa et al. (2000), em levantamento das hidrófitas da subclasse Asteridae ocorrentes na região do alto e médio rio Araguaia, registraram a presença da *P. brevipedunculata*, o que, segundo os próprios autores, não coincide com outros levantamentos florísticos de ambientes alagados, como a várzea amazônica, Pantanal do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, reservatórios de Minas Gerais e banhados do Rio Grande do Sul.



Figura 2. Ilustração típica da espécie *Pectis brevipedunculata* e detalhe mostrando as folhas e capítulos florais.

Em estudo comparando o óleo essencial de três espécimens de *P. brevipedunculata*, Marques et al. (2006) usaram partes aéreas de plantas coletadas no município do Rio de Janeiro (*campus* da UFRJ), RJ, no município de Castelo, ES, e no município de Fortaleza, CE, entre abril e julho de 2005. O material foi submetido, ainda fresco, à hidrodestilação ou microextração em fase sólida. A análise dos componentes dos óleos essenciais foi feita usando

cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM). A identificação dos componentes foi feita através do cálculo do tempo de retenção. Observou-se que houve grande semelhança qualitativa entre os óleos, mostrando abundância em monoterpenos, sendo os constituintes majoritários o geranial, o neral e o limoneno.

Brito e Marques (2008) observaram o óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* e indicaram como seus constituintes o geranial (61,0%), neral (25,6%), acetato de linalila (10,3%), 1-trideceno (1,2%), nerol (1,0%) e limoneno (0,8%). Não se observou diferença significativa na composição dos óleos, em relação aos métodos testados (hidrodestilação e microextração em fase sólida).

Azevedo (2007) estudou a anatomia e a ultra-estrutura foliar de *P. brevipedunculata* e apontou várias características relacionadas à restrição da perda de água e tolerância a alta irradiância, que permitem eficiência na fixação de CO₂, sugerindo a via fotossintética C₄. O óleo essencial, nesta espécie, é armazenado em cavidades subepidérmicas, próximas à superfície e associadas a processos de excreção. As cavidades secretoras são de origem esquizolisígenas. Grandes vacúolos, com aspecto granular, caracterizam as células secretoras e sugerem que a secreção seja lipofílica.

2.4 Fundamentos teóricos da secagem por convecção

A secagem de plantas medicinais, aromáticas e condimentares pode ser realizada utilizando-se meios artificiais de secagem com ventilação forçada, em contraposição à secagem artificial com ventilação natural (secagem com energia solar). Na secagem artificial com ventilação forçada, o ar é movimentado mecanicamente por meio de ventiladores e utilizam-se diversos tipos de secadores por convecção, que podem operar tanto em altas quanto em baixas temperaturas (Silva et al., 2000). Na secagem por convecção, a condição de contorno está associada à taxa de transferência de vapor d'água através da superfície do produto. Desta forma, se uma massa de ar seco passa pela superfície de um sólido que contém água, a perda de umidade ocorre devido à evaporação na superfície (Crank, 1975).

As características de secagem de produtos agrícolas dependem das

propriedades físicas da espécie considerada. No entanto, há outros fatores que influenciam a taxa de remoção de água durante a secagem. Alguns produtos biológicos, quando secos com ar sob condições constantes exibem, no início do processo, uma taxa constante de perda de água e, em seguida, uma fase em que essa taxa passa a ser decrescente.

2.4.1 Período de secagem à taxa decrescente

O teor de água no qual a taxa de secagem passa de constante para decrescente é chamado de teor crítico de água, cujo valor depende das características do sólido, tais como tamanho e forma e também das condições de secagem. Durante o período de secagem a taxa decrescente, não se pode mais considerar que exista um filme de água cobrindo o sólido, porque a resistência interna ao transporte de umidade torna-se maior do que a resistência externa. À medida que o teor de água diminui além do ponto crítico, a força motriz do processo de secagem, ΔP_v , também diminui porque a pressão de vapor à temperatura de bulbo seco na superfície do produto, P_{vbs} , torna-se inferior à pressão de vapor de saturação à temperatura de bulbo molhado, P_{vbm} . Conseqüentemente, há também uma redução na taxa de secagem. Além disso, há a formação de um gradiente de umidade no interior do produto e a temperatura deste aumenta acima da temperatura de bulbo molhado, tendendo assintoticamente à temperatura do ar de secagem (Brooker et al., 1992).

A estimativa da taxa de secagem de produtos biológicos é mais complexa durante o período de taxa decrescente do que durante o período de taxa constante. Além dos mecanismos de transferência externa (transferência por convecção de energia e massa), devem-se também considerar os mecanismos de transferência dentro do sólido (difusão de massa e energia). Embora diversas teorias tenham sido propostas e várias equações tenham sido desenvolvidas para prever a cinética da secagem de produtos agrícolas no período à taxa decrescente, é possível afirmar que apenas relações empíricas ou semiteóricas têm sido utilizadas nos projetos de secadores.

Ao longo das últimas décadas, muito tem sido escrito sobre a teoria de secagem no período à taxa decrescente em materiais capilares porosos (areia e

cerâmica), produtos coloidais não-porosos (sabão e *nylon*) e materiais capilares porosos higroscópicos (tecidos vegetais), como nos trabalhos de Keey e Suzuki (1974), Berger e Pei (1975), Whitaker (1980) e Fortes e Okos (1980). Entretanto, Brooker et al. (1992), sugerem que esses autores estariam apenas reescrevendo, utilizando métodos matemáticos mais complexos, tudo o que já se conhecia sobre a teoria de secagem desde as décadas de 50 e 60, principalmente a partir dos trabalhos de Philip e DeVries (1957) e Krischer (1963), que são citados por Luikov (1966) e Fortes e Okos (1980). O modelo de Luikov, e em menor escala o de Philip-DeVries, dispõem dos melhores mecanismos para a compreensão do processo de secagem de produtos compostos por materiais capilares porosos higroscópicos, como é o caso das folhas de plantas.

De acordo com Queiroz et al. (1985), são dois os métodos comumente usados para analisar a secagem de produtos biológicos no período de taxa decrescente: o empírico e o teórico. O método empírico consiste em formar grupos físicos adimensionais que podem ser facilmente investigados por experimentos de laboratório e baseia-se nas condições externas, como temperatura, razão da mistura e velocidade do ar de secagem. Entretanto, não fornece indicação sobre o transporte de energia e de água no interior dos produtos. Expressões teóricas, semiteóricas e empíricas para a secagem de produtos agrícolas são encontradas na literatura. As empíricas negligenciam os fundamentos do processo de secagem e, embora possam descrever a curva de secagem para as condições do experimento, não podem dar uma visão clara e exata dos importantes processos que ocorrem durante a secagem. Os métodos teóricos usados para descrever o processo de secagem são baseados em leis físicas que tentam explicar o mecanismo de transferência de água.

Fortes e Okos, citados por Queiroz et al. (1985), descrevem os vários mecanismos físicos que têm sido propostos para descrever a transferência de água em produtos higroscópicos capilares porosos, em produtos coloidais não porosos e em sólidos com estrutura celular em que a água presente encontra-se ligada nas mais diversas formas aos constituintes do sólido. A transferência de água no material inclui processos de difusão de líquido, difusão de vapor, fluxo hidrodinâmico e outros processos de transferência mencionados a seguir:

1. Difusão de líquido devido ao gradiente de concentração;
2. Difusão de vapor devido ao gradiente de pressão parcial (causado pelo

- gradiente de temperatura);
3. Movimento de líquido devido às forças capilares e de vapor devido à diferença de concentração de vapor;
 4. Difusão de vapor e líquido devido aos gradientes de concentração e de temperatura. O fluxo de vapor ocorre por difusão e efusão e por filtração, quando sob gradiente de pressão. O transporte de líquido ocorre por difusão, absorção capilar e por filtração;
 5. Escoamento por efusão (escoamento de Knudsen), que ocorre quando o caminho livre para as moléculas de vapor é da ordem do diâmetro dos poros. Esse mecanismo só é importante para condições de alto vácuo;
 6. Movimento de líquido por fluxo capilar e devido a gradientes de concentração. A difusão de vapor dá-se por gradientes de pressão de vapor;
 7. Difusão por evaporação interna.

Segundo Queiroz et al. (1985), várias teorias foram propostas para explicar esses mecanismos:

1. Teoria da difusão de líquido ou Teoria de Lewis–Newman–Sherwood;
2. Teoria da evaporação-condensação ou Teoria de Henry–Harmathy-Hougen;
3. Teoria capilar ou Teoria de Buckingham–Krischer;
4. Teoria de Luikov;
5. Teoria de Philip-DeVries;
6. Teoria de Berger e Pei;
7. Teoria de Fortes e Okos.

2.4.1.1 Modelos teóricos de secagem

Destas teorias, a mais utilizada na análise do processo de secagem das estruturas que compõem as plantas medicinais é a teoria da difusão de líquido. Em termos gerais, o processo de difusão é aquele em que a matéria é transportada de uma parte para outra de determinado sistema devido ao movimento aleatório de suas moléculas. No caso de soluções diluídas, cada molécula do soluto comporta-se independentemente das demais e raramente ocorre o encontro entre elas. No entanto, cada molécula do soluto está

constantemente colidindo-se com moléculas do solvente e, como resultado dessas colisões, seu movimento pode ser tanto no sentido de uma região de maior quanto de menor concentração, de forma que não há um sentido preferencial de movimento (Crank, 1975).

Esse movimento aleatório, em que não há um sentido preferencial para a movimentação de determinada molécula, tem que ser confrontado com o fato de haver na realidade uma transferência de moléculas do soluto de uma região de maior para outra de menor concentração. Ou seja, o que se pode afirmar é que, em média, uma fração das moléculas do soluto irá atravessar o solvente na direção de maior concentração e a mesma fração irá percorrer o caminho inverso. Sendo assim, simplesmente porque há um maior número de moléculas na região onde a concentração de soluto é maior, o resultado é uma transferência líquida de moléculas da região de maior para a de menor concentração, em função de seu movimento aleatório (Crank, 1975).

A transferência de calor por condução, assim como a difusão, também é um fenômeno que se origina devido ao movimento aleatório de moléculas e há uma analogia óbvia entre os dois processos. Este fato foi observado por Fick (1855), citado por Crank (1975), que foi o primeiro pesquisador a analisar o processo de difusão sob uma ótica quantitativa ao adaptar a equação matemática de condução de calor obtida por Fourier em 1822. Sendo assim, a teoria matemática da difusão em substâncias isotrópicas é baseada na hipótese de que a taxa de transferência da substância que se difunde através de uma área de seção unitária é proporcional ao gradiente de concentração medido na direção normal a essa superfície, ou seja,

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

em que F = taxa de transferência da substância por unidade de área, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$; C = concentração da substância, kg m^{-3} ; x = coordenada espacial medida na direção normal à área de seção unitária, m e D = coeficiente de difusão, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Em certos casos, como na difusão em soluções diluídas, os erros podem ser considerados desprezíveis se o valor de D for considerado constante; no entanto, há casos, como a difusão em polímeros de alto peso molecular, em que

D é extremamente dependente da concentração. O sinal negativo na Equação (1) indica que a difusão ocorre em sentido contrário ao aumento da concentração.

A solução analítica geral da Equação (1), para coeficiente de difusão constante, coordenadas retangulares e meio isotrópico, foi apresentada por Crank (1975) e é descrita pela seguinte equação diferencial fundamental de difusão, em que t representa o tempo.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

Se a difusão é unidirecional, ou seja, se o gradiente de concentração ocorre apenas ao longo do eixo x , a Equação (2) reduz-se a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

As Equações (1) e (3) são conhecidas, respectivamente, como Primeira e Segunda Leis da Difusão de Fick. Soluções generalizadas para a Equação (3) podem ser obtidas para diferentes condições iniciais e de contorno, desde que o coeficiente de difusão seja constante. A equação resultante geralmente se enquadra em um de dois tipos de solução padrão. Uma das possíveis soluções é uma equação contendo uma série formada por funções de erro e sua avaliação numérica é mais adequada para pequenos incrementos de tempo, ou seja, nos instantes iniciais do processo de secagem. A outra solução é uma equação contendo uma série trigonométrica que converge de forma satisfatória somente quando o processo é analisado para intervalos de tempo relativamente maiores (Crank, 1975).

Há um consenso generalizado entre pesquisadores sobre o fato de a Segunda Lei da Difusão de Fick poder ser utilizada para analisar os processos de secagem por convecção, por se tratar de fenômenos semelhantes (Chirife, 1971; Vaccarezza et al, 1975; Rahman e Lamb, 1991; Sankat et al., 1996). Quando a difusão de líquido é o mecanismo que governa a secagem no período à taxa decrescente, as alterações necessárias na notação para a transcrição de uma situação para a outra resultam na seguinte equação diferencial de secagem, em

que U representa o teor médio de água em decimal, base seca.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad (4)$$

Na solução da Equação (4) deve-se considerar tanto as condições iniciais e de contorno quanto a geometria do sólido que se deseja secar. Para a solução de problemas relacionados à secagem de folhas de plantas medicinais, primeiramente é necessário escolher qual é a geometria que mais se aproxima daquela do produto que será submetido à secagem. Para o caso de folhas, pode-se considerar que a forma geométrica mais adequada seja a de uma placa plana infinita. Nesse caso, considera-se que o material está contido entre dois planos paralelos, um em $x = -L$ e o outro em $x = L$, estando o plano central localizado em $x = 0$. Em termos práticos, isso significa que a transferência de massa durante a secagem ocorre através de uma placa plana tão fina que todo o vapor d'água passa apenas pelas superfícies da placa, sendo desprezível a quantidade que a atravessa pelas extremidades. As seguintes condições iniciais e de contorno são geralmente consideradas na secagem de folhas de plantas medicinais:

$$\begin{aligned} U &= U_0 & \text{em } t = 0 & \text{ para } -L < x < L \\ U &= U_e & \text{em } x = \pm L & \text{ para } t > 0 \\ \partial U / \partial x &= 0 & \text{em } x = 0 & \text{ para } t > 0 \end{aligned}$$

em que U_0 = teor de água inicial, decimal b.s. e U_e = teor de água na superfície do produto, em equilíbrio com o ambiente, decimal b.s.

Durante o processo de secagem à taxa decrescente, considera-se que o valor do teor de água na superfície do produto seja sempre igual ao teor de água nas condições de equilíbrio, U_e .

Para o caso em que o fluxo de massa é unidirecional, o meio é isotrópico, o coeficiente de difusão D é constante, o encolhimento do material é desprezível e a geometria do sólido se aproxima de uma placa plana infinita, a solução analítica apresentada por Crank (1975), para a equação de secagem (4) é:

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 \frac{t}{4L^2}\right] \quad (5)$$

em que U_t = teor médio de água no instante t , decimal b.s. e L = meia espessura da placa plana, m

Na derivação da Equação (5) considerou-se que a evaporação ocorra em ambas as superfícies da placa plana. Entretanto, nos casos em que a evaporação ocorrer apenas em uma das superfícies, o valor de L corresponde à espessura total da placa plana.

O valor de $[(U_t - U_e)/(U_0 - U_e)]$ é geralmente conhecido como razão de umidade RU ou adimensional de umidade. O numerador representa a quantidade de água que ainda pode ser removida ou a quantidade de água livre em qualquer tempo t , enquanto o denominador representa a quantidade total de água disponível para ser retirada pela secagem.

Na realidade, o valor de D varia em função da temperatura e do teor de água. No entanto, na resolução da Equação (4) o coeficiente de difusão foi considerado constante. Sendo assim, a solução analítica da Equação (4), ou seja, a Equação (5), deve ser considerada como uma aproximação quando utilizada para descrever a taxa de secagem de folhas de plantas medicinais, para as condições previstas anteriormente. Uma solução numérica para a Equação (4), utilizando a técnica de elementos finitos, só é possível se for conhecida a relação existente entre D e as variáveis temperatura e teor de água (Brooker et al., 1992).

Ao se utilizar a Equação (5) estar-se-á considerando que a geometria da folha de uma planta medicinal aproxima-se de uma placa plana infinita, o que não é estritamente correto. No entanto, diversos trabalhos publicados na literatura (Doymaz et al.; 2006; Silva et al., 2008; Kaya e Aydin, 2009;) mostram que as taxas de secagem obtidas por meio da utilização da Equação (5) apresentam graus de acurácia satisfatórios em termos de engenharia. De acordo com Brooker et al. (1992), o erro causado pelo fato de a geometria de uma folha não ser a ideal é incorporado no valor de D , que é calculado geralmente a partir dos valores experimentais da curva de secagem.

Porter et al. (1973) afirmam que quando o tempo de secagem é longo e o valor de L é pequeno em relação às demais dimensões da placa plana, podem-se negligenciar os termos da Equação (5) correspondentes a $n > 0$, ou seja, para $n =$

0, a Equação (5) reduz-se a:

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \frac{8}{\pi^2} e^{-Dt \left(\frac{\pi}{2L}\right)^2} \quad (6)$$

Diferenciando-se a Equação (6), obter-se-á a seguinte equação para a taxa de secagem (dU/dt , $\text{kg kg}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{\pi^2 D}{4L^2} (U - U_e) \quad (7)$$

2.4.1.2 Modelos empíricos de secagem

Queiroz et al. (1985) afirmam que os modelos empíricos de secagem em camada delgada seriam aqueles que concorreriam para que houvesse harmonia entre a teoria e a facilidade de uso. A secagem em camada delgada refere-se ao processo no qual o material a ser seco está inteiramente exposto ao ar que se move através dele, e a espessura da camada corresponde a apenas uma unidade do produto. A equação de secagem em camada delgada, combinada com equações representativas de outras propriedades físicas específicas do produto em estudo, forma um conjunto de relações matemáticas que auxiliam nos cálculos e no entendimento dos processos de secagem em camada espessa. Considera-se que camada espessa seja constituída de sucessões de camadas delgadas superpostas (Martinazzo et al., 2010).

A equação que representa o movimento de líquido ou vapor em uma camada delgada do produto durante o período de secagem à taxa decrescente é obtida utilizando-se a Lei de Newton para o aquecimento e o resfriamento, (Equação 1), ou seja, a taxa de variação da temperatura de um corpo circundado por um fluido à temperatura constante, é proporcional à diferença de temperatura entre eles, desde que essa diferença seja pequena (Hall, 1980). Na Equação (8), ξ representa a constante de resfriamento ou aquecimento, θ é temperatura do produto em qualquer tempo t e θ_e é a temperatura do meio que envolve o produto.

$$\frac{d\theta}{dt} = -\xi(\theta - \theta_e) \quad (8)$$

A Equação (8) é uma equação diferencial linear de primeira ordem, cuja solução pode ser obtida por separação de variáveis e posterior integração (Equação 9), resultando na equação exponencial mostrada a seguir (Equação 10).

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{(\theta - \theta_e)} = \int_{t_0}^t -\xi dt \quad (9)$$

$$\frac{\theta - \theta_e}{\theta_0 - \theta_e} = e^{-\xi t} \quad (10)$$

Lewis (1921) obteve a seguinte equação diferencial (Equação 11) ao verificar que a taxa de perda de água de um sólido granular envolto em uma massa de ar é proporcional à diferença entre o teor de água do sólido e o seu teor de água de equilíbrio.

$$\frac{d\bar{U}}{dt} = k(\bar{U} - U_e) \quad (11)$$

Por separação de variáveis e posterior integração, considerando-se as condições iniciais e de contorno apropriadas para uma equação de difusão, obtiveram-se as Equações (12) e (13) como equações gerais de secagem em camada delgada, em que k = constante de proporcionalidade ou constante de secagem, s^{-1} , \bar{U}_t = teor médio de água em qualquer instante t , decimal b.s., U_e = teor de água na condição de equilíbrio, decimal b.s. e U_0 = teor de água inicial, decimal b.s.

$$\ln\left(\frac{\bar{U}_t - U_e}{U_0 - U_e}\right) = -k t \quad (12)$$

$$\frac{\bar{U}_t - U_e}{U_0 - U_e} = e^{(-kt)} \quad (13)$$

Observando-se as Equações (10) e (13), é possível verificar a analogia entre as equações que representam a Lei de Newton para o resfriamento e a Equação de Lewis para a difusão, respectivamente. Devido à razoável aproximação entre os valores medidos e calculados pela Equação (13), também conhecida como Lei Exponencial ou Modelo Logaritmo de secagem, passou-se a considerá-la como uma equação que descrevia de forma aceitável os fenômenos de transferência de calor e massa durante a secagem de uma camada delgada de determinados tipos de produtos agrícolas, principalmente aqueles constituídos de matriz capilar porosa.

Logo depois da derivação do Modelo de Lewis (Equação 13), começaram a surgir na literatura diversos modelos empíricos para descrever as curvas de secagem dos mais diferentes tipos de produtos agrícolas. A descrição desses modelos, bem como a tentativa de usá-los para descrever as curvas de secagem de *P. brevipedunculata*, encontram-se no segundo trabalho dessa tese.

2.5 Secagem de plantas medicinais

Os processos de secagem de produtos agrícolas, como grãos e sementes de cereais e oleaginosas, café e frutas, estão sendo frequentemente avaliados na literatura, porém, as informações sobre os procedimentos pós-colheita de plantas medicinais continuam, ainda, escassas.

A secagem de plantas medicinais e aromáticas tem o objetivo de retirar uma porcentagem elevada de água livre das células e tecidos, impedindo os processos de degradação enzimática, proporcionando a sua conservação, mantendo a composição química pelo período necessário para que se obtenha nova safra. A alta sensibilidade do princípio biologicamente ativo à luz e ao calor e sua preservação no produto final são, sem dúvida, os maiores problemas na secagem e armazenamento de plantas medicinais e aromáticas (von Hertwig, 1986).

As farmacopéias britânica, egípcia, belga, espanhola, suíça, americana e russa recomendavam, desde a década de 70, o intervalo ótimo de temperatura para secagem de folhas de *Digitalis lanata*, como sendo entre 55 – 60 °C,

utilizando o método de secagem em estufa com circulação forçada de ar. Esta recomendação foi confirmada pelo trabalho realizado por Balbaa et al. (1974), que analisaram o efeito de diferentes métodos de secagem na qualidade e conteúdo de glicosídeos. Concluiu-se que o melhor método de secagem, associado às menores perdas de componentes químicos, foi aquele em estufa na faixa de temperatura de 55 a 60 °C, apesar de as folhas secadas à sombra terem mantido melhor coloração e aparência em relação às secadas ao sol e em estufa na faixa de 55 a 60 °C.

A maioria dos trabalhos de secagem que foram realizados a partir da década de 70 do século passado, comparava a secagem em estufa com circulação forçada de ar e a secagem ao sol e à sombra. Trabalhos com folha picada de beladona (*Atropa beladonna*) e estramônio (*Datura metel*) indicaram que a secagem à sombra mostrou menor decomposição dos alcalóides, não havendo diferença significativa entre a secagem ao sol e na estufa a 50 °C. As diferenças observadas eram pequenas e foram atribuídas ao processo de fotodecomposição induzido pela luz solar (El-Masry, 1976).

A secagem ao sol, para a maioria das plantas medicinais e aromáticas é desaconselhada, uma vez que o processo de fotodecomposição ocorre intensamente, degradando os componentes químicos, causando alterações de cor, sabor e odor na erva.

A Índia produz, segundo Raina et al. (1996), 30 t de açafrão (*Crocus sativus* L.) por ano, mas seu produto não apresenta grande valor agregado, sendo negociado no mercado internacional como produto de qualidade inferior, menos valorizado que o açafrão proveniente da Espanha, país que domina as técnicas de pré-processamento e que usa secagem artificial em condições controladas.

Charles et al. (1993), estudando o efeito da secagem artificial e ao sol, avaliaram parâmetros como temperatura e umidade relativa do ar de secagem na concentração de artemisinina em *Artemisia anua*, em comparação ao produto fresco. A maior retenção de artemisinina se deu quando a secagem foi realizada em condição ambiente e, na secagem artificial, quando esta aconteceu em períodos curtos, menores que 12 h.

Skrubis (1982) estudou o efeito da espessura da camada (5, 7,5 e 10 cm) e da temperatura do ar de secagem (40, 50, 60 e 70 °C) sobre a qualidade de folhas de louro (*Laurus nobilis*). Observou correlação linear positiva entre a

temperatura do ar de secagem e a perda de parte dos componentes químicos do produto; não houve efeito significativo da altura da camada sobre a taxa de secagem. Zelepuga e Laptsevich (1982), secando *Bidens tripartitus* a 100 °C, relacionaram o aumento da eficiência da secagem à redução da altura da camada pela metade, aumentando a taxa de secagem em aproximadamente 1,4 vezes. Ao secarem *Mentha piperita* a 60 °C, usando a mesma alteração na altura da camada, observaram aumento de 2,0 vezes na taxa de secagem. Estas avaliações resultaram na recomendação como altura ótima para a secagem de plantas medicinais na faixa de 80 a 100 mm de produto.

O fluxo de ar é outro parâmetro importante para o processo de secagem. Segundo Silva et al. (1995), o aumento da vazão do ar de secagem exerce maior influência na diminuição do tempo de secagem do que a temperatura, entretanto isso não seria verdadeiro para locais de alta umidade relativa. Verifica-se, na literatura, uma ampla variação em relação aos valores de velocidade do ar recomendados para secagem de plantas medicinais. Hansen et al. (1993) utilizaram velocidade de 0,04 m s⁻¹, em secador de leito fixo, trabalhando com camada delgada de raspas de *Taxus x media Hicksii*. O maior valor encontrado, 3,3 m s⁻¹, foi utilizado por Venskutonis et al. (1996) e Venskutonis (1997), na secagem de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) e sálvia (*Salvia officinalis* L.). Na secagem de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.), a velocidade utilizada por Baritoux et al. (1992), foi de 0,4 m s⁻¹. Muller et al. (1992) utilizaram 0,2 m s⁻¹ na secagem de folhas de sálvia (*Salvia officinalis* L.).

É relevante ressaltar que, em alguns casos, a secagem artificial resultou em maior rendimento de óleo essencial e/ou maior concentração do componente ativo. Venskutonis et al. (1996), ao trabalharem com secagem de tomilho a 30 °C, observaram aumento na concentração de β-cariofileno, que passou de 213 mg kg⁻¹, no produto fresco, para 288 mg kg⁻¹ no produto seco. Comparando a secagem de tomilho e sálvia, Venskutonis (1997) observou aumento de 29% de β-cariofileno no tomilho seco a 30 °C, o que não ocorreu com a sálvia em relação ao seu componente principal.

2.6 Óleos essenciais

Óleos essenciais são substâncias voláteis produzidas pelas plantas e que atuam em mecanismos que visam a sua sobrevivência. As espécies vegetais produzem metabólitos primários, como açúcares e compostos nitrogenados, e também metabólitos especiais, que não são utilizados diretamente para sua alimentação e nutrição. Os óleos essenciais foram considerados, por muito tempo, como desperdício fisiológico ou produto de desintoxicação. Hoje, já é comprovada a existência de funções ecológicas como inibidores da germinação, proteção contra predadores, atração de polinizadores, proteção contra a perda de água e aumento da temperatura, entre outras. Dentre os metabólitos especiais encontram-se os alcalóides, os flavonóides, as saponinas e os óleos essenciais. Os componentes químicos dos óleos essenciais variam desde hidrocarbonetos terpênicos, alcoóis simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, até compostos contendo enxofre, cada qual com sua característica aromática e ação bioquímica (Simões e Spitzer, 2003; Araújo, 2004).

Dependendo da família, os óleos voláteis podem ocorrer em estruturas secretoras especializadas, como pêlos glandulares (Lamiaceae), células parenquimáticas diferenciadas (Laureaceae, Piperaceae, Poaceae), canais oleíferos (Apiaceae) e em bolsas lisígenas ou esquizolisígenas (Pinaceae, Rutaceae). Os óleos voláteis podem estar presentes em certos órgãos, como nas flores, folhas, cascas, madeira, raízes, rizomas, frutos ou sementes. Embora todos os órgãos de uma planta possam acumular óleos voláteis, sua composição pode variar segundo a localização. Os óleos voláteis obtidos de diferentes órgãos de uma mesma planta podem apresentar composição química, características físico-químicas e odores bem distintos. É importante ressaltar que a composição química de um óleo volátil, extraído do mesmo órgão de uma mesma espécie vegetal, pode variar significativamente, de acordo com a época de coleta, o estágio de desenvolvimento, as condições climáticas e de solo e o método de extração (Simões e Spitzer, 2003).

As estruturas de reserva das substâncias voláteis são rompidas naturalmente pela espécie vegetal, liberando o óleo essencial, que forma uma espécie de “nuvem aromática” ao seu redor; por isto, são denominados “a alma

da planta" ou "a energia vital da planta". Essas estruturas são rompidas, também, durante os processos intencionais de extração do óleo essencial (Wolffenbüttel, 2007).

O óleo essencial não é um produto simples de apenas um componente, é uma mistura de compostos podendo ultrapassar 300 componentes químicos diferentes. Tal diversidade e complexidade fazem do óleo essencial puro um produto altamente valorizado, com aplicação em diversas áreas: área da saúde (devido ao seu potencial terapêutico), perfumaria e cosmética (devido à sua refinada e complexa composição aromática), alimentícia (devido ao seu potencial como aditivo flavorizante), aromatização ambiental e produtos domosanitários. A mais nova área de aplicação é a da moda (couro, bolsas, cintos e roupas), por meio da confecção de fibras em que os óleos essenciais inicialmente retidos vão sendo paulatinamente liberados à medida que as peças são utilizadas.

Há registros da utilização dos óleos essenciais desde épocas anteriores ao antigo Egito, passando pela Idade Média e chegando ao início do século XX através de tratados de aromaterapia. As pesquisas científicas atuais deram origem a novas nomenclaturas, como aromacologia e aromatologia, que têm comprovado a ação dos óleos essenciais como bactericida, analgésica, sedativa, estimulante, antifúngica, antiprurido, antidepressiva, repelente de insetos, dentre outros (Wolffenbüttel, 2007).

Vários autores estudaram a composição e a ação de diversos óleos essenciais extraídos de várias plantas.

O óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), produzido principalmente no Nordeste, é constituído principalmente de citral (mistura de geranial e neral). O teor de citral varia de 60 a 80%, o que determina o preço final. O citral pode ser uma matéria-prima abundante, e relativamente barata, para a obtenção de outros produtos com maior valor comercial. Os produtos derivados de condensação do citral com cetonas são: α -metil-ionona, tetraidro pseudoionona, α -ionona, pseudoionona, isometilionona, β -ionona, acetato de vitamina A e vitamina A (ácido retinóico). Os principais usos desses derivados são: fragrâncias, sabões, detergentes e cremes, loções e perfumes, bebidas não alcoólicas, sorvetes, doces, gelatinas, pudins e gomas de mascar, xaropes, condimentos e conservas, solventes e intermediários de síntese (Craveiro e Queiroz, 1993).

Analisando cinco acessos de mentrasto (*Ageratum conyzoides* L.), Castro et al. (2004) observaram que houve variação no teor de óleo essencial entre os acessos. Além disso, afirmaram que a constituição genética das plantas influencia a produção de determinados metabólitos, e que variedades diferentes de espécies de plantas medicinais podem conter diferentes teores de óleo essencial. Neste estudo foram identificados dois compostos majoritários, ambos cromenos: o precoceno I e o precoceno II.

Oliveira et al. (2005), em estudo comparativo do óleo essencial de *Eugenia puniceifolia* (HBK) DC. de diferentes localidades de Pernambuco, observaram que, a constituição química das duas amostras coletadas em Serra Negra e Brejo Madre de Deus foi a mesma, embora variando o percentual relativo dos seus constituintes, com exceção do α -cadinol, presente apenas no óleo proveniente do Brejo Madre de Deus.

Stefanello et al. (2006) avaliaram a composição química geral do óleo essencial das flores de *Gochnatia polymorpha* (Less) Cabr. ssp. *floccosa* Cabr. e observaram que há semelhança na composição química geral das flores de outras espécies previamente estudadas. Observaram, no entanto, diferença significativa entre a composição do óleo essencial das folhas e das raízes, o que foi justificado pela diferente função de cada órgão.

Santos et al. (2004), ao estudarem os aspectos anatômicos e do óleo essencial em folhas de pindaíba (*Xylopia brasiliensis* Spreng.), observaram que as folhas apresentam cavidades oleíferas. Apesar de não ter sido possível estabelecer a origem dessas cavidades, verificaram que o óleo essencial é constituído, principalmente, por óxido de cariofileno.

Em estudo químico-biológico dos óleos essenciais de *Syzygium aromaticum*, *Lippia sidoides* e *Hyptis martiusii*, Costa et al. (2005a), identificaram cerca de 90% dos principais constituintes químicos dos três óleos extraídos, e caracterizaram para cada um, seus constituintes majoritários: eugenol, timol e 1,8-cineol, respectivamente.

2.7 Efeito da secagem na composição e teor de óleo essencial

Os limites de temperatura do ar, para a secagem de plantas que contenham óleos essenciais, são determinados em função da sensibilidade dos

compostos químicos presentes no produto e de suas estruturas armazenadoras. Para *P. brevipedunculata*, ainda não existem estudos publicados sobre o efeito da secagem na composição do seu óleo essencial. No entanto, como visto no item 2.6, o componente majoritário do óleo essencial da espécie é o citral. Sendo assim, apresentam-se, a seguir, trabalhos que verificaram a interferência da secagem em óleos essenciais de outras espécies vegetais, que também têm como componente majoritário o citral.

Guenther (1972), descrevendo experimentos realizados em Porto Rico com capim-limão (*Cymbopogon citratus*), concluiu que a secagem ao sol por cinco dias consecutivos, resultaria em queda do rendimento de óleo essencial, mas com aumento no teor de citral. El Fattah et al. (1992), trabalhando com a mesma espécie, confirmaram que a secagem ao sol diminui as perdas no teor de citral e, ao contrário do resultado encontrado por Guenther (1972), afirmaram que o rendimento do óleo essencial foi mais elevado.

Buggle et al. (1999) avaliaram a influência da secagem em estufa a 30, 50, 70 e 90 °C, sobre o teor de óleo essencial e o conteúdo de citral de folhas de *C. citratus*. Observaram que o teor de óleo essencial obtido da planta *in natura* foi de 0,55% em relação à massa de matéria seca (m.s.). Nas amostras secadas a 50 e 30 °C, os teores foram de 1,43 e 1,34% da massa de m.s., respectivamente. Para os tratamentos a 70 e 90 °C, obtiveram teor de óleo de 1,19 e 1,06% da massa de m.s., respectivamente. Em relação ao conteúdo de citral presente no óleo obtido dos diferentes tratamentos, apesar de não ter sido avaliado estatisticamente, os autores consideraram pequena a sua variação, sendo de 91,9% para a planta *in natura* e de 95,2; 90,6; 91,8 e 94,6% para as temperaturas de 30, 40, 70 e 90 °C, respectivamente.

Para determinar a influência da temperatura e velocidade do ar de secagem no teor e composição química do óleo essencial de *C. citratus*, Martins et al. (2000) utilizaram três temperaturas do ar de secagem, 40, 50 e 60 °C, e dois valores de velocidade do ar, 0,5 e 1,0 m s⁻¹. Observaram aumento de 21% no rendimento de óleo ao comparar a quantidade extraída do produto *in natura* com os valores obtidos com amostras secadas a 60 °C. Além disso, verificaram aumento de 5% no conteúdo de citral nas amostras secadas a 40 °C, em relação ao produto *in natura*. Decréscimos de 3,5 e 12% no teor de citral foram observados no produto secado a 50 e 60 °C, respectivamente, em relação ao

produto *in natura*. A velocidade do ar de secagem não influenciou o teor de óleo e a quantidade do composto principal (citral).

Costa et al. (2005b) avaliaram a secagem e a fragmentação da matéria seca no rendimento e composição do óleo essencial de capim-limão (*C. citratus*). Os resultados indicaram que, para fragmentos de 1 e 20 cm, a secagem em desumidificador proporcionou maior rendimento de óleo essencial do que a secagem em estufa. No entanto, para folhas pulverizadas, não houve efeito significativo do método de secagem. O rendimento de óleo variou em função dos diferentes tamanhos de fragmentos da matéria seca, apenas quando secados em estufa. Considerou-se que a menor temperatura no desumidificador e a baixa umidade relativa do ar ambiente preservaram as células parenquimáticas. A análise qualitativa do óleo essencial mostrou que os componentes majoritários presentes no óleo foram o neral e o geranial. Além disso, observou-se que o conteúdo de citral variou tanto em função do método de secagem quanto da fragmentação. Na secagem em desumidificador o conteúdo de citral foi maior; nas folhas fragmentadas, observou-se que o conteúdo de citral foi, em média, 8% superior do que na secagem em estufa. Nesse último método, para folhas fragmentadas, o conteúdo de citral foi 19% maior que no corte de 20 cm e 5% maior em relação ao corte de 1 cm. Na secagem em desumidificador, o efeito da fragmentação foi menor; a diferença no conteúdo de citral entre o corte de 20 cm e a fragmentação foi de apenas 2,5%. A pulverização do material resultou em aumento da superfície de contato do material vegetal no processo de hidrodestilação e, portanto, maior extração dos óleos essenciais contidos nestas estruturas mais profundas.

Os efeitos da temperatura e da velocidade do ar nas curvas de secagem e no óleo essencial obtido de folhas de *C. citratus* também foram avaliados por Peisino et al. (2005). Os testes de secagem foram realizados a 40, 50 e 60 °C e a 0,2, 0,5, e 0,8 m s⁻¹. A análise cromatográfica do óleo essencial indicou que a secagem afetou sua composição. A planta úmida apresentou número menor de componentes quando comparada com a planta seca. Os autores conjecturaram que esse fato poderia ser explicado pela solvatação dos componentes pelas moléculas de água, impedindo que os mesmos fossem extraídos. As diferentes velocidades de ar não influenciaram significativamente a composição do óleo essencial.

Em estudo sobre os efeitos da secagem e do armazenamento na qualidade das folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf), Martinazzo (2006) secou folhas submetidas a cortes transversais de diferentes comprimentos (2, 5, 20 e 30 cm). A secagem foi feita em secador a gás em diferentes temperaturas do ar (30, 40, 50 e 60 °C). A temperatura de 50 °C e o corte da folha em 2 cm, resultaram em um produto com maior rendimento de óleo essencial. A 30 °C, o teor de óleo foi menor, provavelmente devido ao maior tempo despendido no processo de secagem, o que possibilitou a continuidade da atividade metabólica da planta e a degradação do óleo essencial. Já na temperatura de 60 °C, o menor rendimento deve-se, possivelmente, à volatilização do óleo durante a secagem.

Guimarães et al. (2008), em estudo para verificar a influência da luz e da temperatura de armazenamento sobre a oxidação do óleo essencial de *C. citratus*, avaliaram a variação nos teores de citral e mirceno, em relação ao tempo de exposição do óleo a diferentes temperaturas e ausência / presença de luz. As amostras foram acondicionadas nos seguintes ambientes: geladeira a 6 °C (temperatura baixa); estufa a 38 °C (temperatura alta) e em temperatura ambiente (\cong 18 °C). O teor inicial de citral, 74%, passou, depois de 120 dias, para cerca de 50% para todos os ambientes investigados. Para o mirceno, que estava presente inicialmente na concentração de 17% e que, ao fim do experimento, se encontrava nas concentrações de 4, 9 e 11%, para as temperaturas alta, ambiente e baixa, respectivamente, observou-se variação significativa entre todas as temperaturas. Os constituintes majoritários do óleo essencial de *C. citratus*, citral e mirceno, sofreram degradação em relação ao tempo, tanto na presença quanto na ausência de luz. Apesar de ter ocorrido degradação, não se observou variação para o citral, mostrando que este composto não sofre influência da temperatura no seu processo de degradação.

Barbosa et al. (2006b) avaliaram a influência da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial das folhas de erva-cidreira-brasileira (*Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown). Os tratamentos de secagem foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) e em ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C, com velocidade do ar de 0,3 m s⁻¹. Os resultados foram comparados àqueles obtidos para a planta *in natura*. A secagem com temperatura

do ar variando de ambiente até 80 °C resultou em uma redução entre 12 e 17% no teor de óleo essencial em relação ao obtido para a planta *in natura*. O teor de citral (geranial + neral) no óleo essencial obtido das plantas secas foi, em média, 83%; esse valor é 7% maior que o encontrado no óleo obtido das plantas *in natura* (76%). Os autores inferiram que o incremento no teor de citral após a secagem, deve-se à conversão, por oxidação, dos alcoóis geraniol e nerol nos aldeídos geranial e neral (Figura 3). Esse processo de oxidação é, provavelmente, favorecido pela perda de água do material vegetal durante a secagem, pois o teor de citral não apresenta diferença significativa quando a temperatura varia de ambiente (25 °C) até 80 °C, e sim, quando se comparam os óleos extraídos de plantas *in natura* com os extraídos de plantas secas.

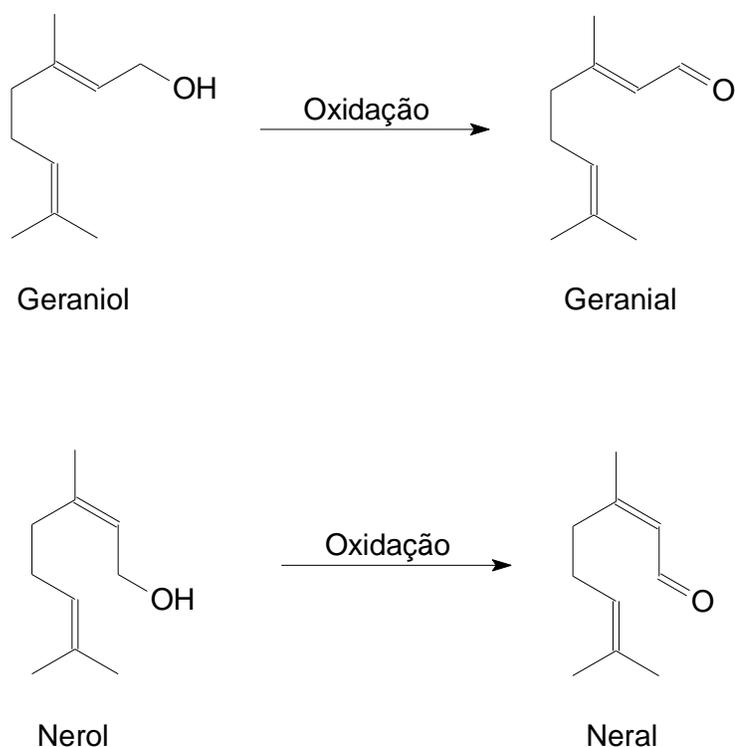


Figura 3. Estruturas dos alcoóis geraniol e nerol, e os produtos de oxidação geranial e neral.

Considerando que o citral é o principal constituinte químico de interesse no óleo dessa planta, concluiu-se que a secagem para fins de comercialização pode ser realizada utilizando ar aquecido de 40 até 80 °C.

Blank et al. (2005) estudaram a influência do horário de colheita e da secagem das folhas, no teor e na composição química do óleo essencial de melissa (*Melissa officinalis* L.) cultivada em estufa agrícola e no campo. O horário de colheita e a secagem das folhas influenciaram na composição química do óleo essencial: o maior teor foi obtido na folha *in natura* colhida às 17:00h e cultivada em campo. A secagem a 40 °C não teve efeito significativo sobre o conteúdo de citral; entretanto, embora o óleo proveniente de plantas colhidas às 17:00 h tenha apresentado aumento no teor de neral, as colhidas às 9:00 h apresentaram aumento no teor de geranial. Em ambos horários de colheita, observou-se diminuição no conteúdo dos alcoóis nerol e geraniol.

Outros autores como Radünz et al. (2002), Diaz-Maroto et al. (2004) e Lemos (2008), trabalhando com outras espécies medicinais que não apresentam o citral como componente principal, citam a influência da temperatura do ar de secagem no óleo essencial, relatando que o aumento da temperatura do ar pode ocasionar a volatilização dos óleos essenciais.

Considerando a literatura citada, Buggle et al. (1999) foram os únicos pesquisadores que não observaram interferência da secagem no conteúdo de citral de folhas de *C. citratus*, embora tenham observado sua interferência no teor do óleo essencial. Martinazzo (2006) não qualificou os óleos essenciais, pois os resultados apresentaram variação peculiar entre as repetições de um mesmo tratamento, o que impediu uma inferência correta sobre os resultados. Todos os demais trabalhos consultados, incluindo aqueles com *C. citratus*, indicaram que a secagem, tanto à temperatura ambiente, como em ar aquecido até 80 °C, independentemente da velocidade do ar de secagem, além de ser um procedimento que não degrada o citral, promove um aumento no seu teor, contribuindo assim para melhoria da qualidade do óleo essencial extraído.

Azevedo (2007) estudou a anatomia de *Pectis brevipedunculata* e observou que as estruturas secretoras são subepidérmicas e que têm associação com o tecido epidérmico para o processo de eliminação da secreção. Sendo assim, por estarem muito próximas da superfície de contato com o ar de secagem, essas estruturas, quando maduras, até se apresentam um pouco salientes. Desta forma, acredita-se que esse contato possa favorecer a volatilização de parte do óleo durante o processo de secagem.

2.8 Extração e caracterização de óleos essenciais

2.8.1 Métodos de extração de óleos essenciais

Existem inúmeros processos industriais e artesanais de extração de óleos essenciais. Em alguns deles o óleo é arrastado pelo vapor d'água como, por exemplo, nas extrações a vapor e extração por hidrodestilação. Outros métodos utilizam solvente para extrair o óleo essencial, como a extração *enfleurage*, as extrações supercrítica e subcrítica e a extração com solvente orgânico. Existem, também, as extrações que não usam nenhum solvente, como a extração por extrusão ou prensagem, a extração a vácuo e por microondas (Simões e Spitzer, 2003; Semen e Hiziroglu, 2005).

2.8.1.1 Extração por arraste de vapor

Os óleos essenciais possuem tensão de vapor mais elevada que a do a vapor d'água e, por essa razão, são arrastados por ele (Simões e Spitzer, 2003). Os persas são considerados inventores de um dos primeiros aparelhos de destilação; de acordo com Cunha (2007), ibn Sina, ou Avicena (nas culturas ocidentais), célebre filósofo e persa da Idade Média, teria sido o primeiro a obter óleo essencial puro a partir da *Rosa centifolia*. Este investigador foi denominado, mais tarde, como o "Príncipe dos médicos", pois escreveu mais de 100 obras médicas onde são feitas referências a inúmeras plantas aromáticas.

O método de extração a vapor utiliza uma caldeira contendo água, que é aquecida até o ponto de ebulição e logo acima dela fica um reservatório contendo partes da planta de onde o óleo será extraído. Quando o vapor proveniente da caldeira passa, subindo através do reservatório contendo o material, ele leva consigo pequenas gotas de óleo. Essas gotas seguem com o vapor de água até um condensador, onde são resfriadas e coletadas em um frasco do tipo florentino ou em um funil de separação, pois a água e o óleo geralmente formam frações separadas.

A extração a vapor também pode ser feita em uma máquina composta de uma câmara de esterilização, encimada por fornalha com chaminé. Esse conjunto

é dotado de serpentina com duto de abastecimento e contém, na parte superior, uma caldeira a vapor com termômetro e visor para medir a água. Na parte superior há uma entrada, com tampa, para abastecimento de água, e um condutor em forma de U, que termina na panela de cozimento, dotada de abertura para entrada de vapor. Contém, ainda, uma torneira para saída, provida internamente de um cesto vazado móvel e suspenso pelas bordas. É dotada, também, de tubo superior com registro para a saída de vapor e de tubo inferior, ou dreno com registro, para escoamento e limpeza. Nesse método o vapor é produzido na caldeira, canalizado até a panela de cozimento onde se encontra o material que será usado para extração, o vapor passa pelo material, extrai o óleo essencial que condensa e passa pelos furos do cesto, de onde é coletado (Crepaldi et al., 2002).

A extração de óleo essencial por hidrodestilação também usa o arraste de óleo pelo vapor d'água, com a diferença de que o material fica mergulhado na água em ebulição. Em experimentos de laboratório, o aparelho mais usado para a extração de óleo essencial é o extrator do tipo Clevenger.

2.8.1.2 Extração por solvente

O método de extração por solvente utiliza, geralmente, solventes apolares, como éter, éter de petróleo ou diclorometano; além de extraírem o óleo volátil, extraem também outras substâncias lipofílicas. Por essa razão, o produto assim obtido tem baixo valor comercial. Esse processo somente é empregado para a extração de óleo essencial em algumas indústrias de cosméticos (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.1.3 Extração por fluído supercrítico e subcrítico

A extração por fluído supercrítico é um sistema que utiliza como solvente o CO₂ (dióxido de carbono) submetido à alta pressão, condição em que torna-se líquido. Em seguida ele passa por um reservatório especial de aço inox eletropolido e revestido internamente com uma camada vítrea que contém o material vegetal de onde se extrairá o óleo. Assim que o CO₂ passa pelo material

arrasta praticamente toda parte oleosa e muda de estado, tornando-se gasoso novamente. Dessa forma, as pequenas gotas de óleo condensam-se nas paredes do reservatório e escorrem para um recipiente de coleta, enquanto o CO₂ é recolhido novamente por um sistema de compressão, sendo posteriormente reutilizado. A extração subcrítica diferencia-se da supercrítica apenas pelos valores de pressão, temperatura e volume de CO₂, que são menores. Esses métodos possuem grandes vantagens, pois não poluem a água e, teoricamente, não alteram a constituição dos óleos extraídos devido ao fato de não existir resíduo de solvente, que é completamente reutilizado.

Segundo Simões e Spitzer (2003), para esse método de extração, o CO₂ é liquefeito por compressão e, em seguida aquecido a uma temperatura superior a 31 °C, quando atinge um estado no qual sua viscosidade é análoga a de um gás, mas sua capacidade de dissolução é como a de um líquido. Imediatamente após a extração, faz-se o CO₂ voltar ao estado gasoso, promovendo sua total eliminação. Nenhum traço do solvente permanece no produto obtido, tornando-o mais puro do que os obtidos por outros métodos.

2.8.1.4 Extração *enfleurage*

O processo de extração *enfleurage* é baseado na propriedade das gorduras e óleos de absorver e reter princípios aromáticos sem alteração. É empregado para extrair óleo volátil de pétalas de flores; as pétalas são depositadas, à temperatura ambiente, sobre uma camada de gordura, durante certo período de tempo. Em seguida as pétalas esgotadas são substituídas por novas flores até a saturação total, quando a gordura é então tratada com álcool. Para a obtenção do óleo volátil, o álcool é destilado em baixa temperatura e o produto assim obtido possui alto valor comercial (Simões e Spitzer, 2003).

Esse método foi muito utilizado, mas atualmente é empregado apenas em algumas indústrias de perfumaria, no caso de algumas plantas com baixo teor de óleo e alto valor comercial. Esse processo visa, basicamente, solubilizar um óleo raro em outro óleo ou matéria graxa. Esse processo, normalmente, gera duas frações, uma chamada absoluto, que é a mais cara e nobre, não podendo exceder 6% no grau de impurezas, sendo 1% o ideal. A outra é chamada de

concreto e contém restos de solventes e matérias graxas pesadas, como parafinas, gorduras pesadas e ácidos graxos. Um exemplo interessante é que para se obter 1,0 kg de absoluto de lótus (*Nelumbo nucifera*), são necessárias aproximadamente 100.000 flores, e o preço por quilo de absoluto, atinge cerca de US\$ 10.000. Já o concreto vale aproximadamente US\$ 1.000 kg⁻¹ (Corazza, 2002). Singh (1993) classificou a *enfleurage* como o método industrial mais antigo para a obtenção de óleo essencial de plantas. No Egito entre 3.000 e 2.000 anos a.C., se obtinham óleos essenciais de modo rudimentar; os médicos dessa época os utilizavam para tratar doentes, mas, principalmente, em práticas mágicas. Os sacerdotes egípcios empregavam um método de extração de substâncias aromáticas, depois aperfeiçoado na França (*enfleurage*), que consistia em saturar sementes de sésamo (*Sesamum indicum* L.) com o odor de pétalas e plantas aromáticas (Cunha, 2007).

2.8.1.5 Extração sem a utilização de solvente

A extração na ausência de solvente é realizada por extrusão ou prensagem, e é geralmente empregada para extrair óleos voláteis de frutos cítricos. Os pericarpos desses frutos são prensados e a camada que contém o óleo volátil é separada. Posteriormente, o óleo é separado da emulsão formada com água através de decantação, centrifugação ou destilação fracionada. As extrações a vácuo e por microondas também não utilizam nenhum solvente. A água já existente no material vegetal fresco é que auxilia na extração. Para materiais secos é necessário pulverização com água, pois sem um mínimo de água no tecido vegetal é impossível a utilização desses métodos (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2 Caracterização dos óleos essenciais

Depois de extraídos, os óleos geralmente precisam ser caracterizados. De acordo com Simões e Spitzer (2003), existem vários métodos que são usados para caracterização de componentes químicos de amostras. Para as análises

quantitativas dos componentes de óleos essenciais existe uma grande variedade de métodos; alguns deles serão descritos a seguir.

2.8.2.1 Ponto de solidificação

O ponto de solidificação pode ser usado para avaliar qualitativamente, e também, quantitativamente, quando a substância que se quer quantificar é a que existe em maior concentração. A Farmacopéia Europeia, preconiza a determinação do ponto de solidificação do óleo com o-cresol quando se quer determinar a concentração de eucaliptol em óleos de espécies de *Eucalyptus*. (Simões e Spitzer 2003).

2.8.2.2 Determinação alcalimétrica de álcoois terpênicos após acetilação

Esse método é baseado no fato de que, durante o processo de acetilação em anidrido do ácido acético usando como catalisador a piridina, uma certa quantidade é consumida. Essa quantidade pode ser analisada, após hidrólise do anidrido com água, por meio da titulação do ácido acético com hidróxido de sódio. A quantidade de NaOH em comparação com o experimento controle permite calcular a quantidade de ácido acético necessária para esterificar os álcoois livres. Esse método é usado frequentemente para determinação do mentol em óleos essenciais de menta (*Mentha* sp.) (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.3 Determinação acidimétrica de ésteres de terpenóides após saponificação

Nesse método o óleo volátil é aquecido com uma substância alcalina e depois titulado com um ácido. A farmacopéia européia preconiza esse método para a determinação do conteúdo de ésteres em óleos essenciais de menta (*Mentha* sp.) (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.4 Determinação de terpenóides cetônicos e aldeídos através de titulação oximétrica

Na utilização desse método, durante a transformação da função cetona para oxima com cloridrato de hidroxilamina, é liberada uma quantidade equivalente de prótons, que são titulados com solução etanólica de hidróxido de potássio. Pode ser usado para determinar o conteúdo de citral em óleos essenciais de frutos cítricos ou o conteúdo de carvona em óleos de cominho (*Cuminum cyminum* L) (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.5 Determinação volumétrica de fenóis

Esse método é baseado no fato de que os fenóis formam íons fenolatos em meio alcalino. Quando os fenóis estão presentes em um óleo essencial, a extração com solução alcalina provoca redução de volume equivalente ao teor de compostos fenólicos. É usado para analisar timol e carvacrol no óleo de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.6 Determinação espectrofotométrica

Com esse método é possível quantificar substâncias que absorvem luz ultravioleta ou visível, ou substâncias que podem ser transformadas em compostos corados através de reagentes cromogênicos. É usado para determinar a concentração de azuleno em óleos essenciais de camomila (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert). Quando as substâncias de interesse aparecem em baixa concentração, ou não apresentam absorção, a determinação torna-se difícil com o método espectrofotométrico de rotina (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.7 Determinação do teor de óleo essencial

Para a análise do teor de óleo essencial em drogas vegetais, muitas farmacopéias especificam um teor mínimo para cada planta. Para essa análise o aparelho de Clevenger é bastante usado. Para que o aparelho também funcione com óleos essenciais que tenham peso específico próximo ou maior que a unidade (canela e cravo da Índia), é necessário adicionar um volume conhecido de xilol. O xilol não se mistura com a água, mas dissolve o óleo essencial. Assim, a solução do óleo com o xilol, encontra-se acima da superfície da água, e seu conteúdo pode ser calculado subtraindo o volume de xilol adicionado (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.8 Métodos cromatográficos

2.8.2.8.1 Cromatografia em camada delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD) é um método bastante usado na análise de óleos essenciais, já que permite obter um grande número de informações sobre os óleos essenciais em curto espaço de tempo, com pouca amostra e a custos reduzidos. Geralmente, usam-se placas de gel de sílica como fase estacionária e, como fase móvel, existe uma grande variedade de sistemas de solventes. A detecção é feita, inicialmente, sob luz ultravioleta e, depois, a placa é revelada com um reagente cromogênico adequado para cada caso. As cores das manchas e seus valores de R_f (fator de retenção) fornecem informações sobre cada composto. Como a CCD fornece muitas informações analíticas sem exigir equipamento sofisticado, as farmacopéias preconizam freqüentemente sua utilização (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.8.2 Cromatografia em fase gasosa

Segundo Graham Solomons e Fryhle (2001), a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa, constitui uma técnica chamada

análise por CG-EM. O cromatógrafo a gás (CG) separa os componentes de uma mistura de substâncias, enquanto o espectrômetro de massa (EM) fornece informação sobre a estrutura química de cada substância. Esta técnica também pode fornecer dados quantitativos quando são usados padrões de concentração conhecida comparado à concentração desconhecida.

Na análise por CG-EM injeta-se, por meio de uma seringa, através do injetor aquecido do cromatógrafo a gás, uma quantidade mínima da mistura a ser analisada, tipicamente 0,001 mL (1,0 µL) ou menos, de uma solução diluída que contém a amostra. A coluna capilar é um tubo muito fino, geralmente com comprimento de 10-30 m e com diâmetro de 0,1 a 0,5 mm, que se encontra em uma câmara (o “forno”), cuja temperatura pode ser variada de acordo com a volatilidade das amostras a serem analisadas. O interior da coluna capilar é normalmente empacotado com uma “fase estacionária” (essencialmente um líquido de alto ponto de ebulição e muito viscoso, que normalmente é um polímero apolar à base de silicone). À medida que as moléculas da mistura são arrastadas pelo gás inerte através da coluna, elas viajam em velocidades diferentes, de acordo com seus pontos de ebulição e com o grau de afinidade pela fase estacionária. Materiais com alto ponto de ebulição ou forte afinidade pela fase estacionária demoram mais para atravessar a coluna. O tempo que cada componente demora para passar (eluir) pela coluna é chamado de tempo de retenção. Os tempos de retenção variam tipicamente de 1 a cerca de 30 min, dependendo da amostra e da coluna específica usada no processo.

Assim que cada componente da mistura vai saindo da coluna de CG, vai sendo direcionado para o espectrômetro de massa. Lá, as moléculas da amostra são bombardeadas por elétrons; íons e fragmentos da molécula são formados, resultando num espectro de massa. É importante ressaltar que os espectros de massa são obtidos para cada componente da mistura original que for separado. Essa capacidade da CG-EM para separar misturas e dar informação sobre a estrutura de cada componente a torna uma ferramenta indispensável em laboratórios analíticos, forense e de química orgânica.

A cromatografia em fase gasosa é o método de escolha para separar e quantificar substâncias componentes de óleos essenciais. Como os óleos são suficientemente voláteis, a amostra é somente solubilizada em solventes como o hexano, antes de ser injetada no cromatógrafo. Para a separação, utilizam-se,

atualmente, colunas capilares. A identificação dos compostos individuais pode ser realizada por meio da comparação do tempo de retenção relativo da amostra com padrões. Para alcançar uma maior independência das variações do tempo de retenção, sob condições diferentes da medida, foi introduzido o índice de Kovats (IK) que relaciona o tempo de retenção dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos. Esses índices permitem uma comparação melhor dos dados entre laboratórios diferentes. As colunas mais usadas são OV-1 (uma fase apolar de polimetilsioxana) e Carbowax-20 M (uma fase polar de polietilenoglicol). Para quantificar a composição de um óleo essencial, usa-se o método de normalização ou método dos 100%. Nesse método, o valor total das áreas de cada pico é considerado como 100%. O detector geralmente usado é o de ionização de chama (DIC), e a resposta desse detector é diferente para cada composto, isso faz com que esse método não seja muito acurado. Se for necessário quantificar componentes com maior acurácia usa-se o método do padrão interno ou de adição.

Para se ter maior segurança na identificação dos picos individuais e controlar a pureza, é recomendável usar a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Esse método permite a separação pelo CG e fornece um espectro de massas para cada pico. Os espectros de massas indicam a massa molecular, que informa a classe de substância e o padrão de fragmentação que pode ser comparado com aqueles constantes na biblioteca de espectros de massas, que é instalada no computador. Em poucos segundos o espectro é comparado com os da biblioteca e são feitas sugestões de probabilidade para a identificação da substância analisada. Esse sistema é considerado um grande avanço, mas mesmo assim, o analisador tem que decidir qual a resposta correta. Por isso, é importante considerar também os dados de retenção para uma identificação mais segura. Quase sempre sobram picos que não podem ser identificados, para que se consiga elucidar esses compostos é necessário lançar mão de outros métodos analíticos.

2.8.2.8.3 Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) vem sendo empregada na avaliação qualitativa e quantitativa de óleos voláteis desde a década de 70. Metodologias isocráticas e em gradiente, já foram descritas na literatura para diversos óleos voláteis, por exemplo, para camomila (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert) e arnica (*Solidago chilensis* Meyen) (Simões e Spitzer, 2003).

2.8.2.9 Ressonância magnética nuclear de carbono-13 e hidrogênio

A análise dos óleos por ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C -RMN), é muito usada em elucidação estrutural de compostos orgânicos. Geralmente é usada para substâncias puras, mas óleos essenciais podem ser analisados diretamente, desde que sejam diluídos em clorofórmio deuterado (20 mg de óleo em 3 mL de CDCl_3). Esse método é mais útil quando usado em conjunto com os dados de retenção da análise por CG. As desvantagens são a falta de sensibilidade e o alto custo do equipamento.

Outros métodos podem ser usados para a caracterização de óleos essenciais, como por exemplo, cromatografia em fase gasosa acoplada a infravermelho com transformada de Fourier e espectrometria de massas (CG/TFIV/EM); análise em espaço confinado (Headspace) e microextração em fase sólida (Simões e Spitzer 2003).

2.8.3 Métodos de extração e caracterização relatados na literatura

Adzet et al. (1992) estudaram o conteúdo e a composição do óleo de *Melissa officinalis* em relação à posição da folha e ao tempo de colheita, usando a hidrodestilação como método de extração. A caracterização foi feita usando cromatografia em fase gasosa; a identificação dos componentes foi feita por meio de comparação com soluções de referência dos constituintes indicados na literatura.

Singh (1993), em artigo sobre processos industriais de extração de óleo essencial, menciona que a extração com fluido supercrítico e microondas é o mais recente e potencialmente promissor método de extração de óleos essenciais de produtos naturais.

Hawthorne et al. (1993) compararam a extração com fluido supercrítico e hidrodestilação como métodos para extrair óleos essenciais de segurelha (*Satureja montana* L.), hortelã (*Mentha* sp) e *dragonhead* (*Hydrastis canadensis* L.). Perceberam que alguns compostos extraídos pelo fluido supercrítico não foram extraídos por hidrodestilação principalmente as substâncias de C₂₇, C₂₉, C₃₁, C₃₃ e *n*-alcanos.

Kerrola et al. (1994) analisaram os componentes voláteis e de odor intenso de quatro fenótipos de hissopo (*Hyssopus officinalis* L.), extraídos por aparelho de soxhlet usando pentano/éter etílico e extração supercrítica de dióxido de carbono para comparação. A caracterização foi feita usando cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. A intensidade de odor foi analisada por método sensorial. Foram detectados vários outros picos eluídos na última parte do cromatograma, alguns deles foram identificados como ácidos graxos, ésteres e éteres, detectando-se, também, fitol.

Blanch et al. (1994) propuseram uma modificação no método de extração supercrítica acoplada à cromatografia gasosa. O sistema descrito combina algumas vantagens da extração convencional, com a ligação da extração supercrítica ao cromatógrafo em fase gasosa, que aumenta a sensibilidade e reduz a movimentação da amostra. O procedimento proposto e o método utilizado para recuperar o solvente e recolher os analitos extraídos, foram aplicados à análise de óleo essencial de *Rosmarinus officinalis* L., e comparados com os extratos obtidos utilizando a técnica de extração por destilação simultânea (SDE). Consideram que há vantagens e desvantagens; as vantagens da extração por fluido supercrítico seriam a alta resolução obtida com a cromatografia em fase gasosa e a alta sensibilidade fornecida pela injeção direta dos compostos extraídos para a coluna cromatográfica. A possível desvantagem do método é que nenhuma análise múltipla pode ser realizada a partir de um único extrato. A amostra usada é muito pequena, o que pode ser de grande interesse para os estudos quimiotaxonômicos de espécies raras ou caras.

Albuquerque et al. (1995) estudaram, no músculo esquelético, o efeito do óleo essencial de folhas frescas de *Croton zehntneri* Pax et Hoffm. extraído a vapor. Este óleo essencial tem como componentes principais o anetol e o estragol, que apresentaram duas ações: a primeira é a depressão ou o bloqueio da transmissão neuromuscular, a segunda é a produção de contração durante o resfriamento rápido, bem como a potencialização de contrações induzidas por cafeína. A caracterização foi feita utilizando cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM).

Pierce et al. (1996), para estudarem a presença de três compostos quirais (limoneno, linalol e α -terpineol), no extrato dos componentes responsáveis pelo sabor de quatro variedades de cereja (*Prunus avium* L.), utilizaram a extração do óleo essencial por aparelho estático à vácuo. A caracterização foi feita usando cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Com o objetivo de caracterizar e verificar o rendimento dos óleos essenciais de varias espécies vegetais, *Melissa officinalis* L. (Hollá et al. 1997), *Melissa officinalis* L. (Hollá et al. 2000), *Mikania burchellii* Baker, *M. glomerata* Sprengel, *M. micrata* Kunth e *M. paranensis* Dusén (Limberger et al. 2001), *Ageratum conyzoides* L. (Castro et al. 2004), *Lippia Alba* (Mill.) N. E. Br. (Tavares et al., 2005), *Eugenia punicifolia* (HBK) DC. (Oliveira et al., 2005), *Gochnatia polymorpha* (LESS) CABR. ssp *floccosa* CABR. (Stefanello et al., 2006), *Schinus molle* L. (Santos et al., 2007), *Schinus terebinthifolia* Raddi (Moura et al., 2007), *Schinus terebinthifolius* Raddi (Gehrke et al., 2007), *Ocimum gratissimum* L. (Silva et al., 2007), *Oreganum majorana* L. (Cardoso et al. 2007) e 29 espécies do gênero *Baccharis* L. (Lago et al., 2008), utilizaram o método de extração por hidrodestilação para extrair os óleos essenciais que foram objeto de estudo. Para a caracterização, foi usada cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). As condições variaram (rampa de aquecimento, temperatura do injetor, temperatura do detector, split), e os gases de arraste foram hélio e hidrogênio; no entanto, a maioria dos autores utilizou os dois métodos, usando o hélio como gás de arraste. A identificação dos componentes foi baseada na comparação dos espectros de massas com aqueles da base de dados do espectrômetro e confirmada pela determinação de seus índices de Kovats, calculados em relação aos tempos da retenção. Lago et al.

(2008), além dos dois métodos citados, também usaram ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C para a confirmação de alguns componentes.

O trabalho de Coelho et al. (1997) objetivou a modelagem das curvas de extração características do processo de extração supercrítica do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), obtidas nas isotermas de 310,15 e 320,15 K, nas pressões de 100, 120, 140 e 160 bar. Os resultados indicaram que o modelo utilizado constitui-se em uma ferramenta capaz de representar as curvas de extração do processo de extração supercrítica.

Rezzoug et al. (1998) estudaram o método de extração por decompressão instantânea controlada, verificando sua aplicação para a extração de óleo essencial de folhas de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.). A eficiência do método para a extração do óleo essencial de alecrim foi de 99%, em 10 min de extração; a extração foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura. Rezzoug et al. (2000) avaliaram o efeito da pressão, tempo de processamento inicial e teor de água das folhas, antes de iniciar o processo, sobre a eficiência da extração para isolar o óleo essencial de alecrim (*R. officinalis*). Pressão de cerca de 1 bar e tempo inferior a 10 min são suficientes para extrair mais de 97% do óleo essencial. O teor de água não foi um parâmetro crítico para a eficiência do isolamento. Rendimento semelhante e composição estável do óleo foram obtidos qualquer que seja o valor deste parâmetro.

Ao realizar a extração de óleos essenciais de folhas de duas variedades de canforeira (*Cinnamomum camphor* Ness & Eberm.) com CO_2 supercrítico, a fim de determinar as melhores condições operacionais do processo, Filippis (2001) concluiu que os melhores parâmetros de extração, quando se considera o rendimento do óleo essencial, foram: vazão de $\text{CO}_2 = 2 \text{ mL min}^{-1}$, 50 °C, 90 bar e diâmetro de partícula igual a 0,1 mm.

Gómez e Witte (2001) testaram um protocolo modificado de extração por microondas para substâncias lipofílicas em tecido, para extrair óleos essenciais de tecidos vegetais. Para a validação do método foram extraídos óleos essenciais de *Matricaria chamomilla* L., *Mentha piperita* L., *Salvia triloba* L. e *Cordia curassavica* (Jacq.) Roem. & Schult., pelo novo método de microondas e por destilação a vapor. A caracterização foi feita utilizando CG-EM. O método de microondas foi considerado reproduzível e fácil de executar, permitindo análises simultâneas de várias amostras, e oferecendo uma excelente alternativa aos

métodos que utilizam grandes quantidades de material, como a destilação a vapor e extração com solvente.

Albuquerque et al. (2003) analisaram os constituintes voláteis da parte aérea de *Pectis oligocephala* e *Pectis apodocephala* Baker. A análise do óleo foi realizada em CG-EM, empregando as seguintes condições: coluna capilar de sílica fundida DB-5 dimetilpolissiloxano (30 m x 0,25 mm; 0,1 μm de espessura do filme); gás de arraste hélio (1 mL min^{-1}); temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 200 °C; temperatura da coluna de 35-180 °C a 4 °C min^{-1} , 180-280 °C a 20 °C min^{-1} . Espectros de massas: impacto eletrônico 70 eV; os componentes individuais foram identificados pela biblioteca do equipamento. Busca utilizando índices de retenção como pré-seleção de rotina, a inspeção visual dos espectros de massa da literatura para confirmação e ^{13}C -RMN (75 MHz) para identificação dos principais constituintes individuais. Para *P. oligocephala* os componentes majoritários são geranial e neral e para *P. apodocephala*, *p*-cimeno e timol.

Ebrahimzadeh et al. (2003) extraíram o óleo essencial de *Zataria multiflora* Boiss por destilação a vapor e compararam esse método com a extração por fluido supercrítico (CO_2). A análise química revelou que os componentes extraídos, sob diferentes condições, por fluido supercrítico, possuíam percentagens muito diferentes dos constituintes: timol (14,2 a 67,6%), λ -terpineno (0,1 a 19,5%) e *p*-cimeno (3,6 a 12,0%). As melhores condições foram: $P = 30,4 \text{ MPa}$, $T = 55 \text{ °C}$, $t_{\text{dinâmico}} = 20 \text{ min}$ e $V_{\text{modificador}} = 0 \text{ mL}$. Os volumes de co-extraídos cuticulares e ceras variaram muito. O óleo obtido por destilação a vapor mostrou que os principais componentes do óleo de *Z. multiflora* Boiss foram timol (44,6%), λ -terpineno (21,5%) e *p*-cimeno (13,7%). A caracterização dos óleos foi feita usando cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

Stashenko et al. (2004), em trabalho de comparação de diferentes métodos de extração para a análise de metabólitos secundários voláteis de *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown, e avaliação de sua atividade antioxidante *in vitro*, utilizaram hidrodestilação, destilação simultânea com solvente, hidrodestilação assistida por microondas e extração com fluido supercrítico (CO_2). Os óleos essenciais, obtidos por hidrodestilação e hidrodestilação assistida por

microondas, e extratos isolados pela destilação simultânea com solvente e extração com fluido supercrítico, eram ricos em (S)-carvona (41-57%), um componente importante e de alto valor para a indústria de perfumaria e como matéria-prima para síntese orgânica. As frações obtidas usando *headspace* na injeção cromatográfica eram ricas em limoneno (27 a 77%), seguido por carvona (14 a 30%). A caracterização dos óleos foi feita usando cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC), cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons (CG-DCE). Observaram que são necessárias novas pesquisas para o isolamento de frações e dos compostos responsáveis pela alta atividade antioxidante *in vitro* apresentada pelos óleos essenciais.

Peyerl e Augusto (2004) desenvolveram e testaram modificações na utilização tradicional do destilador de Clevenger. A nova metodologia foi aplicada a amostras de manjerição (*Ocimum basilicum* L.) e maracujá (*Passiflora* sp.). A técnica de microextração em fase sólida, MEFS, ou SPME na sigla em inglês, também foi aplicada para a caracterização das mesmas amostras, estudando-se a variação do tempo e temperatura de extração. Houve melhora na eficiência do sistema de hidrodestilação. A injeção direta de óleo gera uma maior quantidade de picos, com áreas também maiores. A técnica SPME se mostrou uma técnica bastante prática e aplicável, além de extremamente mais rápida para a produção do óleo; além disso, também requer menor quantidade de amostra. A caracterização foi feita usando o método de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

Para a caracterização do óleo essencial presente nas folhas de pindaíba (*Xylopia brasiliensis* Spreng.), Santos et al., (2004) utilizaram extração a vapor de água e análise espectrométrica, empregando aparelho infravermelho e espectrofotômetro de massa; concluíram que o provável constituinte majoritário é o óxido de cariofileno.

Galvão (2004) comparou a extração de óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J. com CO₂ supercrítico, extração a vapor e com solvente orgânico. Concluiu que a composição do extrato variou em função das condições operacionais estudadas e também com relação ao método empregado.

Em trabalhos que buscavam testar a atividade biológica de óleos essenciais de várias espécies vegetais, Demo et al. (2005), Costa et al. (2005a), Pontes et al. (2007), Albuquerque et al. (2007), Fazolin et al. (2007), Nogueira et al. (2007), Ribeiro et al. (2008) e Pereira et al. (2008) utilizaram o método de extração por hidrodestilação para extraí-los. Para sua caracterização, foi usada cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). As condições variaram, o gás de arraste foi geralmente o hélio e a maioria dos autores utilizou somente o método CG-EM. A identificação dos componentes foi baseada na comparação dos espectros de massas com aqueles da base de dados do espectrômetro e confirmada pela determinação de seus Índices de Kovats, calculados em relação aos tempos da retenção. Pontes et al. (2007) usaram o hidrogênio como gás de arraste e Costa et al. (2005b) usaram cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas para caracterização. Rezzoung et al. (2005) estudaram as melhores condições de extração do óleo essencial de alecrim (*R. officinalis*) empregando a mesma técnica. Alegaram que uma das vantagens, em comparação a outros processos de extração, é o curto tempo de contato do óleo com as partes aquecidas do aparelho, evitando as reações térmicas das diferentes moléculas, combinado a uma variação brusca de pressão, que permite uma rápida liberação do óleo essencial, devido à ruptura das glândulas que contêm o óleo. Além disso, o processo de extração proposto não requer o uso de qualquer solvente.

Rosa e Meireles (2005) publicaram uma revisão da produção científica brasileira em um período de 10 anos (1994 a 2003) no campo de fluídos supercríticos em um período de cinco anos (1999 a 2003) por todos os países da América do Sul. Pesquisadores de países sul-americanos publicaram 82 artigos em revistas indexadas na base de dados *Web of Science*. Destes, 26 trabalhos foram relacionados ao uso de fluídos supercríticos como ferramenta analítica; 38 artigos usaram a extração supercrítica em variedades de vegetais. A indústria do petróleo contribuiu com dois artigos usando fluído supercrítico. Os estudos sobre reações contabilizaram três publicações, enquanto a termodinâmica e os estudos fundamentais foram responsáveis por 13 publicações. A contribuição brasileira representou de 53 a 84% das publicações nas áreas acima. Apesar dos conhecimentos técnicos e da disponibilidade de matérias-primas de boa qualidade

e preço, não havia escala industrial de unidades de extração supercrítica na América do Sul. Esse método de extração é conhecido por ser um processo caro, não sendo, em geral, considerado nas fases iniciais do desenvolvimento do processo, antes mesmo de uma análise técnico-econômica.

Giaretta et al. (2005) estudaram a otimização do processo de extração de óleo essencial de camomila alemã (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert), utilizando CO₂ supercrítico e observaram que os maiores rendimentos de óleo essencial foram obtidos em altas pressões, baixas temperaturas e em baixa taxa mássica de CO₂, encontrando também maior rendimento de matricina, constituinte de maior valor comercial. A caracterização do óleo foi feita usando cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Raeissi e Peters (2005), na busca para encontrar um solvente substituto para o CO₂ supercrítico para a extração de óleo essencial de citrus, realizaram inúmeros testes com solventes e temperaturas diferentes. Em última análise, o etano foi selecionado como o potencial solvente para uma investigação mais aprofundada.

Silva et al. (2005) desenvolveram um trabalho cujo objetivo foi identificar o método mais adequado para a extração do óleo essencial da semente e da casca da pimenta rosa (*Schinus molle* L.). Aplicaram três tecnologias convencionais: hidrodestilação em diferentes tempos de extração, soxhlet em função de três solventes (hexano, etanol e água) e a infusão simples, empregando dois solventes (etanol e água). Verificou-se que, no método da hidrodestilação, o rendimento é diretamente proporcional ao tempo de extração. Observou-se, também, que por este método, o rendimento com relação à casca foi muito menor, indicando que a semente contém maior percentual de óleo essencial. Usando o soxhlet, o solvente mais eficiente foi o hexano e constatou-se que o etanol foi mais eficiente para a infusão. Dentre os três métodos aplicados, pode-se concluir que o soxhlet foi mais eficiente, pois seu rendimento foi maior em relação aos outros dois; não foi feita a caracterização dos óleos.

Trindade et al. (2005) analisaram o óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. extraído por hidrodestilação e por microextração em fase sólida. A parte aérea da planta, ainda fresca, foi submetida à hidrodestilação por 1,3, 2,0 e 3,0 h e à microextração em fase sólida (SPME) por 15 min. A SPME foi realizada utilizando-se duas fibras especiais PDMS e

DVB-CAR, em duas temperaturas diferentes (40 e 80 °C). Os resultados indicaram como constituintes de *P. brevipedunculata*: geranial (61,04%), neral (25,64%), acetato de linalila (10,34%), 1-trideceno (1,15%), nerol (1,05%) e limoneno (0,77%). Embora os perfis cromatográficos dos óleos essenciais obtidos pela hidrodestilação e SPME tenham sido semelhantes, a vantagem da SPME sobre a hidrodestilação foi notável, pois utiliza menor quantidade de amostra (150 mg vs. 150 g); menor tempo de extração (15 min vs. 1,3 h); e temperaturas consideravelmente mais baixas. Tanto a cromatografia em fase gasosa (CG) quanto a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) fizeram parte da metodologia usada para avaliação da composição dos óleos essenciais extraídos.

Pozzer et al. (2006) demonstraram que para a extração do óleo essencial de *Cinnamomum camphora* L., usando o método de arraste a vapor, o tempo de extração interferiu no teor de óleo, sendo os melhores resultados obtidos nos tempos de 90 e 120 min.

Marques et al. (2006), em um estudo de comparação de óleo essencial de três espécimens de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip., empregaram o método de hidrodestilação para a extração dos óleos dos espécimes coletados no campus da UFRJ e no município de Castelo, ES; a extração do óleo da amostra coletada em Fortaleza foi feita em fase sólida. Para a caracterização, foi usada cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A identificação dos componentes foi feita por meio do cálculo do índice de retenção e posterior comparação com o banco de dados do espectrômetro e literatura especializada. Os resultados foram semelhantes, todas as amostras mostraram abundância de monoterpenos de fragrância cítrica, exibindo como constituintes majoritários o geranial, neral e limoneno.

Em estudo para verificar a viabilidade da utilização de talos e folhas de craveiro-da-índia (*Syzygium aromaticum* (L.) Merrill & Perry) para produção de óleo essencial, Reis et al. (2006) também utilizaram a hidrodestilação como método de extração. O teor de óleo essencial foi utilizado para caracterizar a qualidade do material que se mostrou uma fonte promissora de óleo essencial. O óleo foi analisado somente por índice de refração.

Prins et al. (2006) avaliaram o efeito do tempo de extração por hidrodestilação sobre a composição e o rendimento do óleo essencial do alecrim

(*Rosmarinus officinalis* L.) e verificaram que a velocidade de aquecimento e o tempo de extração influenciaram a composição e o rendimento do óleo essencial das folhas de alecrim. A caracterização foi feita usando cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. Em outro trabalho com o mesmo objetivo, mas utilizando sete espécies de plantas medicinais: alecrim-de-tabuleiro (*Hyptis fruticosa* Salm. et Benth, Lamiaceae), alecrim-pimenta (*Lippia sidoides* Cham., Verbenaceae), capim-citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt, Poaceae), capim-limão (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf, Poaceae), eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill., Myrtaceae), sambacaita (*Hyptis pectinata* Poit, Lamiaceae) e caule de cipó-mil-homens (*Aristolochia* sp, Aristolochiaceae), Ehlert et al. (2006) concluíram que os tempos de extração alteram o teor dos óleos essenciais de todas as espécies. Maiores teores de óleo essencial foram conseguidos aos 130 min de extração para *C. citratus*, 150 min para as espécies *C. winterianus*, *Aristolochia* sp, *H. pectinata* e *H. fruticosa*; 160 min para *L. sidoides* e 230 min para *E. globulus*. Esses óleos não foram caracterizados.

Barros et al. (2006) testaram a extração supercrítica para avaliar o rendimento do óleo essencial de *Xanthium cavanillesii* Schouw (carrapicho) utilizando duas temperaturas (30 e 50 °C) e 3 pressões diferentes (150, 250 e 350 bar), totalizando 6 condições; a hidrodestilação foi realizada com 40 g de planta seca e 3 h de extração. Todas as condições avaliadas apresentaram rendimento até 30 vezes maior que o obtido por hidrodestilação.

Watanabe et al. (2006) compararam a extração por destilação por arraste a vapor e a extração com etanol de óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.) visando a melhor condição para obtenção de maior rendimento de óleo e maior porcentagem do componente principal, o mentol. A caracterização do óleo foi feita usando CG-DIC e CG-EM. A extração com metanol rendeu mais, porém trouxe junto com o óleo essencial outros componentes como graxas, resinas e corantes. Portanto, esse processo só é economicamente viável se o óleo extraído tiver valor comercial muito alto, pois o custo para separar o óleo essencial dos outros componentes é muito elevado.

Em avaliação da influência das variáveis da secagem sobre os óleos essenciais das espécies *Lippia alba* (Mill) N. E. Br (Barbosa et al., 2006b), bulbos de *Cyperus articulatus* L. (Oliveira et al., 2007) e *Tanaecium nocturnum* (Barb. Rodr.) Bur. & K. Shum (Pimentel et al. 2008), foi utilizado o método de

hidrodestilação para a obtenção do óleo. Para a caracterização dos óleos essenciais empregou-se CG-EM e CG-DIC, em ambos o gás de arraste foi o nitrogênio. Sousa et al. (2007) também empregaram o mesmo tipo de análise para a identificação de 28 constituintes químicos do óleo essencial de manjerição (*Ocimum basilicum* L.). A identificação foi feita com base na comparação dos tempos de retenção dos espectros de massas obtidos com os dados citados na literatura e com a biblioteca NIST02 armazenada no software do aparelho. Assim, identificaram 99,99% da composição química do óleo essencial desta espécie vegetal.

Cassel et al. (2007) relataram a realização de um projeto em parceria com a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Universidade de Caxias do Sul (UCS) e a Tekton Óleos Essenciais para a otimização da produção de óleo essencial, utilizando o método de extração a vapor. Os resultados obtidos estão sendo aplicados nos processos da empresa. Atualmente a Tekton Óleos Essenciais comercializa óleos essenciais de oito espécies vegetais cultivadas em área própria de 20 ha, trabalhando também em parceria com pequenos produtores rurais.

Pauletti et al. (2007) avaliaram a influência do tempo de extração no rendimento de óleo essencial e no conteúdo de linalol de *Cinnamomum camphora*, visando otimizar o processo de extração a vapor. A extração por 90 min foi estatisticamente superior em relação ao rendimento, mas o conteúdo de linalol foi reduzido a partir de 60 min. Azeredo et al. (2007) analisaram a viabilidade da extração do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*) utilizando o método de extração a vapor e empregando mini-usinas de produção. No primeiro ano de extração do óleo, o lucro foi de 7% e, no segundo ano, de 58%, constatando assim que é viável a extração do óleo de citronela usando essas mini-usinas de produção.

Ataíde et al. (2007) investigaram o efeito de algumas variáveis operacionais relevantes no rendimento do óleo de alecrim-do-campo por extração a vapor, tais como: tempo de extração, razão carga de biomassa/taxa mássica de vapor e algumas características da biomassa. Empregou-se nos ensaios um extrator com cerca de 3,0 kg de biomassa e uma caldeira elétrica capaz de produzir cerca de 60 kg de vapor/hora (saturado a 3,0 kg cm⁻² de pressão efetiva). Os autores consideraram que os resultados obtidos servirão de subsídios na

desejada busca da otimização da operação de extração, diretamente relacionada aos custos de produção do referido óleo.

Soares et al. (2007) estudaram a influência de quatro temperaturas do ar de secagem (40, 50, 60 e 70 °C), em camada fina, e duas velocidades do ar (0,9 e 1,9 m s⁻¹) sobre o teor de linalol do manjericão (*Ocimum basilicum* L.). Para a extração do óleo essencial foi usada a técnica de arraste a vapor. Os maiores rendimentos de óleos essenciais de manjericão foram obtidos no processo de secagem a 40 °C e 1,9 m s⁻¹. Por análise de regressão, estimaram que o tratamento que resultaria no maior rendimento de linalol seria a 54 °C e 1,9 m s⁻¹. A quantificação do linalol foi determinada por cromatografia em fase gasosa, usando hélio como gás de arraste. A composição química do óleo essencial do manjericão foi afetada tanto pela temperatura como pela velocidade do ar de secagem.

Serraglio et al. (2007) compararam a hidrodestilação e a extração supercrítica (CO₂) no rendimento e composição do óleo essencial da erva-cheirosa (*Aloysia virgata* (Ruiz & Pav.) Juss.). O rendimento da hidrodestilação foi maior que o da extração supercrítica, indicando necessidade de ajustes no equipamento ou modificações na temperatura. A separação cromatográfica dos compostos do óleo apresentou oito compostos majoritários, com grande possibilidade de ser o α -pineno, β -pineno, α -elemeno, β -cariofileno, germanceno-D, que seriam confirmados posteriormente por CG-EM.

Marinho et al. (2007) compararam a eficiência de extração do óleo essencial de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze, pelas técnicas convencionais de hidrodestilação, soxhlet e infusão, variando o solvente empregado e o tempo operacional. Usaram hidrodestilação, sob diferentes tempos operacionais (1 e 6 h), soxhlet, variando o solvente utilizado (etanol e hexano) e o tempo operacional (1 e 6 h) e infusão, que foi realizada por 24 h, usando etanol e água como solventes. A variação da composição do óleo essencial foi avaliada por cromatografia em fase gasosa. Verificaram que o soxhlet apresentou maior eficiência de extração ao se usar etanol como solvente. A água apresentou baixa eficiência na hidrodestilação (0,1%), enquanto na infusão obteve-se o melhor resultado (32,2%). O hexano (4,7%) e o etanol (4,0%) foram considerados adequados, pois apresentaram boa eficiência, tanto em 4 h quanto em 6 h.

Belsito et al. (2007), comparando os constituintes voláteis do óleo de bergamota obtido por prensagem a frio e o óleo volátil isolado pela destilação de vácuo, inferiram que a prensagem a frio contribuiu para a queda da qualidade do óleo essencial, se comparada com a destilação a vácuo. O cromatograma do óleo essencial isolado por destilação a vácuo de cascas de bergamota foi caracterizado pela ausência de qualquer pico atribuível à bergaptana. No óleo obtido por prensagem a frio, a bergaptana estava presente. Esse componente do óleo essencial de bergamota é prejudicial à saúde.

Objetivando avaliar o rendimento e a composição química do óleo essencial de camomila (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert) submetida a um sistema de extração a vapor, em escala comercial, Borsato et al. (2008) monitoraram periodicamente o processo realizado, no município de Campo Largo – PR, na safra de 2005. Os dados obtidos indicaram que o óleo essencial da camomila, extraído por meio do modelo de destilador utilizado, apresentou qualidade aquém das expectativas. Grande parte do óleo essencial, inclusive seus principais componentes, estava sendo perdida junto ao hidrolato.

Liguori et al. (2008) registraram patente de um equipamento para extração de óleo essencial de plantas aromáticas frescas, a vácuo, na ausência de solvente. Utilizaram banho com temperatura superior ao ponto de ebulição da água, promovendo a evaporação da água existente no vegetal, fazendo com que as estruturas se rompessem e o óleo essencial fosse arrastado pelo vapor d'água, devido à pressão do vácuo, sendo conduzido a um condensador. Com a queda da temperatura ocorre a condensação da água e do óleo que escorrem para um coletor. Posteriormente, água e óleo são separados com o uso de Na_2SO_4 . Nesse mesmo sentido, Chen et al. (2009) também registraram patente de um equipamento para extração de óleo essencial de plantas aromáticas frescas, utilizando microondas, pressão de vácuo e aspensão de água. Esse método de extração utiliza baixa temperatura, curto tempo de extração e alta eficiência, evita a oxidação de componentes sensíveis, mantém a estabilidade dos componentes de óleos essenciais de plantas aromáticas frescas, economiza energia e foi considerado para produção industrial.

Ferhat et al. (2008) apresentaram os primeiros resultados de extração de óleos essenciais de casca de laranja fresca, utilizando microondas na ausência de solventes (SFME). A extração foi realizada à pressão atmosférica, sem adição de

qualquer solvente ou água. O SFME aumentou o rendimento do óleo essencial e eliminou o tratamento de águas residuais, renunciando exemplo de extração de óleo essencial rápida, sustentável e ambientalmente correta.

Mariano e Rosa (2008) compararam a eficiência da extração em porcentagem de óleo essencial extraído do alecrim (*Rosmarinus officinalis*) com os métodos soxhlet (a quente) e por imersão em solvente a frio (etanol, éter etílico, éter de petróleo e metanol) e ainda pelo método de arraste a vapor. O método a quente se mostrou mais eficiente, exceto na utilização de metanol como solvente. Para os demais solventes, a temperatura em que foi realizada a extração foi mais importante e determinante na quantidade de produto final obtido. Utilizando-se metanol houve maior influência do tempo em que a planta foi submetida à extração. O método a quente apresentou maior rendimento em massa, mas nesse método não se obteve somente o óleo essencial.

Hashemi et al. (2008) avaliaram a composição e o rendimento do óleo essencial de sementes de cominho (*Cuminum cyminum* L.), utilizando como métodos de extração a hidrodestilação convencional e a microextração. O rendimento do óleo obtido pelos dois métodos foi equivalente; além disso, apresentaram concentrações similares de cuminaldeído e a maioria dos outros componentes voláteis também foi obtida pelos dois métodos.

Brito e Marques (2008) compararam as técnicas de hidrodestilação e microextração em fase sólida na obtenção do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. Embora os perfis cromatográficos dos óleos obtidos pelas diferentes técnicas tenham se mostrado semelhantes, a vantagem da microextração em fase sólida foi notável, pois utilizou menor quantidade (150 mg vs. 150g), menor tempo de extração (15 min vs. 80 min) e temperatura consideravelmente mais baixa.

Martinazzo et al. (2009) avaliaram a qualidade do óleo essencial extraído de folhas de *Cymbopogon citratus* após 12 meses de armazenamento, em três embalagens diferentes: a primeira composta por um pacote de polipropileno, envolto por dois pacotes de papel Kraft; a segunda um pacote de polipropileno e a terceira dois pacotes de papel Kraft, envolto por um pacote de polipropileno. Usaram como método de extração a hidrodestilação e a caracterização foi feita por CG-DIC e CG-EM. O gás de arraste foi o hélio para o CG-EM e o nitrogênio

para o CG-DIC. O óleo essencial não sofreu alteração significativa durante o armazenamento, em nenhuma das embalagens.

Farhat et al. (2009) compararam a difusão de vapor em processos de extração de óleos essenciais por microondas, processo desenvolvido com um *design* mais limpo, com a difusão de vapor em processo convencional. Os óleos essenciais extraídos por difusão de vapor no processo por microondas, por 3 min, foram quantitativamente e qualitativamente semelhantes ao obtido por difusão de vapor convencional por 20 min. Para confirmar a eficiência deste processo, propôs-se um modelo matemático para descrever a transferência em massa de óleo essencial de lavanda. O coeficiente de transferência de massa obtido pela difusão de vapor na extração por microondas foi seis vezes superior ao obtido por difusão de vapor no método convencional. O método de difusão de vapor na extração por microondas foi melhor que o método de difusão de vapor na extração convencional, em termos de economia de energia, limpeza e redução do desperdício de água.

Langa et al. (2009), com o objetivo de otimizar a extração de óleo essencial por fluido supercrítico (comparando-a com a hidrodestilação) e obter extrato útil para aplicações médicas, como por exemplo, no caso da doença de Alzheimer, testaram a interferência de diferentes condições de extração na composição do óleo essencial de sálvia espanhola (*Salvia lavandulifolia* Vahl.). Os melhores resultados para a extração supercrítica foram alcançados a 90 bar, 40 °C, 1,32 kg h⁻¹ e granulometria de 0,8 mm. O rendimento do óleo da extração supercrítica na condição mais favorável de funcionamento foi muito semelhante ao rendimento da hidrodestilação.

Zhou et al. (2009) propuseram um método de destilação por microondas concomitantemente com microextração em fase sólida (DM-MEFS), combinada com CG-EM, que foi desenvolvido para a identificação de substâncias voláteis nas flores secas de *Chrysanthemum morifolium*. O método proposto permitiu a extração, o isolamento e a concentração de substâncias voláteis em uma única etapa. Este método, DM-MEFS-CG-EM, também foi comparado ao método convencional de destilação a vapor seguido por CG-EM. Trinta e duas substâncias voláteis foram identificadas utilizando o recém-desenvolvido processo DM-MEFS-CG-EM. Em comparação, vinte e sete compostos foram identificados pela destilação a vapor tradicional, seguida por CG-EM. O método DM-MEFS-CG-

EM proposto foi considerado simples, rápido e eficiente para a identificação de substâncias voláteis em *Chrysanthemum morifolium*.

Zhannan et al. (2009) compararam os métodos de extração supercrítica e hidrodestilação na obtenção de óleo essencial de *Zingiber corallinum* Hance. Observaram que as vantagens da extração supercrítica sobre a hidrodestilação incluem: baixa temperatura de funcionamento, não havendo degradação térmica dos compostos majoritários; curto período de extração; alta seletividade na extração dos compostos e que não há efeito negativo de resíduos de solvente sobre a qualidade do óleo. O óleo essencial de *Z. corallinum* produzido por extração supercrítica rendeu metil ésteres do ácido ferúlico (17%) como componentes principais.

Da Porto e Decorti (2009) compararam a extração das substâncias aromáticas da hortelã (*Mentha spicata* L.) empregando dois métodos: uma mistura de etanol-água (70% em volume), assistida por ultra-som, juntamente com destilação sob vácuo e a hidrodestilação convencional. A extração assistida por ultra-som, em associação com a destilação sob vácuo, ofereceu vantagens em termos de rendimento, seletividade, estabilidade e qualidade do sabor dos compostos a partir do extrato de *M. spicata*. A aplicação de ultra-som associada à extração e à destilação a vácuo foram consideradas técnicas promissoras para recuperação de compostos aromáticos de plantas naturais para uso como condimento em alimentos, produtos higiênicos e aromaterapia. Essa mesma técnica foi empregada com sucesso por Da Porto et al. (2009) na extração do óleo essencial de *Lavandula angustifolia* L.

Huang et al. (2009) analisaram os componentes voláteis das raízes de *Valeriana officinalis* var. *latifolia*, utilizando os métodos de extração por fluido supercrítico e hidrodestilação com microextração em fase sólida. Setenta e dois compostos foram isolados e identificados. Os principais componentes voláteis de *V. officinalis* var. *latifolia* foram significativamente diferentes daqueles de *V. officinalis*, e variaram de acordo com diferentes métodos de extração. A extração supercrítica apresentou co-extraídos de alto peso molecular e compostos que não contribuem para o aroma. A extração por hidrodestilação resultou na perda de alguns componentes altamente voláteis. As condições da extração supercrítica (temperatura e pressão) interferiram no rendimento e na composição do óleo essencial.

Li-mei et al. (2009), em trabalho objetivando verificar as variações dos componentes do óleo essencial de *Osmanthus fragrans* Lour. em diferentes fases de floração, compararam vários métodos de extração e concluíram que o método de HS-MEFS *headspace*-microextração em fase sólida utilizando fibra PDMS/DVB, é mais rápido e útil para a quantificação das substâncias voláteis emitidas de flores vivas de *O. fragrans*, durante os diferentes estágios de desenvolvimento da floração.

Li et al. (2009) trabalharam combinando solventes orgânicos com baixo ponto de ebulição e destilação a vapor na extração de óleo essencial de sementes de *Cuminum cyminum*. Consideraram o efeito de diferentes parâmetros, como tamanho de partícula, temperatura e tempo de extração no rendimento do óleo. O óleo essencial obtido por extração com fluido supercrítico, hidrodestilação, tecnologia de combinação de solventes orgânicos com baixo ponto de ebulição e destilação a vapor foi analisado por CG-EM para detecção de componentes e comparação dos métodos de extração. Quarenta e cinco compostos foram identificados nos óleos essenciais de *C. cyminum*, mostrando que a composição obtida por meio da extração pelos diferentes métodos foi semelhante na maioria deles; no entanto a concentração dos compostos identificados foi aparentemente diferente em função do método. As características gerais dos óleos essenciais obtidos foram ainda comparadas. A combinação de solventes orgânicos com baixo ponto de ebulição e a destilação a vapor foi o melhor processo entre os três analisados, pois apresentou alta qualidade, tecnologia simples e baixo custo.

A análise do óleo essencial de especiarias é frequentemente realizada por hidrodestilação, seguida por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. No entanto, segundo Wang et al. (2009), a hidrodestilação geralmente requer grande quantidade de amostra, tempo (várias horas) e elevado consumo de energia. Vários tipos de técnicas de extração estão sendo estudados, como por exemplo, a extração em fase sólida e microextração em fase sólida. Analisando os óleos essenciais de *Cuminum cyminum* L., obtidos por hidrodestilação, microextração em fase sólida com *headspace* e agitação magnética, extração com nebulização ultra-sônica e microextração em fase sólida com *headspace* e nebulização ultra-sônica, usando como solvente água. A microextração em fase sólida com *headspace* e nebulização ultra-sônica foram

considerados os métodos mais viáveis para análise de óleo essencial de especiarias.

Tendo em vista a revisão bibliográfica apresentada sobre métodos de extração e identificação dos compostos químicos presentes em óleos essenciais, observa-se que o método de extração por hidrodestilação é o mais usado em experimentos de laboratório, pois requer material em pequena quantidade e é de fácil instalação. A extração a vapor é mais usada comercialmente, pela facilidade de operação e eficiência do equipamento. O método de extração por fluido supercrítico vem sendo também muito utilizado nos laboratórios de pesquisa de ponta, devido ao fato de não deixar resíduo de solvente no óleo e ser um método ambientalmente correto, não poluindo o ambiente. No entanto, os parâmetros de extração precisam ser ainda estudados mais aprofundadamente, pois podem ser otimizados. Para a extração do óleo essencial de frutas cítricas, o único método utilizado é a extrusão ou prensagem. As técnicas de extração por microondas e a vácuo, que não utilizam solventes, ainda não são muito usadas, mas representam uma proposta promissora, visto que, teoricamente, o óleo seria mais puro, sem agredir o meio ambiente.

Não se pode afirmar que exista um método de extração melhor que todos os outros, pois cada um deles resulta em óleo essencial puro, com composição química específica para cada espécie vegetal. A composição química dos óleos difere quando são extraídos de partes diferentes de uma mesma espécie vegetal, de espécie cultivada de formas diferentes, pela diversidade genética, o habitat ou os métodos utilizados para sua extração. Esta variação na composição química dos óleos essenciais pode ser facilmente entendida e aceita quando se afirma que estes são partes do metabolismo da planta, e que, portanto, estão em constante flutuação. Assim, ocorrem modificações transformando uns compostos em outros, de acordo com a parte da planta, o momento de seu desenvolvimento ou crescimento, o horário de sua colheita. Até mesmo após sua extração, devido à complexidade de sua composição, podem ocorrer modificações físico-químicas por meio de reações químicas entre seus constituintes e o próprio meio, como a luz solar, enzimas e o recipiente onde está armazenado (Leal, 1998; Leal et al., 2001; Watanabe et al., 2006; Wolffenbüttel, 2007)

Para a caracterização dos óleos essenciais, os métodos usados pela grande maioria dos pesquisadores são a cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), como também afirmam Simões e Spitzer (2003). Mais recentemente, alguns trabalhos estão tentando associar vários procedimentos no intuito de melhorar a qualidade do óleo e identificar o maior número possível de componentes. Trabalhos recentes utilizam a extração por microondas, combinada com microextração em fase sólida acoplada ao CG-EM (Zhou et al., 2009); outros testaram técnicas de *headspace* com microextração em fase sólida (Li-mei et al., 2009), mostrando que as combinações de técnicas podem se tornar um caminho viável para a melhoria da qualidade dos óleos extraídos.

3. TRABALHOS

Drying kinetics of lemon-scented grass (*Pectis brevipedunculata*)

ABSTRACT: Lemon-scented grass (*Pectis brevipedunculata*) is an essential oil bearing plant, which is considered as a potential source of citral for the food and fine chemical industries. Knowledge of its drying kinetics can assist in the design of convective driers that are capable of preserving the quality of the product. In this study, the drying kinetics were investigated using three levels of drying-air temperature (30, 40, and 50 °C), and two levels of dry air mass flow rate (0.274 and 0.542 kg s⁻¹ m⁻²) for a mean humidity ratio of 0.019 kg kg⁻¹. The suitability of the Lewis drying model to accurately represent the drying curves was also investigated. The goodness of fit between the experimental and predicted values was based on the correlation coefficient, root mean square error, mean absolute percentage error, mean bias error and agreement index. The dependence of the model's drying constant k on temperature was also established. Results revealed that although mass transfer is mainly affected by temperature, it is also dependent on dry-air mass flow rate. The Lewis model was found to produce accurate predictions of the drying curves and an Arrhenius-type equation holds for the relationship between the drying constant k and the drying air absolute temperature.

Keywords: Convective drying; thin-layer; Lewis model; error analysis; medicinal plant; essential oil.

1. Introduction

The genus *Pectis* belongs to the tribe *Tageteae*, which includes approximately 216 New World species distributed among 16 to 23 genera. Plants of this tribe are commonly found in xeric shrublands, with the major centre of diversity located in the Mexican highlands and a few species adventive in the Old World. *Pectis* is a widespread genus with approximately 75 species, ranging from south-western U.S.A. to Argentina (Loockerman *et al.*, 2003). *Pectis* are generally annual or perennial herbs, although some species are shrubby. The most conspicuous character of the genus is the presence of pellucid glands containing aromatic oils on the leaves and phyllaries (Azevedo, 2007; Loockerman *et al.*, 2003). At least 15 species of *Pectis* have been described in the Brazilian flora. According to Albuquerque *et al.* (2007), despite the ethnobotanical uses of some of these species, the genus *Pectis* has been the subject of scant scientific studies.

Pectis brevipedunculata is found in many regions of Brazil, generally growing on limestone, sandy or rocky soils, on bare rock surfaces or in rock crevices, mainly in semi-arid conditions. The leaves and flower heads of *P. brevipedunculata* are used to prepare medicinal beverages to treat nervous disorders and stomach problems, and is highly regarded as a sedative tea. The importance of studying rare and lesser known medicinal plants is assuming greater significance nowadays due to the re-discovery that the connection between plants and health is responsible for launching a new generation of botanical therapeutics, which include plant-derived pharmaceuticals, multicomponent botanical drugs, dietary supplements and functional foods (Agra *et al.*, 2007; Raskin *et al.*, 2002).

Another benefit of studying the aromatic flora is their potential use in the production of essential oils that can be used as raw materials in the fine chemicals industry for direct application in products such as perfumes, fragrances and cosmetics. The antibacterial properties of essential oils and their components are also exploited in such diverse commercial products as dental root canal sealers, chewable tablets for treating caries and antiseptics. Further physiological effects of essential oils are made use of in widely differing products such as commercial potato sprout suppressants and fumigants against major stored-product insects (Burt, 2004; Maia and Andrade, 2009; Shaaya *et al.*, 1991).

Trindade *et al.* (2005) identified the following compounds in the essential oil of *P. brevipedunculata*: geranial or *E*-citral (61.04%), neral or *Z*-citral (25.64%), linalyl acetate (10.34%), 1-Tridecene (1.15%), nerol (1.05%) and limonene (0.77%). The aldehyde citral, often in the form of the stereoisomers geranial and neral, has been shown to be present in much lower levels in sweet orange (3.0%), lemon (0.1%), and in bergamot (0.7%) essential oils (Fisher and Phillips, 2008). Citral is thought to be one of the most potent aroma compounds in citrus fruits, hence its use in perfumery (after shaves and body lotions) for its citrus effect. Martinazzo (2006) showed that the essential oil of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) contains 86% citral. In fact, due to the high content of citral in its essential oil, *P. brevipedunculata* is popularly known as lemon-scented grass in the inland regions of Brazil. The antimicrobial activities of citral against bacteria and post-harvest and aflatoxigenic fungi have been well documented (Sandri *et al.*, 2007; Wuryatmo *et al.*, 2003). Linalyl acetate, another constituent of the essential oil of *P. brevipedunculata*, is a naturally-occurring phytochemical found in many flowers and spice plants. It is one of the principal components of the essential oils of bergamot and lavender (Martín *et al.*, 2007). Linalyl acetate is a constituent of several industrial products such as soaps, cosmetics, cleaning products and oil paint. It is also used as a food additive; foodstuffs contain between 1.9 (soft drinks) and 13 ppm (chewing gum) linalyl acetate (Karlaganis, 2002).

Lemon-scented grass has the potential to become an important source of citral to the food, cosmetics and personal care industries. However, it is not yet a widespread cultivated plant. Nevertheless, it is already commercially exploited by small- and medium-scale farmers who do not necessarily have the installed capacity to process the whole crop immediately after harvest. The processing of lemon-scented grass, prior to essential-oil extraction, involves two main steps: drying and storage. However, the drying of essential oil bearing plants always comes with a certain level of risk because the heat source and the associated increase in temperature could interfere with the evaporation rate profiles; an improper drying could result in the loss of volatile constituents and reduce the market value of the product.

After decades of investigation into the drying characteristics of cereals, oilseeds and other agricultural products, the investigation of the drying behaviour of medicinal and aromatic plants has now attracted the interest of many researchers (Akpınar, 2006; Arslan *et al.*, 2010; Kaya and Aydın, 2009; Silva *et al.*, 2008; Soysal *et al.*, 2006; Szumny *et al.*, 2010; Zanoelo *et al.*, 2007).

However, no attempt has been made to date to investigate the drying kinetics of lemon-scented grass, a necessary step towards establishing the combination of the drying parameters that would not qualitatively and quantitatively alter the chemical components present in the fresh product. Besides, the simulation of the thin-layer drying process employing mathematical models constitutes a powerful tool to design engineers that can determine the most appropriate type of drying for a particular herb. Mathematical modelling is also useful to determine the size or optimise drying equipment and to choose the most suitable operating conditions that should be employed in commercial deep-bed driers (Blasco *et al.*, 2006; Gunhan *et al.*, 2005; Jayas *et al.*, 1991).

It is not within the scope of the present study to develop a new mathematical model or to determine which one best describes the drying curves of lemon-scented grass among the several models found in the literature, a task that will be addressed in future work. Notwithstanding, we will verify if a simple model developed by Lewis (1921) is capable of describing, with a good degree of accuracy, the decrease in moisture of the product throughout the drying process. Although the Lewis drying model is considered not to provide acceptable results in cereal grain drying (Brooker *et al.*, 1992), it proved to be more than a reasonable alternative to the description of the drying of some medicinal and aromatic plants (Buser *et al.*, 1999; Doymaz, 2009; Panchariya *et al.*, 2002; Temple and van Boxtel, 1999; Therdthai and Zhou, 2009; Zanoelo *et al.*, 2007).

The purposes of this study were to investigate the drying kinetics of lemon-scented grass and to verify if the semi-empirical Lewis drying model is capable of accurately predicting the drying curves of the product at 30, 40 and 50 °C, and for dry air mass flow rates of 0.274 and 0.542 kg s⁻¹ m⁻². Additionally, we aimed to determine whether the single parameter of the Lewis model could be related to drying-air temperature by an Arrhenius-type relationship.

2. Material and methods

2.1. Plant material

Aerial parts from volunteer plants of lemon-scented grass (*Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip.) grown on experimental fields at the Northern Rio de Janeiro State University campus, Campos dos Goytacazes, SE Brazil, were used. Plants used in this investigation were all collected in the middle of March 2009, just after sunrise. Voucher specimens have been deposited in the herbarium of the Department of Plant Biology at Federal University of Viçosa, Minas Gerais state, SE Brazil. The aerial part of this herb is made up of branches which bear side branches, which in turn bear shoots, leaves and flowers. Randomly selected samples at the same phenological phase (full bloom) were hand clipped at approximately 2 cm above the soil surface the day prior to each drying test. About 1.5 kg of clean lemon-scented grass was collected for each drying test. Upon arrival at the laboratory, side branches were cut from the main branches, producing three 0.5 kg subsamples. Therefore, each subsample used in the present work was composed of several side branches containing leaves and flowers. The mean initial moisture content of the samples ranged from 75.2 to 81.7% (wet basis), as determined in a forced-convection air-oven at 60 °C for 72 hours according to the ASAE Standard S358.2 (ASAE, 1999). The samples were subsequently put in screw top glass jars with plastic lids and stored until the following morning in a controlled chamber at 7 °C.

2.2. Description of the thin-layer drier

A thin-layer laboratory drier was built to deliver controlled air mass flow rates at predetermined dry-bulb temperatures to the lemon-scented grass samples. Ambient air is drawn into the drying system by a centrifugal-flow fan through a diaphragm valve which enables the air to be supplied at the required airflow. The drier is equipped with a frequency inverter connected to the fan induction motor, allowing finer control of the air flow rate. In passing through the automatically controlled resistance heater unit, the air temperature is raised and maintained within ± 0.5 °C of the desired level just prior to entering the drier plenum chamber. Drying-air temperature could be adjusted to values between 30 and 70 °C through a proportional type controller.

The drying-air moves horizontally from the fan outlet, passes through the resistance heaters and enters the plenum chamber, and then moves upward through a vertical 0.60 m diameter duct until it reaches the test chamber at the upper end of the duct. The test chamber has three openings to accommodate removable circular drying trays 0.24 m in diameter and 0.05 m in height. Each drying tray has a perforated steel base, allowing the passage of the drying-air through the product with a negligible pressure drop. The base of the vertical duct that connects the plenum to the test chamber has a flow-smoothing section of 50 mm filled with small glass spheres 17 mm in diameter. The entire drier was built having a double-wall structure with a 20 mm gap between the inner and outer walls, and the wall cavities were filled with fibreglass insulation to facilitate temperature control by minimising heat loss to the surroundings. The surface of the lemon-scented grass bed was open to the atmosphere but shielded from draughts by a dedicated exhaust duct.

2.3. Drying test procedures

Before the start of each drying run, the jars were removed from refrigerated storage and placed in a laboratory bench to bring the temperature of the lemon-scented grass to room temperature. For each run, the drier was allowed at least half an hour to stabilise at the specified air temperature before the test began. Then, a 0.1 kg portion was removed from each jar and distributed to the corresponding tray evenly so as to produce a thin layer of the product. The trays were placed in the drying chamber and the test was then started. Moisture content of the samples throughout the drying process was determined gravimetrically by removing the trays from the drying chamber and weighing them to an accuracy of ± 0.01 g every 5 minutes in the first 30 minutes, every 10 minutes up to 2 hours, every 15 minutes up to 3 hours, every 30 minutes up to 9 hours, and every hour thereafter. At the conclusion of each test, a sample was taken from each tray for the determination of the final moisture content (ASAE, 1999), giving a reliable cross-checking of results.

Ambient air temperature and relative humidity were measured and recorded with a thermohygrograph located near the air input side of the drier. The recorded values were used to calculate other psychrometric properties of the drying-air (enthalpy,

humidity ratio and specific volume) employing the software GRAPSI developed by Melo *et al.* (2004). The temperature of the air passing through the sample was continuously monitored with a copper-constantan thermocouple inserted 2 cm below the drying chamber. Another thermocouple detected the exhaust drying air temperature. The values were monitored and recorded with a data acquisition system. The air velocity measurements were made ahead of the drying chamber using a vane anemometer. Measurements were made prior to each weighing of the drying trays.

Tests involved three levels of drying air temperature (30, 40, and 50 °C) and two levels of dry air mass flow rate (0.274 and 0.542 kg s⁻¹ m⁻²) and were conducted at a mean ambient air humidity ratio of 0.019 kg kg⁻¹. Three replicates were performed at each drying run. Table 1 summarises the experimental parameters in all cases studied.

Table 1. Average drying parameters, total drying time and equilibrium moisture content of *Pectis brevipedunculata*

Test number	1	2	3	4	5	6
Ambient air						
Temperature, °C	29.1	30.0	30.6	31.9	31.7	31.7
Humidity ratio, kg kg ⁻¹	0.017	0.018	0.019	0.018	0.020	0.019
Drying air						
Temperature, °C	29.8	30.2	39.9	40.3	49.8	50.1
Dry mass air flow rate, kg s ⁻¹ m ⁻²	0.289	0.551	0.261	0.523	0.276	0.520
Initial plant parameters						
Temperature, °C	29.1	30.0	30.6	31.9	31.7	31.7
Moisture content, % w.b.	79.4	79.6	75.2	80.2	80.5	81.7
Final plant parameters						
Temperature, °C	29.8	30.2	39.9	40.3	49.8	50.1
Moisture content, % w.b.	15.1	19.7	7.5	10.2	7.5	6.9
Total drying time, h	33	33	23	21	5.25	6.75
Equilibrium moisture content	5.8	6.0	3.2	2.8	2.5	2.5

2.4. Drying kinetics

The experimental drying curves were constructed for each sample by plotting the dimensionless moisture ratio (MR) values *versus* the drying time. MR is defined as the ratio of free moisture in the product at time t to total free moisture present at the start of the drying process and was calculated using Eq. (1), where M_t is the moisture content at any time t , M_0 is the initial moisture content and M_e is the equilibrium moisture content.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (1)$$

A better understanding of the factors that affect the rate of moisture loss is given by differentiating the drying curve and plotting the results as a function of time or moisture content. Differentiation gives the drying rate (ζ) in terms of kg of water/kg of d.m. h and is defined by Eq. (2):

$$\zeta = \frac{\partial M}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{M(t + \Delta t) - M(t)}{\Delta t} \quad (2)$$

2.5. Mathematical modelling of the drying curves

Mathematical modelling of the convective drying process employing the diffusion theory can adequately describe the profile of water distribution within a particular agricultural product only if it is possible to correlate the shape of the product to a solid of perfect geometry. The establishment of a functional relationship between the diffusion coefficient and the moisture content and temperature is also required. Due to the inherent difficulty of establishing this functional relationship for various types of products (e.g., a sample of a herb containing stems, leaves, and flowers) many researchers have preferred to use empirical drying equations to describe the drying process (Parry, 1985).

Lewis (1921) proposed a semi-empirical drying model (Eq. 3), analogous to Newton's law of cooling, which postulates that the rate of change in moisture content is proportional to the instantaneous difference between the moisture content of the material (M) and its equilibrium moisture content (M_e).

$$\frac{dM}{dt} = -k(M - M_e) \quad (3)$$

The integrated form of Eq. (3) yields Eq. (4), which mathematically describes the drying curve of a product, i.e., how its moisture ratio decreases as a function of drying time (t). Eq. (4) is referred to as the Lewis model, the Newton model, or the exponential or logarithmic model in drying literature.

$$MR = \exp(-kt) \quad (4)$$

In Eq. (4), k is the drying constant, which is generally correlated to the drying air absolute temperature (T_{abs}) through an Arrhenius-type function of the form (Brooker *et al.*, 1992)

$$k = a \exp\left(-\frac{b}{T_{abs}}\right) \quad (5)$$

2.6. Data analysis

The statistical design was completely randomised in a factorial 3 x 2 arrangement (temperature x dry air mass flow rate), with three replicates, which totalled 18 experimental units. The experimental data for the moisture ratio and drying time variables from convective drying were fitted to the Lewis model using the quasi-Newton procedure implemented over non-linear regression analysis using the Statistica™ software package. The suitability of the Lewis model to describe the phenomenon studied was evaluated through the calculation with the following statistical parameters and according to the following criteria: (1) determination coefficient r^2 greater than 95% (2) root mean square error (RMSE) less than 0.05 (3) mean absolute percentage error (η) less than 10% (4) mean bias (ξ) close to zero and (5) fit index (δ) close to unity. Eqs. (6) to (9) (presented below) were used to calculate RMSE (Gunhan *et al.*, 2005), η (Madamba *et al.*, 1996), ξ (Gunhan *et al.*, 2005) and δ (Willmott, 1982),

where MR_{est} represents the moisture ratio estimated by the model, MR_{exp} represents the experimental moisture ratio and N represents the number of observations during the experiment. In Eq. (9), $|MR'_{est,i}| = MR_{est,i} - \overline{MR}_{exp}$ and $|MR'_{exp,i}| = MR_{exp,i} - \overline{MR}_{exp}$.

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{est,i})^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|MR_{exp,i} - MR_{est,i}|}{MR_{exp,i}} \right) \quad (7)$$

$$\xi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{est,i} - MR_{exp,i}) \quad (8)$$

$$\delta = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^N (MR_{est,i} - MR_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^N (|MR'_{est,i}| + |MR'_{exp,i}|)^2} \right], 0 \leq \delta \leq 1 \quad (9)$$

3. Results and discussion

The study consisted of two stages, the first of which was designed to assess the effect of temperature and airflow rate on the thin-layer drying kinetics of lemon-scented grass. The second stage of analysis was employed to verify whether the Lewis model can be considered applicable to describe the experimental drying curves of the product under the examined conditions.

3.1. Effect of air temperature

The effect of the drying-air temperature on the reduction of moisture ratio as a function of time, for a dry air mass flow rate of $0.274 \pm 0.022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, and a

humidity ratio of $0.019 \pm 0.002 \text{ kg kg}^{-1}$ is shown in Fig. 1. The results show that the rate of reduction in moisture content increases considerably with rising air temperatures. The drying time to reach an MR of 0.13 for 30 °C was 33 hours while 40 °C required 11 hours, i.e., drying time was reduced to one-third with a 10 °C increase in temperature. A 10-fold decrease in drying time was observed following an increase of the drying-air temperature from 30 to 50 °C. Similar effects were observed when the dry air mass flow rate was increased to $0.542 \pm 0.033 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, with a negligible decrease in the humidity ratio ($0.018 \pm 0.001 \text{ kg kg}^{-1}$). This behaviour is in accordance with reported findings in the literature for the drying of some medicinal and aromatic plants: mint (Lebert *et al.*, 1992), *Taxus* clippings (Hansen *et al.*, 1993), black tea (Temple and van Boxtel, 1999), bay leaves (Demir *et al.*, 2004) and dill and parsley leaves (Doymaz *et al.*, 2006).

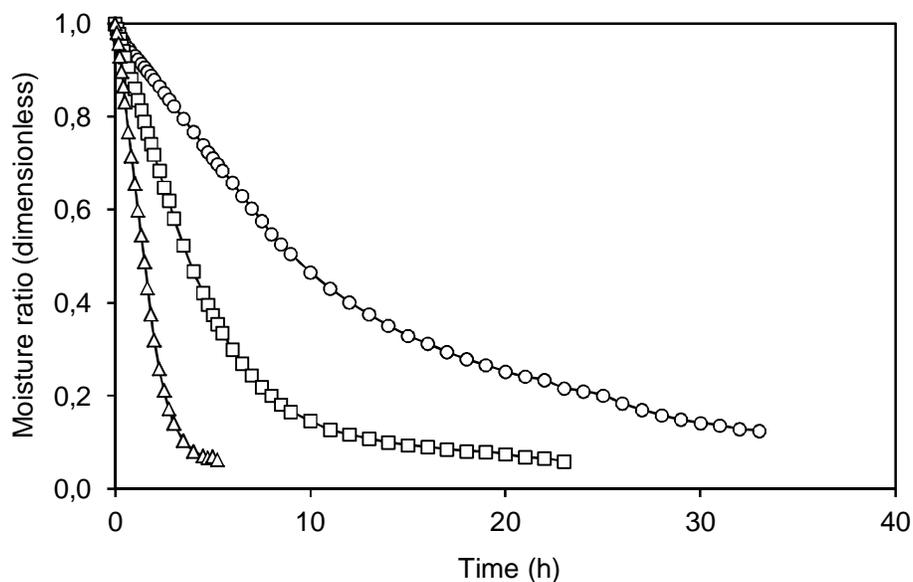


Figure 1. Experimental drying curves for samples of lemon-scented grass in a thin layer with a dry air mass flow rate of $0.274 \pm 0.022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, humidity ratio of $0.019 \pm 0.002 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of temperature. O, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C.

Although the drying curves shown in Fig. 1 may indicate that the reduction in moisture is subject to variation with elapsed time, it does not give insights into the rate of moisture loss (Eq. (2)). Data expressing the effect of temperature on the drying rate as the drying progresses is shown in Fig. 2 for a dry air mass

flow rate of $0.274 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. For purposes of clarity, the graph showing the variation of the drying rate at the earlier stages of drying is shown as an insert in Fig. 2. These profiles exhibit only falling-rate periods, although the curves approach asymptotic values towards the end of the drying process. The absence of a constant-rate drying period is in accordance with published results related to herbs, aromatic and medicinal plants: mint leaves (Doymaz, 2006), parsley and basil (Akpınar, 2006), peppermint (Arslan *et al.*, 2010) and black tea (Panchariya *et al.*, 2002).

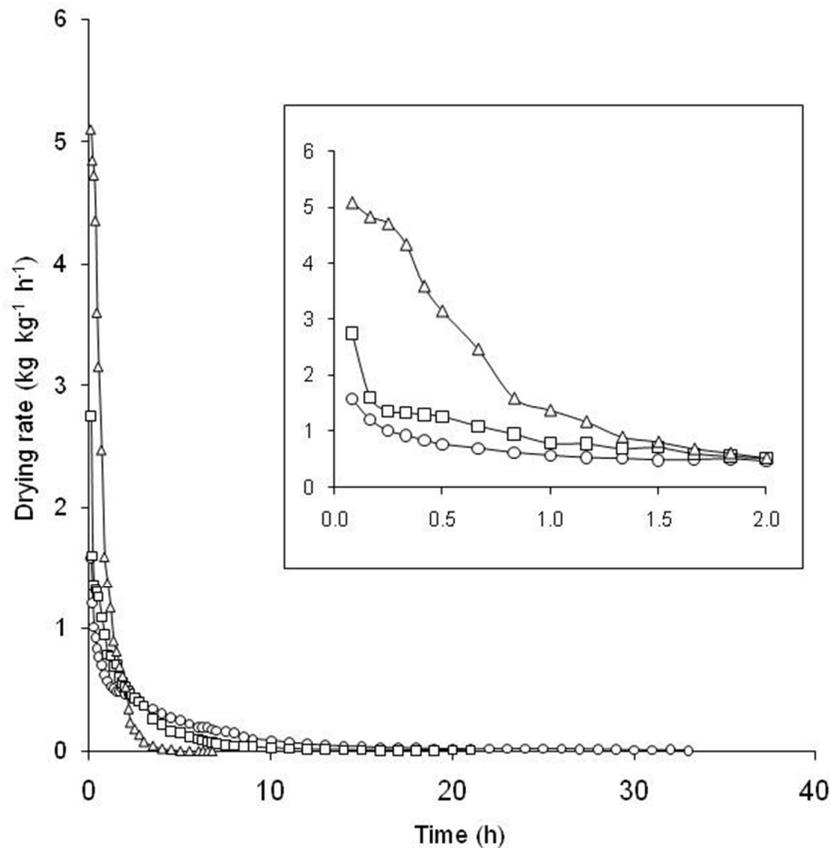


Figure 2. Drying rate as a function of time for samples of lemon-scented grass in a thin layer with a dry air mass flow rate of $0.274 \pm 0.022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, humidity ratio of $0.019 \pm 0.002 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of temperature. O, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C. Insert shows the reduction of the drying rate during the first 2 hours of drying.

It may be noted that during the first 2 hours of the drying process, the drying rate at 50 °C is higher than the values observed at 30 and 40 °C. However, as the drying continues towards the equilibrium moisture content, the 40 and 50 °C

curves fall below the 30 °C, indicating a possible change in the mechanisms governing the internal moisture movement. As the humidity ratio and the dry air mass flow rate remained fairly constant, it is assumed that external conditions did not affect the convective mass transfer coefficient. Belghit *et al.* (2000) observed a decrease in the drying rate of verbena as the temperature increased from 30 to 50 °C, for an air velocity of 2.6 m s⁻¹. As an explanation to this anomalous behaviour, they suggested that the drying was not controlled by the temperature alone, but rather by an appreciable diffusional resistance which could be sensitive to the drying air velocity. The results obtained by Doymaz *et al.* (2006) also clearly show that the drying rates of dill and parsley leaves at 70 °C are higher than the drying rates at 50 and 60 °C only in the first third of the drying process. However, higher drying rates associated with higher drying temperatures at the initial stages of the drying of herbs were not observed by other authors (Kaya and Aydin, 2009; Lebert *et al.*, 1992).

Fig. 3 shows the variation of the drying rate of lemon-scented grass as a function of moisture ratio for a dry air mass flow rate of 0.274 kg s⁻¹ m⁻², at indicated values of temperature, and a humidity ratio of 0.019 kg kg⁻¹. For the same value of MR, higher drying rates were obtained at higher drying-air temperatures. Although Fig. 3 shows another example of how temperature influences drying rate, it does not reveal the details shown in Fig. 2 because the achievement of the same value of MR occurs at different drying times. The rate curves in Fig. 3 show that the drying process is not a smooth, continuous one, as Fig. 1 might suggest, in which a single mechanism controls throughout, mainly at higher temperatures. According to Porter *et al.* (1973), a point of inflexion in these curves (as point A on the 50 °C curve) represents the point at which all the exposed surface of the product becomes completely unsaturated and marks the start of that portion of the drying cycle during which the rate of internal moisture movement controls the drying rate.

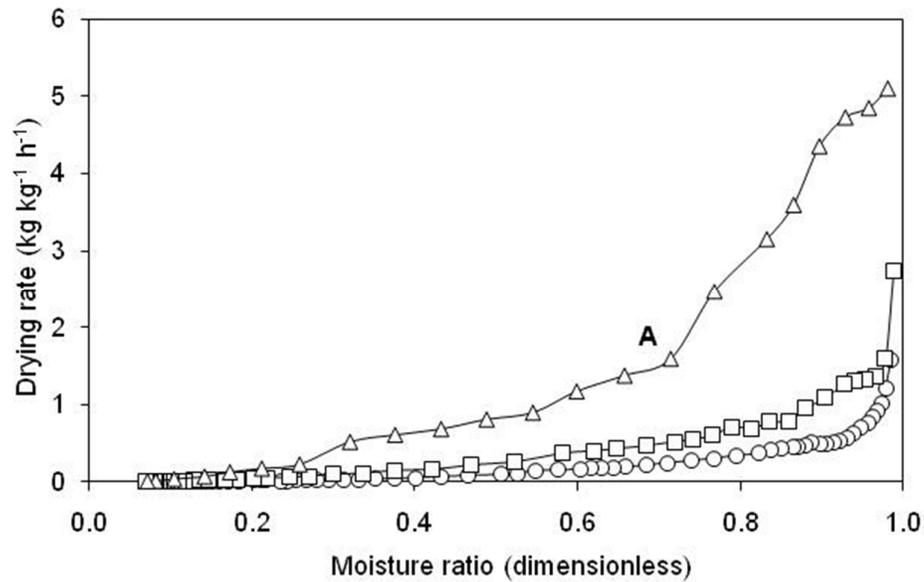


Figure 3. Drying rate as a function of the moisture ratio for samples of lemon-scented grass in a thin layer with a dry air mass flow rate of $0.274 \pm 0.022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, humidity ratio of $0.019 \pm 0.002 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of temperature. \circ , 30 °C; \square , 40 °C; \triangle , 50 °C.

As we are drying samples of lemon-scented grass which contain different plant structures (leaves, flower heads and stems) that most probably respond in different ways to the mass transfer mechanisms, it is not unlikely to find more than one point of inflexion in such curves as those presented in Fig. 3. A similar trend of the rate curves against moisture ratio was observed when the dry air mass flow rate was increased from 0.274 to $0.542 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, although it has been noted that the first point of inflexion in the 50 °C curve at the higher flow rate occurred at a $\text{MR} = 0.83$ whereas that at the lower flow rate was achieved when the MR was 0.71 . This behaviour may be an indication of the influence of the airflow rate on the drying kinetics of *P. brevipedunculata*, a topic that will be further discussed in the next section. Doymaz (2006) obtained points of inflexion at the onset of the drying of mint leaves in the curves representing the variation of the drying rate as a function of moisture ratio. Nonetheless, it was argued that the shape of the curves demonstrated the existence of a smooth diffusion mechanism controlling the drying behaviour.

3.2. Effect of dry air mass flow rate

Convective mass transfer during the passage of the drying air through a thin-layer of a product is generally studied using air velocity as the main parameter associated with air movement. However, this assumption may well misrepresent the true condition of air flow if other psychrometric properties, such as humidity ratio or water vapour pressure, are not kept constant. For this reason, in the present work, the variable dry air mass flow rate is used instead of air velocity to assure that a fixed amount of dry air passes through a thin layer of lemon-scented grass per unit of time and per unit of gross cross-sectional area of the drying chamber. As a matter of fact, comparison with published results is rendered even more difficult since the gross cross-sectional area of the perforated metal plate supporting the product layer is hardly mentioned.

To verify the effect of dry air mass flow rate on the drying kinetics of lemon-scented grass, the evolution of the dimensionless moisture ratio with time, at 30 °C, was plotted at 0.289 and 0.551 kg s⁻¹ m⁻² in Fig. 4. These are the mean values of the dry mass air flow rate for tests 1 and 2, respectively (Table 1). As seen in Fig. 4, an increase in flow rate prompted an increase in MR throughout the process, indicating that under higher airflow rates, the product takes longer to achieve the desired final moisture content. The same behaviour was noticed at 40 and 50 °C. This may indicate that an internal diffusion mechanism controls the drying in such a way that an increase in flow rate results in a reduction of heat and mass transfer coefficients. However, it is still to be determined whether the resistance to water transport during the drying of lemon-scented grass is a matter of diffusion or convection. The Biot number (Bi), which is the ratio of the heat transfer resistances inside of and at the surface of a body, is generally used as an indicator of which heat transport mechanism prevails; an analogous version of the Biot number, usually called the mass transfer Biot number, or Bi_m , is also used in mass diffusion processes. For low Bi_m numbers, convection is the dominating mechanism, whereas a high Bi_m value would indicate that diffusion prevails (Incropera and DeWitt, 2002). Again, it would not be productive to try to determine the Bi_m for an irregular shaped body such as lemon-scented grass, for its calculation depends on the values of h_m (convective mass transfer coefficient), L (characteristic length) and D_{AB} (binary

diffusion coefficient). It would be impractical to determine these parameters in a plant constituted of multi-dimensional and –geometrical parts (flowers, stems and leaves) that could hardly be approximated by an object of a regular shape. Besides, such a study is beyond the scope of the present work.

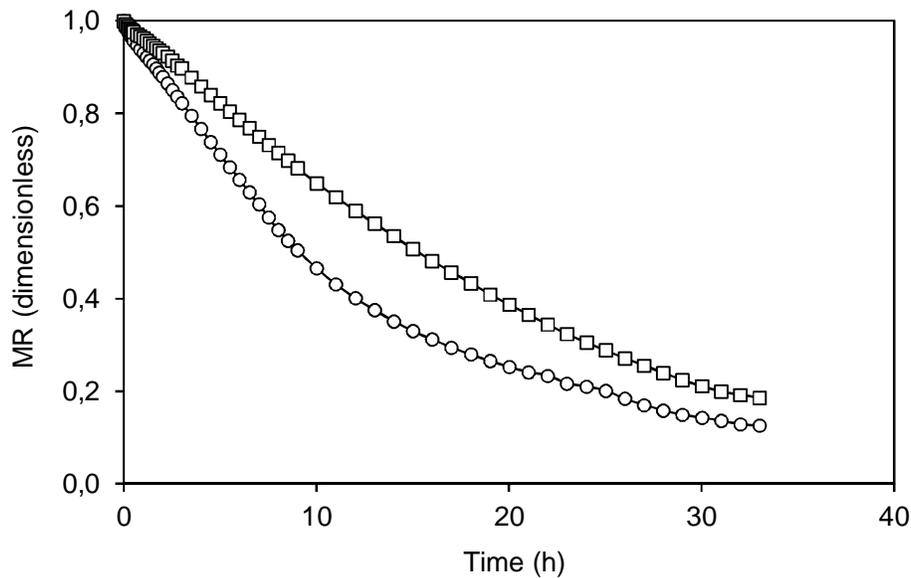


Figure 4. Experimental drying curves for samples of lemon-scented grass in a thin layer at 30 °C, and indicated values of dry air mass flow rate. O, $0.289 \pm 0.015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0.551 \pm 0.021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

The findings in the present work as concerns the influence of the airflow rate on the evolution of the moisture ratio as a function of time are in disagreement with most results reported in the literature for herbs and medicinal plants (Akpınar, 2006; Belghit *et al.*, 2000; Blasco *et al.*, 2006; Kaya and Aydin, 2009; Khazaei *et al.*, 2008). However, it has to be considered that all these mentioned works were performed with a particular part of the plant (leaf, root, flower or stem) that could be easily modelled as three dimensional geometric shapes, which renders it easier to evaluate not only the external transfer mechanisms (convective heat and mass transfer) but also the transfer mechanisms within the product (conduction heat transfer and diffusion mass transfer) (Brooker *et al.*, 1992). In the case of a lemon-scented grass plant, due to the much smaller size of its structures as compared to that of other herbs, it would not be feasible to separate them from the whole plant before drying. Besides, the extraction of its essential oil is performed using the whole plant except its roots.

The unexpected trend indicated by the curves in Fig. 4 show that the diffusion mechanisms that govern the effect of airflow rate on the drying kinetics of agricultural products is a subject yet to be fully established. Few authors have achieved similar results as those presented in Fig. 4 (Abe and Afzal, 1997; Erbay and Icier, 2010). Finally, there are other authors who observed negligible effects of the airflow rate on the reduction of the moisture ratio during drying (Gouveia *et al.*, 1999; Hutchinson and Otten, 1983; Madamba *et al.*, 1996; Sankat *et al.*, 1996; Syarief *et al.*, 1984).

The drying rate in the falling rate period may or may not depend on the dry air mass flow rate, a behaviour that affords a useful diagnostic test as to the mechanism of drying (Porter *et al.*, 1973). If there is no variation in the drying rate of a product following a substantial change in the value of the dry air mass flow rate, it is assumed that the drying rate depends solely on the properties of the product at any air temperature. In the present work, significant variations in the drying rate as a function of dry air mass flow rate were noted for all values of temperature but mainly at the first stages of the drying process. This effect was more pronounced at the lower rather than the higher drying-air temperatures. The effect of the dry air mass flow rate on the drying rate of lemon-scented grass at 30 °C is shown in Fig. 5. It is seen from Fig. 5 that in the first 3 hours of the drying process, the higher the dry air mass flow rate, the lower the drying rate. As the drying proceeds (from 3 to 6 hours), the curves overlap, showing that airflow rate has little if any effect on the drying rate. After 6.25 hours of drying, results show an opposite pattern, i.e., the drying rate increased when the dry air mass flow rate was practically doubled from 0.289 to 0.551 kg s⁻¹ m⁻². A similar trend in the variation of the drying rate as a function of the dry air mass flow rate was observed at drying-air temperatures of 40 and 50 °C, although the curves tend to cross at earlier stages of the drying process as the temperature is increased.

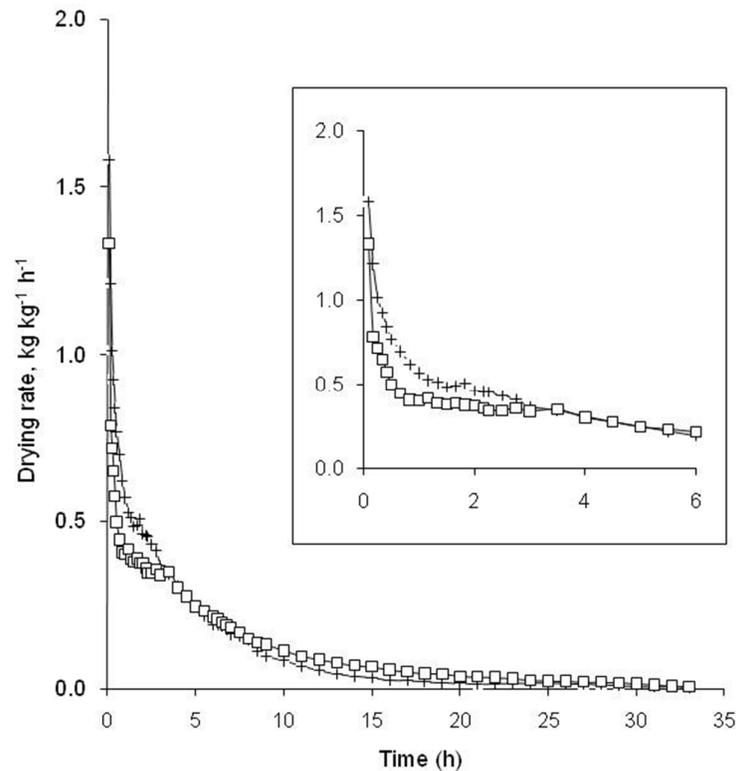


Figure 5. Drying rate as a function of time for samples of lemon-scented grass dried in a thin layer at 30 °C and at a humidity ratio of $0.018 \pm 0.001 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of dry air mass flow rate. +, $0.289 \pm 0.015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0.551 \pm 0.021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Insert shows the reduction of the drying rate during the first 6 hours of drying.

Drying experiments conducted by Blasco *et al.* (2006) showed that there was a threshold level for air velocity (1.0 to 1.2 m s^{-1}) that defined if the mass transfer mechanisms during the drying of turmeric rhizomes were controlled by external or by internal resistance. When the product was subjected to lower values of air velocity, a predominant external mass transfer mechanism prevailed, followed by an increase in the drying rate. From this threshold level, air velocity would no longer influence external resistance significantly and a predominant internal mass transfer mechanism would govern the process in such a way that the drying rate remained constant throughout the remainder of the drying process. The aforementioned mass transfer mechanisms could also explain the curves' behaviour shown in Fig. 5.

Henderson and Pabis (1962) investigated the effect of the airflow rate on the drying rate of wheat and observed that the sample subjected to the slower air

rate ($0.02 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) dried quicker; air rates of 0.10 up to $0.68 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ had no apparent effect on the drying rate. Simmonds *et al.* (1953) observed that a 4-fold variation in the flow rate (8 to $30 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) produced little or no change in the drying rate of wheat at $54 \text{ }^\circ\text{C}$. In general, variation in the airflow rate past kernels of grain being dried in a thin layer is considered as not affecting the drying time, in view of the high resistance to internal moisture movement of the kernel compared to low resistance water vapour.

3.3. Mathematical modelling of the drying curves

Table 2 shows the resulting drying constant k and the statistical parameter values (r^2 , REQM, η , ξ and δ) used to evaluate the degree of suitability of the Lewis model to the experimental data of convection drying of lemon-scented grass at 30 , 40 , and $50 \text{ }^\circ\text{C}$, and with 0.274 and $0.542 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ dry air mass flow rates. Considering only the coefficient of determination r^2 as a parameter for assessing goodness of fit, it can be seen that the Lewis model fit the drying experimental data according to the established criteria, with values of r^2 close to unity for all drying conditions. The narrow range of variation of the root mean square error, $0.02 \leq \text{RMSE} \leq 0.05$, also indicates that the Lewis model may be considered a good predictor of the thin-layer drying behaviour of lemon-scented grass. The range of variation obtained for the RMSE in the present work is similar to those reported in the literature by researchers in search of a best thin-layer drying model to explain the drying behaviour of a number of agricultural products (Doymaz, 2006; Gunhan *et al.*, 2005; Khazaei *et al.*, 2008; Togrul and Pehlivan, 2003). The values obtained for the mean absolute percentage error interval, $4.22 \leq \eta \leq 19.22$, do not satisfy our selection criteria but are not sufficiently high enough to disqualify the curve obtained by the Lewis model as a good approximation of the experimental data.

Table 2. Drying rate constant k and values of error parameters (r^2 , RMSE^a, η , ξ , and δ) used to investigate the goodness-of-fit of the Lewis mathematical drying model in the description of convective drying at 30, 40, and 50 °C, and with 0.274 and 0.542 dry air mass flow rate

Temp. (°C)	0.274						0.542					
	k	r^2	REQM	η	ξ	δ	k	r^2	REQM	η	ξ	δ
30	0.0700	0.99	0.02	4.63	0.00	0.99	0.0465	0.99	0.02	4.22	0.00	0.99
40	0.1827	0.99	0.03	16.21	-0.01	0.98	0.1114	0.99	0.02	5.35	0.00	0.98
50	0.5189	0.98	0.05	15.75	-0.01	0.99	0.3716	0.98	0.04	19.22	0.00	0.99

^a Root mean square error

According to Gunhan *et al.* (2005), the most accurate model is one that has a mean bias ξ close to zero. The values of ξ obtained here (-0.01 to zero) also allows us to consider that the Lewis model describes the drying of lemon-scented grass with a great level of accuracy. This result was corroborated by the values of the fit index, which was very close to unity, varying in the range $0.98 \leq \delta \leq 0.99$. Previous works have demonstrated the usefulness of the Lewis model in the description of the thin-layer drying of many agricultural products (Buser *et al.*, 1999; Doymaz, 2009; Mota *et al.*, 2010; Omid *et al.*, 2009; Temple and van Boxtel, 1999; Therdthai and Zhou, 2009; Zanoelo *et al.*, 2007).

Fig. 6 shows the experimental data and the drying curve obtained by the Lewis model for lemon-scented grass dried at 30 °C and $0.289 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Similar performances of the model were observed for all other treatments.

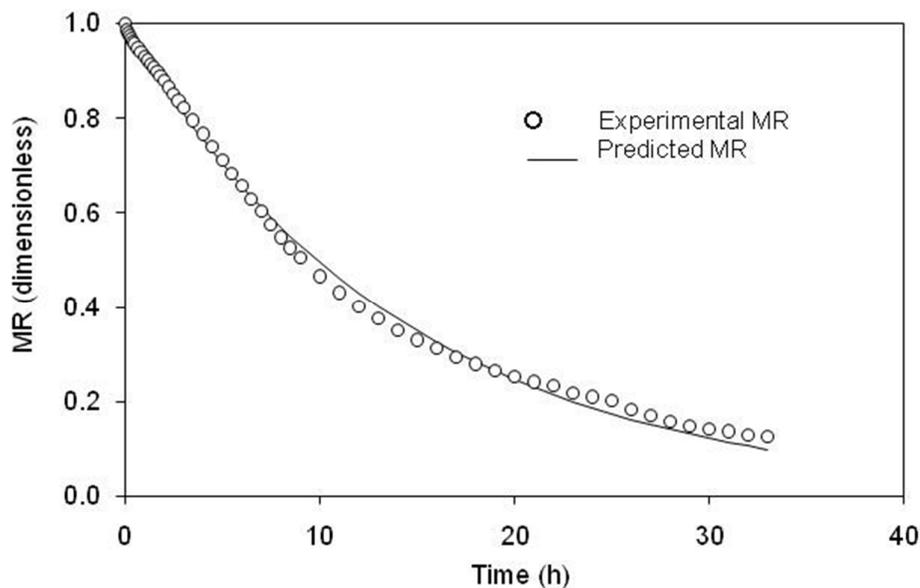


Figure 6. Moisture ratio vs. time (experimental values and drying curve predicted by the Lewis model) for convective drying of lemon-scented grass at 30°C and $0.289 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

The drying constant k has been calculated in terms of the mass diffusivity by a number of authors who dried products which could be represented by solids of

regular geometries (infinite cylinder, plane sheet and sphere). However, since this work reports the drying of whole samples of lemon-scented grass containing stems, leaves and flower heads (i.e., samples of a non-ideal shape), it was considered more adequate to use an Arrhenius type equation to relate the drying constant k to absolute temperature throughout the drying process (Laws and Parry, 1983). The analysis yielded the following Eqs. (10) and (11) for dry air mass flow rates of 0.274 and 0.542 kg s⁻¹ m⁻², with adjusted coefficients of determination of 0.9798 and 0.9424, respectively, which confirms that Arrhenius type equations hold for the relationship between k and temperature. These results indicate that the drying of lemon-scented grass has a much stronger dependence on drying-air temperature than other variables such as dry air mass flow rate.

$$k = 7.4183^{10} \exp\left(-\frac{8312.98}{T_{abs}}\right) \quad (10)$$

$$k = 1.3731^{10} \exp\left(-\frac{7886.99}{T_{abs}}\right) \quad (11)$$

4. Conclusions

Mass transfer during convective drying of lemon-scented grass is mainly affected by temperature but shows an anomalous behaviour after the first hours of drying, when higher temperatures produce lower drying rates. This suggests that although internal resistance to mass transfer is the main mechanism governing the drying of the product, it is sensitive to variables other than temperature. Indeed, experimental data reveal that airflow rate also affects the drying rate of lemon-scented grass in such a way that under higher airflow rates, the product takes longer to achieve the desired final moisture content. This unexpected behaviour indicates that changes in airflow rate alter the heat and mass transfer coefficients during convective drying of lemon-scented grass.

The Lewis model was found to produce accurate predictions of the drying curves of lemon-scented grass and an Arrhenius-type equation holds for the relationship between the drying constant k and the drying air absolute temperature.

Acknowledgements

This research work has been sponsored by The Brazilian National Council for Scientific and Technological Development CNPq, Rio de Janeiro State Research Foundation FAPERJ, International Foundation for Science IFS and Post-Graduate Federal Agency CAPES.

References

- Abe, T., Afzal, T.M., 1997. Thin-layer infrared radiation drying of rough rice. *J. Agric. Eng. Res.* 67, 289 – 297.
- Agra, M.F., Baracho, G.S., Nurit, K., Basílio, I.J.L.D., Coelho, V.P.M., 2007. Medicinal and poisonous diversity of the flora of “Cariri Paraibano”, Brazil. *J. Ethnopharmacol.* 111, 383 – 395.
- Akpınar, E.K., 2006. Mathematical modelling of thin layer drying process under open sun of some aromatic plants. *J. Food Eng.* 77, 864 – 870.
- Albuquerque, M.R.J.R., Costa, S.M.O., Bandeira, P.N., Santiago, G.M.P., Andrade-Neto, M., Silveira, E.R., Pessoa, O.D.L., 2007. Nematicidal and larvicidal activities of the essential oils from aerial parts of *Pectis oligocephala* and *Pectis apodocephala* Baker. *An. Acad. Bras. Cienc.* 79, 209 – 213.
- Arslan, D., Özcan, M.M., Menges, H.O., 2010. Evaluation of drying methods with respect to drying parameters, some nutritional and colour characteristics of peppermint (*Mentha x piperita* L.). *Energy Convers. Manage.* 51, 2769 – 2775.
- ASAE, 1999. Moisture measurement. Standard S358.2. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph.
- Azevedo, C.S., 2007. Anatomia e Ultra-estrutura Foliar de *Pectis brevipedunculata*: Ontogenia de Cavidades Secretoras e Estrutura Kranz [Leaf Anatomy and Ultrastructure of *Pectis brevipedunculata*: Ontogeny of Secretory Cavities and Kranz Structure], first ed. UFV, Viçosa, Brazil.
- Belghit, A., Kouhila, M., Boutaleb B.C., 2000. Experimental study of drying kinetics by forced convection of aromatic plants. *Energy Convers. Manage.* 41, 1303 – 1321.
- Blasco, M., Garcia-Perez, J.V., Bon, J., Carreres, J.E., Mulet, A., 2006. Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Sci. Technol. Int.* 12, 315 – 323.
- Brooker, D.B., Bakker-Arkema, F.W., Hall, C.W., 1992. Drying and Storage of Grains and Oilseeds, first ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Burt, S., 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *Int. J. Food Microbiol.* 94, 223 – 253.

Buser, M.D., Stone, M.L., Brusewitz, G.H., Maness, N.O., Whitelock, D.P., 1999. Thin-layer drying of marigold flowers and flower components for petal removal. *Trans. ASAE*. 42, 1367 – 1373.

Demir, V., Gunhan, T., Yagcioglu, A.K., Degirmencioglu, A., 2004. Mathematical modelling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves. *Biosystems Eng.* 88, 325 – 335.

Doymaz, I., 2009. Thin-layer drying of spinach leaves in a convective dryer. *J. Food Process Eng.* 32, 112 – 125.

Doymaz, I., 2006. Thin-layer drying behaviour of mint leaves. *J. Food Eng.* 74, 370 – 375.

Doymaz, I., Tugrul, N., Pala, M., 2006. Drying characteristics of dill and parsley leaves. *J. Food Eng.* 77, 559 – 565.

Erbay, Z., Icier, F., 2010. Thin-layer drying behaviors of olive leaves (*Olea europaea* L.). *J. Food Process Eng.* 33, 287 – 308.

Fisher, K., Phillips, C., 2008. Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? *Trends Food Sci. Technol.* 19, 156 – 164.

Gouveia, J.P.G., Almeida, F.A.C., Silva, F.L.H., Murr, F.E.X., 1999. Estudo da cinética de secagem de gengibre em um secador de leito fixo [Study of the drying kinetics of ginger rhizomes in a fixed-bed drier]. *Rev. Bras. Armazenamento* 24, 20 – 27.

Gunhan, T., Demir, V., Hancioglu, E., Hepbasli, A., 2005. Mathematical modelling of drying of bay leaves. *Energy Convers. Manage.* 46, 1667 – 1679.

Hansen, R.C., Keener, H.M., ElSohly, H.N., 1993. Thin-layer drying of cultivated *Taxus* clippings. *Trans. ASAE*. 36, 1387 – 1391.

Henderson, S.M., Pabis, S., 1962. Grain drying theory IV: The effect of airflow rate on the drying index. *J. Agric. Eng. Res.* 7, 85 –89.

Hutchinson, D., Otten, L., 1983. Thin-layer air drying of soybeans and white beans. *J. Food Technol.* 18, 507 – 522.

Incropera, F.P., DeWitt, D.P., 2002. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, fifth ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

Jayas, D.S., Cenkowski, S., Pabis, S., Muir, W.E., 1991. Review of thin-layer drying and wetting equations. *Drying Technol.* 9, 551 – 588.

Karlaganis, G., 2002. *Linalyl acetate*, first ed. United Nations Environment Programme, Paris.

- Kaya, A., Aydin, O., 2009. An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves. *Energy Convers. Manage.* 50, 118 – 124.
- Khazaei, J., Arabhosseini, A., Khosrobeygi, Z., 2008. Application of superposition technique for modelling drying behaviour of avishan (*Zataria multiflora*) leaves. *Trans. ASABE.* 51, 1383 – 1393.
- Laws, N., Parry, J.L., 1983. Mathematical modeling of heat and mass transfer in agricultural grain drying. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 385, 169 – 187.
- Lebert, A., Tharrault, P., Rocha, T., Marty-Audouin, C. 1992. The drying kinetics of mint (*Mentha spicata* Huds.). *J. Food Eng.* 17, 15 – 28.
- Lewis, W.K. 1921. The rate of drying of solid materials. *J. Ind. Eng. Chem.* 13, 427 – 432.
- Loockerman, D.J., Turner, B.L., Jansen, R.K., 2003. Phylogenetic relationships within the Tageteae (Asteraceae) based on nuclear ribosomal ITS and chloroplast ndhF gene sequences. *Syst. Bot.* 28, 191 – 207.
- Madamba, S.P., Driscoll, H.R., Buckle, K.A., 1996. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. *J. Food Eng.* 29, 75 – 97.
- Maia, J.G.S., Andrade, E.H.A., 2009. Database of the Amazon aromatic plants and their essential oils. *Quim. Nova.* 32, 595 – 622.
- Martín, Á., Silva, V., Pérez, L., García-Serna, J., Cocero, M.J., 2007. Direct synthesis of linalyl acetate from linalool in supercritical carbon dioxide: a thermodynamic study. *Chem. Eng. Technol.* 30, 726 – 731.
- Martinazzo, A.P., 2006. Secagem, Armazenamento e Controle de Qualidade de Folhas de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf [Drying, Storage and Quality Control of Leaves of *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf], first ed. UFV, Viçosa, Brazil.
- Melo, E.C., Lopes, D.C., Corrêa, P.C., 2004. GRAPSI - Programa computacional para o cálculo das propriedades psicrométricas do ar [GRAPSI: Software to calculate the psychrometric properties of air]. *Engenharia na Agricultura.* 12, 154 – 162.
- Mota, C.L., Luciano, C., Dias, A., Barroca, M.J., Guiné, R.P.F., 2010. Convective drying of onion: Kinetics and nutritional evaluation. *Food Bioprod. Process.* 88, 115 – 123.
- Omid, M., Baharlooei, A., Ahmadi, H., 2009. Modeling drying kinetics of pistachio nuts with multilayer feed-forward neural network. *Drying Technol.* 27, 1069 – 1077.
- Panchariya, P.C., Popovic, D., Sharma, D. A. L., 2002. Thin-layer modelling of black tea drying process. *J. Food Eng.* 52, 349 – 357.
- Parry, J.L., 1985. Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying. A review. *J. Agric. Eng. Res.* 32, 1 – 29.

Porter, H.F., McCormick, P.Y., Lucas, R.L., Wells, D.F., 1973. Gas-Solid Systems, in: Perry, R.H., Chilton, C.H. (Eds.). Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill, New York, pp. 1 – 121.

Raskin, I., Ribnicky, D.M., Komarnytsky, S., Ilic, N., Poulev, A., Borisjuk, N., Brinker, A., Moreno, D.A., Ripoll, C., Yakoby, N., O'Neal, J.M., Cornwell, T., Pastor, I., Fridlender, B., 2002. Plants and human health in the twenty-first century. Trends Biotechnol. 20, 522 – 531.

Sandri, I.G., Zacaria, J., Fracaro, F., Delamare, A.P.L., Echeverrigaray, S., 2007. Antimicrobial activity of the essential oils of Brazilian species of the genus *Cunila* against foodborne pathogens and spoiling bacteria. Food Chem. 103, 823 – 828.

Sankat, C.K., Castaigne, F., Maharaj, R., 1996. The air drying behaviour of fresh and osmotically dehydrated banana slices. Int. J. Food Sci. Technol. 31, 123 – 135.

Shaaya, E., Ravid, U., Paster, N., Juven, B., Zisman, U., Pissarev, V., 1991. Fumigant toxicity of essential oils against four major stored-product insects. J. Chem. Ecol. 17, 499 – 504.

Silva, A.S., Almeida, F.de A.C., Lima, E.E., Silva, F.L.H., Gomes, J.P., 2008. Drying kinetics of coriander (*Coriandrum sativum*) leaf and stem. Cienc. Tecnol. Aliment. 6, 13 – 19.

Simmonds, W.H.C., Ward, G.T., McEwen, E., 1953. The drying of wheatgrain Part I: The mechanisms of drying. Trans. Inst. Chem. Eng. 31, 265 – 278.

Soysal, Y., Öztekin, S., Eren, Ö., 2006. Microwave drying of parsley: Modelling, kinetics, and energy aspects. Biosystems Eng. 93, 403 – 413.

Syarief, A.M., Morey, M.V., Gustafson, R.J., 1984. Thin-layer drying rates of sunflower seed. Trans. ASAE. 27, 195 – 200.

Szumny, A., Figiel, A.; Gutiérrez-Ortíz, A., Carbonell-Barrachina, A.A., 2010. Composition of rosemary essential oil (*Rosmarinus officinalis*) as affected by drying method. J. Food Eng. 97, 253 – 260.

Temple, S.J., van Boxtel, A.J.B., 1999. Thin layer drying of black tea. J. Agric. Eng. Res. 74, 167 – 176.

Therdthai, N., Zhou, W., 2009. Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves (*Mentha cordifolia* Opiz ex Fresen). J. Food Eng. 91, 482 – 489.

Toğrul, I.T., Pehlivan, D., 2003. Modelling of drying kinetics of single apricot. J. Food Eng. 58, 23 – 32.

Trindade, A.P.F., Garcia, A.T.C., Marques, A.M., Araújo-Filho, H.C., Lima, M.C.H.P., Esteves, R.L., Kaplan, M.A.C., 2005. Análise do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. (Asteraceae). [Analysis of the essential oil of *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. (Asteraceae)]. Symposium Soc. Bras. Prog. Cienc. 57th, SBPC, Fortaleza, Brazil.

Willmott, C.J., 1982. Some comments on the evaluation of model performance. Bull. Am. Meteorol. Soc. 63, 1309 – 1313.

Wuryatmo, E., Klieber, A., Scott, E.S. 2003. Inhibition of citrus postharvest pathogens by vapour of citral and related compounds in culture. J. Agric. Food Chem. 51, 2637 – 2640.

Zanoelo, E.F., di Celso, G.M., Kaskantzis, G. 2007. Drying kinetics of mate leaves in a packed bed dryer. Biosystems Eng. 96, 487 – 494.

Nomenclature

a, b	constants of the Arrhenius-type function
d.m.	dry matter
K	drying constant (h^{-1})
MR	moisture ratio (dimensionless)
MR _{est}	model-estimated moisture ratio (dimensionless)
MR _{exp}	experimental moisture ratio (dimensionless)
$\overline{\text{MR}}_{\text{exp}}$	mean experimental moisture ratio (dimensionless)
M	moisture content (kg H ₂ O/kg d.m.)
M ₀	initial moisture content (kg H ₂ O/kg d.m.)
M _e	equilibrium moisture content (kg H ₂ O/kg d.m.)
M _t	moisture content at any time t (kg H ₂ O/kg d.m.)
N	number of experimental moisture content measurements at each drying run
r ²	coefficient of determination (dimensionless)
RMSE	root mean square error (dimensionless)
T	drying time (h)
T _{abs}	absolute dry-bulb temperature (K)
δ	fit index or index of agreement between experimental and estimated values (dimensionless)
η	mean absolute percentage error (%)
ξ	mean bias (dimensionless)
ξ, $\partial M/\partial t$	drying rate (kg H ₂ O/kg d.m. h)

List of figure captions

Figure 1. Experimental drying curves for samples of lemon-scented grass in a thin layer with a dry air mass flow rate of $0.274 \pm 0.022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, humidity ratio of $0.019 \pm 0.002 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of temperature. ○, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C.

Figure 2. Drying rate as a function of time for samples of lemon-scented grass in a thin layer with a dry air mass flow rate of $0.274 \pm 0.022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, humidity ratio of $0.019 \pm 0.002 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of temperature. ○, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C. Insert shows the reduction of the drying rate during the first 2 hours of drying.

Figure 3. Drying rate as a function of the moisture ratio for samples of lemon-scented grass in a thin layer with a dry air mass flow rate of $0.274 \pm 0.022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, humidity ratio of $0.019 \pm 0.002 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of temperature. ○, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C.

Figure 4. Experimental drying curves for samples of lemon-scented grass in a thin layer at 30 °C, and indicated values of dry air mass flow rate. ○, $0.289 \pm 0.015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0.551 \pm 0.021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figure 5. Drying rate as a function of time for samples of lemon-scented grass dried in a thin layer at 30 °C and at a humidity ratio of $0.018 \pm 0.001 \text{ kg kg}^{-1}$, and indicated values of dry air mass flow rate. +, $0.289 \pm 0.015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0.551 \pm 0.021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Insert shows the reduction of the drying rate during the first 6 hours of drying.

Figure 6. Moisture ratio vs. time (experimental values and drying curve predicted by the Lewis model) for convective drying of lemon-scented grass at 30°C and $0.289 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

List of Tables

Table 1.

Average drying parameters, total drying time and equilibrium moisture content of lemon-scented grass.

Table 2.

Drying rate constant k and values of error parameters (r^2 , $RMSE^a$, η , ξ , and δ) used to investigate the goodness-of-fit of the Lewis mathematical drying model in the description of convective drying at 30, 40, and 50 °C, and with 0.274 and 0.542 dry air mass flow rate.

CINÉTICA DA SECAGEM DE *Pectis brevipedunculata* (Tradução do artigo “Drying kinetics of lemon-scented grass (*Pectis brevipedunculata*).”

RESUMO: *Pectis brevipedunculata* é uma planta que contém óleo essencial e é considerada uma fonte potencial de citral para as indústrias de alimentos e química fina. O conhecimento da sua cinética de secagem pode auxiliar no projeto de secadores por convecção, que contribuam para manter a qualidade do produto. No presente trabalho, investigou-se a cinética de secagem da parte aérea da planta, empregando-se três níveis de temperatura do ar (30, 40 e 50 °C) e dois níveis de fluxo mássico de ar seco (0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻²), para razão da mistura média de 0,019 kg kg⁻¹. Investigou-se, também, se o modelo de Lewis seria capaz de oferecer uma representação adequada das curvas de secagem. Estabeleceu-se, adicionalmente, a relação entre a constante de secagem k e a temperatura. O grau de adequação do modelo na representação dos dados experimentais foi avaliado utilizando-se o coeficiente de determinação, a raiz do erro quadrático médio, o erro percentual absoluto médio, o viés médio e o índice de ajuste. Os resultados mostraram que a transferência de massa é influenciada principalmente pela temperatura e, em menor grau, pelo fluxo mássico de ar seco. Observou-se que o modelo de Lewis é capaz de descrever as curvas de secagem com grau de acurácia satisfatório e que a relação funcional entre k e a temperatura de secagem pode ser representada pela equação de Arrhenius.

Palavras-chave: secagem por convecção; camada delgada; modelo de Lewis; análise de erro; óleo essencial.

1. Introdução

O gênero *Pectis* pertence à tribo *Tageteae*, que apenas no Novo Mundo inclui cerca de 200 espécies distribuídas entre 16 e 23 gêneros. As plantas dessa tribo são encontradas comumente em ambientes xerófilos, sendo o planalto mexicano considerado o principal centro de dispersão, com poucas espécies encontradas no Velho Mundo. O gênero *Pectis* possui cerca de 75 espécies, que se estendem desde o sudoeste dos EUA até a Argentina (Loockerman et al., 2003). As plantas desse gênero são geralmente ervas anuais ou perenes, embora algumas espécies sejam arbustivas. A característica mais conspícua em plantas desse gênero é a presença de glândulas ou cavidades perlúcidas, localizadas nas folhas ou brácteas, que contêm óleos aromáticos ou essenciais (Azevedo, 2007; Loockerman et al., 2003). Pelo menos 15 espécies do gênero *Pectis* já foram descritas na flora brasileira. De acordo com Albuquerque et al. (2007), apesar do uso etnobotânico de algumas das suas espécies, plantas do gênero *Pectis* têm sido objeto de escassos estudos científicos.

A espécie *Pectis brevipedunculata* é encontrada em várias regiões do Brasil, crescendo normalmente em solos calcários, arenosos ou rochosos, na superfície ou em fendas de rochas, principalmente em ambientes xerófilos. As folhas e flores de *P. brevipedunculata* são usadas na preparação de bebidas medicinais, para o tratamento de problemas associados aos sistemas nervoso e digestivo, e o seu chá é considerado excelente calmante. Atualmente, a importância de se estudar plantas raras ou pouco conhecidas está sendo novamente considerado relevante, devido principalmente ao reconhecimento de que a conexão entre plantas e saúde está sendo responsável pelo lançamento de uma nova geração de produtos botânicos terapêuticos, o que inclui medicamentos fitoterápicos, drogas botânicas baseadas em sistemas multicomponentes, suplementos dietéticos e alimentos funcionais (Agra et al., 2007; Raskin et al., 2002).

Outro benefício do estudo de plantas aromáticas é o seu uso potencial na produção de óleos essenciais, que podem ser usados como matéria-prima nas indústrias de química fina, para aplicação direta em produtos como perfumes, fragrâncias e cosméticos. As propriedades bactericidas dos óleos essenciais e de seus componentes também são aspectos explorados em produtos comerciais tão

diversos quanto materiais odontológicos seladores de canais, gomas de mascar antissépticas e para o tratamento de cáries. Outras aplicações que se beneficiam dos efeitos fisiológicos provocados pelos óleos essenciais incluem supressores de brotação de batatas e fumigantes contra os principais insetos de grãos armazenados (Burt, 2004; Maia e Andrade, 2009; Shaaya *et al.*, 1991).

Trindade *et al.* (2005) identificaram os seguintes compostos no óleo essencial de *P. brevipedunculata*: geranial ou *E*-citral (61,04%), neral ou *Z*-citral (25,64%), acetato de linalila (10,34%), 1-trideceno (1,15%), nerol (1,05%) e limoneno (0,77%). O aldeído citral, geralmente na forma dos seus estereoisômeros geranial e neral, tem sido encontrado em níveis significativamente inferiores nos óleos essenciais extraídos das cascas de laranja (3,0%), limão (0,1%) e tangerina (0,7%) (Fisher e Phillips, 2008). O citral é considerado um dos aromas mais intensos e agradáveis das frutas cítricas, razão pela qual é largamente utilizado em perfumaria (loções corporais e pós-barba) justamente pelo efeito cítrico. Martinazzo (2006) verificou que o óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) contém 86% de citral. Efetivamente, devido ao elevado teor de citral em seu óleo essencial, a espécie *P. brevipedunculata* é conhecida popularmente como capim-limão mirim em diversas regiões do interior brasileiro. As atividades antimicrobianas do citral em bactérias e fungos produtores de aflatoxina, na etapa pós-colheita de produtos agrícolas, têm sido bem documentadas (Sandri *et al.*, 2007; Wuryatmo *et al.*, 2003). O acetato de linalila, outro constituinte majoritário do óleo essencial de *P. brevipedunculata*, é um fitoquímico de ocorrência natural em muitas flores e em plantas condimentares. Trata-se de um dos principais componentes encontrados nos óleos essenciais de bergamota e lavanda. O acetato de linalila é utilizado na fabricação de diversos produtos como sabonetes, cosméticos, produtos de limpeza e tinta a óleo. Também é usado como aditivo na indústria de alimentos. Alguns produtos contêm de 1,9 (refrigerantes) a 13 ppm (goma de mascar) de acetato de linalila (Karlagnis, 2002).

P. brevipedunculata tem o potencial de se tornar uma fonte relevante de citral para as indústrias de alimentos, cosméticos e higiene pessoal. Apesar de ainda não ser uma planta cultivada, acredita-se que possa vir a ser comercialmente explorada por pequenos e médios produtores, que provavelmente não terão as

instalações necessárias para processar toda a produção imediatamente depois da colheita. O pré-processamento de *P. brevipedunculata* envolve duas etapas principais, a secagem e o armazenamento. No entanto, a secagem de plantas que contêm óleos essenciais é geralmente uma operação cercada de riscos, principalmente devido ao emprego de fontes de calor, com o consequente aumento da temperatura do produto, fato que pode afetar a taxa de evaporação do óleo essencial. Uma secagem inapropriada pode resultar na perda dos componentes voláteis e reduzir o valor de mercado do produto.

Depois de várias décadas de pesquisas sobre as características de secagem de grãos de cereais, oleaginosas e de outros produtos agrícolas, o estudo da cinética de secagem de plantas medicinais e aromáticas tem atraído o interesse de diversos pesquisadores (Akpınar, 2006; Arslan *et al.*, 2010; Kaya e Aydin, 2009; Silva *et al.*, 2008; Soysal *et al.*, 2006; Szumny *et al.*, 2010; Zanoelo *et al.*, 2007). No entanto, nenhuma tentativa ainda foi feita para investigar a cinética da secagem de *P. brevipedunculata*, que é uma etapa necessária para o estabelecimento das combinações de parâmetros de secagem que não afetaria, qualitativa e quantitativamente, os compostos químicos presentes na planta *in natura*. Além disso, a simulação da secagem em camada delgada por meio do emprego de modelos matemáticos, constitui uma ferramenta de trabalho indispensável para engenheiros de projeto, que poderiam então determinar o método de secagem mais apropriado para determinada espécie vegetal. O emprego de modelos matemáticos também é útil na determinação das dimensões de um novo secador ou na otimização de secadores que já se encontrem em operação, além de permitir escolher as condições operacionais mais adequadas na operação de secadores comerciais de camada espessa (Blasco *et al.*, 2006; Gunhan *et al.*, 2005; Jayas *et al.*, 1991).

O escopo desse trabalho não foi o desenvolvimento de um novo modelo matemático de secagem, nem a escolha, dentre os diversos modelos descritos na literatura, daquele que melhor descreve as curvas de secagem, tarefa que será executada em um futuro trabalho. Não obstante, verificar-se-á se o modelo de secagem desenvolvido por Lewis (1921), um dos mais simples encontrados na literatura, é capaz de descrever, com o grau de acurácia desejado, a redução da

umidade do produto ao longo do processo. Embora se considere que o modelo de Lewis não forneça resultados aceitáveis para a descrição da secagem de grãos de cereais (Brooker *et al.*, 1992), ele mostrou-se mais do que uma alternativa satisfatória na descrição da secagem de algumas espécies medicinais e aromáticas (Buser *et al.*, 1999; Doymaz, 2009; Panchariya *et al.*, 2002; Temple e van Boxtel, 1999; Therdthai e Zhou, 2009; Zanoelo *et al.*, 2007).

Os objetivos desse trabalho foram investigar a cinética da secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata* e verificar se o modelo semi-empírico de Lewis é capaz de prever acuradamente as curvas de secagem do produto a 30, 40 e 50 °C, para fluxo mássico de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻². Adicionalmente, pretendeu-se verificar se a relação funcional entre a constante de secagem do modelo de Lewis e a temperatura absoluta de secagem pode ser expressa pela equação de Arrhenius.

2. Material e métodos

2.1. Material vegetal

Utilizaram-se as partes aéreas de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip., uma erva que cresce espontaneamente no campus da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, região sudeste do Brasil. As plantas foram coletadas no final da primeira quinzena de março de 2009, justamente depois do raiar do dia. Exsicatas foram depositadas no herbário do Departamento de Botânica da Universidade Federal de Viçosa, estado de Minas Gerais, também localizado no sudeste do Brasil. A parte aérea dessa planta é composta de hastes que se ramificam em hastes laterais, que contêm brotos, folhas e flores. Amostras selecionadas ao acaso, porém na mesma fase fenológica (no ápice da floração), foram cortadas manualmente, a cerca de 2 cm do solo, nos dias anteriores aos testes de secagem. Coletava-se aproximadamente 1,5 kg de material vegetal limpo para cada teste. No laboratório, as hastes laterais eram separadas das principais, resultando em três subamostras de 0,5 kg. Sendo assim, cada subamostra usada no trabalho era composta de vários ramos laterais contendo folhas e flores. O teor de água inicial médio variou entre 75,2 e 81,7% (base úmida), tendo sido determinado em estufa por convecção forçada de ar, a 60 °C,

por 72 h, de acordo com a Norma S358.2 proposta por (ASAE, 1999). As subamostras eram então colocadas em frascos de vidro com tampa rosqueada, que eram armazenados até a manhã do dia seguinte em uma câmara a 7 °C.

2.2. Descrição do secador de camada delgada

Construiu-se um protótipo de secador de camada delgada capaz de fazer com que um fluxo mássico de ar, para valores preestabelecidos de temperatura de bulbo seco do ar de secagem, passasse pelas amostras do material vegetal. Um ventilador centrífugo introduzia o ar ambiente no sistema de secagem, através de uma válvula do tipo diafragma, que permitia fornecer o valor desejado de fluxo de ar. O secador contém também um inversor de frequência conectado ao motor de indução do ventilador, o que permite o ajuste fino do fluxo de ar. Ao passar por uma unidade composta de várias resistências elétricas, conjunto equipado com controlador automático do tipo proporcional, o ar pode ser aquecido para temperaturas entre 30 e 70 °C, e o valor desejado pode ser mantido no intervalo de ± 0.5 °C.

O ar de secagem move-se horizontalmente a partir da saída do ventilador, passa pelas resistências elétricas, entra no *plenum* e a seguir move-se verticalmente por meio de um duto de 0,60 m de diâmetro até atingir a câmara de secagem, que fica localizada no topo do duto. A câmara de secagem tem três aberturas que permitem acomodar bandejas circulares removíveis de 0,24 m de diâmetro e 0,05 m de altura. Cada bandeja de secagem possui uma base feita de chapa de aço perfurado, permitindo a passagem do ar de secagem de forma que a perda de carga seja insignificante. A base do duto vertical que conecta o *plenum* à câmara de secagem possui uma seção de 50 mm de altura que contém esferas de vidro de 17 mm de diâmetro, de forma a diminuir a turbulência do ar. A estrutura do secador foi construída com paredes duplas espaçadas de 20 mm e a cavidade foi preenchida com fibra de vidro, de forma a minimizar a perda de calor para o ambiente, facilitando assim o controle de temperatura. A superfície da camada delgada do material vegetal contido nas bandejas ficava em contato com o meio externo, mas era protegida de correntes de ar por meio de um dispositivo de exaustão especial.

2.3. Procedimentos experimentais

Antes do início de cada teste, os recipientes de vidro contendo as amostras eram removidos do ambiente refrigerado e colocados na bancada do laboratório pelo tempo necessário para que a temperatura do produto entrasse em equilíbrio com a temperatura ambiente. Antes de iniciar a secagem, o secador permanecia funcionando por meia-hora para que a temperatura se estabilizasse no valor escolhido. Retiravam-se então porções de 0,1 kg do material vegetal contido em cada um dos três recipientes, que eram posteriormente distribuídas uniformemente nas bandejas correspondentes, de maneira a formar uma camada delgada do produto. As bandejas eram então colocadas na câmara de secagem, dando início ao teste experimental de secagem propriamente dito. O teor de água das amostras durante o processo foi determinado por gravimetria, removendo as bandejas e pesando-as em balança com grau de acurácia de $\pm 0,01$ g, em intervalos regulares de 5 min nos primeiros 30 min, de 10 min até 2 h, de 15 min até 3 h, de 30 min até 9 h e depois a cada 1 h até o final da secagem. No final de cada teste, uma amostra do material seco era retirada de cada bandeja para a determinação do teor de água pelo método padrão da estufa (ASAE, 1999), permitindo uma comprovação confiável dos resultados obtidos por gravimetria.

A temperatura e umidade relativa do ar ambiente foram registradas em um termohigrógrafo localizado perto da entrada de ar do secador. Os valores eram utilizados para calcular outras propriedades psicrométricas do ar de secagem (entalpia, razão da mistura e volume específico) empregando o programa GRAPSI, desenvolvido por Melo *et al.* (2004). A temperatura do ar de secagem, ao passar pelas amostras, era monitorada continuamente por meio de um termopar do tipo T, inserido 2 cm abaixo da câmara de secagem. Outro termopar era utilizado para medir a temperatura de exaustão do ar de secagem. Os valores eram registrados em um sistema automático de aquisição de dados. Utilizou-se um anemômetro de pás rotativas para determinar a velocidade do ar de secagem na saída da câmara de secagem. As medições eram feitas imediatamente antes da pesagem de cada bandeja.

Os testes foram realizados empregando-se três níveis de temperatura do ar de secagem (30, 40 e 50 °C) e dois níveis de fluxo mássico de ar seco (0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻²), para razão da mistura média do ar ambiente de 0,019 kg kg⁻¹. Foram

feitas três repetições para cada tratamento de secagem. Os parâmetros experimentais encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Condições médias empregadas na secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata*, tempo total de secagem e teor de água de equilíbrio

Número do teste	1	2	3	4	5	6
Ar ambiente						
Temperatura, °C	29,1	30,0	30,6	31,9	31,7	31,7
Razão da mistura, kg kg ⁻¹	0,017	0,018	0,019	0,018	0,020	0,019
Ar de secagem						
Temperatura, °C	29,8	30,2	39,9	40,3	49,8	50,1
Fluxo de ar seco, kg s ⁻¹ m ⁻²	0,289	0,551	0,261	0,523	0,276	0,520
Condição inicial do produto						
Temperatura, °C	29,1	30,0	30,6	31,9	31,7	31,7
Teor de água, % b.u.	79,4	79,6	75,2	80,2	80,5	81,7
Condição final do produto						
Temperatura, °C	29,8	30,2	39,9	40,3	49,8	50,1
Teor de água, % b.u.	15,1	19,7	7,5	10,2	7,5	6,9
Tempo total de secagem, h	33	33	23	21	5,25	6,75
Teor de água de equilíbrio	5,8	6,0	3,2	2,8	2,5	2,5

2.4. Cinética da secagem

As curvas experimentais de secagem foram traçadas para cada amostra, descrevendo a variação da razão de umidade adimensional (RU) em função do tempo de secagem. A razão de umidade é definida como a razão entre a quantidade de água disponível no tempo t e a quantidade total de água disponível no início do processo, e foi calculada empregando a Eq. (1), em que U_t é o teor de água em qualquer instante t , U_0 é o teor de água inicial e U_e é o teor de água de equilíbrio.

$$RU = \frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} \quad (1)$$

Consegue-se uma melhor compreensão dos fatores que influenciam a taxa de remoção de umidade ao se derivar a curva de secagem e plotar os resultados em função do tempo ou do teor de água. Por meio de derivação, obtém-se a taxa de secagem (ζ), dada em kg de água/kg de matéria seca h, definida pela Eq. (2):

$$\zeta = \frac{\partial U}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{U(t + \Delta t) - U(t)}{\Delta t} \quad (2)$$

2.5. Simulação matemática das curvas de secagem

A simulação matemática do processo de secagem por convecção empregando a teoria da difusão somente é capaz de descrever de maneira adequada o perfil de distribuição de água no interior do produto se for possível considerá-lo um sólido de forma geométrica regular. Também é necessário o estabelecimento de uma relação funcional entre o coeficiente de difusão, o teor de água e a temperatura. Devido à dificuldade inerente de estabelecer essa relação funcional para determinados tipos de produtos, como, por exemplo, a amostra de uma planta herbácea contendo hastes, folhas e flores, muitos pesquisadores preferem utilizar equações de secagem empíricas para descrição do processo (Parry, 1985).

Lewis (1921) propôs um modelo empírico de secagem (Eq. 3), análogo à Lei de Newton para o resfriamento, que postula que a taxa de mudança no grau de umidade de determinado produto é proporcional à diferença instantânea entre o seu teor de água (U) e o teor de água de equilíbrio (U_e) para as condições de secagem.

$$\frac{dU}{dt} = -k(U - U_e) \quad (3)$$

A integração da Eq. (3) resulta na Eq. (4), que descreve matematicamente a curva de secagem do produto, ou seja, como sua razão de umidade diminui em função do tempo de secagem (t). Na literatura especializada, a Eq. (4) é conhecida como modelo de Lewis ou modelos exponencial ou logarítmico.

$$RU = \exp(-kt) \quad (4)$$

Na Eq. (4), k é a constante de secagem, que é geralmente relacionada à temperatura absoluta (T_{abs}) por meio de uma equação similar à função de Arrhenius (Brooker *et al.*, 1992).

$$k = a \exp\left(-\frac{b}{T_{abs}}\right) \quad (5)$$

2.6. Análise estatística dos dados

O arranjo experimental foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 3 x 2 (temperatura x fluxo mássico de ar seco), com três repetições, totalizando 18 unidades experimentais. Os valores experimentais de razão de umidade e tempo de secagem foram ajustados ao modelo de Lewis por meio do procedimento quasi-Newton, implementado no pacote de regressões não-lineares do programa Statistica®. O grau de adequação do modelo de Lewis para descrição do fenômeno estudado foi avaliado por meio do cálculo dos seguintes parâmetros estatísticos e de acordo com os seguintes critérios: (1) coeficiente de determinação r^2 maior que 95%, (2) raiz do erro quadrático médio (REQM) inferior a 0,05, (3) erro percentual absoluto médio (η) inferior a 10%, (4) viés médio (ξ) próximo de zero e (5) índice de ajuste (δ) próximo à unidade. As Eqs. (6) a (9), apresentadas a seguir, foram utilizadas para o cálculo de REQM (Gunhan *et al.*, 2005), η (Madamba *et al.*, 1996), ξ (Gunhan *et al.*, 2005) e δ (Willmott, 1982). Nessas equações RU_{est} representa a razão de umidade estimada pelo modelo, RU_{exp} representa a razão de umidade experimental e N representa o número de observações durante o experimento de secagem. Na Eq. (9), $|RU'_{est,i}| = RU_{est,i} - \overline{RU}_{exp}$ and $|RU'_{exp,i}| = RU_{exp,i} - \overline{RU}_{exp}$.

$$REQM = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (RU_{exp,i} - RU_{est,i})^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|RU_{exp,i} - RU_{est,i}|}{RU_{exp,i}} \right) \quad (7)$$

$$\xi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (RU_{est,i} - RU_{exp,i}) \quad (8)$$

$$\delta = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^N (RU_{est,i} - RU_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^N (|RU'_{est,i}| + |RU'_{exp,i}|)^2} \right], 0 \leq \delta \leq 1 \quad (9)$$

3. Resultados e discussão

O trabalho consistiu em duas etapas, sendo a primeira destinada a investigar o efeito da temperatura e do fluxo de ar na cinética da secagem em camada delgada de *P. brevipedunculata*. Na segunda etapa, verificou-se se o modelo de Lewis poderia ser utilizado na descrição das curvas experimentais de secagem do produto, para as condições investigadas.

3.1. Efeito da temperatura do ar

O efeito da temperatura do ar na redução da razão de umidade em função do tempo de secagem, para fluxo mássico de ar seco de $0,274 \pm 0,022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e razão da mistura do ar ambiente de $0,019 \pm 0,002 \text{ kg kg}^{-1}$ é mostrado na Fig. 1. Os resultados mostram que a taxa de redução no teor de água aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura. Na secagem a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, foram necessárias 33 h para que o valor de RU fosse reduzido para 0,13, enquanto a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, foram necessárias 11 h, ou seja, o aumento de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura do ar reduziu o tempo de secagem para 1/3 do valor obtido inicialmente. Quando se considera o aumento de 30 para $50 \text{ }^\circ\text{C}$ observa-se uma redução de dez vezes no tempo de secagem. Efeitos similares foram observados quando o fluxo mássico de ar seco foi aumentado para $0,542 \pm 0,033 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, com redução desprezível na razão da mistura ($0,018 \pm 0,001 \text{ kg kg}^{-1}$). Resultados semelhantes foram observados na literatura para a secagem de folhas de hortelã (Lebert *et al.*, 1992), aparas de *Taxus* (Hansen *et al.*, 1993), chá-preto (Temple e van Boxtel, 1999), folhas de louro (Demir *et al.*, 2004) e folhas de aneto e salsa (Doymaz *et al.*, 2006).

Embora as curvas de secagem mostradas na Fig. 1 possam indicar que a redução do teor de água varia em função do tempo de secagem, elas não permitem que se conheçam os detalhes da taxa de remoção de água do produto (Eq. 2). Os valores que expressam o efeito da temperatura sobre a taxa de secagem ao longo

do processo são mostrados na Fig. 2, para fluxo mássico de ar seco de $0.274 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Para visualização mais detalhada, o gráfico mostrando a variação da taxa de secagem nas primeiras horas do processo foi inserido na Fig. 2. Observa-se que a secagem ocorreu apenas no período à taxa decrescente, embora as curvas se tornem assintóticas à medida que se aproxima o final da secagem. A inexistência de secagem à taxa constante está de acordo com os resultados publicados sobre a secagem de espécies herbáceas e plantas aromáticas e medicinais: folhas de hortelã (Doymaz, 2006), salsa e manjeriço (Akpınar, 2006), hortelã-pimenta (Arslan *et al.*, 2010) e chá-preto (Panchariya *et al.*, 2002).

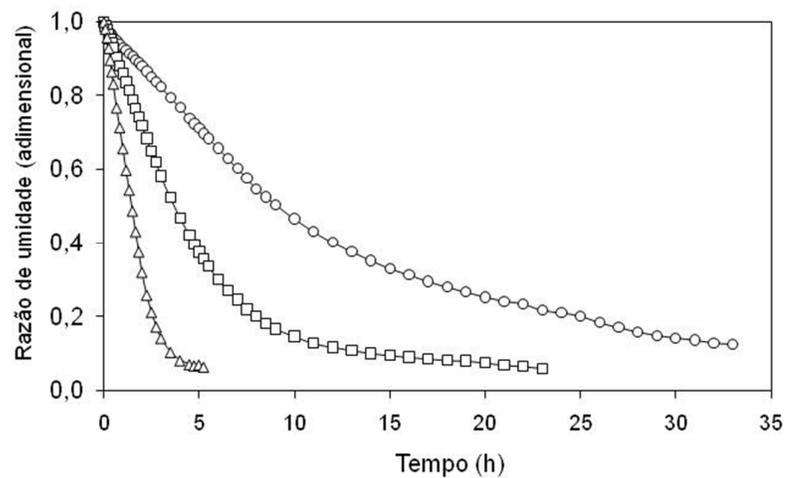


Figura 1. Curvas experimentais de secagem, em camada delgada, da parte aérea de *P. brevipedunculata*, para fluxo mássico de ar seco de $0,274 \pm 0,022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, razão da mistura igual $0,019 \pm 0,002 \text{ kg kg}^{-1}$ e valores indicados de temperatura. ○, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C.

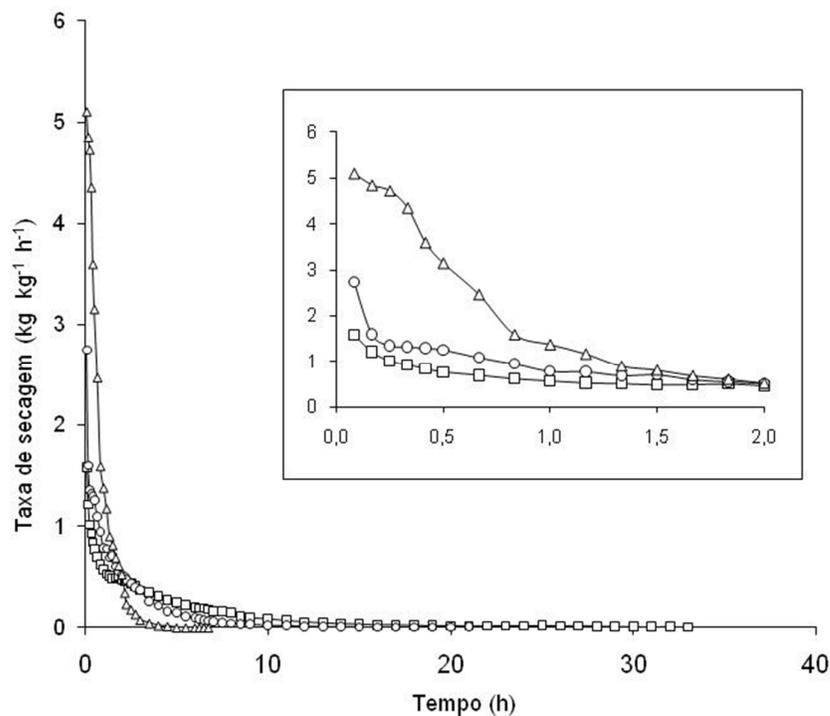


Figura 2. Taxa de secagem em camada delgada, em função do tempo, para amostras de *P. brevipedunculata*, empregando-se fluxo mássico de ar seco de $0,274 \pm 0,022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, razão da mistura igual a $0,019 \pm 0,002 \text{ kg kg}^{-1}$, e valores indicados de temperatura. \square , 30 °C; \circ , 40 °C; \triangle , 50 °C. O gráfico menor mostra a redução da taxa de secagem nas primeiras duas horas do processo.

Observa-se que nas primeiras 2 h do processo, a taxa de secagem a 50 °C é maior do que a observada a 30 e 40 °C. No entanto, à medida que a secagem continua em direção ao teor de água de equilíbrio, as curvas representativas da secagem a 40 e 50 °C encontram-se abaixo da curva a 30 °C, indicando possível alteração nos mecanismos que governam o movimento interno de umidade. De qualquer forma, depois de 2 h de secagem, o produto submetido à temperatura de 50 °C havia atingido o teor de água de 27% b.u. (RU = 0,32), ao passo que aqueles submetidos à secagem a 40 e 30 °C encontravam-se a 55% b.u. (RU = 0,72) e 72% b.u. (RU = 0,88), respectivamente. A partir de 2 h de secagem, o produto mais úmido, ou seja, aquele que está sendo secado a 30 °C possui, certamente, maior quantidade de água livre para proporcionar maior taxa de secagem em relação ao produto que está sendo secado em temperaturas mais altas. Como a razão a mistura e o fluxo mássico de ar seco mantiveram-se praticamente constantes, considera-se, portanto, que não foram as condições

externas que influenciaram o coeficiente de transferência de massa por convecção. Belghit *et al.* (2000) observaram decréscimo na taxa de secagem de verbena com o aumento da temperatura do ar de 30 para 50 °C e velocidade de 2,6 m s⁻¹. Os autores sugeriram, como explicação para esse comportamento anômalo, que a secagem não é controlada apenas pela temperatura, mas por um mecanismo considerável de resistência à difusão, que é provavelmente sensível à velocidade do ar. Os resultados obtidos por Doymaz *et al.* (2006) também mostram que as taxas de secagem de folhas de aneto e salsa a 70 °C são maiores do que a 50 e 60 °C apenas no primeiro terço do processo. No entanto, a ocorrência de maiores taxas de secagem para maiores valores de temperatura, nos estágios iniciais de secagem de plantas herbáceas, não foi observada por outros autores (Kaya e Aydin, 2009; Lebert *et al.*, 1992).

Apresenta-se, na Fig. 3, a variação da taxa de secagem de *P. brevipedunculata* em função da razão de umidade, para fluxo mássico de ar seco de 0,274 kg s⁻¹ m⁻², razão da mistura de 0,019 kg kg⁻¹ e valores indicados de temperatura. Para um mesmo valor de RU, quanto maior a temperatura de secagem, maiores as taxas de secagem. Embora a Fig. 3 constitua um outro exemplo de como a temperatura influencia a taxa de secagem, ela não revela os detalhes como os mostrados na Fig. 2, porque os tempos para se atingir um mesmo valor de RU são diferentes para cada tratamento. As curvas mostradas na Fig. 3 evidenciam que o processo de secagem não é um processo regular e contínuo, como a Fig. 1 poderia sugerir, em que um único mecanismo governa durante todo o processo, principalmente em altas temperaturas. De acordo com Porter *et al.* (1973), pontos de inflexão em curvas similares às apresentadas na Fig. 3, como o ponto A na curva a 50 °C, representam o momento no qual toda a superfície exposta do produto torna-se completamente insaturada, indicando o início daquele momento do processo de secagem no qual a taxa interna de transferência de massa passa a ser preponderante no processo.

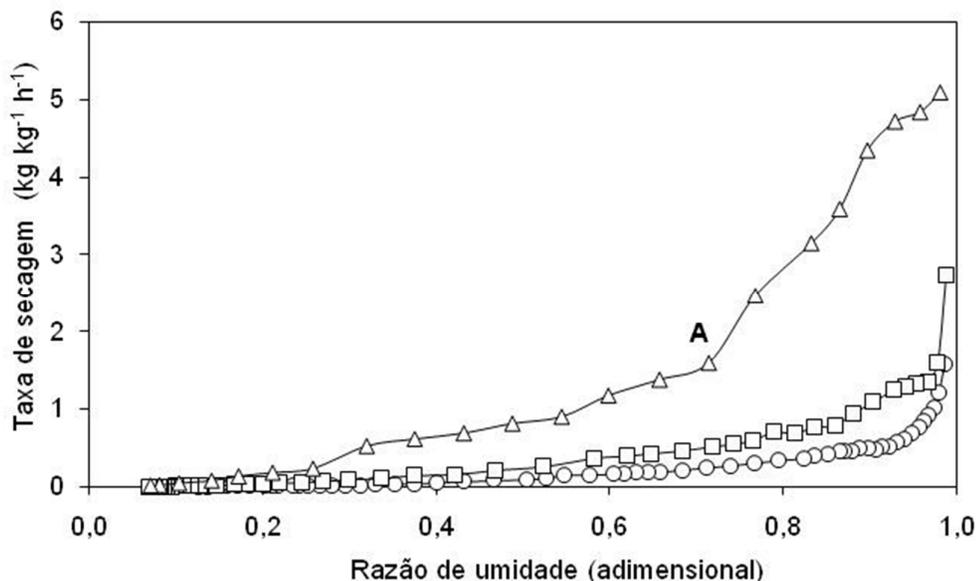


Figura 3. Variação da taxa de secagem em camada delgada, em função da razão de umidade, da parte aérea de *P. brevipedunculata*, para fluxo mássico de ar seco de $0,274 \pm 0,022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, razão da mistura de $0,019 \pm 0,002 \text{ kg kg}^{-1}$ e valores indicados de temperatura. ○, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C.

Como o presente trabalho trata da secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata*, material composto de diferentes estruturas (folhas, flores e hastes), que certamente apresentam mecanismos diversos de transferência de massa, não seria inesperado o fato de encontrar mais pontos de inflexão em curvas como aquelas apresentadas na Fig. 3. Curvas similares de variação da taxa de secagem, como aquelas mostradas na Fig. 3, foram obtidas quando o fluxo mássico de ar seco foi aumentado de 0,274 para $0,542 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. No entanto, observou-se que o primeiro ponto de inflexão na curva a 50 °C, para o maior valor de fluxo de ar, ocorreu para $RU = 0,83$, ao passo que para o menor fluxo de ar, o valor correspondente foi $MR = 0,71$. Esse resultado pode ser um indicador da influência do fluxo de ar na cinética de secagem de *P. brevipedunculata*, assunto que será mais bem investigado na próxima seção deste trabalho. Doymaz (2006) obteve pontos de inflexão no início da secagem de folhas de hortelã, nas curvas mostrando a variação da taxa de secagem em função da razão da mistura. No entanto, afirmaram que o formato das curvas demonstrava a existência de um mecanismo regular de difusão controlando a secagem.

3.2. Efeito do fluxo mássico de ar seco

A transferência de massa por convecção durante a passagem do ar de secagem através de uma camada delgada de produto é geralmente estudada usando a velocidade do ar como principal parâmetro associado ao movimento do ar. Essa consideração, no entanto, pode não representar satisfatoriamente a verdadeira condição do fluxo de ar, caso outras propriedades psicrométricas, como razão da mistura ou pressão parcial de vapor, não sejam mantidas constantes. Sendo assim, no presente trabalho, a variável fluxo mássico de ar seco foi usada em detrimento da velocidade do ar, para garantir que uma quantidade constante de ar seco passe através da camada delgada do produto, por unidade de tempo e também por unidade de seção transversal da câmara de secagem. Na verdade, as comparações de resultados de diferentes trabalhos relatados na literatura são sempre dificultadas pelo fato de a seção transversal da bandeja perfurada que contém o produto ser raramente mencionada.

Para avaliar o efeito do fluxo mássico de ar seco na cinética de secagem de *P. brevipedunculata*, a variação da razão de umidade em função do tempo foi traçada na, Fig. 4, para 30 °C e fluxo mássico de 0,289 e 0,551 kg s⁻¹ m⁻². Esses últimos são os valores médios do fluxo mássico de ar seco para os testes 1 e 2, respectivamente (Tabela 1). Verifica-se, na Fig.4, que durante todo o processo, o aumento do fluxo de ar resulta no aumento de RU, revelando que sob maior fluxo de ar, maior é o tempo necessário para o produto atingir o teor de água final desejado. O mesmo comportamento foi observado a 40 e 50 °C. Esse resultado pode indicar que um mecanismo interno de difusão controla a secagem de tal maneira que o aumento do fluxo de ar provoca a redução nos coeficientes de transferência de calor e massa. No entanto, ainda é preciso esclarecer se a resistência ao transporte de água durante a secagem de *P. brevipedunculata* trata-se de um mecanismo de difusão ou de convecção. O número de Biot (Bi), que é definido como a razão entre as resistências à transferência de calor no interior de um corpo e na sua superfície, é geralmente empregado para determinar qual é o mecanismo de transporte de calor que prevalece em determinada situação. Uma versão análoga ao número de Biot, normalmente denominado número de Biot para a transferência de massa, ou Bi_m, também é utilizada para analisar processos que envolvam transferência de massa. Para valores reduzidos de Bi_m, a transferência de massa por convecção é o mecanismo

prevalecente, enquanto valores elevados de Bi_m indicariam que o principal mecanismo envolvido é a difusão (Incropera and DeWitt, 2002). Uma vez mais, não seria produtivo tentar determinar o valor de Bi_m para corpos de geometria irregular, como é o caso da parte aérea de *P. brevipedunculata*, pois o cálculo envolveria a determinação dos valores de h_m (coeficiente de transferência de massa por convecção), L (comprimento característico) e D_{AB} (coeficiente binário de difusão). Seria impraticável determinar esses parâmetros para uma planta herbácea constituída de partes com dimensões e geometria variáveis (flores, hastes e folhas), cujo conjunto não se aproxima de um formato regular. Além disso, tal estudo estaria fora do âmbito do presente trabalho.

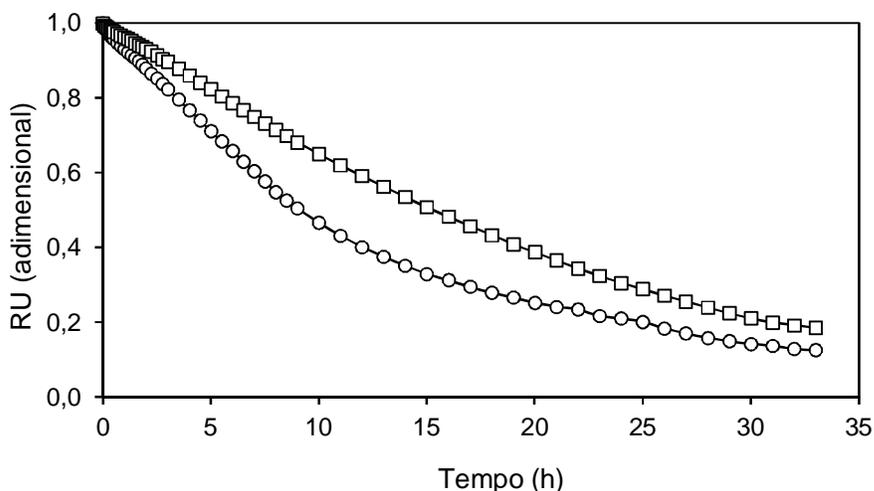


Figura 4. Curvas experimentais de secagem, em camada delgada, de amostras de *P. brevipedunculata* a 30 °C e valores indicados de fluxo mássico de ar seco. ○, $0,289 \pm 0,015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0,551 \pm 0,021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Os resultados obtidos no presente trabalho, no que concerne à influência do fluxo mássico de ar seco na variação da razão de umidade em função do tempo, discordam da maioria daqueles encontrados na literatura para plantas herbáceas e medicinais (Akpınar, 2006; Belghit *et al.*, 2000; Blasco *et al.*, 2006; Kaya e Aydin, 2009; Khazaei *et al.*, 2008). No entanto, é preciso considerar que todos os trabalhos mencionados referem-se ao estudo de uma estrutura particular da planta (folha, raiz, flor ou haste), que podem facilmente ser consideradas como sólidos geométricos tridimensionais, o que facilitaria não apenas a avaliação dos mecanismos de transferência externa (transferência de calor e massa por

convecção), como também dos mecanismos de transferência que ocorrem no interior do produto (transferências de calor por condução e de massa por difusão) (Brooker *et al.*, 1992). No caso de *P. brevipedunculata*, devido ao tamanho significativamente menor das estruturas que a compõe, quando comparada com outras espécies aromáticas e medicinais, não seria praticável separar as folhas do restante da planta antes de secá-las. Além disso, a extração do óleo essencial é feita utilizando toda a planta, exceto a raiz.

O comportamento inesperado das curvas mostradas na Fig. 4 evidencia que os mecanismos de difusão responsáveis pelo efeito do fluxo de ar na cinética de secagem de produtos agrícolas é um assunto que ainda precisa ser estudado em profundidade. Poucos pesquisadores obtiveram resultados similares àqueles mostrados na Fig. 4. (Abe e Afzal, 1997; Erbay e Icier, 2010). Outros autores observaram efeito desprezível do fluxo de ar na redução da razão de umidade durante a secagem de produtos agrícolas (Gouveia *et al.*, 1999; Hutchinson e Otten, 1983; Madamba *et al.*, 1996; Sankat *et al.*, 1996; Syarief *et al.*, 1984).

A taxa de secagem no período decrescente pode ou não depender do fluxo mássico de ar seco, fato que permite criar um teste diagnóstico útil do mecanismo de secagem (Porter *et al.*, 1973). Se não há variação na taxa de secagem de um produto quando ocorre uma alteração significativa no valor do fluxo mássico de ar, considera-se que a taxa de secagem depende apenas das propriedades internas do produto, para qualquer valor de temperatura. No presente trabalho, foram observadas variações significativas na taxa de secagem em função do fluxo mássico de ar seco, principalmente nos primeiros estágios do processo. Esse efeito foi mais pronunciado para menores valores de temperatura do ar de

m^{-2} . Tendências similares de variação da taxa de secagem em função do fluxo mássico de ar seco foram observadas para temperaturas 40 e 50 °C, embora as curvas tendam a se cruzar anteriormente.

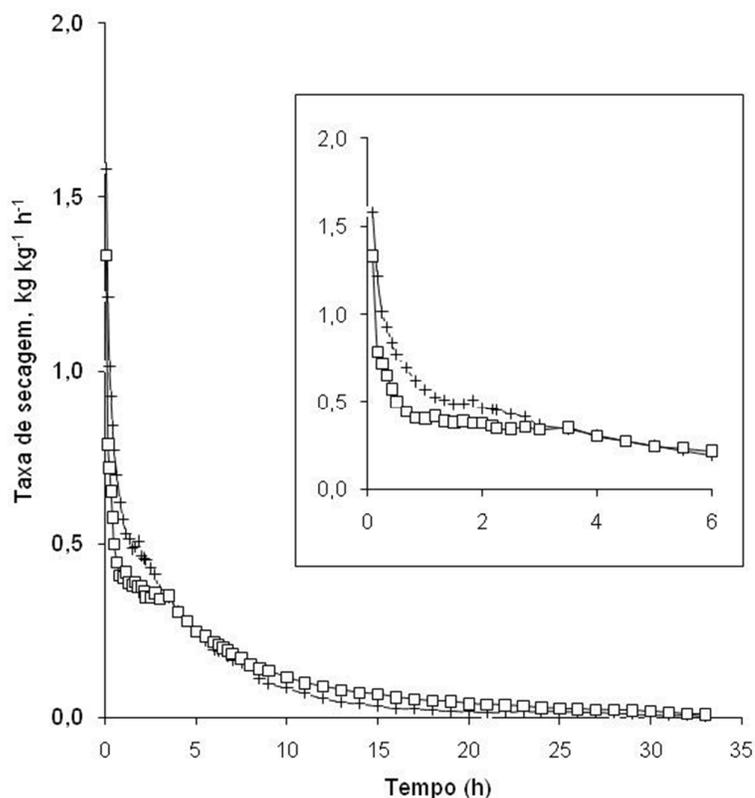


Figura 5. Taxa de secagem, em função do tempo, para amostras de *P. brevipedunculata* secadas em camada delgada, a 30 °C, razão da mistura igual a $0,018 \pm 0,001 \text{ kg kg}^{-1}$ e valores indicados de fluxo mássico de ar seco. +, $0,289 \pm 0,015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0,551 \pm 0,021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. O gráfico menor mostra a redução da taxa de secagem nas primeiras seis horas do processo.

Os experimentos de secagem realizados por Blasco *et al.* (2006) mostram que há um valor limite inferior de velocidade do ar ($1,0$ a $1,2 \text{ m s}^{-1}$), que define se os mecanismos de transferência de massa durante a secagem de rizomas de cúrcuma são controlados por mecanismos externos ou internos de resistência. Quando o produto era submetido a valores inferiores de velocidade, prevalecia o mecanismo externo de transferência de massa, seguido de aumento na taxa de secagem. Quando o limite inferior era superado, a velocidade do ar não influenciava mais a resistência externa de forma significativa, e um mecanismo interno de resistência à transferência de massa passava a predominar, de tal

forma que a taxa de secagem permanecia praticamente constante até o final da secagem. Mecanismos como esses podem também estar presentes na secagem de *P. brevipedunculata*, sendo responsáveis pelo comportamento das curvas mostrado na Fig. 5.

Henderson e Pabis (1962) avaliaram o efeito do fluxo volumétrico de ar na taxa de secagem de grãos de trigo e observaram que as amostras submetidas ao menor fluxo ($0,02 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) foram as que secaram mais rapidamente; valores de fluxo de $0,10$ a $0,68 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ não tiveram efeito aparente na taxa de secagem. Simmonds *et al.* (1953) observaram que o aumento de quatro vezes no fluxo mássico de ar (de 8 para $30 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) resultou em alterações negligenciáveis na taxa de secagem de grãos de trigo a $54 \text{ }^\circ\text{C}$. Em geral, considera-se que alterações no fluxo de ar durante a secagem de grãos em camada delgada não exerça efeito sobre o tempo de secagem, tendo em vista a alta resistência à transferência de água no interior do produto, em comparação com a baixa resistência à transferência de vapor d'água para o ar de secagem.

3.3. Modelagem matemática das curvas de secagem

Encontram-se, na Tabela 2, os valores da constante de secagem k e dos parâmetros estatísticos (r^2 , REQM, η , ξ e δ), utilizados para avaliar o grau de acurácia do modelo de Lewis na descrição das curvas de secagem, por convecção, da parte aérea de *P. brevipedunculata*, a 30 , 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo mássico de ar seco de $0,274$ e $0,542 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Considerando apenas o coeficiente de determinação r^2 como parâmetro de avaliação, observa-se que o modelo de Lewis se ajusta aos dados experimentais de acordo com o critério estabelecido, com valores de r^2 próximos ao valor unitário, para todas as condições de secagem. O pequeno intervalo de variação da raiz do erro quadrático médio, $0,02 \leq \text{RMSE} \leq 0,05$, é também um bom indicador de que o modelo de Lewis pode ser considerado um modelo adequado para representar as curvas de secagem de *P. brevipedunculata*. O intervalo de variação da REQM observado no presente trabalho é similar aos relatados na literatura por pesquisadores que tentavam avaliar os melhores modelos matemáticos que se ajustavam às curvas experimentais de secagem para uma variedade de produtos agrícolas (Doymaz, 2006; Gunhan *et al.*, 2005; Khazaei *et al.*, 2008; Togrul e

Pehlivan, 2003). Os valores obtidos para o erro percentual absoluto médio, $4,22 \leq \eta \leq 19,22$, não satisfazem ao critério estabelecido para aprovação do modelo, porém, não são suficientemente grandes para desqualificá-lo como uma boa aproximação para os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 2. Constante de secagem k e parâmetros de erro (r^2 , REQM, η , ξ , e δ) empregados na avaliação do grau de adequação do modelo matemático de Lewis na descrição da secagem por convecção, a 30, 40 e 50 °C, para fluxo mássico de ar seco (Q) de 0,274 e 0,542

Temp. (°C)	Q 0,274 (kg s ⁻¹ m ⁻²)						Q 0,542					
	k	r ²	REQM	η	ξ	δ	K	r ²	REQM	η	ξ	δ
30	0,0700	0,99	0,02	4,63	0,00	0,99	0,0465	0,99	0,02	4,22	0,00	0,99
40	0,1827	0,99	0,03	16,21	-0,01	0,98	0,1114	0,99	0,02	5,35	0,00	0,98
50	0,5189	0,98	0,05	15,75	-0,01	0,99	0,3716	0,98	0,04	19,22	0,00	0,99

De acordo com Gunhan *et al.* (2005) o modelo mais acurado é aquele cujo viés aproxima-se de zero. Portanto, os valores de ξ aqui obtidos (-0,01 a zero) também permitem considerar que o modelo de Lewis descreve a secagem de *P. brevipedunculata* com elevado grau de acurácia. Esse resultado é corroborado pelo valor do índice de ajuste, que esteve sempre próximo do valor unitário, variando no intervalo $0,98 \leq \delta \leq 0,99$. Trabalhos anteriores já haviam demonstrado a utilidade do modelo de Lewis na descrição da secagem em camada delgada de vários produtos agrícolas (Buser *et al.*, 1999; Doymaz, 2009; Mota *et al.*, 2010; Omid *et al.*, 2009; Temple e van Boxtel, 1999; Therdthai e Zhou, 2009; Zanoelo *et al.*, 2007). A Fig. 6 mostra tanto os valores experimentais quanto a curva de secagem obtida por meio do modelo de Lewis para amostras de *P. brevipedunculata* secadas a 30 °C e 0,289 kg s⁻¹ m⁻². O mesmo tipo de desempenho foi observado para os demais tratamentos.

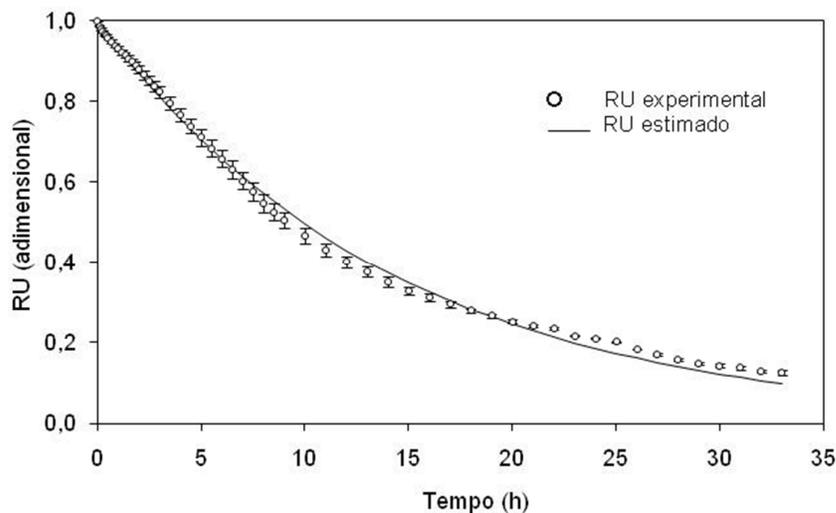


Figura 6. Razão de umidade vs. tempo (valores experimentais e curva de secagem estimada pelo modelo de Lewis) para secagem por convecção de *P. brevipedunculata*, a 30°C e 0,289 kg s⁻¹ m⁻².

A constante de secagem k foi associada à difusividade de massa por muitos pesquisadores que secaram produtos agrícolas cujo formato poderia ser representado por sólidos de geometria regular (cilindro infinito, placa plana e esfera). No entanto, como o presente trabalho trata da secagem de toda a parte aérea de *P. brevipedunculata*, material que contém hastes, folhas e flores, ou seja, cujo formato não pode ser descrito por nenhum sólido de geometria regular, considerou-se que seria mais adequado a utilização de uma equação semelhante ao modelo de Arrhenius para explicitar a relação existente entre a constante de secagem k e a temperatura absoluta de secagem no decorrer do processo (Laws e Parry, 1983). Esse procedimento resultou nas Eqs. (10) e (11), para fluxos mássicos de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², com coeficientes de determinação de 0,9798 e 0,9424, respectivamente, confirmando que a equação de Arrhenius é satisfatória na descrição da relação funcional entre k e T_{abs} . Esse resultado estabelece que a temperatura é o fator preponderante na secagem das partes aéreas de *P. brevipedunculata*, em comparação com outras variáveis, como o fluxo mássico de ar seco.

$$k = 7.4183^{10} \exp\left(-\frac{8312.98}{T_{\text{abs}}}\right) \quad (10)$$

$$k = 1.3731^{10} \exp\left(-\frac{7886.99}{T_{\text{abs}}}\right) \quad (11)$$

4. Conclusões

A transferência de massa durante a secagem, por convecção, da parte aérea de *P. brevipedunculata* é influenciada principalmente pela temperatura, apesar da ocorrência de fenômeno aparentemente anômalo, depois dos estágios iniciais de secagem, quando o aumento da temperatura resulta em menores taxas de secagem. Esse comportamento sugere que embora a resistência interna à transferência de massa seja o mecanismo que controla a secagem, o processo também é influenciado por outras variáveis que não a temperatura. Na verdade, os dados experimentais evidenciam que o fluxo mássico de ar seco tem efeito sobre a taxa de secagem, atuando no sentido de diminuí-la na medida em que se aumenta o fluxo de ar, ou seja, quanto maior o fluxo de ar, maior é o tempo necessário para atingir o teor de água final desejado. Esse comportamento anômalo indica que modificações no fluxo de ar alteram os coeficientes de transferência de calor e massa durante a secagem de *P. brevipedunculata*. O modelo de Lewis foi considerado adequado na descrição das curvas de secagem e a equação de Arrhenius representa a relação funcional entre a constante de secagem k e a temperatura absoluta do ar de secagem.

Agradecimentos

Esse trabalho de pesquisa teve o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro FAPERJ, *International Foundation for Science* IFS e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES.

Referências bibliográficas

Abe, T., Afzal, T.M., 1997. Thin-layer infrared radiation drying of rough rice. *J. Agric. Eng. Res.* 67, 289 – 297.

Agra, M.F., Baracho, G.S., Nurit, K., Basílio, I.J.L.D., Coelho, V.P.M., 2007. Medicinal and poisonous diversity of the flora of "Cariri Paraibano", Brazil. *J. Ethnopharmacol.* 111, 383 – 395.

Akpınar, E.K., 2006. Mathematical modelling of thin layer drying process under open sun of some aromatic plants. *J. Food Eng.* 77, 864 – 870.

Albuquerque, M.R.J.R., Costa, S.M.O., Bandeira, P.N., Santiago, G.M.P., Andrade-Neto, M., Silveira, E.R., Pessoa, O.D.L., 2007. Nematicidal and larvicidal activities of the essential oils from aerial parts of *Pectis oligocephala* and *Pectis apodocephala* Baker. *An. Acad. Bras. Cienc.* 79, 209 – 213.

Arslan, D., Özcan, M.M., Menges, H.O., 2010. Evaluation of drying methods with respect to drying parameters, some nutritional and colour characteristics of peppermint (*Mentha x piperita* L.). *Energy Convers. Manage.* 51, 2769 – 2775.

ASAE, 1999. Moisture measurement. Standard S358.2. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph.

Azevedo, C.S., 2007. Anatomia e Ultra-estrutura Foliar de *Pectis brevipedunculata*: Ontogenia de Cavidades Secretoras e Estrutura Kranz [Leaf Anatomy and Ultrastructure of *Pectis brevipedunculata*: Ontogeny of Secretory Cavities and Kranz Structure], first ed. UFV, Viçosa, Brazil.

Belghit, A., Kouhila, M., Boutaleb B.C., 2000. Experimental study of drying kinetics by forced convection of aromatic plants. *Energy Convers. Manage.* 41, 1303 – 1321.

Blasco, M., Garcia-Perez, J.V., Bon, J., Carreres, J.E., Mulet, A., 2006. Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Sci. Technol. Int.* 12, 315 – 323.

Brooker, D.B., Bakker-Arkema, F.W., Hall, C.W., 1992. Drying and Storage of Grains and Oilseeds, first ed. Van Nostrand Reinhold, New York.

Burt, S., 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *Int. J. Food Microbiol.* 94, 223 – 253.

Buser, M.D., Stone, M.L., Bruswitz, G.H., Maness, N.O., Whitelock, D.P., 1999. Thin-layer drying of marigold flowers and flower components for petal removal. *Trans. ASAE.* 42, 1367 – 1373.

Demir, V., Gunhan, T., Yagcioglu, A.K., Degirmencioglu, A., 2004. Mathematical modelling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves. *Biosystems Eng.* 88, 325 – 335.

Doymaz, I., 2009. Thin-layer drying of spinach leaves in a convective dryer. *J. Food Process Eng.* 32, 112 – 125.

Doymaz, I., 2006. Thin-layer drying behaviour of mint leaves. *J. Food Eng.* 74, 370 – 375.

Doymaz, I., Tugrul, N., Pala, M., 2006. Drying characteristics of dill and parsley leaves. *J. Food Eng.* 77, 559 – 565.

Erbay, Z., Icier, F., 2010. Thin-layer drying behaviors of olive leaves (*Olea europaea* L.). *J. Food Process Eng.* 33, 287 – 308.

Fisher, K., Phillips, C., 2008. Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? *Trends Food Sci. Technol.* 19, 156 – 164.

Gouveia, J.P.G., Almeida, F.A.C., Silva, F.L.H., Murr, F.E.X., 1999. Estudo da cinética de secagem de gengibre em um secador de leito fixo [Study of the drying kinetics of ginger rhizomes in a fixed-bed drier]. *Rev. Bras. Armazenamento* 24, 20 – 27.

Gunhan, T., Demir, V., Hancioglu, E., Hepbasli, A., 2005. Mathematical modelling of drying of bay leaves. *Energy Convers. Manage.* 46, 1667 – 1679.

Hansen, R.C., Keener, H.M., ElSohly, H.N., 1993. Thin-layer drying of cultivated *Taxus* clippings. *Trans. ASAE.* 36, 1387 – 1391.

Henderson, S.M., Pabis, S., 1962. Grain drying theory IV: The effect of airflow rate on the drying index. *J. Agric. Eng. Res.* 7, 85 –89.

Hutchinson, D., Otten, L., 1983. Thin-layer air drying of soybeans and white beans. *J. Food Technol.* 18, 507 – 522.

Incropera, F.P., DeWitt, D.P., 2002. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, fifth ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

Jayas, D.S., Cenkowski, S., Pabis, S., Muir, W.E., 1991. Review of thin-layer drying and wetting equations. *Drying Technol.* 9, 551 – 588.

Karlaganis, G., 2002. *Linalyl acetate*, first ed. United Nations Environment Programme, Paris.

Kaya, A., Aydin, O., 2009. An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves. *Energy Convers. Manage.* 50, 118 – 124.

Khazaei, J., Arabhosseini, A., Khosrobeygi, Z., 2008. Application of superposition technique for modelling drying behaviour of avishan (*Zataria multiflora*) leaves. *Trans. ASABE.* 51, 1383 – 1393.

Laws, N., Parry, J.L., 1983. Mathematical modeling of heat and mass transfer in agricultural grain drying. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 385, 169 – 187.

Lebert, A., Tharrault, P., Rocha, T., Marty-Audouin, C. 1992. The drying kinetics of mint (*Mentha spicata* Huds.). *J. Food Eng.* 17, 15 – 28.

Lewis, W.K. 1921. The rate of drying of solid materials. *J. Ind. Eng. Chem.* 13, 427 – 432.

Loockerman, D.J., Turner, B.L., Jansen, R.K., 2003. Phylogenetic relationships within the Tageteae (Asteraceae) based on nuclear ribosomal ITS and chloroplast *ndhF* gene sequences. *Syst. Bot.* 28, 191 – 207.

Madamba, S.P., Driscoll, H.R., Buckle, K.A., 1996. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. *J. Food Eng.* 29, 75 – 97.

Maia, J.G.S., Andrade, E.H.A., 2009. Database of the Amazon aromatic plants and their essential oils. *Quim. Nova.* 32, 595 – 622.

Martín, Á., Silva, V., Pérez, L., García-Serna, J., Cocero, M.J., 2007. Direct synthesis of linalyl acetate from linalool in supercritical carbon dioxide: a thermodynamic study. *Chem. Eng. Technol.* 30, 726 – 731.

Martinazzo, A.P., 2006. Secagem, Armazenamento e Controle de Qualidade de Folhas de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf [Drying, Storage and Quality Control of Leaves of *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf], first ed. UFV, Viçosa, Brazil.

Melo, E.C., Lopes, D.C., Corrêa, P.C., 2004. GRAPSI - Programa computacional para o cálculo das propriedades psicrométricas do ar [GRAPSI: Software to calculate the psychrometric properties of air]. *Engenharia na Agricultura.* 12, 154 – 162.

Mota, C.L., Luciano, C., Dias, A., Barroca, M.J., Guiné, R.P.F., 2010. Convective drying of onion: Kinetics and nutritional evaluation. *Food Bioprod. Process.* 88, 115 – 123.

Omid, M., Baharlooei, A., Ahmadi, H., 2009. Modeling drying kinetics of pistachio nuts with multilayer feed-forward neural network. *Drying Technol.* 27, 1069 – 1077.

Panchariya, P.C., Popovic, D., Sharma, D. A. L., 2002. Thin-layer modelling of black tea drying process. *J. Food Eng.* 52, 349 – 357.

Parry, J.L., 1985. Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying. A review. *J. Agric. Eng. Res.* 32, 1 – 29.

Porter, H.F., McCormick, P.Y., Lucas, R.L., Wells, D.F., 1973. Gas-Solid Systems, in: Perry, R.H., Chilton, C.H. (Eds.). *Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, New York, pp. 1 – 121.

Raskin, I., Ribnicky, D.M., Komarnytsky, S., Ilic, N., Poulev, A., Borisjuk, N., Brinker, A., Moreno, D.A., Ripoll, C., Yakoby, N., O'Neal, J.M., Cornwell, T., Pastor, I., Fridlender, B., 2002. Plants and human health in the twenty-first century. *Trends Biotechnol.* 20, 522 – 531.

Sandri, I.G., Zacaria, J., Fracaro, F., Delamare, A.P.L., Echeverrigaray, S., 2007. Antimicrobial activity of the essential oils of Brazilian species of the genus *Cunila* against foodborne pathogens and spoiling bacteria. *Food Chem.* 103, 823 – 828.

- Sankat, C.K., Castaigne, F., Maharaj, R., 1996. The air drying behaviour of fresh and osmotically dehydrated banana slices. *Int. J. Food Sci. Technol.* 31, 123 – 135.
- Shaaya, E., Ravid, U., Paster, N., Juven, B., Zisman, U., Pissarev, V., 1991. Fumigant toxicity of essential oils against four major stored-product insects. *J. Chem. Ecol.* 17, 499 – 504.
- Silva, A.S., Almeida, F.de A.C., Lima, E.E., Silva, F.L.H., Gomes, J.P., 2008. Drying kinetics of coriander (*Coriandrum sativum*) leaf and stem. *Cienc. Tecnol. Aliment.* 6, 13 – 19.
- Simmonds, W.H.C., Ward, G.T., McEwen, E., 1953. The drying of wheatgrain Part I: The mechanisms of drying. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 31, 265 – 278.
- Soysal, Y., Öztekin, S., Eren, Ö., 2006. Microwave drying of parsley: Modelling, kinetics, and energy aspects. *Biosystems Eng.* 93, 403 – 413.
- Syarief, A.M., Morey, M.V., Gustafson, R.J., 1984. Thin-layer drying rates of sunflower seed. *Trans. ASAE.* 27, 195 – 200.
- Szumny, A., Figiel, A.; Gutiérrez-Ortiz, A., Carbonell-Barrachina, A.A., 2010. Composition of rosemary essential oil (*Rosmarinus officinalis*) as affected by drying method. *J. Food Eng.* 97, 253 – 260.
- Temple, S.J., van Boxtel, A.J.B., 1999. Thin layer drying of black tea. *J. Agric. Eng. Res.* 74, 167 – 176.
- Therdthai, N., Zhou, W., 2009. Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves (*Mentha cordifolia* Opiz ex Fresen). *J. Food Eng.* 91, 482 – 489.
- Toğrul, I.T., Pehlivan, D., 2003. Modelling of drying kinetics of single apricot. *J. Food Eng.* 58, 23 – 32.
- Trindade, A.P.F., Garcia, A.T.C., Marques, A.M., Araújo-Filho, H.C., Lima, M.C.H.P., Esteves, R.L., Kaplan, M.A.C., 2005. Análise do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. (Asteraceae). [Analysis of the essential oil of *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. (Asteraceae)]. *Symposium Soc. Bras. Prog. Cienc.* 57th, SBPC, Fortaleza, Brazil.
- Willmott, C.J., 1982. Some comments on the evaluation of model performance. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 63, 1309 – 1313.
- Wuryatmo, E., Klieber, A., Scott, E.S. 2003. Inhibition of citrus postharvest pathogens by vapour of citral and related compounds in culture. *J. Agric. Food Chem.* 51, 2637 – 2640.
- Zanoelo, E.F., di Celso, G.M., Kaskantzis, G. 2007. Drying kinetics of mate leaves in a packed bed dryer. *Biosystems Eng.* 96, 487 – 494.

Lista de símbolos e abreviaturas

a, b	constantes da função de Arrhenius
m.s.	massa seca
K	constante de secagem (h^{-1})
RU	razão de umidade (adimensional)
RU_{est}	razão de umidade estimada (adimensional)
RU_{exp}	razão de umidade experimental (adimensional)
$\overline{RU}_{\text{exp}}$	razão de umidade experimental média (adimensional)
U	teor de água ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg m.s.}$)
U_0	teor de água inicial ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg m.s.}$)
U_e	teor de água de equilíbrio ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg m.s.}$)
U_t	teor de água em qualquer instante t ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg m.s.}$)
N	número de vezes, em determinado tratamento de secagem, que se mediu o teor de água
Q	fluxo mássico de ar seco ($\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
r^2	coeficiente de determinação (adimensional)
REQM	raiz do erro quadrático médio (adimensional)
T	tempo de secagem (h)
T_{abs}	temperatura absoluta de bulbo seco (K)
δ	índice de ajuste (adimensional)
η	erro percentual absoluto médio (%)
ξ	viés médio (adimensional)
$\zeta, \partial U/\partial t$	taxa de secagem ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg m.s. h}$)

Lista de legendas das figuras

Figura 1. Curvas experimentais de secagem, em camada delgada, da parte aérea de *P. brevipedunculata*, para fluxo mássico de ar seco de $0,274 \pm 0,022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, razão da mistura igual $0,019 \pm 0,002 \text{ kg kg}^{-1}$ e valores indicados de temperatura. ○, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C.

Figura 2. Taxa de secagem em camada delgada, em função do tempo, para amostras de *P. brevipedunculata*, empregando-se fluxo mássico de ar seco de $0,274 \pm 0,022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, razão da mistura igual a $0,019 \pm 0,002 \text{ kg kg}^{-1}$, e valores indicados de temperatura. □, 30 °C; ○, 40 °C; △, 50 °C. O gráfico menor mostra a redução da taxa de secagem nas primeiras duas horas do processo.

Figura 3. Variação da taxa de secagem em camada delgada, em função da razão de umidade, da parte aérea de *P. brevipedunculata*, para fluxo mássico de ar seco de $0,274 \pm 0,022 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, razão da mistura de $0,019 \pm 0,002 \text{ kg kg}^{-1}$ e valores indicados de temperatura. ○, 30 °C; □, 40 °C; △, 50 °C.

Figura 4. Curvas experimentais de secagem, em camada delgada, de amostras de *P. brevipedunculata* a 30 °C e valores indicados de fluxo mássico de ar seco. ○, $0,289 \pm 0,015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0,551 \pm 0,021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 5. Taxa de secagem, em função do tempo, para amostras de *P. brevipedunculata* secadas em camada delgada, a 30 °C, razão da mistura igual a $0,018 \pm 0,001 \text{ kg kg}^{-1}$ e valores indicados de fluxo mássico de ar seco. +, $0,289 \pm 0,015 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; □, $0,551 \pm 0,021 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. O gráfico menor mostra a redução da taxa de secagem nas primeiras seis horas do processo.

Figura 6. Razão de umidade vs. tempo (valores experimentais e curva de secagem estimada pelo modelo de Lewis) para secagem por convecção de *P. brevipedunculata*, a 30°C e $0,289 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Lista de tabelas**Tabela 1.**

Condições médias empregadas na secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata*, tempo total de secagem e teor de água de equilíbrio

Tabela 2.

Constante de secagem k e parâmetros de erro (r^2 , $REQM^a$, η , ξ , e δ) empregados na avaliação do grau de adequação do modelo matemático de Lewis na descrição da secagem por convecção, a 30, 40 e 50 °C, para fluxo mássico de ar seco (Q) de 0,274 e 0,542

AVALIAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA DESCRIÇÃO DAS CURVAS DE SECAGEM POR CONVECÇÃO DE *Pectis brevipedunculata*

RESUMO

A espécie *Pectis brevipedunculata* é uma planta rica em óleo essencial, geralmente encontrada em solos arenosos e rochosos de ambientes xerófilos, estando disseminada em grande extensão do território brasileiro. Além de seu emprego como planta medicinal, seu óleo pode vir a se tornar uma fonte relevante de citral para as indústrias de alimentos, química fina, cosméticos e perfumaria. O projeto de secadores eficientes, que permitam o aproveitamento comercial dessa planta, requer o desenvolvimento de equações que possibilitem a modelagem matemática do processo. Sendo assim, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de selecionar, dentre oito modelos matemáticos, aquele que melhor descreve as curvas experimentais de secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata*. Os testes foram realizados em protótipo de secador de leito fixo, em camada delgada, a 30, 40 e 50 °C, com fluxo ascendente de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻². O grau de ajuste dos modelos foi avaliado por meio do coeficiente de determinação, da raiz do erro quadrático médio, do erro percentual absoluto médio, do viés médio, do índice de ajuste, do chi-quadrado reduzido, pela análise de dispersão de resíduos e considerando o princípio da parcimônia. O modelo exponencial simples de três parâmetros foi o que melhor representou as curvas experimentais de secagem, podendo ser utilizado com segurança na simulação do processo em camada espessa.

ABSTRACT

Pectis brevipedunculata is an essential oil bearing plant occurring in sandy or rocky soils of xeric environments, and is widespread throughout the Brazilian territory. Besides its use as a medicinal plant, its essential oil may become a potential source of citral for the food, fine chemicals, cosmetics and perfumery industries. The design of efficient driers, which would allow the commercial use of this plant, requires the development of drying equations that would afford the mathematical modelling of the process. Thus, the object of this work was to select, among eight mathematical models available in the literature, the one that best describes the experimental drying curves of the aerial parts of *P. brevipedunculata*. Drying tests were conducted in a thin-layer prototype laboratory drier at 30, 40 and 50 °C, employing an upward dry air mass flow rate of 0.274 and 0.542 kg s⁻¹ m⁻². The goodness of fit between the experimental and predicted values was based on the correlation coefficient, root mean square error, mean absolute percentage error, mean bias error, agreement index, reduced chi-squared, residual plot analysis, and taking into account the principle of parsimony. The model that best described the experimental drying curves was the simple-exponential, three-parameter model, which can be safely used to simulate the deep-bed drying of the product.

INTRODUÇÃO

Considerando que estudos da cinética da secagem de produtos agrícolas granulares, como cereais e oleaginosas, têm sido realizados desde os anos 40 do século XX, são relativamente recentes os trabalhos relacionados à secagem de plantas medicinais, aromáticas e condimentares. O principal interesse no estudo das etapas envolvidas no pré-processamento desses produtos tem sido a manutenção de sua qualidade depois da secagem e do armazenamento, ou seja, devem-se reduzir ao mínimo as perdas dos princípios ativos de interesse, dos

óleos essenciais e dos compostos que visam agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas.

Quanto ao processo de secagem, os trabalhos publicados visam determinar as melhores combinações de temperatura, velocidade e razão da mistura do ar, o teor de água de equilíbrio, a avaliação da cinética do processo, bem como a escolha de modelos matemáticos com o grau de acurácia necessário para a simulação do processo. Dentre os produtos estudados encontram-se o açafraão (Blasco et al., 2006), capim-limão (Martinazzo et al., 2010), chá-preto (Zanoelo et al., 2007), coentro (Silva et al., 2008), guaco (Radunz, et al., 2010), louro (Demir et al., 2004; Gunhan et al., 2005) e salsa (Soysal et al., 2006).

O Brasil é um dos principais produtores de óleo essencial e, segundo informações do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comercio Exterior, o país exportou, em 2010, cerca de 30 mil toneladas do produto, com receita aproximada de 103 milhões de dólares (Brasil, 2011). Sendo assim, acredita-se que a exploração comercial de plantas com potencial para produção de óleo essencial possa criar novas oportunidades para o agronegócio brasileiro. Em diversas regiões do Brasil, principalmente em ambientes xerófilos, há a ocorrência natural de uma planta rica em óleo essencial, *Pectis brevipedunculata*, que ainda tem sido pouco estudada (Marques et al., 2006; Azevedo, 2007), não havendo trabalhos publicados sobre a cinética da secagem ou a avaliação de modelos matemáticos de secagem em camada delgada que permitam simular o processo e encontrar as melhores variáveis a ele relacionadas.

A secagem é a etapa responsável pelo maior gasto de energia no pré-processamento de produtos agrícolas, portanto, qualquer melhoria na eficiência da secagem deve incluir a redução no consumo de combustíveis (Brooker et al., 1992). A modificação experimental dos parâmetros operacionais de secagem é uma solução que pode ser utilizada para melhorar a eficiência das instalações responsáveis pelo pré-processamento de plantas medicinais, aromáticas e condimentares. No entanto, resultados análogos podem ser obtidos por meio do emprego de modelos matemáticos em programas de simulação do processo de secagem, sem que seja necessário realizar procedimentos experimentais dispendiosos (Zanoelo et al., 2007).

Os modelos matemáticos utilizados na descrição da secagem de produtos agrícolas são geralmente classificados como teóricos ou empíricos. Os modelos

teóricos são baseados na teoria da difusão de líquido ou vapor e fornecem um perfil detalhado do teor de água no interior do produto (Parry, 1985). O principal parâmetro de um modelo teórico de secagem é o coeficiente de difusão D , que está relacionado à taxa de transferência de moléculas de vapor d'água do interior do sólido poroso para o ar de secagem. Para sua obtenção, há que se considerar o material a ser seco como um sólido geométrico (placa plana infinita, cilindro ou esfera), além de se conhecer a relação funcional entre o coeficiente de difusão e a temperatura de secagem (Brooker et al., 1992).

O método empírico consiste na obtenção de curvas de secagem a partir de variações nas condições externas relevantes, como temperatura, fluxo de ar seco e razão da mistura do ar de secagem, não oferecendo indicações precisas sobre o transporte de água no interior do produto. No entanto, a utilização de modelos matemáticos empíricos que descrevam as curvas de secagem em camada delgada tem sido útil na simulação de secagem de camadas espessas do produto, mesmo que esses modelos sejam válidos apenas no âmbito das condições testadas experimentalmente. Isto permite sua utilização em aplicações industriais, seja para auxiliar no projeto de novos secadores, seja para aperfeiçoar o funcionamento de secadores já em operação.

A utilização de modelos teóricos, embora preferível do ponto de vista científico, não pode ser empregada no presente trabalho, uma vez que a parte aérea de *P. brevipedunculata*, é uma mistura de hastes, folhas e capítulos florais, sem uma forma geométrica única e definida que possa representá-la adequadamente. Desta forma, qualquer tentativa de simular ou otimizar a secagem de *P. brevipedunculata* requer a realização de uma série de experimentos de secagem, de forma a obter dados suficientes para descrever o processo de remoção de água a partir de curvas que possam ser descritas por equações ou modelos empíricos de secagem.

Tendo em vista o potencial de produção de óleo essencial de *P. brevipedunculata* e considerando que não há informações específicas sobre a secagem do produto, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de escolher, dentre oito modelos matemáticos, aqueles que descrevem com maior acurácia a cinética de secagem do produto.

REVISÃO DE LITERATURA

Modelos matemáticos de secagem por convecção em camada delgada

Praticamente todos os modelos matemáticos de secagem de produtos agrícolas descritos na literatura representam simplificações das soluções analíticas da Segunda Lei da Difusão de Fick, propostas por Crank (1975). Essas soluções são representadas por séries trigonométricas infinitas, que convergem de forma satisfatória quando o processo é analisado para intervalos de tempo relativamente longos. Para os casos em que o fluxo de massa é unidirecional, o meio é isotrópico, o coeficiente de difusão é constante, o encolhimento do material é desprezível e a geometria do sólido se aproxima de uma placa plana infinita, a solução analítica apresentada por Crank (1975) para a Segunda Lei da Difusão de Fick é:

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 \frac{t}{4L^2}\right] \quad (1)$$

O primeiro modelo de secagem a ser descrito na literatura é representado por uma equação exponencial simples de um único parâmetro, que é calculado considerando-se que a resistência ao transporte de água durante a secagem é expressa por uma equação análoga à Lei de Newton para o resfriamento. Essa equação foi desenvolvida por Lewis (1921) e considera que a taxa de perda de água de materiais higroscópicos porosos envoltos em uma massa de ar é proporcional à diferença entre o teor de água do material e o seu teor de água de equilíbrio:

$$\frac{dU}{dt} = k(U - U_e) \quad (2)$$

Por separação de variáveis e posterior integração, considerando-se as condições iniciais e de contorno apropriadas para uma equação de difusão, obteve-se a seguinte equação geral de secagem em camada delgada (Equação 3), também conhecida como modelo de Lewis, modelo exponencial ou logarítmico de secagem. Essa equação preconiza que a resistência à transferência de massa

no interior do produto é insignificante, estando restrita praticamente à interface produto-ar de secagem. Devido à sua simplicidade e à possibilidade de se obter ajustes aceitáveis, em termos de engenharia, às curvas de secagem, a Equação (3) tem sido frequentemente utilizada em processos de simulação de secagem de diversos produtos agrícolas (Temple e van Boxtel, 1999; Panchariya et al., 2002; Zanoelo et al., 2007).

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \exp(-kt) \quad (3)$$

Page (1949) adicionou o expoente “n” à variável independente “t” da equação de Lewis, de forma a obter curvas que melhor se ajustavam aos dados experimentais de secagem de grãos de milho (Equação 4). Desde então, a equação de Page tem sido usada extensivamente para caracterizar a secagem em camada delgada dos mais variados tipos de produtos agrícolas: ginseng (Li e Morey, 1987), canola (Corrêa et al., 1999), folhas de louro (Gunhan et al., 2005) e fatias de manga (Goyal et al., 2006). No entanto, de acordo com Jayas et al. (1991), a introdução do parâmetro “n” na Equação (3) tornou empírico um modelo cujo desenvolvimento havia sido baseado em princípios físicos teóricos.

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \exp(-kt^n) \quad (4)$$

Outra modificação, também empírica e realizada por Overhults et al. (1973), consistiu em elevar não apenas a variável “t” ao expoente “n” e sim o produto “-kt”, resultando no modelo normalmente descrito como Page modificado (Equação 5). Essa equação foi empregada com sucesso na descrição da secagem de grãos de soja (White et al., 1981), amêndoas de cacau (Cavalcanti Mata e Braga, 1999), folhas de louro (Demir et al., 2004) e capim-limão (Martinazzo et al., 2010).

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = \exp[-(kt)^n] \quad (5)$$

Apresenta-se, a seguir, o modelo matemático de predição da secagem em camada delgada (Equação 6) descrito por Simmonds et al. (1953) e que foi desenvolvido levando-se em consideração os efeitos da velocidade, temperatura e razão da mistura do ar de secagem, do tamanho médio das partículas porosas e de sua taxa de redução de volume no decorrer da secagem.

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = a \exp(-kt) \quad (6)$$

É interessante notar que a maioria dos autores (Ertekin e Yaldiz, 2004; Gunhan et al., 2005; Doymaz et al., 2006; Zanoelo et al., 2007; Silva et al., 2008) que ajustaram resultados obtidos em procedimentos experimentais de secagem de produtos agrícolas, em camada delgada, ao modelo matemático descrito pela Equação (6), o tenha feito considerando que essa equação havia sido desenvolvida por Henderson e Pabis (1961). Na realidade, esses autores apenas avalizaram sua utilização ao afirmar que a maioria dos pesquisadores empregavam com sucesso o modelo relatado por Simmonds et al. (1953) para descrever a secagem em camada delgada de grãos de pequenas dimensões. A contribuição de Henderson e Pabis (1961), no entanto, foi mostrar que os coeficientes genéricos de secagem, k , não eram constantes e sim dependentes da temperatura do ar e dos mecanismos de difusão de água no estado líquido ou de vapor d'água no interior das sementes. A Equação (6), também denominada modelo exponencial simples de dois parâmetros, foi empregada com sucesso na descrição das curvas de secagem de arroz em casca (Iguaz et al., 2003).

Yagcioglu et al. (1999) adicionaram um terceiro parâmetro “ b ” à Equação (6), de forma a obter um novo modelo, Equação (7), que pudesse descrever com acurácia as curvas de secagem de folhas de louro. A Equação (7) foi a que melhor representou as curvas de secagem de damascos (Togrul e Pehlivan, 2002), fatias de cebola (Jain e Pathare, 2004) e fatias de maçã (Sacilik e Elicin, 2006).

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = a \exp(-kt) + b \quad (7)$$

A maioria dos modelos descritos a seguir considera, com as devidas simplificações e modificações, apenas os dois primeiros termos (modelos exponenciais duplos) da série infinita que representa a solução analítica da Segunda Lei de Fick para a difusão. Sharaf-Eldeen et al. (1980) propuseram o seguinte modelo exponencial duplo de três parâmetros (Equação 8) para descrever as curvas experimentais de secagem de milho em espiga, não havendo a pretensão de estabelecer uma nova base física conceitual para a descrição do processo de secagem. Observaram, no entanto, que o valor do segundo termo da Equação (8) era consideravelmente menor que o primeiro apenas no estágio inicial da secagem, tornando-se significativo somente durante o segundo período de secagem à taxa decrescente. Inferiram, portanto, que a inclusão do terceiro parâmetro no modelo poderia evidenciar a existência de dois mecanismos simultâneos de transferência de massa durante a secagem. Um deles, responsável por 85% do total, corresponderia à remoção da água contida nos capilares; os restantes 15% estariam associados à retirada da água ligada mais fortemente à matriz do produto.

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kbt) \quad (8)$$

Sharma et al. (1982) consideraram que era inapropriado propor novos modelos apenas pelo fato de descreverem mais adequadamente as curvas de secagem de determinado produto, ou seja, um modelo matemático só deveria ser empregado se pudesse explicar de forma plausível os mecanismos envolvidos no processo de transferência de massa. No caso específico de produtos como os grãos de arroz, que são constituídos de estruturas celulares distintas, como a casca, a cariopse e o endosperma amiláceo, o modelo de secagem deveria refletir o fato de essas estruturas apresentarem taxas de secagem diferentes. Presumindo que um modelo que pudesse descrever a secagem de produtos não-homogêneos deveria refletir essa característica fisiológica, propuseram o modelo exponencial duplo representado pela Equação (9), considerando os grãos de arroz como sólidos compostos de duas fases ou compartimentos distintos (casca + cariopse) e endosperma.

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t) \quad (9)$$

Apesar da abstração envolvida no conceito, os dois termos da Equação (9) teriam então o significado fisiológico de representar a secagem de um produto constituído de duas estruturas celulares essencialmente distintas. Esse conceito poderia ser estendido para a secagem de *P. brevipedunculata*, como feita no presente trabalho, em que a camada delgada era constituída de dois grupos de estruturas celulares diferenciadas, hastes e folhas + capítulos florais. É relevante observar que, de acordo com essa abordagem, nos produtos de constituição homogênea, utilizar-se-ia o modelo de Lewis (Equação 3). A Equação (9), proposta por Sharma et al. (1982), é erroneamente descrita como equação ou modelo de Verma (Verma et al., 1985) na maioria dos trabalhos que descrevem a avaliação de modelos matemáticos de secagem (Togrul e Pehlivan, 2002; Ertekin e Yaldiz, 2004; Gunhan et al., 2005). Adicionalmente, Madamba et al. (1996) afirmam que a Equação (9) foi originalmente proposta por Glenn (1978) e não por Sharma et al. (1982). A Equação (9) foi considerada adequada para a descrição do processo de secagem de sementes de melão (Ezeike e Otten, 1991), arroz em casca (Chen e Wu, 2001), uva-passa (Yaldiz et al., 2001) e fatias de alho (Sacilik e Unal, 2005).

Karathanos (1999), ao estudar a secagem de uva-passa, observou que a redução da massa do produto ao longo da secagem era representada não apenas pela perda de água, mas também pela perda de sólidos devido à quebra da frutose em seus componentes inorgânicos mais simples. A Equação (10) foi a que melhor representou a perda de água durante a secagem. Essa equação foi também a que proporcionou a melhor descrição das curvas de secagem de sementes de mamão (Carlesso, 2009) e sálvia (Radünz et al., 2010).

$$\frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht) \quad (10)$$

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de secagem foram realizados no Laboratório de Engenharia Agrícola – LEAG, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias – CCTA, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Município de Campos dos Goytacazes, RJ.

Material vegetal

O material utilizado foi a parte aérea de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip., proveniente da área experimental do campus da UENF, onde a espécie ocorre espontaneamente. A coleta do material vegetal foi realizada pela manhã, entre 7 e 8 h. Para a realização de cada teste experimental de secagem, foi coletado aproximadamente 1 kg da parte aérea das plantas, utilizando tesoura de lâminas de aço inoxidável. O corte foi feito a cerca de 2 cm acima da superfície do solo. Logo depois de colhido, o material foi transportado para o laboratório, onde passou por limpeza e seleção manual, excluindo as partes atacadas por doenças ou pragas, qualquer outro vegetal ou material estranho, como também as partes velhas e secas. A planta não foi separada em suas partes constituintes, ou seja, o material a ser secado era composto de hastes, folhas e capítulos florais.

Secador

Para promover a secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata*, empregou-se um secador de leito fixo capaz de fornecer o ar de secagem em condições controladas de vazão e temperatura. O secador possui um ventilador centrífugo de 735,5 W, um conjunto de resistências elétricas para aquecimento do ar, um inversor de frequência para alterar e controlar a rotação do motor do ventilador, um controlador de temperatura com microprocessador N 480, uma câmara *plenum* e um conjunto de esferas de vidro para diminuir a turbulência e uniformizar a velocidade do ar antes de sua entrada na câmara de secagem. O secador foi fabricado com paredes duplas de chapa de aço galvanizado, preenchidas com isolante térmico em toda sua extensão a partir da seção de aquecimento do ar. A câmara de secagem é composta por três bandejas

circulares de 0,23 m de diâmetro interno e 0,05 m de altura, com fundo de chapa de aço inoxidável perfurada.

Secagem

Cada bandeja foi preenchida com cerca de 100 g do material vegetal, perfazendo uma camada de cerca de 0,04 m de espessura. A quantidade de água removida durante o processo de secagem foi determinada por processo gravimétrico, com auxílio de balança semi-analítica. As pesagens foram feitas a cada 5 min na primeira meia hora, a cada 10 min até duas horas, a cada 15 min até três horas, a cada 30 min até nove horas e, posteriormente, a cada 60 min. A secagem foi interrompida quando o teor de água do produto atingia o equilíbrio higroscópico correspondente às condições do ar de secagem. Os testes foram realizados empregando-se três níveis de temperatura, 30, 40 e 50 °C, dois níveis de fluxo de ar seco, 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², razão de mistura de 0,019 kg kg⁻¹ e teor de água inicial de 79,4 ± 2,2% b.u. O teor de água de equilíbrio foi determinado experimentalmente pelo método dinâmico, em câmara climática Binder, modelo KBF 720.

A temperatura do ar de secagem foi medida utilizando-se termômetro de mercúrio, com divisão de escala de 1 °C, sendo posicionado logo abaixo da câmara de secagem. A velocidade do ar de secagem foi medida utilizando-se anemômetro de pás rotativas Airflow, modelo AV6, posicionado na saída de um dispositivo metálico localizado no topo da câmara de secagem. As leituras de velocidade e temperatura foram registradas imediatamente antes de cada pesagem. A temperatura e umidade relativa do ar ambiente foram medidas com aparelho digital Hygrometer, Séries 485, fabricado pela Dwyer Instruments, Inc. A intenção deste monitoramento foi avaliar as demais propriedades psicrométricas do ar de secagem, como entalpia, razão de mistura e volume específico, propiciando a caracterização dos experimentos utilizando as equações propostas por Wilhelm (1976). As condições médias de secagem encontram-se resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições médias empregadas na secagem da parte aérea de *P. brevipedunculata*, tempo total de secagem e teor de água de equilíbrio

Número do teste	1	2	3	4	5	6
Ar ambiente						
Temperatura, °C	29,1	30,0	30,6	31,9	31,7	31,7
Razão da mistura, kg kg ⁻¹	0,017	0,018	0,019	0,018	0,020	0,019
Ar de secagem						
Temperatura, °C	29,8	30,2	39,9	40,3	49,8	50,1
Fluxo de ar seco, kg s ⁻¹ m ⁻²	0,289	0,551	0,261	0,523	0,276	0,520
Condição inicial do produto						
Temperatura, °C	29,1	30,0	30,6	31,9	31,7	31,7
Teor de água, % b.u.	79,4	79,6	75,2	80,2	80,5	81,7
Condição final do produto						
Temperatura, °C	29,8	30,2	39,9	40,3	49,8	50,1
Teor de água, % b.u.	15,1	19,7	7,5	10,2	7,5	6,9
Tempo total de secagem, h	33	33	23	21	5,25	6,75
Teor de água de equilíbrio	5,8	6,0	3,2	2,8	2,5	2,5

Determinação do teor de água

A determinação dos teores de água inicial e final foi realizada antes e depois de cada teste de secagem, utilizando balança digital com grau de acurácia de 0,1 mg. Esse procedimento foi realizado em estufa de circulação forçada de ar, marca BINDER, modelo FED 240, a 103 ± 1 °C, por 24 h, de acordo com as especificações da Norma S358.2 proposta pela ASAE (1999).

Delineamento experimental e análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, em arranjo fatorial 3 x 2 (temperatura vs fluxo de ar seco), com três repetições para cada tratamento, em um total de 18 parcelas experimentais. Na análise estatística dos dados, procedeu-se ao ajustamento das variáveis razão de umidade (RU) e tempo de secagem, por intermédio do procedimento de Gauss Newton, implementado sobre o programa STATISTICA, aos oito modelos não-lineares apresentados anteriormente e resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos matemáticos de secagem em camada delgada ajustados aos dados experimentais de secagem de *P. brevipedunculata*

Nº do modelo	Nome do modelo	Equação
1	Lewis	$RU = \exp(-kt)$
2	Page	$RU = \exp(-kt^n)$
3	Page modificado	$RU = \exp[-(kt)^n]$
4	Exponencial simples, 2 parâmetros	$RU = a \exp(-kt)$
5	Exponencial simples, 3 parâmetros	$RU = a \exp(-kt) + b$
6	Exponencial duplo, 3 parâmetros	$RU = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kbt)$
7	Exponencial duplo, 4 parâmetros	$RU = a \exp(-k_1t) + b \exp(-k_2t)$
8	Exponencial triplo, 6 parâmetros	$RU = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$

A avaliação do grau de adequação dos modelos empregados para descrição dos seis tratamentos referentes ao fenômeno estudado foi feita por intermédio do cálculo dos seguintes parâmetros estatísticos e de acordo com os seguintes critérios: 1. Coeficiente de determinação r^2 maior que 98%; 2. O menor intervalo de variação da raiz do erro quadrático médio (REQM); 3. Erro percentual absoluto médio (η) inferior a 15%; 4. O menor intervalo de variação do viés médio (ξ); 5. Índice de ajuste (δ) superior a 0,995; 6. O menor intervalo de variação do chi-quadrado reduzido (χ^2). Para os parâmetros REQM, ξ e χ^2 , considerou-se, concomitantemente, a maior proximidade dos intervalos de variação (Δ) do valor zero. A escolha dos modelos mais apropriados foi feita, também, a partir da análise da dispersão dos resíduos. Além disso, adotou-se o Princípio da Parcimônia, que estabelece que os melhores modelos são os obtidos utilizando-se estruturas aceitáveis e simples, contendo em sua formulação um menor número de parâmetros (Lark, 2001).

As Equações 11 a 15, apresentadas a seguir, foram utilizadas para o cálculo de REQM (Gunhan et al., 2005), η (Madamba et al., 1996), ξ (Gunhan et al., 2005), δ (Willmott, 1982), e χ^2 (Panchariya et al., 2002). Na Equação (14), $|RU'_{est,i}| = RU_{est,i} - \overline{RU}_{exp}$ e $|RU'_{exp,i}| = RU_{exp,i} - \overline{RU}_{exp}$.

$$REQM = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (RU_{exp,i} - RU_{est,i})^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

$$\eta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|RU_{\text{exp},i} - RU_{\text{est},i}|}{RU_{\text{exp},i}} \right) \quad (12)$$

$$\xi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (RU_{\text{est},i} - RU_{\text{exp},i}) \quad (13)$$

$$\delta = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^N (RU_{\text{est},i} - RU_{\text{exp},i})^2}{\sum_{i=1}^N (|RU'_{\text{est},i}| + |RU'_{\text{exp},i}|)^2} \right], 0 \leq \delta \leq 1 \quad (14)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n} \left[\sum_{i=1}^N (RU_i^{\text{exp}} - RU_i^{\text{est}})^2 \right] \quad (15)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se, nas Figuras 1 a 7, os gráficos com os valores dos parâmetros estatísticos (r^2 , REQM, η , ξ , δ e χ^2) utilizados para avaliar o grau de adequação dos modelos matemáticos apresentados na Tabela 2, aos dados experimentais de secagem por convecção de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C, e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻².

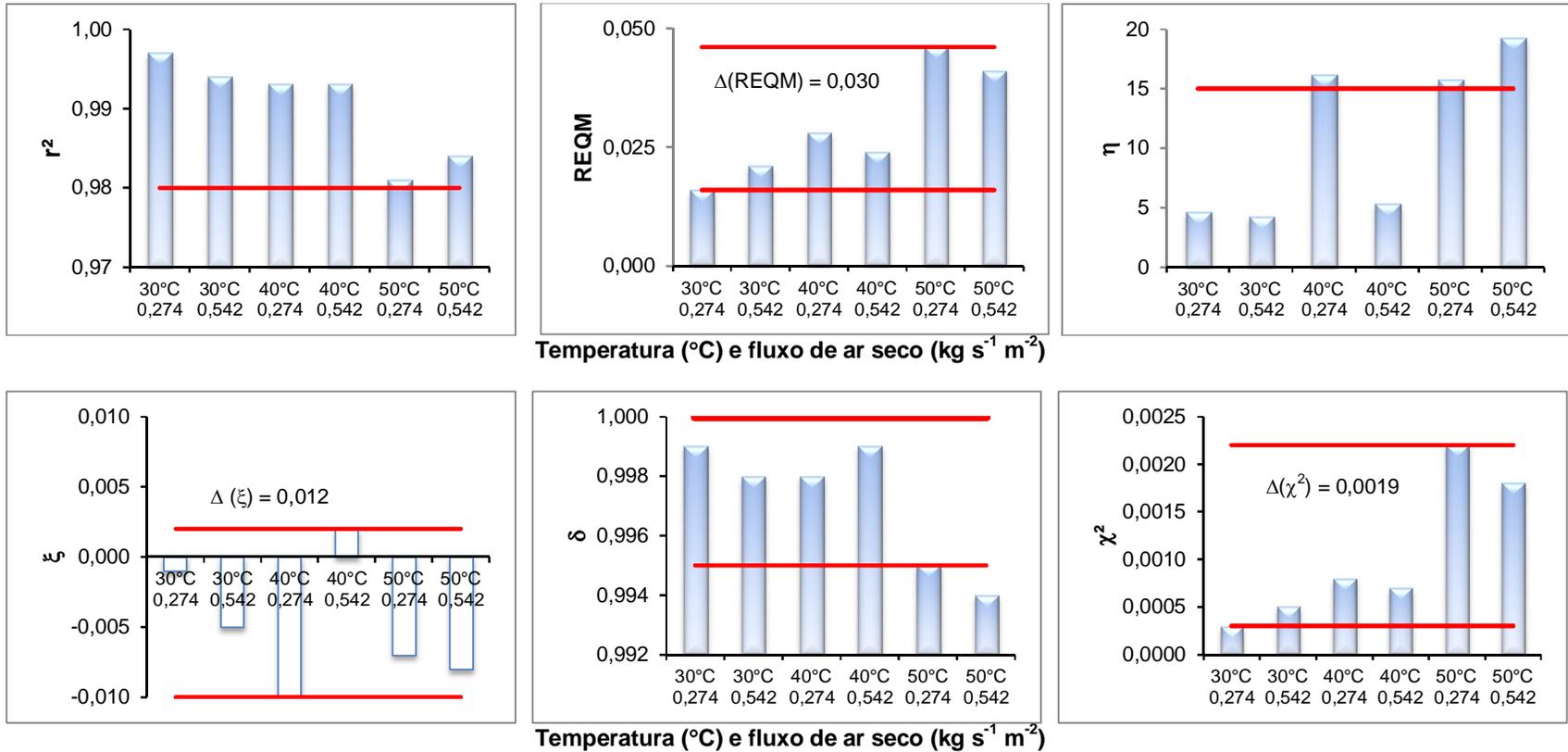


Figura 1. Desempenho do modelo de Lewis (modelo 1) na descrição da secagem de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², empregando-se os parâmetros r², REQM, η, ξ, δ e χ².

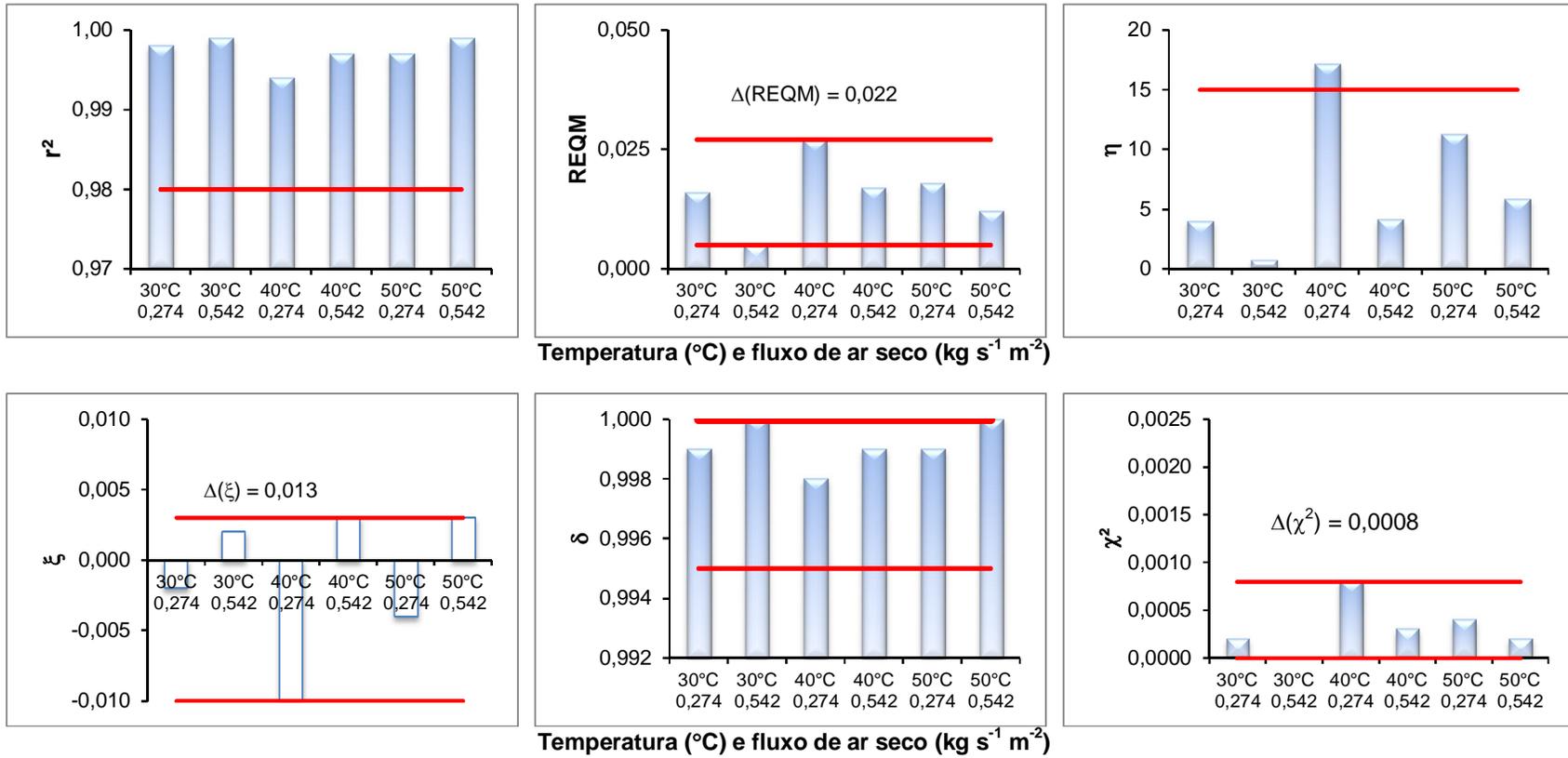


Figura 2. Desempenho dos modelos de Page (modelo 2) e de Page modificado (modelo 3) na descrição da secagem de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², empregando-se os parâmetros r^2 , REQM, η , ξ , δ e χ^2 .

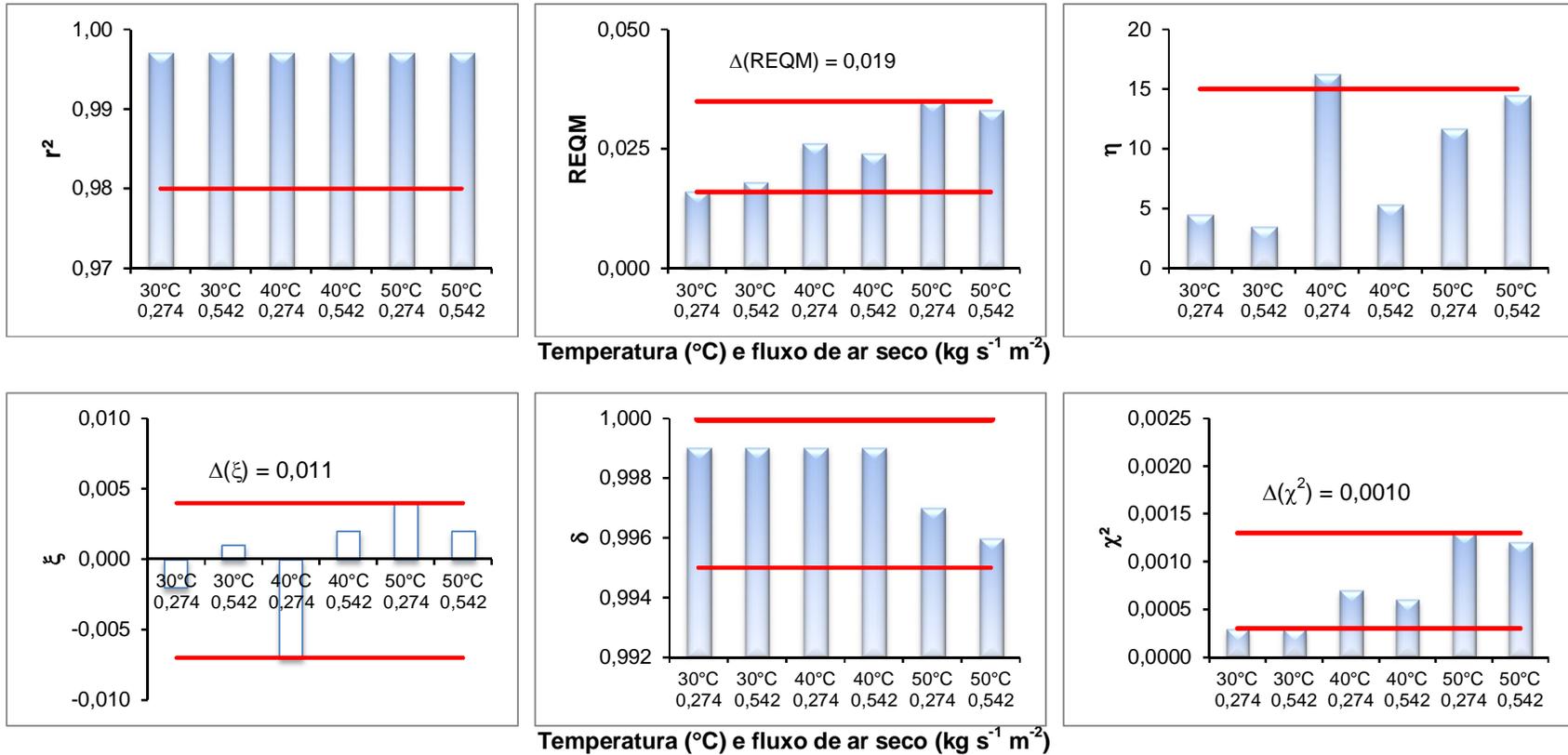


Figura 3. Desempenho do modelo exponencial simples de dois parâmetros (modelo 4) na descrição da secagem de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², empregando-se os parâmetros r^2 , $REQM$, η , ξ , δ e χ^2 .

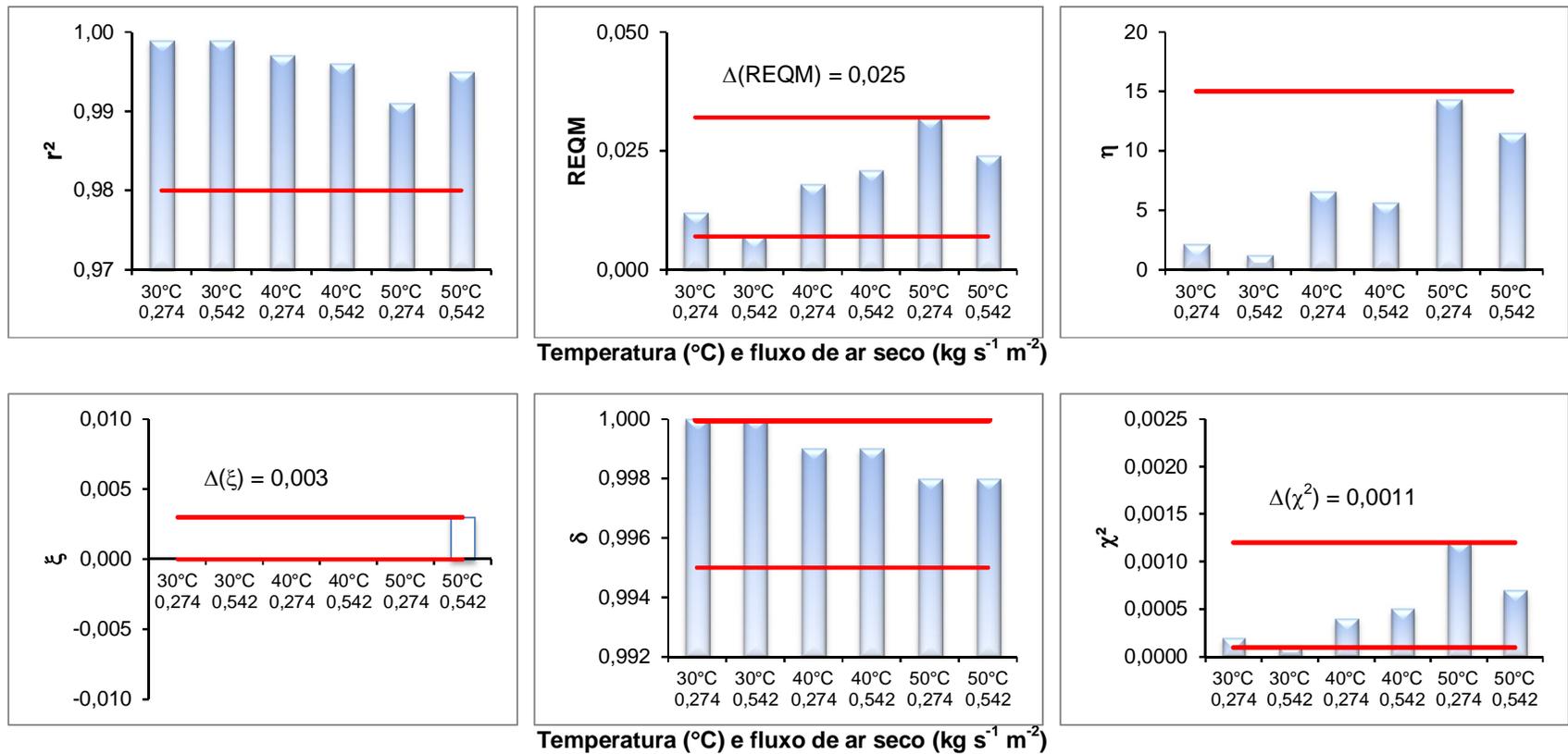


Figura 4. Desempenho do modelo exponencial simples de três parâmetros (modelo 5) na descrição da secagem de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², empregando-se os parâmetros r², REQM, η, ξ, δ e χ².

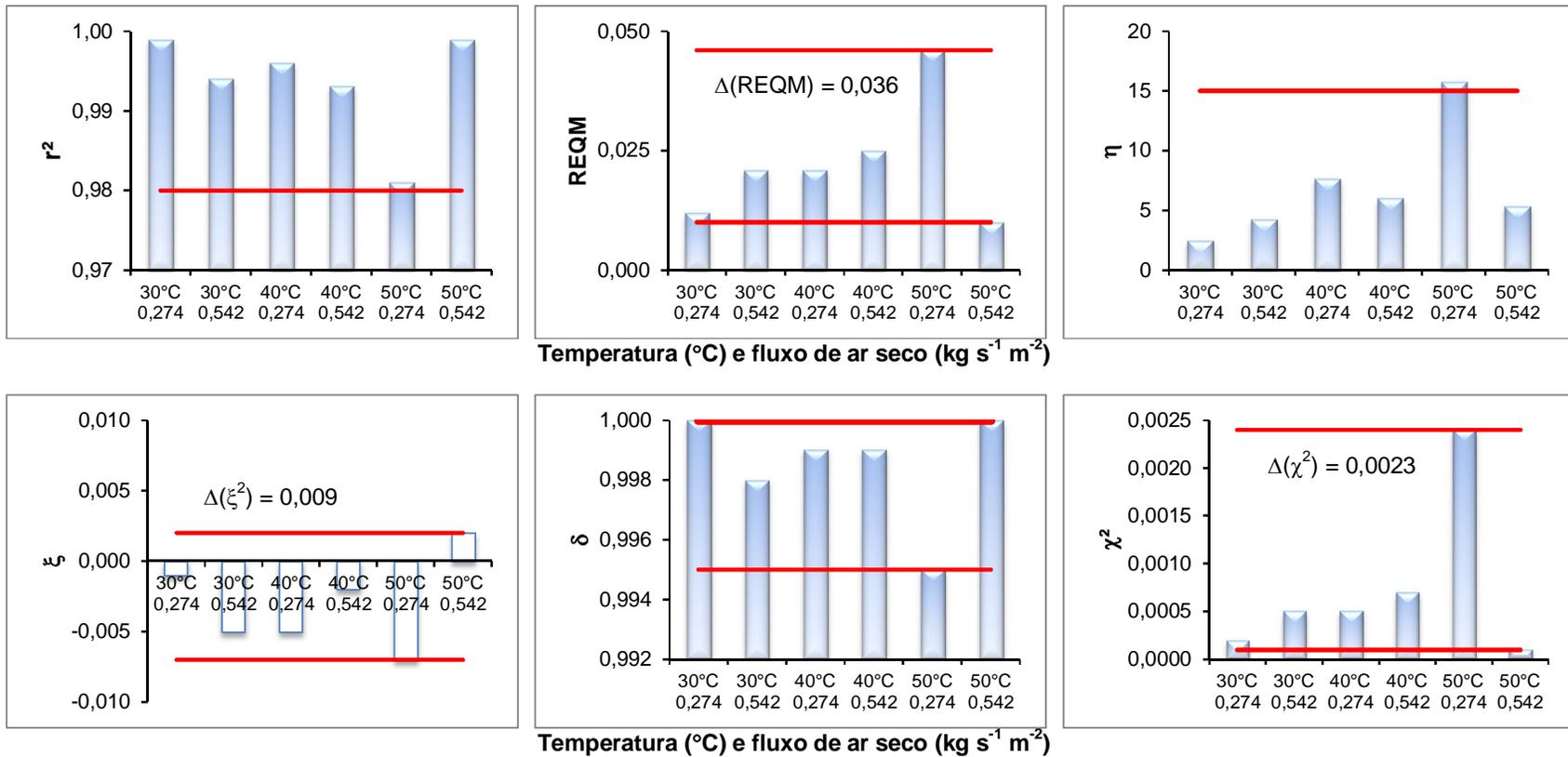


Figura 5. Desempenho do modelo exponencial duplo de três parâmetros (modelo 6) na descrição da secagem de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², empregando-se os parâmetros r^2 , REQM, η , ξ , δ e χ^2 .

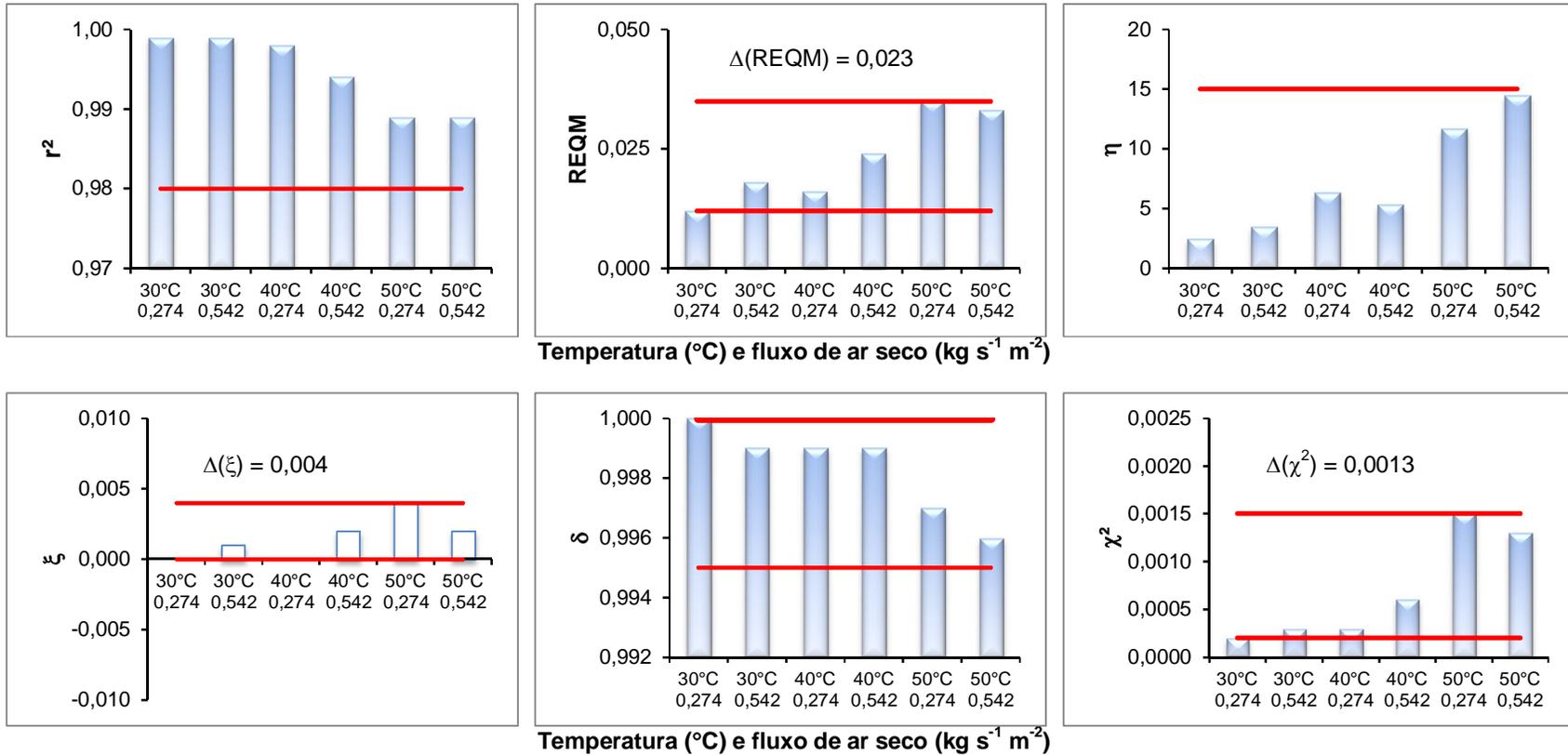


Figura 6. Desempenho do modelo exponencial duplo de quatro parâmetros (modelo 7) na descrição da secagem de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², empregando-se os parâmetros r^2 , REQM, η , ξ , δ e χ^2 .

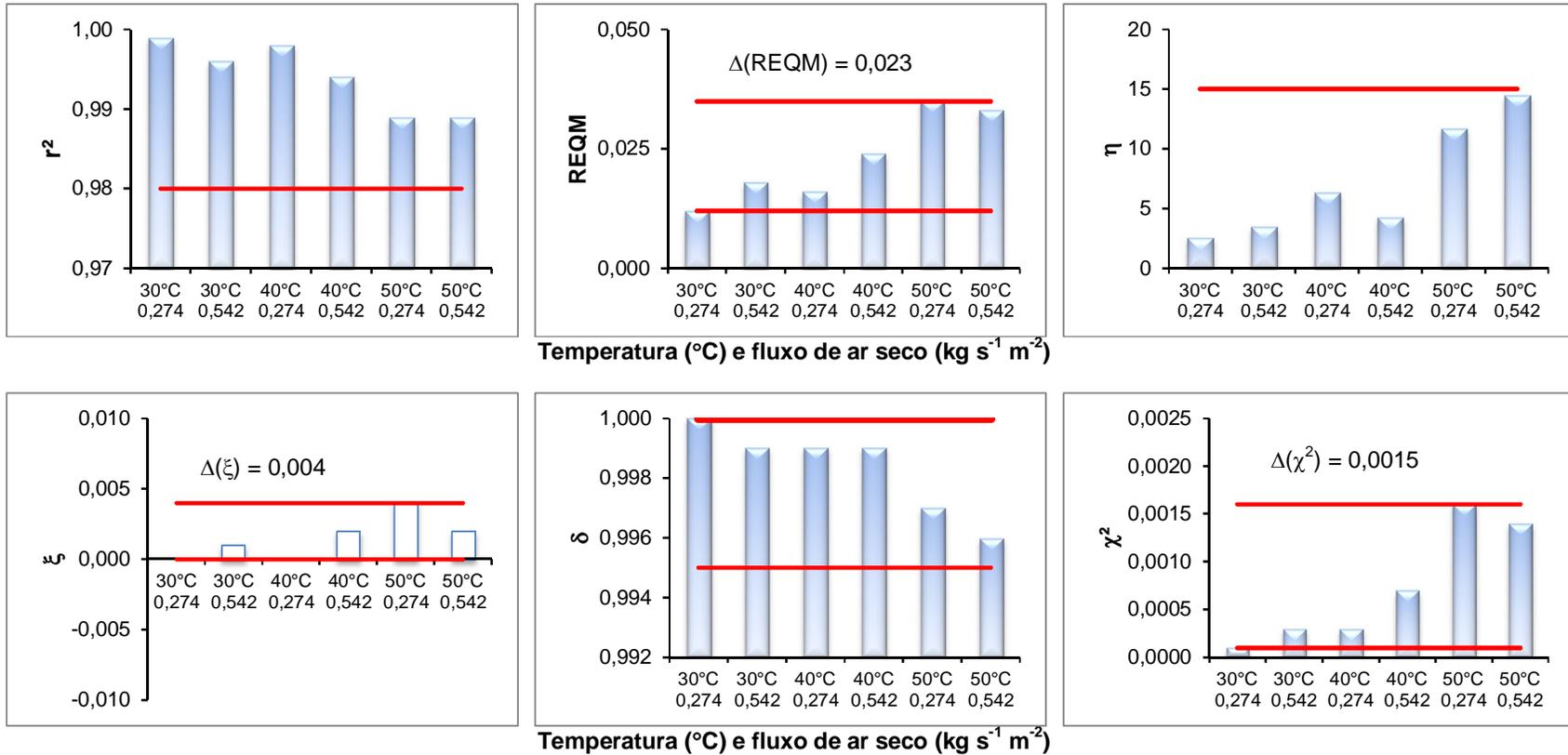


Figura 7. Desempenho do modelo exponencial triplo de seis parâmetros (modelo 8) na descrição da secagem de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², empregando-se os parâmetros r^2 , REQM, η , ξ , δ e χ^2 .

Considerando-se apenas o valor de r^2 como parâmetro de comparação do grau de adequação dos diversos modelos, observa-se que todos eles apresentam coeficiente de determinação maior que 0,98, ou seja, todos seriam considerados adequados na descrição da secagem de *P. brevipedunculata* caso o único parâmetro comparativo houvesse sido o r^2 . Alguns autores consideram que qualquer modelo de secagem com $r^2 \geq 0,93$ poderia ser considerado aceitável, em termos de engenharia, para a descrição do processo (Madamba et al., 1996; Panchariya et al., 2002), embora Zanoelo et al. (2007) tenham considerado adequados modelos com valores de r^2 menores que 0,90. Porém, o mais comum é a obtenção de coeficientes de determinação maiores que 0,99 para os melhores modelos de secagem (Gunhan et al., 2005; Sacilik e Unal, 2005; Doymaz et al., 2006; Goyal et al., 2006; Silva et al., 2008). No entanto, como demonstrou Willmott (1982), o uso exclusivo de r^2 como único parâmetro de avaliação de modelos matemáticos pode levar a falsas interpretações dos resultados.

Os valores de $\Delta(\text{REQM})$ variaram entre 0,019 e 0,036, intervalo semelhante ao obtido por diversos autores ao eleger os melhores modelos de secagem (Togrul e Pehlivan, 2002; Demir et al., 2004; Doymaz, 2006; Silva et al., 2008). No presente trabalho, nenhum modelo poderia ser descartado *a priori* em função da magnitude do intervalo de variação da REQM. No entanto, há um grupo de modelos com desempenho visivelmente superior (modelos 2, 3, 4, 5, 7 e 8) ao outro (modelos 1 e 6), como mostram as Figuras 1 a 7. Aliás, esses dois últimos modelos foram também os que tiveram o desempenho menos satisfatório pelo critério do r^2 .

Quanto ao valor limite imposto para o erro percentual absoluto médio (15%), verifica-se que apenas os modelos 5, 7 e 8 atendem o critério para todas as condições de secagem avaliadas. Portanto, considerando-se os três parâmetros estatísticos avaliados até o momento, esses três modelos foram os que melhor se adequaram à descrição das curvas experimentais de secagem de *P. brevipedunculata*. Valores de η inferiores a 10% na escolha dos modelos mais satisfatórios na descrição das curvas de secagem de diversos produtos agrícolas foram relatados por Madamba et al. (1996), Sacilik e Unal (2005), Abalone et al. (2006) e Corrêa et al. (2007).

De acordo com Gunhan et al. (2005), o modelo mais acurado é também aquele que possui viés médio ξ mais próximo do valor zero. Os três modelos (5, 7

e 8) considerados adequados até o momento na representação das curvas de secagem, também foram os que apresentaram os menores valores de $\Delta(\xi)$, 0,003 e 0,004, concomitantemente com a maior proximidade dos intervalos de variação do valor zero. Valores de ξ inferiores a 0,002 têm sido observados na literatura (Togrul e Pehlivan, 2002; Demir et al., 2004; Gunhan et al., 2005). Apesar disso, considera-se que os valores obtidos no presente trabalho são também pequenos e próximos de zero, indicando que os valores de ξ obtidos não são suficientes para desqualificar esses modelos na predição das curvas de secagem. Esse resultado é corroborado pelos valores do índice de ajuste, que variaram no intervalo estipulado para aprovação dos modelos, ou seja, $0,995 \leq \delta \leq 1,00$, evidenciando que, até o momento, os três modelos possuem desempenho semelhante na descrição da curva de secagem de *P. brevipedunculata*. O mesmo pode ser dito quanto ao chi-quadrado reduzido χ^2 , cujos valores, à exceção da secagem a 50 °C, foram consistentemente inferiores a 0,0005. Os valores de $\Delta(\chi^2)$, variando entre 0,0011 e 0,0015 também mostram que o desempenho desses três modelos pode ser considerado adequado na descrição do processo de secagem. Valores consideravelmente superiores aos encontrados no presente trabalho têm sido julgados satisfatórios por diversos pesquisadores na escolha dos melhores modelos de secagem de diversos produtos agrícolas (Yaldiz et al., 2001; Demir et al., 2004; Goyal et al., 2006, Zanoelo et al., 2007).

Entretanto, além da avaliação quantitativa dos diversos parâmetros estatísticos propostos, os modelos de secagem somente podem ser considerados satisfatórios se na descrição das curvas experimentais de secagem os resíduos obtidos deverem-se, exclusivamente, a erros aleatórios de medição das variáveis envolvidas. De acordo com Byler et al. (1987), se for observada qualquer relação funcional entre os resíduos e os valores estimados da razão de umidade, ou com o tempo de secagem, pode-se inferir que o modelo é inapropriado, indicando que os parâmetros empregados no seu desenvolvimento são insuficientes para explicar a variação dos dados experimentais.

As dispersões dos resíduos em função do tempo de secagem e de valores estimados da razão de umidade, obtidas por meio do modelo 5, ou seja, modelo exponencial simples de três parâmetros, para todos os tratamentos avaliados, estão apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente. A análise dos dados apresentados na Figura 8 mostra um afunilamento dos valores dos

resíduos entre os períodos inicial e final de secagem, ou seja, não houve uma distribuição ideal dos resíduos ao redor do valor zero. Quanto à dispersão dos resíduos em função do RU estimado, Figura 9, observa-se um maior grau de aleatoriedade em torno do valor zero, mostrando desempenho satisfatório do modelo na descrição do fenômeno estudado. Além disso, observa-se na Figura 10 que o modelo representa os valores experimentais com a devida acurácia, pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente ao redor da linha contínua que representa a correspondência ideal entre os valores experimentais e estimados de RU. As curvas de dispersão dos resíduos para os modelos 7 e 8, bem como os respectivos gráficos de correspondência, foram similares aos mostrados nas Figuras 8 a 10.

Portanto, dos oito modelos avaliados, apenas os modelos 5, 7 e 8, podem ser considerados adequados na descrição da secagem de hastes, folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*, podendo ser empregados com segurança em programas de simulação de secagem, bem como em projetos de secadores. No entanto, quando há diversos modelos, como no presente caso, que explicam com diferentes graus de complexidade, porém com a mesma acurácia, um determinado fenômeno, deve-se considerar o Princípio da Parcimônia (Lark, 2001). Sendo assim, o melhor modelo para descrever a secagem de *P. brevipedunculata*, dentre os modelos 5, 7 e 8, é aquele que contém em sua formulação o menor número de parâmetros, ou seja, o modelo 5 ou modelo exponencial simples de três parâmetros (Equação 7). Apresentam-se, na Tabela 3, os valores das constantes de secagem k e das constantes a e b , referentes ao modelo exponencial simples de três parâmetros para todos os tratamentos avaliados.

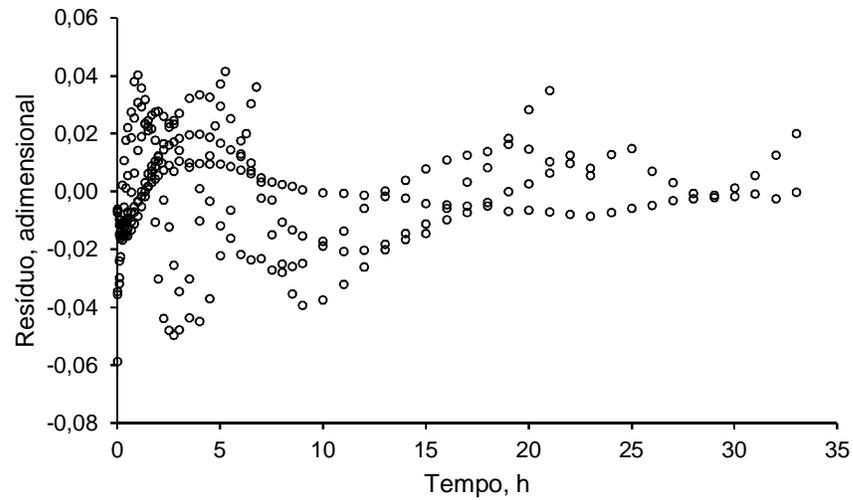


Figura 8. Dispersão dos resíduos em função do tempo, para o modelo exponencial simples de três parâmetros, na simulação de secagem de *P. brevipedunculata* por convecção, a 30, 40 e 50 °C, e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻².

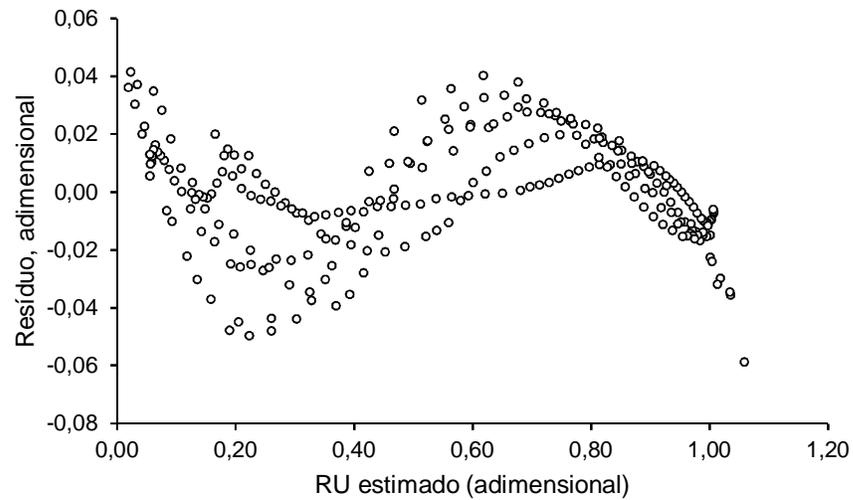


Figura 9. Dispersão dos resíduos em função da razão de umidade estimada, para o modelo exponencial simples de três parâmetros, na simulação de secagem de *P. brevipedunculata* por convecção, a 30, 40 e 50 °C, e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻².

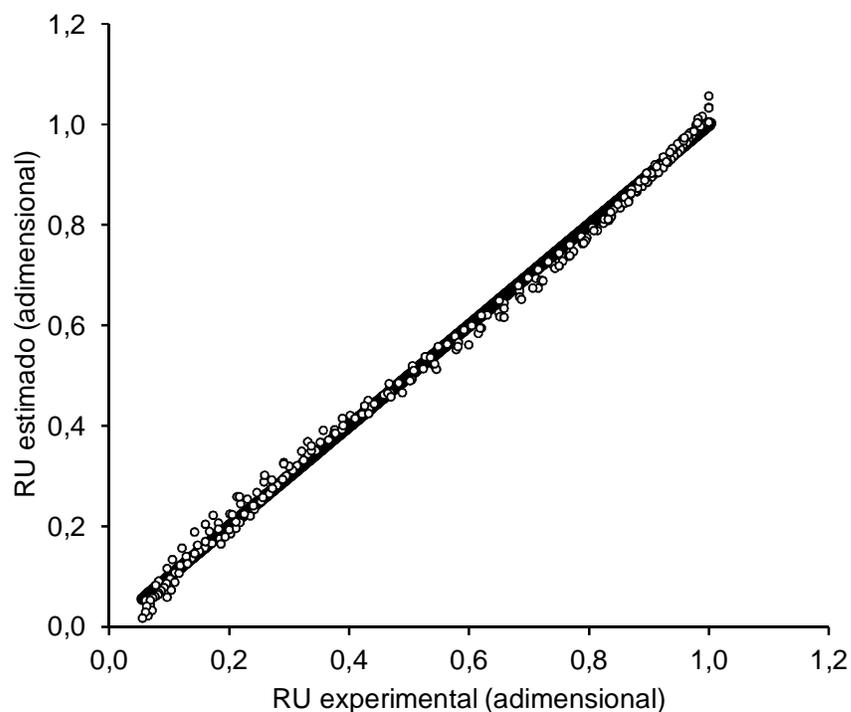


Figura 10. Gráfico de correspondência entre os valores experimentais e estimados de RU, para o modelo exponencial simples de três parâmetros, na simulação de secagem de *P. brevipedunculata* por convecção, a 30, 40 e 50 °C, e fluxo de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻².

Tabela 3. Valores estimados dos parâmetros do modelo exponencial simples de três parâmetros (modelo 5), considerado o mais adequado para representar as curvas de secagem em camada delgada de *P. brevipedunculata*, a 30, 40 e 50 °C, fluxo de ar seco (Q_{as}) de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻², razão de mistura de 0,019 kg kg⁻¹ e teor de água inicial de 79,4 ± 2,2% b.u.

Temperatura (°C)	Fluxo de ar seco (kg s ⁻¹ m ⁻²)	Parâmetros dos modelos		
		a	b	k
30	0,274	0,94930	0,05789	0,07989
	0,542	1,26874	-0,26232	0,03295
40	0,274	0,98833	0,04713	0,21371
	0,542	1,08194	-0,07597	0,09859
50	0,274	1,11512	-0,05655	0,50360
	0,542	1,14691	-0,11243	0,32128

No presente trabalho, foram obtidos valores elevados do coeficiente de determinação para todos os modelos testados. Entretanto, o fato de a maioria dos modelos haver sido considerada inadequada para a descrição acurada do

processo de secagem de *P. brevipedunculata*, depois de seu desempenho ter sido também avaliado pelos demais parâmetros estatísticos, sugere que a utilização exclusiva do r^2 para a comparação desses modelos pode não ser um procedimento correto. Proposição similar foi feita por Chen e Wu (2001) e por Abalone et al. (2006). Além disso, diversos autores não consideram a dispersão dos resíduos na escolha de modelos matemáticos de secagem, o que pode reduzir a confiabilidade dos resultados apresentados (Ertekin e Yaldiz, 2004; Saciliki e Unal, 2005; Soysal et al., 2006; Kaya et al., 2007).

CONCLUSÕES

Dos oito modelos de secagem avaliados, três deles (exponencial simples de três parâmetros, exponencial duplo de quatro parâmetros e exponencial triplo de seis parâmetros) descrevem com grau de acurácia similar a secagem das partes aéreas de *Pectis brevipedunculata*. No entanto, o modelo considerado mais adequado para representar a variação da razão de umidade em função do tempo de secagem, considerando o princípio da parcimônia, foi o modelo exponencial simples de três parâmetros.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio financeiro oferecido pelas seguintes instituições: CAPES, CNPq, FAPERJ, FINEP e IFS (*International Foundation for Science*).

LISTA DE SÍMBOLOS, SUBSCRITOS E ABREVIATURAS

Símbolos	
D	coeficiente de difusão, $m^2 s^{-1}$
L	meia espessura da placa plana, m
N	número de medições experimentais de RU em cada condição de secagem
Q	fluxo de ar, $kg s^{-1} m^{-2}$
RU	razão de umidade, $(U_t - U_e)/(U_0 - U_e)$, adimensional
T	Temperatura, °C
U	teor de água, decimal base seca
dU/dt	taxa de transferência de água por unidade de massa seca do produto, $kg s^{-1} kg^{-1}$
a, b, c, g e h	constantes de modelos matemáticos
K	constante de secagem, s^{-1}
N	número inteiro na Equação (1), expoente na Equação (4) ou número de parâmetros na Equação (15)
r^2	coeficiente de determinação, adimensional
T	tempo de secagem, s^{-1}
χ^2	chi-quadrado reduzido, adimensional
δ	índice de ajuste, adimensional
η	erro percentual absoluto médio, %
ξ	viés médio, adimensional
Subscritos	
0	condição inicial
1 e 2	subscritos da constante de secagem k
as	ar seco
e	condição de equilíbrio
exp	Experimental
est	Estimado
t	condição no instante t
Abreviaturas	
REQM	raiz do erro quadrático médio, adimensional
exp	função exponencial, e^x , em que e é a constante matemática neperiana

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abalone, R., Gastón, A., Cassinera, A., Lara, M.A. (2006) Thin layer drying of amaranth seeds. *Biosystems Eng.*, 93(2):179-188.
- ASAE (1999) Moisture measurement - forages. Standard S358.2. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph.
- Azevedo, C.S. (2007) *Anatomia e ultra-estrutura foliar de Pectis brevipedunculata: ontogenia de cavidades secretoras e estrutura Kranz*. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Viçosa – MG, Universidade Federal de Viçosa – UFV, 45p.
- Blasco, M., Garcia-Perez, J.V., Bon, J., Carreres, J.E., Mulet, A. (2006) Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Sci. Technol. Int.*, 12(4):315-323.
- Brasil (2011) Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Base de dados Aliceweb: <http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br/>. Acesso em 21/01/2011.
- Brooker, D.B., Bakker-Arkema, F.W., Hall, C.W. (1992) *Drying and storage of grains and oilseeds*. 1st ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 450p.
- Byler R.K., Anderson, C.R., Brook, R.C. (1987) Statistical methods in thin layer parboiled rice drying models. *Trans. ASAE*, 30(2):533-538.
- Carlesso, V.O. (2009) *Secagem e armazenamento de sementes de mamão*. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do norte Fluminense – UENF, 132p.
- Cavalcanti Mata, M.E.R.M., Braga, M.E.D. (1999) Taxas de secagem de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) em camadas finas em função da temperatura e teor de umidade inicial do produto. *Rev. Bras. Armazenamento*, 24(2):10-19.
- Chen, C., Wu, P. (2001) Thin-Layer drying model for rough rice with high moisture content. *J. Agric. Eng. Res.*, 80(1):45-52.
- Corrêa, P.C., Martins, J.H., Christ, D. (1999) Thin layer drying rate and loss of viability modeling for rapessed (canola). *J. Agric. Eng. Res.*, 74(1):33-39.
- Corrêa, P.C., Resende, O., Martinazzo, A.P., Goneli, A.L.D., Botelho, F.M. (2007) Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. *Eng. Agric.*, 27(2):501-510.
- Crank, J. (1975) *The mathematics of diffusion*. 2nd edition. Clarendon Press, Oxford, 414p.

- Demir, V., Gunhan, T., Yagcioglu, A.K., Degirmencioglu, A. (2004) Mathematical modelling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves. *Biosystems Eng.*, 88(3):325–335.
- Doymaz, I. (2006) Thin-layer drying behavior of mint leaves. *J. Food Eng.*, 74(3): 370-375.
- Doymaz, I., Tugrul, N., Pala, M. (2006) Drying characteristics of dill and parsley leaves. *J. Food Eng.*, 77(3): 559–565.
- Ertekin, C. Yaldiz, O. (2004) Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. *J. Food Eng.*, 63(3):349-359.
- Ezeike, G.O.I., Otten, L. (1991) Two-compartment model for drying unshelled melon (egusi) seeds. *Can. Agric. Eng.*, 33(1):73-78.
- Goyal, R.K., Kingsly, A.R.P., Manikantan, , M.R., Ilyas, S.M. (2006) Thin-layer drying kinetics of raw mango slices. *Biosystems Eng.*, 95(1):43-49.
- Gunhan, T., Demir, V., Hancioglu, E., Hepbasli, A. (2005) Mathematical modelling of drying of bay leaves. *Energy Convers. Manage.*, 46:1667-1679.
- Henderson, S.M., Pabis, S. (1961) Grain drying theory I. Temperature effect on drying coefficient. *J. Agric. Eng. Res.*, 6(3):169-174.
- Iguaz, A., San Martín, M.B., Maté, J.I., Fernández, T., Vírveda, P. (2003) Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido* cultivar) at low drying temperatures. *J. Food Eng.*, 59(2-3):253-258.
- Jain, D., Pathare, P.B. (2004) Selection and evaluation of thin layer drying models for infrared radiative and convective drying of onion slices. *Biosystems Eng.*, 89(3):289-296.
- Jayas, D. S., Cenkowski, S., Pabis, S., Muir, W.E. (1991) Review of thin-layer drying and wetting equations. *Drying Technol.*, 9(3):551-588.
- Kaya A., Aydin, O., Demirtaş, C. (2007) Drying kinetics of Red Delicious apple. *Biosystems Eng.*, 96(4): 517-524.
- Karathanos, V.T. (1999) Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. *J. Food Eng.*, 39(4):337-344.
- Lark, R.M. (2001) Some tools for parsimonious modelling and interpretation of within-field variation of soil and crop systems. *Soil Tillage Res.*, 58(3-4):99-111.
- Lewis, W.K. (1921) The rate of drying of solid materials. *J. Ind. Eng. Chem.* 13, 427-432.
- Li, Y., Morey, R.V. (1987) Thin-Layer drying rates and quality of cultivated American ginseng. *Trans. ASAE*, 30(3):842-847.

- Madamba, S.P., Driscoll, H.R., Buckle, K.A. (1996) The thin-layer drying characteristics of garlic slices. *J. Food Eng.*, 29(1):75-97.
- Marques, A.M., Trindade, A.P.F., Garcia, A.T.C., Filho, H.C.A., Esteves, R.L., Kaplan, M.A.C. (2006) Comparação do óleo essencial de três espécies de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. In: Anais da 58ª Reunião Anual da SBPC. Florianópolis, SC.
- Martinazzo, A.P., Melo, E.C., Corrêa, P.C., Santos, R.H.S. (2010) Modelagem matemática e parâmetros qualitativos da secagem de folhas de capim-limão [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf]. *Rev. Bras. Pl. Med.*, 12(4):488-498.
- Overhults, D.D, White, G.M., Hamilton, M.E., Ross, I.J. (1973) Drying soybeans with heated air. *Trans. ASAE*, 16:195-200.
- Page, C. (1949) Factors influencing the maximum rate of drying shelled corn in layers. M.S. Thesis - West Lafayette – IN, Purdue University.
- Panchariya, P.C., Popovic, D., Sharma A.L. (2002) Thin-layer modelling of black tea drying process. *J. Food Eng.*, 52(4):349-357.
- Parry, J.L. (1985) Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying: A review. *J. Agric. Eng. Res.*, 32(1):1-29.
- Radünz, L.L., Melo, E.C., Rocha, R.P., Berbert, P.A., Gracia, M.N. (2010) Study of the essential oil from guaco leaves submitted to different drying air temperatures. *Engenharia na Agricultura*, 18:241-247.
- Radünz, L.L., Mossil, A.J., Zakrzewskil, C.A., do Amaral, A.S., Grassmann, L. (2010) Análise da cinética de secagem de folhas de sálvia. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, 14(9):979-986.
- Sacilik, K., Unal, G. (2005) Dehydration characteristics of Kastamonu garlic slices. *Biosystems Eng.*, 92(2):207-215.
- Sacilik, K., Elicin, A.K. (2006) The thin layer drying characteristics of organic apple slices. *J. Food Eng.*, 73(3):281–289.
- Sharaf-Eldeen, Y.I., Blaisdell, J.L., Hamdy, M.Y. (1980) A model for ear corn drying. *Trans. ASAE*, 23(5):1261-1271.
- Sharma, A.D., Kunze, O.R., Tolley, H.D. (1982) Rough rice drying as a two-compartment model. *Trans. ASAE*, 25(1):221-224.
- Silva, A.S., Almeida, F.de A.C; Lima, E.E., Silva, F.L.H., Gomes, J.P. (2008) Drying kinetics of coriander (*Coriandrum sativum*) leaf and stem. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, 6(1):13-19.
- Simmonds, M.A., Ward, G.T., McEwen, E. (1953) The drying of wheatgrain – Part I: The mechanism of drying. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 31:265-278.

- Soysal, Y., Öztekin, S., Eren, Ö. (2006). Microwave drying of parsley: Modelling, kinetics, and energy aspects. *Biosystems Eng.*, 93(4):403-413.
- Temple, S.J., van Boxtel, A.J.B. (1999) Thin layer drying of black tea. *J. Agric. Eng. Res.*, 74(2):167-176.
- Togrul, I.T., Pehlivan, D. (2002) Mathematical modelling of solar drying of apricots in thin layers. *J. Food Eng.*, 55(3):209-216.
- Verma, L.R., Bucklin, R.A., Endan J.B., Wratten, F.T. (1985) Effects of drying air parameters on rice drying models, *Trans. ASAE*, 28(1):296-301.
- White, G.M., Bridges, T.C., Loewer, O.J., Ross, I.J. (1981) Thin-Layer drying model for soybeans. *Trans. ASAE*, 24(6):1643-1646.
- Wilhelm, L. R. (1976) Numerical calculation of psychrometric properties in SI units. *Trans. ASAE*, 19 (2):318-321, 325.
- Willmott, C.J. (1982) Some comments on the evaluation of model performance. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 63(11):1309-1313.
- Yagcioglu, A., Degirmencioglu, A., Cagatay, F. (1999). Drying characteristics of laurel leaves under different conditions. *Proceedings of the International Congress on Agricultural Mechanization and Energy*, 7, Adana: Çukurova University, p. 26–27.
- Yaldiz, O., Ertekin, C., Uzun, H.I. (2001) Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. *Energy*, 26(5):457-465.
- Zanoelo, E.F., di Celso, G.M., Kaskantzis, G. (2007) Drying kinetics of mate leaves in a packed bed dryer. *Biosystems Eng.*, 96(4):487-494.

**EFEITO DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM SOBRE O TEOR E A
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Pectis brevipedunculata***

Marcia Terezinha Ramos de Oliveira¹ e Pedro Amorim Berbert

Laboratório de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Norte Fluminense
Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego 2000, 28013-602 Campos dos Goytacazes –
RJ, Brasil

Carlos Roberto Ribeiro Matos, Leda Mathias e Rafaela Oliveira Moreira

Laboratório de Química, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro, Av. Alberto Lamego 2000, 28013-602 Campos dos Goytacazes – RJ,
Brasil

¹ E-mail: maroli@uenf.br

EFFECT OF DRYING-AIR TEMPERATURE ON CONTENT AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL OF *Pectis brevipedunculata*

Leaves and flower heads of *P. brevipedunculata* were submitted to four drying-air temperatures (room temperature, 40, 50 and 60 °C). Room temperature (approximately 30 °C) and higher temperature drying (50 and 60 °C) had a deleterious effect on the essential oil content. The recommended drying-air temperature for the species is 40 °C for it results in the same amount of essential oil observed in fresh cut plants. Overall, 13 components accounting for more than 92% of the total composition were identified. Citral was the major component, followed by α -pinene and limonene. The essential oil showed high toxicity against *Artemia salina* larvae.

Keywords: *Pectis brevipedunculata*; lemon-scented grass; citral.

INTRODUÇÃO

A família Asteraceae compreende 1.100 gêneros e cerca de 25.000 espécies que podem ser encontradas com frequência em regiões tropicais, subtropicais e temperadas, tanto ao nível do mar, como em montanhas, mas, na maioria das vezes, ocorrem em terrenos arenosos e rochosos.¹ A espécie *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip., família Asteraceae e subfamília Asteroideae, é uma planta de porte pequeno, rica em óleo essencial e nativa de ambiente xerófilo. No município de Campos dos Goytacazes, RJ, esta espécie surge espontaneamente em gramados, terrenos sem uso e em campos não cultivados. Sua ocorrência foi também registrada na restinga de Carapebus, RJ, e nas regiões do alto e médio Araguaia, MS, o que, neste último caso, não coincide com outros levantamentos florísticos de ambientes alagados.²

Estudos sobre a composição química dos óleos essenciais das partes aéreas de outras espécies do gênero *Pectis*, *P. apodocephala* e *P. oligocephala*, mostraram a presença de monoterpenos. Ambos foram testados em juvenis de segundo estágio recém-eclodidos (J2) do nematóide *Meloidogyne incognita* e em larvas do terceiro ínstar do mosquito *Aedes aegypti*. Os resultados mostraram que os óleos podem ser considerados potenciais agentes nematicida e larvicida naturais.³ O estudo comparativo do óleo essencial de três espécimens de *P. brevipedunculata* coletadas em três estados diferentes, Rio de Janeiro, Espírito Santo e Ceará, mostrou que os componentes majoritários são neral, geranial e limoneno.¹

Levantamentos preliminares feitos pelos autores revelaram que, em Campos dos Goytacazes, o chá da parte aérea de *P. brevipedunculata* é comumente usado pela população buscando efeito calmante. Ações calmantes e

espasmódicas suaves são atribuídas ao citral que, de acordo com a literatura, é o principal componente da *P. brevipedunculata*.⁴

O estudo de plantas medicinais raras ou pouco conhecidas está sendo novamente considerado de alta relevância devido à redescoberta de que o elo existente entre plantas e saúde humana tem sido responsável pelo lançamento de uma nova geração de produtos terapêuticos baseado no uso de insumos vegetais, o que inclui medicamentos fitoterápicos, drogas botânicas baseadas em sistemas multicomponentes, suplementos dietéticos e alimentos funcionais.⁵

A produção de drogas vegetais preconiza a observação de uma série de cuidados durante o processamento e entre eles incluem-se a secagem, o tipo de fragmentação mecânica e as condições de armazenamento.⁶ Na maioria dos casos, a secagem deve ser realizada imediatamente após a colheita, minimizando com isso as perdas de substâncias farmacológicas ativas que ocorrem devido à degradação enzimática associada à presença de água. Além disso, teores de água elevados favorecem o desenvolvimento de microrganismos, comprometendo a qualidade do produto. A secagem permite também o armazenamento do produto por períodos prolongados e facilita seu transporte, contribuindo para regular a oferta e comercialização de plantas.⁷

No entanto, a secagem por convecção de plantas que contenham óleos essenciais sempre envolve determinado nível de risco, pois a fonte de calor utilizada, e o conseqüente aumento na temperatura do ar de secagem, podem interferir nos perfis da taxa de evaporação. A secagem realizada de forma inadequada pode resultar na perda de componentes voláteis e reduzir tanto o valor terapêutico de determinada planta como a quantidade e qualidade de seu óleo essencial.

Considerando o uso potencial de *P. brevipedunculata* como medicinal e agente bioativo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura do ar de secagem no teor, composição e atividade citotóxica do óleo essencial dessa espécie, buscando as condições de secagem que preservem as características químicas e biológicas do óleo essencial.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta

O material vegetal foi coletado na área experimental do *campus* da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), em Campos dos Goytacazes, RJ, onde a espécie ocorre espontaneamente. A coleta do material vegetal foi realizada em março de 2010, pela manhã, entre 7 e 8 h. Foram coletados aproximadamente 10 kg da parte aérea das plantas, utilizando tesoura de lâminas de aço inoxidável. Logo depois de colhido, o material foi transportado para o Laboratório de Engenharia Agrícola (LEAG), onde passou por limpeza e seleção manual, excluindo as partes atacadas por doenças ou pragas, qualquer outro vegetal ou material estranho, como também as partes velhas e secas. As folhas e capítulos florais foram separados manualmente das hastes, sendo posteriormente homogeneizados e acondicionados em frascos de vidro de 3.275 mL. Os frascos contendo o material vegetal foram fechados e vedados com Parafilm e armazenados em câmara do tipo B.O.D., a 10 ± 1 °C, de 18 h até 7 h e 30 min do dia seguinte. Os frascos foram então retirados do ambiente refrigerado e permaneceram sobre bancada por cerca de 2 h, para que o material vegetal entrasse em equilíbrio com a temperatura ambiente, quando teve início o processo de secagem.

Secagem

Para avaliar a influência da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição do óleo essencial das folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata* empregou-se um secador de leito fixo, capaz de fornecer o ar de secagem em condições controladas de vazão e temperatura. O secador possui um ventilador centrífugo de 1,0 cv, um conjunto de resistências elétricas para aquecimento do ar, um inversor de frequência para alterar e controlar a rotação do motor do ventilador, um controlador de temperatura com microprocessador N 480, uma câmara *plenum* e um conjunto de esferas de vidro para diminuir a turbulência e uniformizar a velocidade do ar antes de sua entrada na câmara de secagem. O secador foi fabricado com paredes duplas de chapa de aço galvanizado, preenchidas com lã-de-vidro em toda sua extensão a partir da seção de aquecimento do ar. A câmara de secagem é composta por três bandejas circulares de 23 cm de diâmetro interno e 5 cm de altura, com fundo de chapa de aço inoxidável perfurada. Cada bandeja foi preenchida com 100 g do material vegetal, perfazendo uma camada de cerca de 4 cm de espessura.

Os testes foram realizados empregando-se um único nível de velocidade do ar de secagem ($0,5 \text{ m s}^{-1}$) e quatro níveis de temperatura (ambiente, 40, 50 e 60 °C). A redução do teor de água das amostras foi monitorada por gravimetria, pesando-se o conjunto bandeja-amostra em intervalos regulares de 5 min nos primeiros 30 min, de 10 min até os 120 min, de 15 min até 180 min e de 30 min a partir de 180 min, utilizando-se balança digital com precisão de 0,01 g, até que o material atingisse teor de água final de aproximadamente 10% (base úmida).

A velocidade do ar de secagem foi medida utilizando-se anemômetro de pás rotativas AIRFLOW, posicionado na saída de cada uma das bandejas do secador. As leituras de velocidade e temperatura foram registradas ao final de

cada pesagem. A temperatura do ar de secagem foi medida utilizando-se um termômetro de mercúrio, com divisão da escala igual a 1 °C, que foi colocado logo abaixo da câmara de secagem. Terminada a secagem, parte da amostra foi utilizada para determinação do teor de água final utilizando-se o método padrão e a outra parte foi utilizada para extração do óleo essencial.

Determinação do teor de água

A determinação do teor de água foi realizada antes e depois de cada teste de secagem e antes de cada extração, utilizando balança digital com precisão de 0,1 mg. Esse procedimento foi realizado em estufa de circulação forçada de ar, marca BINDER, modelo FED 240, a 103 ± 1 °C por 24 h, de acordo com as especificações da Norma S358.2 proposta pela ASAE.⁸

Obtenção do óleo essencial

Utilizou-se destilador para óleos essenciais do tipo Clevenger (MARCONI, modelo MA-553/2000), adaptado a um balão de fundo chato de 5.000 mL.⁹ O tempo de extração foi de 90 min, contando a partir do início da condensação. O óleo foi coletado com pipeta e a massa foi determinada em balança analítica com precisão de 0,1 mg; as amostras foram armazenadas em freezer a -20 °C até o momento das análises.

Análises químicas

A análise do óleo essencial foi feita por meio de cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM), por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³C) e por espectroscopia no

infravermelho (IV). Na análise por meio de CG-EM utilizou-se aparelho Shimadzu – QP 5050 com co-injeção de padrão de hidrocarbonetos (C10 a C40). Para a identificação dos constituintes, foi empregada coluna capilar de sílica fundida DB-5, com 30 m de comprimento, d.i. de 0,25 mm, filme de 0,25 μm e gás carreador hélio. As condições de operação foram: pressão interna de 20,0 kPa, razão de *split* de 1:47, com fluxo de gás de 0,7 mL min^{-1} , com temperatura programada inicial de 35 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento de 4 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$, e 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 180 até 250 $^{\circ}\text{C}$; a temperatura do injetor foi de 250 $^{\circ}\text{C}$ e, na interfase, de 280 $^{\circ}\text{C}$. As condições do espectrômetro de massas foram aquisição no modo *scan*, feita com tempo de aquisição de 45 min e corte do solvente em 3,5 min. A faixa de fragmentos detectados foi de 50 a 350 Daltons, com o detector de captura iônica operando por impacto eletrônico de 70 eV. Foi injetado 1 μL de cada amostra preparada com diluição de 12000 ppm, dissolvida em hexano, secas com sulfato de sódio anidro e filtradas. Os espectros obtidos foram comparados com a biblioteca de espectros de massas do equipamento de CG-EM.¹⁰ Os índices de Kovats foram calculados utilizando o padrão de hidrocarbonetos.¹¹

Na análise por meio da espectroscopia de RMN ^{13}C utilizou-se espectrômetro JEOL Eclipse+, operando em frequência de 400 MHz para hidrogênio e em 100 MHz para carbono-13, clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Na análise por meio de espectroscopia na região do IV, as amostras foram preparadas em filme na pastilha de KBr, utilizando-se espectrofotômetro Shimadzu IRA ffiinity-1.

Bioensaio de letalidade contra larvas de *Artemia salina* Leach

Para estabelecer a toxicidade do óleo essencial de *P. brevipedunculata* utilizou-se o ensaio de letalidade com o micro-crustáceo *Artemia salina* Leach, que, por sua praticidade e simplicidade, tem utilização sistemática em laboratórios de pesquisa, com a vantagem de apresentar baixo custo, rapidez e não exigir técnicas assépticas.¹² As análises foram realizadas no Laboratório de Química de Produtos Naturais LCQUI-UENF. Os ovos de *Artemia salina* foram colocados em um pequeno tanque contendo água do mar coletada na praia de Grussaí, município de São João da Barra, RJ. O tanque é dividido em dois compartimentos, com um dos lados coberto. Uma lâmpada de 40 W foi posicionada acima do lado aberto do tanque para atrair os nauplios. Depois de 48 h, os nauplios foram utilizados no bioensaio.

As amostras foram preparadas dissolvendo-se 50 mg de óleo essencial de dois tratamentos (plantas *in natura* e secas a 40 °C), e diluídas em um volume de 5 mL de H₂O:DMSO (3:2 v/v). Nos tubos de ensaio foram adicionadas alíquotas de 5, 10, 25, 50 e 100 µL da solução anterior, que foram diluídas a um volume final de 5 mL com água do mar. As concentrações finais foram: 10, 20, 50, 100 e 200 µg mL⁻¹.

Para o controle positivo foram utilizadas soluções de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), nas mesmas concentrações das amostras. Para o controle negativo foi utilizado o sistema de solventes H₂O:DMSO (3:2), a uma concentração de 200 µg mL⁻¹. Na avaliação do grau de toxicidade, 15 larvas recém-eclodidas de *Artemia salina* foram colocadas em cada um dos três tubos de ensaio contendo as soluções solubilizadas de óleo essencial e água do mar nas concentrações descritas. As análises foram realizadas em triplicata. Os tubos de ensaio foram

mantidos sob iluminação e as larvas sobreviventes foram contadas após 24 h. Os valores de DL_{50} foram calculados empregando-se o programa Finey Probit que determinou a dose letal para 50% da população de micro-crustáceos.

Delineamento experimental e análise estatística

Foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições para cada temperatura do ar de secagem. Foram realizadas análises estatísticas de variância e testes de comparação de médias (Tukey), usando o programa para análise estatística SAEG®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata* foram secos até atingirem teor de água de aproximadamente 10% b.u. (base úmida), valor que está de acordo com o recomendado por diferentes farmacopéias, ou seja, entre 8 e 14% b.u.¹³ A secagem à temperatura ambiente ($29,7 \pm 1$ °C) teve duração de 5100 min. Quando se utilizou ar aquecido os períodos de secagem foram de 720, 120 e 50 min, para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, respectivamente. Observou-se que o tempo de secagem na temperatura ambiente foi significativamente maior que os valores observados nos tratamentos que usaram ar aquecido. Esse longo tempo de secagem aumenta consideravelmente o risco de desenvolvimento de microrganismos no material vegetal e de degradação de componentes do óleo essencial, além da possível perda do óleo essencial por volatilização natural.

Apresentam-se, na Figura 1, o teor de óleo essencial das folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata* para cada um dos tratamentos utilizados. Na planta

in natura, o teor de óleo essencial foi de 0,96%, em relação à massa de matéria seca. Nas plantas secas à temperatura ambiente, 40, 50 e 60 °C, os valores correspondentes foram 0,36, 0,94, 0,29 e 0,17%, respectivamente. Observa-se que dentre os tratamentos de secagem, somente aquele realizado a 40 °C apresentou rendimento de óleo essencial estatisticamente igual àquele da planta *in natura*. Os demais tratamentos apresentaram rendimentos consideravelmente menores e estatisticamente iguais, com reduções de 63 a 82%. Essas reduções podem ser atribuídas à volatilização de parte do óleo essencial durante o processo de secagem sob temperaturas mais altas (50 e 60 °C) e à longa duração da secagem à temperatura ambiente (5100 min), visto que o óleo essencial, nesta espécie, é armazenado em cavidades subepidérmicas, próximas à superfície e associadas a processos de excreção.¹⁴ Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com estudos realizados com diferentes espécies medicinais, que também mostraram que o aumento na temperatura do ar de secagem causa considerável redução no teor de óleo essencial.^{4,15,16} Ressalta-se que o teor de óleo essencial obtido para outras espécies medicinais que apresentam como principal componente o citral,^{15,17} variou entre 0,1 e 0,6%, ou seja, valores inferiores aos relatados no presente trabalho (0,9%).

A análise por CG/EM do óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata* proporcionou a identificação de 13 componentes, sumarizados na Tabela 1. Os componentes majoritários do óleo essencial de *P. brevipedunculata* (Tabela 2) foram geranial (1) e neral (2); somados, esses dois constituintes representam aproximadamente 51% do óleo da planta *in natura* e 37 a 55% do óleo obtido das plantas secas nas quatro temperaturas estudadas. O terceiro componente de maior concentração foi o α -pineno (3), com teor variando

de 17 a 30%, entre os tratamentos, seguido do limoneno (4), que variou de 7 a 14%. Observa-se que o total de componentes identificados no óleo essencial, em todos os tratamentos, não foi menor que 92% (Tabela 1). A composição do óleo essencial de *P. brevipedunculata* contendo citral como componente majoritário foi observada por outros autores.^{1,4,18} Diferenças na composição do óleo essencial de uma mesma espécie podem acontecer em decorrência de fatores ambientais, da época do ano e do horário da coleta.¹⁹

Observa-se, ainda na Tabela 2, que os teores de geranial não apresentaram diferença significativa, aos 95% de probabilidade, entre os tratamentos; o teor de neral foi estatisticamente maior no produto seco a 40 °C e menor no seco em ar ambiente (29,7 °C). Nos demais tratamentos, não se observaram diferenças significativas. Os teores de α -pineno, bem como o de limoneno, foram significativamente maiores no produto seco em ar ambiente. As estruturas dos componentes majoritários apresentados na Tabela 2 encontram-se na Figura 2. A confirmação foi realizada pela interpretação dos dados dos espectros no IV, de RMN e a comparação com dados da literatura.²⁰

As doses letais frente a larvas de *A. salina* Leach foram 36 $\mu\text{g mL}^{-1}$, para o óleo extraído da planta *in natura*, e 19 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o óleo extraído de plantas secas a 40 °C. Isso demonstra que o óleo tanto da planta *in natura* como da planta seca a 40 °C, foi ativo frente às larvas de *A. salina*. Valores de $\text{DL}_{50} \leq 10^3$ $\mu\text{g mL}^{-1}$ são considerados ativos para extratos brutos.²¹

CONCLUSÕES

A secagem por convecção, tanto em temperatura ambiente ($\cong 30$ °C) quanto em altas temperaturas (50 e 60° C), teve efeito deletério sobre o teor de

óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*. A temperatura do ar de secagem indicada para que se mantenha o teor de óleo essencial observado na planta *in natura* é de 40 °C.

Foram identificados 13 componentes do óleo essencial de *P. brevipedunculata*, sendo o citral o componente majoritário, seguido do α -pineno e do limoneno. Suas estruturas foram confirmadas por meio de dados espectrométricos de RMN- ^1H , ^{13}C e IV.

O óleo extraído da planta *in natura* e da planta seca a 40 °C apresentou atividade contra larvas de *A. salina* Leach.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro oferecido pelas seguintes instituições: CAPES, CNPq, FAPERJ, FINEP e *International Foundation for Science* (IFS).

REFERÊNCIAS

1. Marques, A. M.; Trindade, A. P. F.; Garcia, A. T. C.; Filho, H. C. A.; Esteves, R. L.; Kaplan, M. A. C.; *Anais da 58ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, Florianópolis, Brasil, 2006.
2. Mendonça, C. B. F.; Esteves, V. G.; Esteves, R. L.; *Hoehnea* **2002**, 29, 233; Lisbôa, R. M.; Bove, C. P.; Senna-Valle, L.; *Anais do 3º Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-econômicos do Pantanal*, Corumbá, Brasil, 2000.

3. Albuquerque, M. R. J. R.; Costa, S. M. O.; Bandeira, P. N.; Santiago, G. M. P.; Andrade-Neto, M.; Silveira, E. R.; Pessoa, O. D. L.; *An. Acad. Bras. Cienc.* **2007**, *79*, 209.
4. Lorenzi, H.; Matos, F. J. A.; *Plantas Medicinais no Brasil: Nativas e Exóticas*, 1ª ed., Instituto Plantarum: São Paulo, 2002.
5. Agra, M. F.; Baracho, G. S.; Nurit, K.; Basílio, I. J. L. D.; Coelho, V. P. M.; *J. Ethnopharmacol.* **2007**, *111*, 383; Raskin, I.; Ribnicky, D. M.; Komarnytsky, S.; Ilic, N.; Poulev, A.; Borisjuk, N.; Brinker, A.; Moreno, D. A.; Ripoll, C.; Yakoby, N.; O'Neal, J. M.; Cornwell, T.; Pastor, I.; Fridlender, B.; *Trends Biotechnol.* **2002**, *20*, 522.
6. <http://apps.who.int/tdr/publications/tdr-research-publications/operational-guidance/pdf/operational-guidance-eng.pdf>, acessada em 15/10/2010.
7. Silva, F.; Casali, V. W. D.; *Plantas Medicinais e Aromáticas: Pós-colheita e Óleos Essenciais*, 1ª ed., Arte Livros: Viçosa, 2000; Oliveira, M. T. R.; Berbert, P. A.; Martinazzo, A. P.; Berbert-Molina, M. A.; *Food Bioprod. Process.*, submetido.
8. American Society of Agricultural Engineers – ASAE; Method S358.2. *Moisture Measurement – Forages*, EUA, 2000.
9. Skrubis, B. G.; *Perfum. Flavor.* **1982**, *7*, 37; Ming, L. C.; Figueiredo, R. O.; Machado, S. R.; Andrade, R. M. C.; *Acta Hortic.* **1996**, *426*, 555.
10. Pontes, W. J. T.; Oliveira, J. C. S.; Câmara, C. A. G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 838; Vieira Júnior, G. M.; Silva, H. R.; Bittencourt, T. C.; Chaves, M. H.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1658.
11. Martinazzo, A. P.; Melo, E. C.; Barbosa, L. C. de A.; Soares, N. de F. F.; Rocha, R. P.; Randuz, L. L.; Berbert, P. A.; *Applied Engineering in*

- Agriculture* **2009**, 25, 543; Bonato, P. S. Em *Introdução a Métodos Cromatográficos*; Collins, H. C.; Braga, G. L.; Bonato, P.S., eds.; Editora da Unicamp: Campinas, 1995, cap. 8.
12. Meyer, B. N.; Ferrigni, N. R.; Putnam, J. F.; Jacobsen, L. B.; Nichols, D. E.; McLaughlin, J. L.; *Planta Med.* **1982**, 45, 31.
 13. Farias, M. R. Em *Avaliação da Qualidade de Matérias-Primas Vegetais*; Simões, C. M. O.; Schenkel, E. P.; Gosmann, G.; Mello, J. C. P.; Mentz, L. A.; Petrovick, P. R., eds.; Eds. da UFRGS e UFSC: Porto Alegre – Florianópolis, 2003.
 14. Azevedo, C. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2007.
 15. Barbosa, F. F.; Melo, E. C.; Botelho, F. M.; Santos, R. H. S. *Quim. Nova* 2006, 29, 1221.
 16. Martinazzo, A. P.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2006; Blank, A. F.; Fontes, S. M.; CarvalhoFilho, J. L. S.; Alves, P. B.; Silva-Mann, R.; Mendonça, M. C.; Arrigoni-Blank, M. F.; Rodrigues, M. O.; *Rev. Bras. Plant. Med.* 2005, 8, 73; Diaz-Maroto, M. C.; Palomo, E. S.; Castro, L.; Vinas, M. A.; Perz-Coelho, M. S.; *J. Sci. Food Agric.* 2004, 84, 2070; Lemos, D. R. H.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2008; Radünz, L. L.; Melo, E. C.; Berbert, P. A.; Barbosa, L. C. A.; Rocha, R. P.; de Grandi, A. M.; *Rev. Bras. Armazenamento* 2002, 27, 09.
 17. Gomes, E. C.; Ming, L. C.; Moreira, E. A.; Miguel, O. G.; Miguel, M.D.; Kerber, V.A.; Conti, A.; Filho, A.W.; *Rev. Bras. Farm.* 1993, 74, 29; Zoghbi, M. G. B.; Andrade, E. H. A.; Santos, A. S.; Silva, M. H. L.; Maia, J. G. S.;

- Flavour Fragr. J. 1998, 13, 47; Lorenzo, D.; Paz, D.; Davies, P.; Vila, R.; Cañigüeral, S.; Dellacasa, E.; Flavour Fragr. J. 2001, 16, 356; Senatore, F.; Rigano, D.; Flavour Fragr. J. 2001, 16, 169.
18. <http://www.sigma.uff.br/UFRJ/SIGMA>, acessada em junho de 2009.
 19. Adzet, T.; Ponz, R.; Wolf, E.; Schulte, E.; Planta Med. 1992, 58, 562; Singh, R. D.; Gopichand; Meena, R. L.; Sharma, B.; Singh, B.; Kaul, V. K.; Ahuja, P. S.; Ind. Crops Prod. 2010, 32, 292; Hassiotis, C. N.; Lazari, D. M.; Vlachonasios, K. E.; Fresenius Environ. Bull. 2010, 19, 1491.
 20. Lambert, J. B.; Shurvell, H. F.; Lightner, D. A.; Cooks, R. G.; Organic Structural Spectroscopy, Prentice Hall: New Jersey, 1998; Furlan, M. R.; Martins, R. C. C.; Rodrigues, E.; Scalco, N.; Negri, G.; Lago, J. H. G. Rev. Bras. Farmacogn. 2010, 20, 686; Comai, S.; Dall'Acqua, S.; Grillo, A.; Castagliuolo, I.; Gurung, K.; Innocenti, G. Fitoterapia 2010, 81, 11; Pihlasalo, J.; Klika, K. D.; Yu-Murzin, D.; Nieminen, V.; J. Mol. Struct. 2007, 814, 33; Lago, J. H. G.; Fávero, O. A.; Romoff, P.; J. Braz. Chem. Soc. 2006, 17, 1334.
 21. McLaughlin, J. L.; Colman-Saizarbitoria, T.; Anderson, J. E. Rev. Soc. Venez. Quim. 1995, 18, 13.

LEGENDAS DAS FIGURAS

Figura 1. Teor de óleo essencial extraído de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata* in natura e submetidos à secagem em diferentes temperaturas. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 2. Estrutura química dos quatro componentes majoritários encontrados no óleo essencial extraído de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*. 1. geranial; 2. neral; 3. α -pineno; 4. limoneno.

FIGURAS

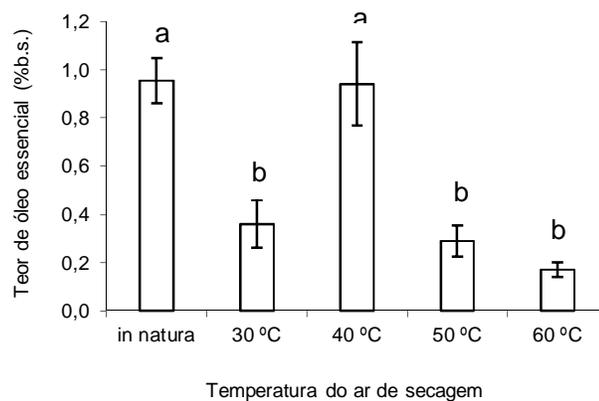


Figura 1

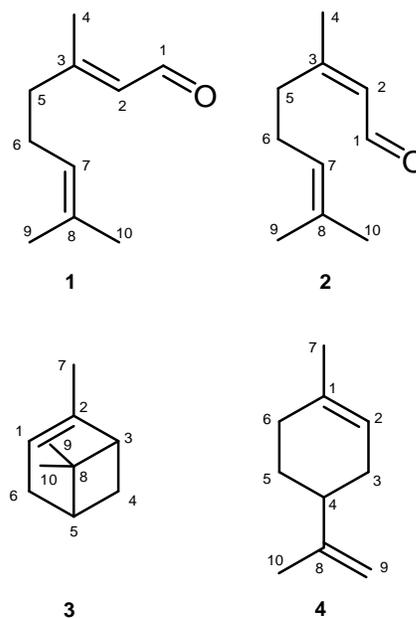


Figura 2

TABELAS

Tabela 1. Composição química do óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*, in natura e submetida à secagem em diferentes temperaturas. Os valores são expressos em percentual proporcional da área (médias de três extrações independentes, seguidas de desvio padrão)

Nº	Componentes do óleo	Identificação	Tratamentos de secagem				
			<i>In natura</i>	Ar ambiente	40 °C	50 °C	60 °C
1	α -pineno	IK ^a , EM ^b , RMN ^c	17,55±1,59	30,66±1,18	19,93±1,48	23,23±1,77	18,79±4,90
2	β -felandreno	IK, EM	0,71±0,04	1,13±0,01	0,84±0,10	0,92±0,07	0,83±0,03
3	β -pineno	IK, EM	t ^e	t	t	t	t
4	6-metilept-5-en-2-one	IK, EM	t	t	0,70±0,12	t	t
5	Limoneno	IK, EM, RMN	7,93±1,15	14,74±0,16	10,36±1,42	13,06±1,01	12,63±1,55
6	epóxido de α -pineno	IK, EM	3,95±1,72	3,43±0,03	4,95±2,61	4,30±0,20	3,78±0,20
7	epóxido de limoneno	IK, EM	1,58±0,70	1,20±0,10	1,25±0,60	1,25±0,18	1,30±0,10
8	Geraniol	IK, EM	0,54±0,06	t	0,87±0,08	t	t
9	Nerol	IK, EM	t	1,07±0,15	t	2,75±0,23	4,09±0,39
10	Geraniale	IK, EM, RMN, IV ^d	18,85±5,32	15,52±0,39	21,59±0,53	17,74±0,44	20,61±2,67
11	3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ol	IK, EM	t	t	t	3,75±0,19	4,53±0,80
12	Neral	IK, EM, RMN, IV	31,78±9,02	21,91±1,45	33,91±1,67	27,78±0,83	29,15±4,31
13	ácido nérico	IK, EM	4,45	2,54±0,07	t	3,72	0,73±0,12
Total identificado			94,06±0,88	92,38±1,04	94,55±0,87	96,03±3,12	97,05±1,42

^a Índice de Kovats. ^b Espectrometria de massas. ^c Ressonância magnética nuclear. ^d Infravermelho. ^e traços (< 0,5%)

Tabela 2. Teor dos principais constituintes químicos do óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*, in natura e submetido à secagem sob diferentes temperaturas do ar

Tratamentos	Componentes do óleo (% área)			
	geranial (1)	neral (2)	α -pineno (3)	limoneno (4)
<i>In natura</i>	18,85 a	31,78 ab	17,55 b	7,93 c
Ar ambiente	15,52 a	21,91 b	30,66 a	14,74 a
40 °C	21,59 a	33,91 a	19,93 b	10,36 bc
50 °C	17,74 a	27,78 ab	23,23 ab	13,06 ab
60 °C	20,61 a	29,16 ab	18,79 b	12,63 ab

Médias seguidas de letra minúscula distinta na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

A espécie *Pectis brevipedunculata* é uma planta herbácea rica em óleo essencial, geralmente encontrada em solos arenosos e rochosos de ambientes xerófilos, estando disseminada em grande extensão do território brasileiro. Além de seu emprego como planta medicinal, seu óleo pode vir a se tornar uma fonte relevante de citral para as indústrias de alimentos, química fina, cosméticos e perfumaria. O projeto de secadores eficientes, que permitam o aproveitamento comercial dessa planta, requer conhecimentos específicos relacionados à cinética da secagem, bem como o emprego de equações de secagem em camada delgada que possibilitem a simulação do processo em camada espessa. Além disso, a otimização do processo de secagem de plantas medicinais, aromáticas e condimentares, preconiza o estabelecimento de condições operacionais que mantenham a qualidade do produto depois da secagem. Sendo assim, o produto deve manter os princípios ativos de interesse, bem como o teor e a composição do óleo essencial, depois das etapas de pré-processamento.

Considerando a argumentação apresentada acima e refletindo sobre a possibilidade do uso potencial de *P. brevipedunculata* como planta medicinal, além da utilização do seu óleo essencial como agente bioativo, o presente trabalho foi realizado na expectativa de alcançar os seguintes objetivos:

1. Determinar a cinética do processo de secagem, estudando o efeito da temperatura e do fluxo de ar seco sobre a taxa de remoção de água. Nesse trabalho, investigou-se, também, e de maneira preliminar, se o modelo de Lewis apresentaria grau de acurácia necessário para descrever as curvas de secagem. Caso o resultado fosse positivo, seria então possível verificar se a relação entre a

constante de secagem, k , e a temperatura absoluta do ar, poderia ser descrita por uma relação similar à de Arrhenius;

2. Escolher, dentre diversos modelos matemáticos de secagem, aquele que melhor descreve as curvas de secagem do produto;

3. Determinar o efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *P. brevipedunculata*, e avaliar a toxicidade do óleo em náuplios de *Artemia salina*.

O trabalho experimental necessário para a realização desses objetivos foi então dividido em três etapas, permitindo a elaboração de três artigos científicos, cada um descrevendo metodologias e resultados específicos. Os resumos e conclusões desses três trabalhos encontram-se a seguir.

4.1 TRABALHO 1

Os testes experimentais de secagem foram realizados em secador de leito fixo, em camada delgada, a 30, 40 e 50 °C, com fluxo ascendente de ar seco de 0,274 e 0,542 kg s⁻¹ m⁻² e razão da mistura de 0,019 kg kg⁻¹. Observou-se que a transferência de massa durante a secagem foi afetada principalmente pela temperatura, mas apresentou comportamento inesperado depois de 2 h de secagem, quando temperaturas mais altas produziram taxas menores de secagem. Isto sugere a ocorrência de mudanças nos mecanismos que governam a transferência interna de massa durante a secagem. Outro comportamento inesperado foi o fato de maiores fluxos de ar seco promoverem aumento do tempo de secagem. Os parâmetros de erro associados ao modelo de secagem de Lewis atenderam aos critérios estabelecidos, apesar de o valor do erro percentual absoluto médio ter ficado acima do desejado em termos de engenharia de simulação de processos. Concluiu-se, também, que a equação de Arrhenius é capaz de explicar a relação entre k e o tempo de secagem com valores de coeficientes de determinação entre 0,94 e 0,97, indicando, portanto, que a temperatura é a variável que mais influencia a secagem de *P. brevipedunculata*.

4.2 TRABALHO 2

Os dados experimentais de secagem usados nessa segunda etapa do trabalho foram os mesmos obtidos experimentalmente na primeira etapa. Ou seja, o segundo trabalho consistiu na análise matemática das curvas de secagem por meio de modelos de regressão não-linear, incluindo uma ampla avaliação de parâmetros de erro associados ao ajuste de modelos matemáticos a dados obtidos experimentalmente. Desta forma, foi avaliado o grau de adequação de oito modelos matemáticos de secagem em camada delgada, empregando os seguintes parâmetros de erro: coeficiente de determinação, raiz do erro quadrático médio, erro percentual absoluto médio, viés médio, índice de ajuste, chi-quadrado reduzido, análise de dispersão de resíduos e considerando o princípio da parcimônia. O modelo exponencial simples de três parâmetros foi o que melhor representou as curvas experimentais de secagem, podendo ser utilizado com segurança na simulação do processo em camada espessa.

4.3 TRABALHO 3

Para avaliar o teor e a composição química do óleo essencial de *P. brevipedunculata* em função da temperatura do ar de secagem, bem como sua atividade citotóxica, o material vegetal foi secado em temperatura ambiente ($\cong 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) e em secador de leito fixo, em camada delgada, a 40, 50 e 60 $^{\circ}\text{C}$, com velocidade do ar de secagem de $0,5\text{ m s}^{-1}$. Para a extração do óleo essencial utilizou-se destilador do tipo Clevenger; após extração o material foi armazenado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise do óleo essencial foi feita por CG-EM, por ^{13}C -RMN e por IV. A secagem por convecção, tanto em temperatura ambiente quanto em altas temperaturas (50 e 60 $^{\circ}\text{C}$), teve efeito deletério sobre o teor de óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata*. A temperatura do ar de secagem indicada para que se mantenha o teor de óleo essencial observado na planta *in natura* é de 40 $^{\circ}\text{C}$. Foram identificados 13 componentes do óleo essencial, sendo o citral o componente majoritário, seguido do α -pineno e do limoneno. Suas estruturas foram confirmadas por meio de dados espectrométricos de ^{13}C -RMN e de IV. O óleo extraído da planta *in natura* e da planta secada a 40 $^{\circ}\text{C}$ apresentou atividade contra larvas de *A. salina*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abalone, R., Gastón, A., Cassinera, A., Lara, M.A. (2006) Thin layer drying of amaranth seeds. *Biosystems Eng.*, 93(2):179-188.
- Abe, T., Afzal, T.M. (1997) Thin-layer infrared radiation drying of rough rice. *J. Agric. Eng. Res.*, 67, 289-297.
- Academia Brasileira de Ciências (1998) *Medicamentos a partir de plantas medicinais no Brasil*. Rio de Janeiro, 1998. 132p.
- Adzet, T., Ponz, R., Wolf, E., Schulte, E. (1992) Content and composition of *M. Officinalis* Oil in relation to leaf position and harvest time. *Planta Med.*, 58:562-564.
- Agra, M.F., Baracho, G.S., Nurit, K., Basílio, I.J.L.D., Coelho, V.P.M. (2007) Medicinal and poisonous diversity of the flora of "Cariri Paraibano", Brazil. *J. Ethnopharmacol.*, 111, 383-395.
- Akpınar, E.K. (2006) Mathematical modelling of thin layer drying process under open sun of some aromatic plants. *J. Food Eng.*, 77, 864-870.
- Albuquerque A.A.C., Sorenson, A.L., Leal-Cardoso, J.H. (1995) Effects of essential oil of *Croton zehntneri*, and of anethole and estragole on skeletal muscles. *J. Ethnopharmacol.*, 49:41-49.
- Albuquerque, M.R.J.R., Costa, S.M.O., Bandeira, P.N., Santiago, G.M.P., Andrade-Neto, M., Silveira, E.R., Pessoa, O.D.L. (2007) Nematicidal and larvicidal activities of the essential oils from aerial parts of *Pectis oligocephala* and *Pectis apodocephala* Baker. *An. Acad. Bras. Cienc.*, 79(2):209-213.

- Albuquerque, M.R.J.R., Souza, E.B., Mesquita, E.F. (2003) Volatile constituents of the aerial parts of *Pectis apodocephala* and *Pectis oligocephala*. *J. Essent. Oil Res.*, 15(6):372-373.
- Anônimo (2007) *Pectis angustifolia* Torr. Edible, medicinal and useful plants for a healthier world. *Plants For A Future*. Disponível em: <http://www.pfaf.org/contact.php>. Acesso em 08/01/2008
- Araújo, J.M.A. (2004) *Química de alimentos: teoria e prática*. 3. ed., Viçosa: UFV, 416 p.
- Arslan, D., Özcan, M.M., Menges, H.O. (2010) Evaluation of drying methods with respect to drying parameters, some nutritional and colour characteristics of peppermint (*Mentha x piperita* L.). *Energy Convers. Manage.*, 51, 2769-2775.
- ASAE (1999) Moisture measurement - forages. Standard S358.2. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph.
- ASAE (2000) Moisture measurement - forages. ASAE Standards. ASAE S358.2. St. Joseph: ASAE – American Society of Agricultural Engineers. 565p.
- Ataíde C.H., Borges V.M., Oliveira R.F. (2007) Produção de óleo de alecrim-do-campo: análise das condições operacionais do extrator por arraste de vapor. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Azeredo, C.L., Santos, E.P., Wanderlay, P.A., Lima, C.E.B., Medeiros, D.S., Ferneandes, F.S., Correia, T.E. (2007) Análise da viabilidade da extração do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*) através do uso de mini-usinas de produção. *Anais da Jornada Nacional da Agroindústria*, 2, Bananeiras.
- Azevedo, C.S. (2007) *Anatomia e ultra-estrutura foliar de Pectis brevipedunculata: ontogenia de cavidades secretoras e estrutura Kranz*. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Viçosa – MG, Universidade Federal de Viçosa – UFV, 45p.
- Azevedo, S.K.S., Silva, I.M. (2006) Plantas medicinais e de uso religioso comercializadas em mercados e feiras livres no Rio de Janeiro, RJ, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*, 20(1):185-194.
- Balbaa, S.I., Hilal, S.H., Haggag, M.Y. (1974) Effect of the use of different methods of drying of *Digitalis lanata* leaves on their quality and glicosidal content. *Planta Med.*, 26:20-25.

- Barbosa, F.F., Barbosa, L.C.A., Melo, E.C., Botelho, F.M., Santos, R.H.S. (2006b) Influência da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Lippia alba* (Mill) N. E. BROWN. *Quim. Nova*, 29(6):1221-1225.
- Barbosa, M.R.V., Sothers, C., Mayo, S., Gamarra-Rojas, C.F.L., Mesquita, A.C. (2006a) *Checklist das plantas do nordeste brasileiro: angiospermas e gymnospermas*. Brasília: Ministério de Ciência e Tecnologia, 143p.
- Baritoux, O., Richard, H., Touche, J., Derbesy, M. (1992) Effects of drying and storage of herbs and spices on the essential oil. Part I. Basil. *Ocimum basilicum* L. *Flavour Fragrance J.*, 7:267-271.
- Barros, T.D., Scherer, R., Godoy, H.T. (2006) Avaliação do rendimento de extração do óleo essencial de *Xanthium cavanillesii* obtido por hidrodestilação e extração com fluido supercrítico. *Anais do Congresso Interno de Iniciação Científica*, 14, Campinas: UNICAMP.
- Belghit, A., Kouhila, M., Boutaleb B.C. (2000) Experimental study of drying kinetics by forced convection of aromatic plants. *Energy Convers. Manage.*, 41, 1303-1321.
- Belsito, E.L., Carbone, C., Di Gioia, M.L., Leggio, A., Liguori, A., Perri, F., Siciliano, C., Viscomi, M.C. (2007) Comparison of the volatile constituents in cold-pressed bergamot oil and a volatile oil isolated by vacuum distillation. *J. Agric. Food Chem.*, 55(19):7847-7851.
- Berger, D., Pei, C.T. (1975) The effect of different modes of operation on the drying processes. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 18:707-709.
- Blanch, G.P., Ibhfier, E., Herralz, M., Reglero, G. (1994) Use of a programmed temperature vaporizer for off-line SFE/GC analysis in food composition studies. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, 66(6):888-892.
- Blank, A.F., Fontes, S.M., Carvalho Filho, J.L.S., Alves, P.B., Silva-Mann, R., Mendonça, M.C., Arrigoni-Blank, M.F., Rodrigues, M.O. (2005) Influência do horário de colheita e secagem de folhas no óleo essencial de melissa (*Melissa officinalis* L.) cultivada em dois ambientes. *Rev. Bras. Plant. Med.*, 8(1):73-78.
- Blasco, M., Garcia-Perez, J.V., Bon, J., Carreres, J.E., Mulet, A. (2006) Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Sci. Technol. Int.*, 12(4):315-323.

- Bonato, P.S. (1995) Cromatografia gasosa. *In*: Collins, H.C., Braga, G.L., Bonato, P.S. (eds.) *Introdução a Métodos Cromatográficos*. Editora da Unicamp: Campinas, p.141-181.
- Borsato, A.V., Doni-Filho, L., Côcco, L.C., Paglia, E.C. (2008) Rendimento e composição química do óleo essencial da camomila [*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert] extraído por arraste de vapor d'água, em escala comercial. *Semina: Ciências Agrárias*, 29(1):129-136.
- Brandão, M.G.L., Freire, N., Vianna-Soares, C.D. (1998) Vigilância de fitoterápicos em Minas Gerais. Verificação da qualidade de diferentes amostras comerciais de camomila. *Cadernos de Saúde Pública*, 14(3):613-616.
- Brasil (2011) Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br/>. Acesso em 21/01/2011.
- Brito, T.C.R., Marques, A.M. (2008) Comparação das técnicas hidrodestilação e microextração em fase sólida na obtenção do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata*. Disponível em <http://www.sigma.uff.br/UFRJ/SIGMA>. Acesso em 04/06/2009.
- Brooker, D.B., Bakker-Arkema, F.W., Hall, C.W., 1992. *Drying and Storage of Grains and Oilseeds*. 1st ed. New York: Van Nostrand Reinhold. 450p.
- Buggle, V., Ming, L.C., Furtado, E.L., Rocha, S.F.R. (1999) Influence of different drying temperatures on the amount of essential oils and citral content in *Cymbopogon citratus* (D.S.) Stapf. *Acta Hort.*, 500:71-74.
- Burt, S. (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *Int. J. Food Microbiol.*, 94, 223-253.
- Buser, M.D., Stone, M.L., Brusewitz, G.H., Maness, N.O., Whitelock, D.P. (1999) Thin-layer drying of marigold flowers and flower components for petal removal. *Trans. ASAE.*, 42, 1367-1373.
- Byler R.K., Anderson, C.R., Brook, R.C. (1987) Statistical methods in thin layer parboiled rice drying models. *Trans. ASAE*, 30(2):533-538.
- Cardoso, M.G., Freire, J.M., Andrade, M.A., Vieira, S.S. (2007) Rendimento do óleo essencial de manjerona (*Oreganum majorana*) em diferentes tempos de secagem. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.

- Cardoso, M.G., Gavilanes, M.L., Marques, M.C.S., Shan, A.Y.K.V., Santos, B.R., Oliveira, A.C.B., Bertolucci, V.K.S., Pinto, A.P.S. (2000) *Óleos Essenciais*. Lavras: UFLA/PROEX (Boletim de extensão, 73). 42p.
- Carlesso, V.O. (2009) *Secagem e armazenamento de sementes de mamão*. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do norte Fluminense – UENF, 132p.
- Cassel, E., Vargas, R.M.F., Pauletti, G.F., Rota, L.D., Serafini, L.A., Rech, J. C., Battastini, N.M. (2007) Usina de Produção de Óleos Essenciais – Interação Universidade X Empresa. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Castro, H.G., Oliveira, L.O, Barbosa, L.C.A., Ferreira, F.A., Silva, D.J.H., Mosquim, P.R., Nascimento, E.A. (2004a) Teor e composição do óleo essencial de cinco acessos de mentrasto. *Quim. Nova*, 27 (1):55-57.
- Cavalcanti Mata, M.E.R.M., Braga, M.E.D. (1999) Taxas de secagem de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) em camadas finas em função da temperatura e teor de umidade inicial do produto. *Rev. Bras. Armazenamento*, 24(2):10-19.
- Charles, D.J., Simon, J.E., Shock, C.C., Feibert, E.B.G., Smith, R.M. (1993) Effect of water stress and post-harvest handling on artemisinin content in the leaves of *Artemisia annua* L. In: Janick, J., Simon, J.E. (eds.). *New Crops*. New York: Wiley, p.628-631.
- Chen, C., Wu, P. (2001) Thin-Layer drying model for rough rice with high moisture content. *J. Agric. Eng. Res.*, 80(1):45-52.
- Chen, J., Feng, Z., Huang, W. (2009) Preparation of fresh aromatic plant essential oil by heating crushed or cut fresh aromatic plant with microwave radiation, rapidly reducing pressure, removing vaporized water and aromatic components, condensing, and separating. Patent Number: CN101358158-A. Disponível em: http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=4DGCoJJbEf13HnBfili&page=1&doc=1&colname=DII. Acesso em 05/08/2009.
- Chirife, J. (1971) Diffusional process in drying of tapioca root. *J. Food Sci.*, 36(2):327-330.

- Coelho, L.A.F., Oliveira, J.V., Pinto, J.C. (1997) Modelagem e simulação do processo de extração supercrítica do óleo essencial de alecrim. *Cienc. Tecnol. Aliment. (Campinas, Braz.)*, 17(4):446-448.
- Comai, S., Dall'Acqua, S., Grillo, A., Castagliuolo, I., Gurung, K., Innocenti, G. (2010) Essential oil of *Lindera neesiana* fruit: Chemical analysis and its potential use in topical applications. *Fitoterapia*, 81(1):11-16.
- Corazza, S. (2002) *Aromacologia: uma ciência de muitos cheiros*. São Paulo: Ed. SENAC, 2002.
- Corrêa, P.C., Martins, J.H., Christ, D. (1999) Thin layer drying rate and loss of viability modeling for rapessed (canola). *J. Agric. Eng. Res.*, 74(1):33-39.
- Corrêa, P.C., Resende, O., Martinazzo, A.P., Goneli, A.L.D., Botelho, F.M. (2007) Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. *Eng. Agric.*, 27(2):501-510.
- Costa, J.G.M., Rodrigues, F.F.G., Angélico, E.C., Silva, M.R., Mota, M.L., Santos, N.K.A., Cardoso, A.L.H., Lemos, T.L.G. (2005a) Estudo químico-biológico dos óleos essenciais de *Hyptis martiusii*, *Lippia sidoides* e *Syzygium aromaticum* frente às larvas do *Aedes aegypti*. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 15(4):304-309.
- Costa, L.C.B., Corrêa, R.M., Cardoso, J.C.W., Pinto, J.E.B.P., Bertolucci, S.K.V., Ferri, P.H. (2005b) Secagem e fragmentação da matéria seca no rendimento e composição do óleo essencial de capim-limão. *Horticultura Brasileira*, 23(4):956-959.
- Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 414p.
- Craveiro, A.A., Queiroz, D.C. (1993) Óleos essenciais e química Fina. *Quim. Nova*, 16(3):224-228.
- Crepaldi, C., Andrade, A.S., Zaleski, E., Bittencourt, E., Klock, U. (2002) Reator de extração de óleos essenciais por arraste a vapor. *Anais do Encontro Anual de Iniciação Científica* 11, Maringá: Universidade Estadual de Maringá.
- Cunha, A.P. (2007) O emprego das plantas aromáticas desde as antigas civilizações até ao presente. In: Cunha, A.P., Ribeiro, J.A., Roque, O.R. (eds.) *Plantas Aromáticas em Portugal – Caracterização e Utilizações*. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Da Porto, C., Decorti, D. (2009) Ultrasound-assisted extraction coupled with under vacuum distillation of flavour compounds from spearmint (carvone-rich) plants:

- Comparison with conventional hydrodistillation. *Ultrason. Sonochem.*, 16:795-799.
- Da Porto, C., Decorti, D., Kikic, I. (2009) Flavour compounds of *Lavandula angustifolia* L. to use in food manufacturing: comparison of three different extraction methods. *Food Chem.*, 112:1072–1078.
- Demir, V., Gunhan, T., Yagcioglu, A.K., Degirmencioglu, A. (2004) Mathematical modelling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves. *Biosystems Eng.*, 88, 325-335.
- Demir, V., Gunhan, T., Yagcioglu, A.K., Degirmencioglu, A. (2004) Mathematical modelling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves. *Biosystems Eng.*, 88(3):325–335.
- Demo, M., Oliva, M. de las M., López, M.L., Zunino, M.P., Zygodlo, J.A. (2005) Antimicrobial activity of essential oils obtained from aromatic plants of Argentina. *Pharm. Biol. (London, U. K.)*, 43(2):129-134.
- Diaz-Maroto, M.C., Palomo, E.S., Castro, L., Vinas, M.A.G., Perez-Coello, M.S. (2004) Changes produced in the aroma compounds and structural integrity of basil (*Ocimum basilicum* L) during drying. *J. Sci. Food Agric.*, 84(15):2070-2076.
- Doymaz, I. (2006) Thin-layer drying behaviour of mint leaves. *J. Food Eng.*, 74, 370-375.
- Doymaz, I. (2009) Thin-layer drying of spinach leaves in a convective dryer. *J. Food Process Eng.*, 32, 112-125.
- Doymaz, I. Thin-layer drying behavior of mint leaves. *J. Food Eng.*, 74(3): 370-375.
- Doymaz, I., Tugrul, N., Pala, M. (2006) Drying characteristics of dill and parsley leaves. *J. Food Eng.*, 77:559-565.
- Doymaz, I., Tugrul, N., Pala, M. (2006) Drying characteristics of dill and parsley leaves. *J. Food Eng.*, 77(3): 559–565.
- Ebrahimzadeh, H., Yaminib, Y., Sefidkonc, F., Chaloesid, M., Pourmortazavib, S. M. (2003) Chemical composition of the essential oil and supercritical CO₂ extracts of *Zataria multiflora* Boiss. *Food Chem.*, 83:357-361.
- Ehlert, P.A.D., Blank, A.F., Arrigoni-Blank, M.F., Paula, J.W.A., Campos, D.A., Alviano, C.S. (2006) Tempo de hidrodestilação na extração de óleo essencial de sete espécies de plantas medicinais. *Rev. Bras. Plant. Med.*, 8(2):79-80.

- El Fattah, M., El Zahwey, A., Haridy, I.M., El Deeb, S.A. (1992) Effect of drying on the physicochemical properties and chemposition of lemongrass oil. *Menofiya Journal Agric. Res.*, 17(3):1211-1230.
- El Masry, S. (1976) The effect of various drying and storage conditions on the alkaloid content of *Datura metel* Linn. *Egypt. J. Pharm. Sci.*, 17(3):291-298.
- Erbay, Z., Icier, F. (2010) Thin-layer drying behaviors of olive leaves (*Olea europaea* L.). *J. Food Process Eng.*, 33, 287-308.
- Ertekin, C. Yaldiz, O. (2004) Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. *J. Food Eng.*, 63(3):349-359.
- Ezeike, G.O.I., Otten, L. (1991) Two-compartment model for drying unshelled melon (egusi) seeds. *Can. Agric. Eng.*, 33(1):73-78.
- Farhat, A., Ginies, C., Romdhane, M., Chemat, F. (2009) Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy. Experimental and theoretical study. *J. Chromatogr., A*, 1216:5077-5085.
- Farias, M.R. (2003) Avaliação da qualidade de matérias-primas vegetais. In: Simões, C.M.O., Schenkel, E.P., Gosmann, G, Mello, J.C.P., Mentz, L.A., Petrovick, P.R. (org.) *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5.ed. Porto Alegre: UFRGS, Florianópolis: UFSC.
- Fazolin, M., Estrela, J.L.V., Catani, V., Alécio, M.R., Lima, M.S. (2007) Propriedade inseticida dos óleos essenciais de *Piper hispidinervum* C. DC.; *Piper aduncum* L. e *Tanaecium nocturnum* (Barb. Rodr.) Bur. & K. Shum sobre *Tenebrio molitor* L., 1758(1). *Cienc. Agrotecnol.*, 31 (1):113-120.
- Ferhat, M.A., Meklati, B.Y., Visinoni, F., Vian, M.A., Chemat, F. (2008) Solvent free microwave extraction of essential oils - Green chemistry in the teaching laboratory. *Chim. Oggi*, 26(2):48-50.
- Filippis, F.M. (2001) Extração com CO₂ supercrítico de óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho: experimentos e modelagem. Repositório Digital da UFRGS. Disponível em: <http://biblioteca.universia.net/ficha.do?id=38064252>. Acesso em 04/06/2009.
- Fisher, K., Phillips, C. (2008) Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? *Trends Food Sci. Technol.*, 19, 156-164.
- Fortes, M., Okos, M.R. (1980) Drying theories: Their bases and limitations as applied to foods and grains. In: Mujumdar, A.S. (ed.) *Advances in Drying*. London: Hemisphere Publishing Corporation, p.119-154.

- Furlan, M.R., Martins, R.C.C., Rodrigues, E., Scalco, N., Negri, G., Lago, J.H.G. (2010) Variação dos teores de constituintes voláteis de *Cymbopogon citratus* (DC) Staf, Poaceae, coletados em diferentes regiões do Estado de São Paulo. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 20(5):686-691.
- Galvão, E.L. (2004) Extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J. com CO₂ pressurizado. Disponível em: <http://biblioteca.universia.net/ficha.do?id=13142744>. Acesso em 04/06/2009.
- Gehrke, I.T.S., Stüker, C.Z., Stolz, E.D., Morel, A.F. (2007) Identificação dos principais constituintes do óleo essencial dos frutos de (*Schinus terebinthifolius* RADDI) da Região Noroeste do RS e atividade antimicrobiana. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Giaretta, E., Steffani, E., Santos, A.C., Pauletti, G.F., Serafini, L.A., Rota, L.D., Pansera, M.R. (2005) Otimização do processo de extração de óleo essencial de camomila alemã utilizando dióxido de carbono supercrítico. *Anais do Encontro de Jovens Pesquisadores*, 13, Caxias do Sul: *Universidade de Caxias do Sul*, p.23.
- Gomes, E.C., Ming, L.C., Moreira, E.A., Miguel, O.G., Miguel, M.D., Kerber, V.A., Conti, A., Filho, A.W. (1993) Constituintes do óleo essencial de *Lippia alba* (Mill.) N.E.Br. (Verbenaceae). *Rev. Bras. Farm.*, 74:29-32.
- Gómez, N.E., Witte, L. (2001) A simple method to extract essential oils from tissue samples by using microwave radiation. *J. Chem. Ecol.*, 27(11):2351-2359.
- Gouveia, J.P.G., Almeida, F.A.C., Silva, F.L.H., Murr, F.E.X. (1999) Estudo da cinética de secagem de gengibre em um secador de leito fixo. *Rev. Bras. Armazenamento*, 24, 20-27.
- Goyal, R.K., Kingsly, A.R.P., Manikantan, , M.R., Ilyas, S.M. (2006) Thin-layer drying kinetics of raw mango slices. *Biosystems Eng.*, 95(1):43-49.
- Graham Solomons, T.W., Fryhle, C.B. (2001) *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 645p.
- Guenther, E. (1972) *The essential oils*. Huntington: R. E. Krieger.
- Guimarães, L.G.L., Cardoso, M.G., Zacaroni, L.M., Lima, R.K., Pimentel, F.A., Moraes, A.R. (2008) Influência da luz e da temperatura sobre a oxidação do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) STAPF). *Quim. Nova*, 31(6):1476-1480.

- Gunhan, T., Demir, V., Hancioglu, E., Hepbasli, A. (2005) Mathematical modelling of drying of bay leaves. *Energy Convers. Manage.*, 46, 1667-1679.
- Gunhan, T., Demir, V., Hancioglu, E., Hepbasli, A. (2005) Mathematical modelling of drying of bay leaves. *Energy Convers. Manage.*, 46:1667-1679.
- Hall, C.W. (1980) *Drying and storage of agricultural crops*. Westport: AVI Publishing Company, Inc., 382 p.
- Hansen, R.C., Keener, H.M., Elsohly, H.N, (1993) Thin-Layer drying of cultivated *Taxus* Clippings. *Trans. ASAE*, 36(5):1387-1391.
- Hashemi, P., Yarahmadi, A., Azizi, K., Sabouri, B. (2008) Study of the effects of N fertilization and plant density on the essential oil composition and yield of *Cuminum cyminum* L. seeds by HS–SME. *Chromatographia*, 67:253–257.
- Hassiotis, C.N., Lazari, D.M., Vlachonasios, K.E. (2010) The effects of habitat type and diurnal harvest on essential oil yield and composition of *Lavandula angustifolia* Mill. *Fresenius Environ. Bull.*, 19(8):1491-1498.
- Hawthorne, S., Riekkola, M., Serenius, K., Holm, Y., Hiltunen, R., Hartonen, K. (1993) Comparison of hydrodistillation and supercritical fluid extraction for the determination of essential oils in aromatic plants. *J. Chromatogr.*, 634(2):297-308.
- Henderson, S.M., Pabis, S. (1961) Grain drying theory I. Temperature effect on drying coefficient. *J. Agric. Eng. Res.*, 6(3):169-174.
- Henderson, S.M., Pabis, S. (1962) Grain drying theory IV: The effect of airflow rate on the drying index. *J. Agric. Eng. Res.*, 7, 85-89.
- Hollá, M., Svajdlenka, E., Tekel, J., Vaverková, S., Havránek, E. (1997) Composition of the essential oil from *Melissa officinalis* L. cultivated in Slovak Republic. *J. Essent. Oil Res.*, 9:481-484.
- Hollá, M., Vaverková, S., Tekel, J., Havránek, E. (2000) Content and composition of the oil from *Melissa officinalis* L. after application of Ridomil 72 WP. *J. Essent. Oil Res.*, 12:496-498.
- <http://apps.who.int/tdr/publications/tdr-research-publications/operational-guidance/pdf/operational-guidance-eng.pdf>, acessada em 15/10/2010.
- Huang, B., Qin, L., Chu, Q., Zhang, Q., Gao, L., Zheng, H. (2009) Comparison of headspace SPME with hydrodistillation and SFE for analysis of the volatile components of the roots of *Valeriana officinalis* var. *latifolia*. *Chromatographia*, 69:489–496.

- Hutchinson, D., Otten, L. (1983) Thin-layer air drying of soybeans and white beans. *J. Food Technol.*, 18, 507-522.
- Iguaz, A., San Martín, M.B., Maté, J.I., Fernández, T., Vírveda, P. (2003) Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido* cultivar) at low drying temperatures. *J. Food Eng.*, 59(2-3):253-258.
- Incropera, F.P., DeWitt, D.P. (2002) *Fundamentals of heat and mass transfer*. 5th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Jain, D., Pathare, P.B. (2004) Selection and evaluation of thin layer drying models for infrared radiative and convective drying of onion slices. *Biosystems Eng.*, 89(3):289-296.
- Jayas, D. S., Cenkowski, S., Pabis, S., Muir, W.E. (1991) Review of thin-layer drying and wetting equations. *Drying Technol.*, 9(3):551-588.
- Jayas, D.S., Cenkowski, S., Pabis, S., Muir, W.E. (1991) Review of thin-layer drying and wetting equations. *Drying Technol.*, 9, 551-588.
- Karathanos, V.T. (1999) Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. *J. Food Eng.*, 39(4):337-344.
- Karlaganis, G. (2002) Linalyl acetate, first ed. United Nations Environment Programme. Paris.
- Kaya A., Aydin, O., Demirtaş, C. (2007) Drying kinetics of Red Delicious apple. *Biosystems Eng.*, 96(4): 517-524.
- Kaya, A., Aydin, O. (2009) An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves. *Energy Convers. Manage.*, 50, 118-124.
- Keey, R.B., Suzuki, M. (1974) On the characteristic drying curve. *Int. J. Heat and Mass Transfer.*, 17(12):1455-1464.
- Keil, D.J. (2002) Two new species of *Pectis* (Asteraceae: Tageteae) from South America. *Novon: A Journal for Botanical Nomenclature*, 12(4):471-473.
- Keil, D.J. (2006) *Pectis*. *Flora of North America*. Disponivel em: <http://www.efloras.org>. Acesso em 10/01/2008.
- Kerrola, K., Galambosi, B., Kalliot, H. (1994) Volatile components and odor intensity of four phenotypes of hyssop (*Hyssopus officinalis* L.). *J. Agric. Food Chem.*, 42(3):776-781.
- Khazaei, J., Arabhosseini, A., Khosrobeygi, Z. (2008) Application of superposition technique for modelling drying behaviour of avishan (*Zataria multiflora*) leaves. *Trans. ASABE*, 51, 1383-1393.

- Lago, J.H.G., Fávero, O. A., Romoff, P. (2006) Microclimatic factors and phenology influences in the chemical composition of the essential oils from *Pittosporum undulatum* Vent. Leaves. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(7):1334-1338.
- Lago, J.H.G., Romoff, P., Fávero, O.A., Soares, M.G., Baraldi, P.T., Corrêa, A.G., Souza, F.O. (2008) Composição química dos óleos essenciais das folhas de seis espécies do gênero *Baccharis* de “Campos de Altitude” da mata atlântica paulista. *Quim. Nova*, 31(4):727-730.
- Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Lightner, D.A., Cooks, R.G. (1998) *Organic structural spectroscopy*. Prentice Hall: New Jersey, 464p.
- Langa, E., Della Porta, G., Palavra, A.M.F., Urieta, J.S., Mainara, A.M. (2009) Supercritical fluid extraction of *Spanish sage* essential oil: optimization of the process parameters and modelling. *J. Supercrit. Fluids*, 49:174-181.
- Lark, R.M. (2001) Some tools for parsimonious modelling and interpretation of within-field variation of soil and crop systems. *Soil Tillage Res.*, 58(3-4):99-111.
- Laws, N., Parry, J.L. (1983) Mathematical modeling of heat and mass transfer in agricultural grain drying. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 385, 169-187.
- Leal, T.C.A.B. (1998) Produção de óleo essencial de capim cidreira (*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf) em função de fatores endógenos e exógenos. Campos dos Goytacazes – RJ. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 64p.
- Leal, T.C.A.B., Freitas, S.P., Silva, J.F., Carvalho, A.J.C. (2001) Avaliação do efeito da variação estacional e horário de colheita sobre o teor foliar de óleo essencial de capim cidreira (*Cymbopogon citratus*) (DC.) Stapf.. *Rev. Ceres*, 278(48):445-453.
- Lebert, A., Tharrault, P., Rocha, T., Marty-Audouin, C. (1992) The drying kinetics of mint (*Mentha spicata* Huds.). *J. Food Eng.*, 17, 15-28.
- Lemos, D.R.H. (2008) *Influência da temperatura do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de Melaleuca alternifolia* Cheel. Dissertação Mestrado em Engenharia Agrícola) – Viçosa – MG, Universidade Federal de Viçosa – UFV, 41p.
- Lewis, W.K. (1921) The rate of drying of solid materials. *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 427-432.
- Li, X.-M., Tian, S.-L., Pang, Z.-C., Shi, J.-Y., Feng, Z.-S., Zhang, Y.-M. (2009) Extraction of *Cuminum cyminum* essential oil by combination technology of

- organic solvent with low boiling point and steam distillation. *Food Chem.*, 115:1114–1119.
- Li, Y., Morey, R.V. (1987) Thin-Layer drying rates and quality of cultivated American ginseng. *Trans. ASAE*, 30(3):842-847.
- Liguori, A., Belsito, E.L., Leggio, A., Chidichimo, G. (2008) Aromatic water and essential oil extraction, useful e.g. in the field of aromatherapy, comprises placing vegetable matrix, in absence of solvent, heating the matrix, condensing the vapors and recovering the water and essential oil. Patent Number: EP1916294-A1; IT1373456-B. Disponível em: http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=3&SID=4DGCoJJbEf13HnBfili&page=1&doc=1&colname=DII. Acesso em 05/08/2009.
- Limberger, R.P., Aboy, A.L., Bassani, V.L., Moreno, P.R.H., Ritter, M.R., Henriques, A.T. (2001) Essential oils of four Mikania species (Asteraceae). *J. Essent. Oil Res.*, 13:225-228.
- Li-mei, W., Mao-teng, L., Wen-wen, J., Shuo, L., Shuai-qi, Z., Long-jiang, Y. Variations in the components of *Osmanthus fragrans* Lour. essential oil at different stages of flowering. *Food Chem.*, 114(1):233-236.
- Lisbôa, R.M., Bove, C.P., Senna-Valle, L. (2000) *Checklist* das hidrófitas da subclasse Asteridae ocorrentes na região do alto e médio Araguaia, Brasil. *Anais do Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal – Os Desafios do Novo Milênio*, 3 Corumbá.
- Loockerman, D.J., Turner, B.L., Jansen, R.K. (2003) Phylogenetic relationships within the *Tageteae* (Asteraceae) based on nuclear ribosomal ITS and chloroplast ndhF gene sequences. *Syst. Bot.*, 28, 191-207.
- Lorenzi, H., Matos, F.J.A. (2002) *Plantas medicinais no Brasil - Nativas e exóticas*. Instituto Plantarum: São Paulo. 512p.
- Lorenzo, D., Paz, D., Davies, P., Vila, R., Cañigüeral, S., Dellacasa, E. (2001) Composition of a new essential oil type of *Lippia alba* (Mill.)N.E. Brown from Uruguay. *Flavour Fragr. J.*, 16:356-359.
- Luikov, A.V. (1966) *Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Bodies*. New York: Pergamon Press..
- Maciel, M.A.M., Pinto, A.C., Veiga Jr, V.F. (2002) Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. *Quim. Nova*, 25(3):429-438.

- Madamba, S.P., Driscoll, H.R., Buckle, K.A. (1996) The thin-layer drying characteristics of garlic slices. *J. Food Eng.*, 29, 75-97.
- Madamba, S.P., Driscoll, H.R., Buckle, K.A. (1996) The thin-layer drying characteristics of garlic slices. *J. Food Eng.*, 29(1):75-97.
- Maia, J.G.S., Andrade, E.H.A. (2009) Database of the Amazon aromatic plants and their essential oils. *Quim. Nova*, 32, 595-622.
- Mariano, M.L., Rosa, M.R. (2008) Rendimento da extração do óleo essencial de alecrim utilizando solventes e temperaturas diferentes. *Anais do Encontro de Química da Região Sul*, 16, Blumenau.
- Marinho, P.Q., Santos, C.R., Coelho, G.L.V., Mendes, M.F. (2007) Eficiência da extração do óleo essencial do chá verde (*Camellia sinensis*) por diferentes técnicas convencionais. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Marques, A.M., Trindade, A.P.F., Garcia, A.T.C., Filho, H.C.A., Esteves, R.L., Kaplan, M.A.C. (2006) Comparação do óleo essencial de três espécimens de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. *Anais da Reunião Anual da SBPC*, 58, Florianópolis.
- Martín, Á., Silva, V., Pérez, L., García-Serna, J., Cocero, M.J. (2007) Direct synthesis of linalyl acetate from linalool in supercritical carbon dioxide: a thermodynamic study. *Chem. Eng. Technol.*, 30, 726-731.
- Martinazzo, A.P., Melo, E.C., Barbosa, L.C.A., Soares, N.F.F., Rocha, R.P., Randuz, L.L., Berbert, P.A. (2009) Quality parameters of *Cymbopogon citratus* leaves during ambient storage. *Applied Engineering in Agriculture*, 25(4):543-547.
- Martinazzo, A.P. (2006) *Secagem, armazenamento e qualidade de folhas de Cymbopogon citratus (D.C.) Stapf*. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Viçosa – MG, Universidade Federal de Viçosa – UFV, 156p.
- Martinazzo, A.P., Melo, E.C., Corrêa, P.C., Santos, R.H.S. (2010) Modelagem matemática e parâmetros qualitativos da secagem de folhas de capim-limão [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf]. *Rev. Bras. Pl. Med.*, 12(4):488-498.
- Martins, E.R., Castro, D.M., Castellani, D.C., Dias, J.E. (1994) *Plantas Mediciniais*. Viçosa: Imprensa Universitária - UFV. 220p.

- Martins, P.M. (2000) *Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e composição química do óleo essencial de capim-limão (Cymbopogon citratus (D.C.) Stapf.)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - - Viçosa – MG, Universidade Federal de Viçosa – UFV, 74p.
- McLaughlin, J. L., Colman-Saizarbitoria, T., Anderso, J. E. (1995) Tres bioensayos simples para quimicos de productos naturales. *Rev. Soc. Venez. Quim.*, 18:13-18.
- Melo, E.C., Lopes, D.C., Corrêa, P.C. (2004) GRAPSI - Programa computacional para o cálculo das propriedades psicrométricas do ar. *Engenharia na Agricultura*, 12, 154-162.
- Mendonça, C.B.F., Esteves, V.G., Esteves, R.L. (2002) Palinologia de espécies de Asteroideae (Compositae) ocorrentes na restinga de Carapebus, Carapebus, Rio de Janeiro. *Hoehnea*, 29(3):233-240.
- Meyer, B.N., Ferrigni, N.R., Putnam, J.F., Jacobsen, L.B., Nichols, D.E., McLaughlin, J.L. (1982) Brine shrip: A convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta Med.*, 45:31-34.
- Ming, L.C. (1999) Mesa redonda sobre plantas medicinais no ensino de 3º grau. *Anais do Congresso Sul-brasileiro de Plantas Mediciniais*, 1, Maringá.
- Ming, L.C., Figueiredo, R.O., Machado, S.R., Andrade, R.M.C. (1996) Yield of essential oil of and citral content in different parts of lemongrass leaves (*Cymbopogon citratus (D.C.) Stapf.*) Poaceae. *Acta Hort.*, 426:555-559.
- Mota, C.L., Luciano, C., Dias, A., Barroca, M.J., Guiné, R.P.F. (2010) Convective drying of onion: Kinetics and nutritional evaluation. *Food Bioprod. Process.*, 88, 115-123.
- Moura, F.T., Vieira, M.A.R., Facanali, R., Haber, L.L., Oliveira, F., Marques, M.O.M. (2007) Caracterização química do óleo essencial de *Schinus terebinthifolia* RADDI (aroeira vermelha). *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Muller, J., Koell-Weber, M., Kraus, W. (1992) Effect of drying on the essential oil of *Salvia officinalis*. *Planta Médica*, 58(7):678-682.
- Nogueira, M.A., Diaz, G., Sakumo, L. (2007) Caracterização química e atividade biológica do óleo essencial de *Lippia alba* cultivada no Paraná. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, 28(3):273-278.

- Oliveira, M.T.R., Berbert, P.A., Matos, C.R.R., Mathias, L., Moreira, R.O. (2011) Efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata*. *Quim. Nova*. **Artigo aceito para publicação**.
- Oliveira, M. T. R.; Berbert, P. A.; Martinazzo, A. P.; Berbert-Molina, M. A.; Food Bioprod. Process., submetido.
- Oliveira, R.N., Dias, I.J.M., Câmara, C.A.G. (2005) Estudo comparativo do óleo essencial de *Eugenia punicifolia* (HBK) DC. de diferentes localidades de Pernambuco. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 15(1):39-43.
- Oliveira, S.F.F., Faria, L.J.G., Maia, J.G.S. (2007) Efeito das variáveis operacionais de secagem na obtenção do óleo essencial de pripricoa (*Cyperus articulatus* L.). *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Omid, M., Baharlooei, A., Ahmadi, H. (2009) Modeling drying kinetics of pistachio nuts with multilayer feed-forward neural network. *Drying Technol.*, 27, 1069-1077.
- Overhults, D.D, White, G.M., Hamilton, M.E., Ross, I.J. (1973) Drying soybeans with heated air. *Trans. ASAE*, 16:195-200.
- Page, C. (1949) *Factors influencing the maximum rate of drying shelled corn in layers*. Dissertação (Mestrado) – West Lafayette – IN, Purdue University.
- Panchariya, P.C., Popovic, D., Sharma A.L. (2002) Thin-layer modelling of black tea drying process. *J. Food Eng.*, 52(4):349-357.
- Parry, J.L. (1985) Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying: A review. *J. Agric. Eng. Res.*, 32(1):1-29.
- Pauletti, G.F., Rota, L.D., Santos, A.C.A., Serafini, L.A., Pozzer, R. (2007) Influência do tempo de extração no óleo essencial de *Cinnamomun canfora* L. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 7, Fortaleza: UFC. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Peisino, A. L., Alberto, D.L., Bahia, G.S.S., Mendes, M.F., Calçada, L.A. (2005) Determinação de parâmetros na secagem do *Cymbopogon citratus* (capim-limão): *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 6, Campinas.

- Pereira, A.A., Cardoso, M.G., Abreu, L.R., Morais, A.R., Guimarães, L.G.L., Salgado, A.P.S.P. (2008) Caracterização química e efeito inibitório de óleos essenciais sobre o crescimento de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. *Cienc. Agrotecnol.*, 32(3):887-893.
- Peyerl, C.C., Augusto, F.A. (2004) Hidrodestilação e microextração em fase sólida (SPME) na caracterização de voláteis em plantas aromáticas. *Anais do Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp*, 12, Campinas: UNICAMP.
- Pierce, K., Mottram, D.S., Baigrie, B.D. (1996) The effect of processing on the chiral aroma compounds in cherries (*Prunus avium* L.). *Chemical Markers for Processed and Stored Foods*, 631:70-76.
- Pihlasalo, J., Klika, K.D., Yu-Murzin, D., Nieminen, V. (2007) Conformational equilibria of citral. *J. Mol. Struct.*, 814:33-41.
- Pimentel, F.A., Cardoso, M.G., Zacaroni, L.M., Andrade, M.A., Guimarães, L.G.L., Salgado, A.P.S.P., Freire, J.M., Muniz, F.R., Morais, A.R., Nelson, D.L. (2008) Influência da temperatura de secagem sobre o rendimento e a composição química do óleo essencial de *Tanaecium nocturnum* (Barb. Rodr.) BUR. & K. SHUM. *Quim. Nova*, 31 (3):523-526.
- Pontes, W.J.T., Oliveira, J.C.S., Câmara, C.A.G., Júnior, M.G.C.G., Oliveira, J.V., Schwartz, M.O.E. (2007) Atividade acaricida dos óleos essenciais de folhas e frutos de *Xylopiá sericea* sobre o ácaro rajado (*Tetranychus urticae* KOCH). *Quim. Nova*, 30(4):838-841.
- Porter, H.F., McCormick, P.Y., Lucas, R.L., Wells, D.F. (1973) Gas-Solid Systems, in: Perry, R.H., Chilton, C.H. (Eds.). *Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill, p.1-121.
- Pozzer, R., Serafini, L.A., Pauletti, G.F., Rech, J.C. (2006) Otimização do processo de extração do óleo essencial de *Cinnamomum camphora* L. Disponível em: http://perseu.ucs.br:8080/ucs/tpIPadiao/tpIJovensPesquisadores2006/pesquisa/jovenspesquisadores2006/trabalhos_inscritos/trabalhos_pdf/vida/rafaelpozzer.pdf. Acesso em 04/06/2009.
- Prins, C.L., Lemos, C.S.L., Freitas, S.P. (2006) Efeito do tempo de extração sobre a composição e o rendimento do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*). *Rev. Bras. Plant. Med.*, 8(4):92-95.

- Queiroz, D.M., Pereira, J.A.M., Melo, E.C. (1985) *Modelos matemáticos de simulação de secagem de grãos*. Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 59p.
- Radünz, L.L., Melo, E.C., Berbert, P.A., Barbosa, L.C.A., Rocha, R.P., de Grandi, A.M. (2002) Efeitos da temperatura do ar de secagem sobre a qualidade do óleo essencial de alecrim pimenta (*Lippia sidoides* Cham). *Rev. Bras. Armazenamento*, 27(2):09-13.
- Radünz, L.L., Melo, E.C., Rocha, R.P., Berbert, P.A., Gracia, M.N. (2010) Study of the essential oil from guaco leaves submitted to different drying air temperatures. *Engenharia na Agricultura*, 18:241-247.
- Radünz, L.L., Mossil, A.J., Zakrzewskil, C.A., do Amaral, A.S., Grassmann, L. (2010) Análise da cinética de secagem de folhas de sálvia. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, 14(9):979-986.
- Raeissi, S., Peters Cor, J. (2005) Liquid–vapor and liquid–liquid–vapor equilibria in the ternary system ethane + limonene + linalool. *J. Supercrit. Fluids*, 33:201-208.
- Rahman, M.S., Lamb, J. (1991) Air drying behaviour of fresh and osmotically dehydrated pineapple. *J. Food Process Eng.*, 14(3):163-171.
- Raina, B.L., Agarwal, S.G., Bhatia, A.K., Gaur, G.S. (1996) Changes in pigments and volatiles of saffron (*Crocus sativus* L.) during processing and storage. *J. Sci. Food Agric.* 71:27-32.
- Raskin, I., Ribnicky, D.M., Komarnytsky, S., Ilic, N., Poulev, A., Borisjuk, N., Brinker, A., Moreno, D.A., Ripoll, C., Yakoby, N., O'Neal, J.M., Cornwell, T., Pastor, I., Fridlender, B. (2002). Plants and human health in the twenty-first century. *Trends Biotechnol.*, 20, 522-531.
- Reis, T.V., Sacramento, C.K., Oliveira, F.F., Oliveira, R.A. (2006) Óleos essenciais extraídos dos talos e frutos do craveiro-da-índia. *Anais do Seminário de Iniciação Científica da UESC*, 12, **LOCAL**: p.284-285.
- Rezzoug, S.A., Baghdadi, M.W., Louka, N., Boutekedjiret, C., Allaf, K. (1998) Study of a new extraction process: controlled instantaneous decompression. application to the extraction of essential oil from rosemary leaves. *Flavour Fragrance J.*, 13(4):251-258.

- Rezzoug, S.A., Boutekedjiret, C., Allaf, K. (2005) Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. *J. Food Eng.*, 71(1):9-17.
- Rezzoug, S.A., Louka, N., Allaf, K. (2000) Effect of the main processing parameters of the instantaneous controlled pressure drop process on oil isolation from rosemary leaves. Kinetics aspects. *J. Essent. Oil Res.*, 12(3):336-344.
- Ribeiro, S.F., Angnes, S.I.A., Oliveira, C.T., Bordignon, J.C. (2008) Extração do óleo essencial de cidreira (*Cymbopogon citratus*) e avaliação da atividade antifúngica. *Anais do Encontro de Química da Região Sul*, 16, Blumenau.
- Rosa, P.T.V., Meireles, M.A.A. (2005) Supercritical technology in Brazil: System investigated (1994–2003). *J. Supercrit. Fluids*, 34(2):109–117.
- Sacilik, K., Elicin, A.K. (2006) The thin layer drying characteristics of organic apple slices. *J. Food Eng.*, 73(3):281–289.
- Sacilik, K., Unal, G. (2005) Dehydration characteristics of Kastamonu garlic slices. *Biosystems Eng.*, 92(2):207-215.
- Sandri, I.G., Zacaria, J., Fracaro, F., Delamare, A.P.L., Echeverrigaray, S. (2007) Antimicrobial activity of the essential oils of Brazilian species of the genus *Cunila* against foodborne pathogens and spoiling bacteria. *Food Chem.*, 103, 823-828.
- Sankat, C.K., Castaigne, F., Maharaj, R. (1996) The air drying behaviour of fresh and osmotically dehydrated banana slices. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 31, 123-135.
- Santos, A.C.A., Rossato, M., Agostini, F., Almeida, M.L., Pauletti, G.F., Serafini, L.A., Moyna, P., Dellacassa, E. (2007) Caracterização química de populações de *Schinus molle* L. do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Biociências*, 5(2):1014-1016.
- Santos, B.R., Paiva, R., Castro, E.M., Cardoso, M.G., Resende, R.K.S., Paiva, P.D.O. (2004) Aspectos da anatomia e do óleo essencial em folhas de pindaíba (*Xylopia brasiliensis* Spreng.). *Cienc. Agrotecnol.*, 28(2):345-349.
- Semen, E., Hiziroglu, S. (2005) Production, yield and derivatives of volatile oils from eastern redcedar (*Jeniperus virginiana* L.). *Am. J. Environ. Sci.*, 1(2):133-138.

- Senatore, F., Rigano, D. (2001) Essential oil of two *Lippia* spp. (Verbanaceae) growing wild in Guatemala. *Flavour Fragr. J.*, 16:169-171.
- Serraglio, J., Riva, D., Ross, S., Silva, U.F., Nadal, B., Rodrigues, V. (2007) Extração do óleo essencial da “erva-cheirosa” (*Aloysia virgata*). *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Shaaya, E., Ravid, U., Paster, N., Juven, B., Zisman, U., Pissarev, V. (1991) Fumigant toxicity of essential oils against four major stored-product insects. *J. Chem. Ecol.*, 17, 499-504.
- Sharaf-Eldeen, Y.I., Blaisdell, J.L., Hamdy, M.Y. (1980) A model for ear corn drying. *Trans. ASAE*, 23(5):1261-1271.
- Sharma, A.D., Kunze, O.R., Tolley, H.D. (1982) Rough rice drying as a two-compartment model. *Trans. ASAE*, 25(1):221-224.
- Silva, A.S., Almeida, F.de A.C; Lima, E.E., Silva, F.L.H., Gomes, J.P. (2008) Drying kinetics of coriander (*Coriandrum sativum*) leaf and stem. *Cienc. Technol. Aliment.*, 6(1):13-19.
- Silva, F., Casali, V.W.D. (2000) Plantas medicinais e aromáticas: pós-colheita e óleos essenciais. Viçosa: Arte Livros, 135p.
- Silva, J.S., Afonso, A.D.L., Donzelles, S.M.L. (2000) Secagem e Secadores. In: Silva, J.S. (ed.) *Secagem e Armazenagem de Produtos Agrícolas*. Viçosa: Aprenda Fácil, p.107-138.
- Silva, J.S., Afonso, A.D.L., Guimarães, A.C. (1995) Estudos dos métodos de secagem. In: Silva, J.S. (ed.) *Pré-processamento de Produtos Agrícolas*. Juiz de Fora: Instituto Maria, p.105-143.
- Silva, L. V., Constancio S.C., Mendes M.F., Coelho G.L.V. (2005) Extração do óleo essencial da pimenta rosa (*Schinus molle*) usando hidrodestilação e soxhlet. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 6, Campinas: UNICAMP.
- Silva, M.A.S., Pereira, M.S., Andrade, E., Cigolini, C.A., Marques, M.O.M. (2007) Efeito da época de colheita sobre a produção de biomassa, rendimento e composição do óleo essencial de *Ocimum gratissimum* L. sob as condições do norte do Mato Grosso. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>, Acesso em: 04/06/2009.

- Simmonds, M.A., Ward, G.T., McEwen, E. (1953) The drying of wheatgrain – Part I: The mechanism of drying. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 31:265-278.
- Simmonds, W.H.C., Ward, G.T., McEwen, E. (1953) The drying of wheatgrain Part I: The mechanisms of drying. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 31, 265-278.
- Simões, C.M.O., Spitzer, V. (2003) Óleos Voláteis. *In: Simões, C.M.O., Schenkel, E.P., Gosmann, G., Mello, J.C.P., Mentz, L.A., Petrovick, P.R. (eds.) Farmacognosia: da planta ao medicamento. 5ª ed. rev. ampl. Porto Alegre/ Florianópolis: Editoras da UFRGS/UFSC. 1102p.*
- Singh, K.P. (1993) Challenges and opportunities in essential oil processing industries. *Res. Ind.*, 38(2):83-89.
- Singh, R.D.; Gopichand; Meena, R.L.; Sharma, B.; Singh, B.; Kaul, V.K.; Ahuja, P.S. (2010) Seasonal variation of bioactive components in *Valeriana jatamansi* from Himachal Pradesh, India. *Ind. Crops Prod.*, 32:292-296.
- Skrubis, B.G. (1982) The drying of laurel leaves. *Perfumer & Flavorist*, 7(5):37-40.
- Soares, R.D., Chaves, M.A., Silva, A.A.L., Silva, M.V., Souza, B.S. (2007) Influência da temperatura e velocidade do ar na secagem de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) com relação aos teores de óleos essenciais e de linalol. *Cienc. Agrotecnol.*, 31(4):1108-1113.
- Sousa, M.C., Nascimento, A.R., Mouchrek Filho, V.E., Mouchrek Filho, J.E., Chaar, J.J. (2007) Triagem fitoquímica das partes aéreas e análise química por CG-MS do óleo essencial do *Ocimum basilicum* L. *Anais do Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 4, Fortaleza. Disponível em: <http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/>. Acesso em 04/06/2009.
- Souza, V.C., Lorenzi, H. (2005) Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II. Nova Odessa: Instituto Plantarum. 640p.
- Soysal, Y., Öztekin, S., Eren, Ö. (2006). Microwave drying of parsley: Modelling, kinetics, and energy aspects. *Biosystems Eng.*, 93(4):403-413.
- Stashenko, E.E., Jaramillo, B.E., Martinez, J.R. (2004) Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity. *J. Chromatogr., A*, 1025:93-103.

- Stefanello, M.E.A., Cervi, A.C., Junior, A.W., Simionatto, E.L. (2006) Óleo essencial de *Gochnatia polymorpha* (Less) Cabr. ssp *Floccosa* Cabr. *Quim. Nova*, 29(5):999-1002.
- Syarief, A.M., Morey, M.V., Gustafson, R.J. (1984) Thin-layer drying rates of sunflower seed. *Trans. ASAE*, 27, 195-200.
- Szumny, A., Figiel, A.; Gutiérrez-Ortíz, A., Carbonell-Barrachina, A.A. (2010) Composition of rosemary essential oil (*Rosmarinus officinalis*) as affected by drying method. *J. Food Eng.*, 97, 253-260.
- Tavares, E.S., Julião, L.S., Lopes, D., Bizzo, H.R., Lage, C.L.S., Leitão, S.G. (2005) Análise do óleo essencial de folhas de três quimiotipos de *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br. (Verbenaceae) cultivados em condições semelhantes. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 15(1):1-5.
- Temple, S.J., van Boxtel, A.J.B. (1999) Thin layer drying of black tea. *J. Agric. Eng. Res.*, 74(2):167-176.
- Therdthai, N., Zhou, W. (2009) Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves (*Mentha cordifolia* Opiz ex Fresen). *J. Food Eng.*, 91, 482-489.
- Toğrul, I.T., Pehlivan, D. (2002) Mathematical modelling of solar drying of apricots in thin layers. *J. Food Eng.*, 55(3):209-216.
- Toğrul, I.T., Pehlivan, D. (2003) Modelling of drying kinetics of single apricot. *J. Food Eng.*, 58, 23-32.
- Trindade, A.P.F., Garcia, A.T.C., Marques, A.M., Araújo Filho, H.C., Lima, M.C.H. P., Esteves, R.L., Kaplan, M.A.C. (2005) Análise do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. (Asteraceae). *Anais da Reunião Anual da SBPC*, 57, Fortaleza.
- Vaccarezza, L.M., Lombardi, J.L., Chirife, J. (1975) Kinetics of moisture movement during air drying of sugar beet root. *J. Food Technol.*, 9:317-327.
- Venskutonis, P.R. (1997) Effect of drying on the volatile constituents of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and sage (*Salvia officinalis* L.). *Food Chem.*, 59(2):219-227.
- Venskutonis, R., Poll, L., Larsen, M. (1996) Influence of drying and irradiation on the composition of volatile compounds of thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Flavour Fragrance J.*, 11:123-128.

- Verlet, N. (1992) The world herbs and essential oils economy – Analysis of the medium term development. *Acta Hortic.*, 306:474-481.
- Verlet, N. (1993) Essential oils: supply, demand and price determination. *Acta Hortic.*, 344:9-16.
- Verma, L.R., Bucklin, R.A., Endan J.B., Wratten, F.T. (1985) Effects of drying air parameters on rice drying models, *Trans. ASAE*, 28(1):296-301.
- Vieira Júnior, G. M.; Silva, H. R.; Bittencourt, T. C.; Chaves, M. H. (2007) Terpenos e ácidos graxos de *Dipteryx lacunifera* Ducke. *Quim. Nova*, 30(7):1658-1662.
- Vieira, L.C. (1992) *Fitoterapia da Amazônia: manual de plantas medicinais*. 2ª ed. São Paulo: Agromômica Ceres. 347p.
- von Hertwig, I.F. (1986) *Plantas aromáticas e medicinais*. São Paulo: Ícone, 1986. Curcuma: p.254-65.
- von Martius, C.F.P., Eichler, A.W., Urban, I. (1884) *Flora Brasiliensis – Enumeratio Plantarum in Brasilia*. Vol.VI, parte III, Fascículo 93, coluna 285-286.
- Wang, L., Wang, Z., Zhang, H., Li, X., Zhang, H. (2009) Ultrasonic nebulization extraction coupled with headspace single drop microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for analysis of the essential oil in *Cuminum cyminum* L. *Anal. Chim. Acta*, 647:72–77.
- Watanabe, C.H.; Nosse, T.M.; Garcia, C.A.; Pinheiro Pouh, N. (2006) Extração do óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.) por destilação por arraste a vapor e extração com etanol. *Rev. Bras. Plant. Med.*, 8(4):76-86.
- Whitaker, S. (1980) Heat and Mass Transfer in Granular Porous Media. In: Mujumdar, A.S. (ed.). *Advances in Drying*. London: Hemisphere Publishing Corporation, p.23-61.
- White, G.M., Bridges, T.C., Loewer, O.J., Ross, I.J. (1981) Thin-Layer drying model for soybeans. *Trans. ASAE*, 24(6):1643-1646.
- WHO – World Health Organization (2005) Operational guidance: Information needed to support clinical trials of herbal products, TDR/GEN/Guidance/05.
- Wilhelm, L.R. (1976) Numerical calculation of psychrometric properties in SI units. *Trans. ASAE*, 19 (2):318-321, 325.
- Willmott, C.J. (1982) Some comments on the evaluation of model performance. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 63(11):1309-1313.

- Wolffenbüttel, A. N. (2007) Mas afinal o que são óleos essenciais? Informativo CRQ-V, ano XI, n.º105, p. 06 e 07. Disponível em: <http://www.oleoessencial.com.br/artigos.html>. Acesso em 21/07/2009.
- Wuryatmo, E., Klieber, A., Scott, E.S. (2003) Inhibition of citrus postharvest pathogens by vapour of citral and related compounds in culture. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2637-2640.
- Yagcioglu, A., Degirmencioglu, A., Cagatay, F. (1999). Drying characteristics of laurel leaves under different conditions. *Proceedings of the International Congress on Agricultural Mechanization and Energy*, 7, Adana: Çukurova University, p. 26–27.
- Yaldiz, O., Ertekin, C., Uzun, H.I. (2001) Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. *Energy*, 26(5):457-465.
- Zanoelo, E.F., di Celso, G.M., Kaskantzis, G. (2007) Drying kinetics of mate leaves in a packed bed dryer. *Biosystems Eng.*, 96(4):487-494.
- Zelepuga, A.S., Laptsevich, P.S. (1982) Experimental study of drying the medicinal plants. *Proceedings of the International Drying Symposium*, 3, Birmingham, v.1, p.13-16.
- Zhannan, Y., Shiqiong, L., Quancai, P., Chao, Z., Zhengwen, Y. (2009) GC-MS analysis of the essential oil of coral ginger (*Zingiber corallinum* Hance) rhizome obtained by supercritical fluid extraction and steam distillation extraction. *Chromatographia*, 69(7-8):785-790.
- Zhou, T., Yang, B., Zhang, HY., Yu, YJ., Chen, B., Chen, YL., Duan, GL. (2009) Identification of volatile compounds in *Chrysanthemum morifolium* by microwave distillation solid-phase microextraction coupled with GC/MS. *J. AOAC Int.*, 92(3):855-861.