

**RONICELY PEREIRA DA ROCHA**

**AVALIAÇÃO DO TEOR E DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE  
*Cymbopogon citratus* E *Thymus vulgaris* SUBMETIDOS A PROCESSOS DE  
SECAGEM E ARMAZENAMENTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

R672a  
2011

Rocha, Rnicely Pereira da, 1977-  
Avaliação do teor e da composição do óleo essencial de  
*Cymbopogon citratus* e *Thymus vulgaris* submetidos a  
processos de secagem e armazenamento / Rnicely Pereira da  
Rocha. – Viçosa, MG, 2011.  
xvi, 149f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Evandro de Castro Melo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 124-143

1. Plantas medicinais - Secagem. 2. Plantas medicinais -  
Armazenamento. 3. Essências e óleos essenciais. 4. Análise  
cromatográfica. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

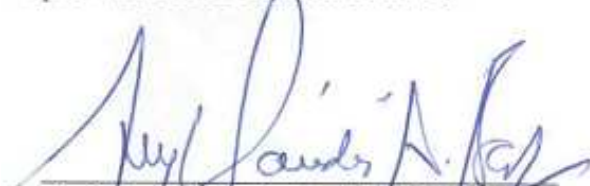
CDD 22. ed. 631.56

**RONICELY PEREIRA DA ROCHA**

**AVALIAÇÃO DO TEOR E DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE  
*Cymbopogon citratus* E *Thymys vulgaris* SUBMETIDOS A PROCESSOS DE  
SECAGEM E ARMAZENAMENTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Aprovada em 15 de abril de 2011.



---

Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa  
(Co-orientador)




---

Pesq. Sérgio Maurício Lopes Donzeles



---

Prof. Pedro Amorim Berbet



---

Prof. Jadir Nogueira da Silva



---

Prof. Evandro de Castro Melo  
(Orientador)

Aos meus pais, Arnaldo e Zilma,

Aos meus irmãos, Charles, Cláudia, Alessandra,

Aos meus afilhados, Pedro Henrique e João Pedro,

Aos meus cunhados, José Arthur e Renato,

**DEDICO.**

À minha namorada, Ana Carolina,

**OFEREÇO.**

## AGRADECIMENTOS

À Deus que me concedeu a vida e capacidade de realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Engenharia Agrícola, e ao CNPq, pela oportunidade e bolsa concedida para realização deste trabalho.

À Universidade Politécnica de Valencia, por meio do Departamento de Tecnologia de alimentos, pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos professores co-orientadores Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, Ricardo Henrique Silva Santos e Paulo Roberto Cecon, pela colaboração e auxílio. Em especial ao professor orientador Evandro de Castro Melo, pela orientação, incentivo, auxílio, amizade e ensinamentos e também a sua esposa Rosana pelo apoio.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, em especial os professores Everardo Mantovani e Adílio Lacerda e aos funcionários Carlos Pintinho, Edson e Catitú.

Aos professores, funcionários, colegas e amigos do Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos do Departamento de Química da UFV, em especial ao funcionário José Luis e ao professor Demuner, pela colaboração para a realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Laboratório do Grupo de Análise e Simulação de Processos Agroalimentares do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UPV, em especial ao professor José Bon Corbín e ao funcionário Ramon.

A todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial, aos colegas e amigos: José Vitor, José Américo, Cristiano Lúcio, Mauro Prates, Heder Braun, Lauri Radünz, Carmina, Jader e Julian pela ajuda imprescindível para a conclusão deste trabalho.

## BIOGRAFIA

RONICELY PEREIRA DA ROCHA, filho de Arnado Rocha e Zima Pereira da Rocha, nascido aos 29 dias do mês de abril de 1977, em Sete Lagoas-MG.

Em 1997, concluiu o ensino médio no “Colégio João Herculino”, em Sete Lagoas-MG.

No período de março/1999 a fevereiro/2000 foi bolsista de Iniciação Científica (IC) do programa de melhoramento genético de soja, sob a orientação do professor Tuneo Sedyama, Departamento de Fitotecnia. Em março/2001 a fevereiro/2003 foi bolsista IC do programa de Secagem e Armazenamento de Plantas medicinais do Departamento de Engenharia Agrícola, sob orientação do professor Evandro de Castro Melo.

Em março de 2003, graduou-se em Agronomia, pela Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa-MG.

No período de abril/2003 a setembro/2004 participou de intercâmbio com a Universidade de Minesota-EUA.

Em março de 2007, obteve o título de Mestre em Agronomia, pela a Universidade Estadual de Ponta Grossa, em Ponta Grossa-PR.

Em abril de 2007, ingressou no Curso de Doutorado em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa, fez parte da tese na Universidade de Valencia – Espanha, vindo a defender em abril 2011.

## ÍNDICE

|        |                                                                                    |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|        | LISTA DE FIGURAS.....                                                              | vii |
|        | LISTA DE TABELAS.....                                                              | ix  |
|        | RESUMO.....                                                                        | xi  |
|        | ABSTRACT.....                                                                      | xiv |
| 1.     | INTRODUÇÃO.....                                                                    | 1   |
| 2.     | REVISÃO DE LITERATURA.....                                                         | 7   |
| 2.1.   | Material vegetal.....                                                              | 7   |
| 2.1.1. | <i>Cymbopogon citratus</i> .....                                                   | 7   |
| 2.1.2. | <i>Thymus vulgaris</i> .....                                                       | 10  |
| 2.2.   | Metabolismo secundário das plantas medicinais.....                                 | 12  |
| 2.3.   | Óleo essencial.....                                                                | 14  |
| 2.3.1. | Definições.....                                                                    | 14  |
| 2.3.2. | Importância econômica e utilização dos óleos essenciais.....                       | 16  |
| 2.3.3. | Fatores que influenciam a produção dos óleos essenciais.....                       | 18  |
| 2.3.4. | Métodos de extração de óleo essencial.....                                         | 21  |
| 2.3.5. | Identificação e quantificação dos constituintes químicos do óleo<br>essencial..... | 23  |
| 2.4.   | Secagem.....                                                                       | 25  |
| 2.4.1. | Importância da secagem de plantas medicinais.....                                  | 25  |
| 2.4.2. | Secagem com alta temperatura em tempo reduzido (SATTR).....                        | 37  |
| 2.4.3. | Teor de água de equilíbrio.....                                                    | 40  |
| 2.4.4. | Cinética de secagem.....                                                           | 42  |
| 2.4.5. | Movimento da água por difusão.....                                                 | 46  |
| 2.4.6. | Modelos matemáticos para curvas de secagem.....                                    | 49  |
| 2.4.7. | Energia de ativação.....                                                           | 54  |
| 2.5.   | Armazenamento de plantas medicinais.....                                           | 54  |
| 3.     | MATERIAL E METÓDOS.....                                                            | 60  |
| 3.1.   | Capim-limão.....                                                                   | 60  |
| 3.1.1. | Material vegetal.....                                                              | 60  |
| 3.1.2. | Determinação do teor de água.....                                                  | 62  |
| 3.1.3. | Secagem.....                                                                       | 63  |
| 3.1.4. | Extração.....                                                                      | 66  |
| 3.1.5. | Cromatografia.....                                                                 | 67  |

|          |                                                                                          |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.6    | Modelos matemáticos para curvas de secagem.....                                          | 69         |
| 3.3.7.   | Armazenamento.....                                                                       | 71         |
| 3.2.     | Tomilho.....                                                                             | 73         |
| 3.2.1.   | Material vegetal.....                                                                    | 73         |
| 3.2.2.   | Determinação do teor de água.....                                                        | 74         |
| 3.2.3.   | Secagem.....                                                                             | 75         |
| 3.2.4.   | Extração.....                                                                            | 76         |
| 3.2.5.   | Cromatografia.....                                                                       | 77         |
| 3.2.6    | Modelos matemáticos para curvas de secagem.....                                          | 77         |
| 4.       | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                       | <b>79</b>  |
| 4.1.     | Capim-limão.....                                                                         | 79         |
| 4.1.1.   | Difusividade efetiva, energia de ativação e curvas de secagem.....                       | 79         |
| 4.1.2.   | Quantidade e qualidade do óleo essencial.....                                            | 90         |
| 4.1.2.1. | Em função da idade da planta.....                                                        | 90         |
| 4.1.2.2. | Em função do processo de secagem.....                                                    | 94         |
| 4.1.2.3. | Em função do armazenamento.....                                                          | 103        |
| 4.2.     | Tomilho.....                                                                             | 108        |
| 4.2.1.   | Difusividade efetiva, energia de ativação e curvas de secagem.....                       | 108        |
| 4.2.2    | Influência do processo de secagem sobre a qualidade do óleo<br>essencial de tomilho..... | 114        |
| 5.       | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                                   | <b>121</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                   | <b>124</b> |
|          | <b>APÊNDICE.....</b>                                                                     | <b>144</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|         |                                                                                                                                                                                                                |    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 01 | Estruturas químicas dos isômeros geranial e neral.....                                                                                                                                                         | 8  |
| Fig. 02 | Fórmula estrutural dos principais componentes presentes no óleo essencial do tomilho ( <i>Thymus vulgaris</i> L.).....                                                                                         | 11 |
| Fig. 03 | Esquema do sistema SATTR.....                                                                                                                                                                                  | 39 |
| Fig. 04 | Cultivo do capim-limão.....                                                                                                                                                                                    | 61 |
| Fig. 05 | Vista frontal (a) e corte frontal (b) do secador.....                                                                                                                                                          | 63 |
| Fig. 06 | Aparelho Clevenger utilizado.....                                                                                                                                                                              | 66 |
| Fig. 07 | Armazenamento das folhas de secas de <i>Cymbopogon citratus</i> .....                                                                                                                                          | 72 |
| Fig. 08 | Procedimento antes de iniciar os ensaios de secagem.....                                                                                                                                                       | 74 |
| Fig. 09 | Esquema do secador.....                                                                                                                                                                                        | 75 |
| Fig. 10 | Esquema geral do extrator com CO <sub>2</sub> supercrítico utilizado.....                                                                                                                                      | 76 |
| Fig. 11 | Relação do tipo Arrhenius entre a difusividade efetiva e a temperatura absoluta para folhas de capim-limão em diferentes tempos de pré-secagem (SATTR).....                                                    | 81 |
| Fig. 12 | Curvas de secagem das folhas de capim-limão secas a 50 °C e submetidas ao pré-tratamento em alta temperatura nos tempos de 5, 10 e 15 min (SATTR) ajustada pelo modelo exponencial duplo de 3 parâmetros ..... | 89 |
| Fig. 13 | Variação do tempo de secagem em função dos tratamentos SATTR.....                                                                                                                                              | 90 |
| Fig. 14 | Teor de óleo essencial de capim-limão, obtido em função da idade da planta.....                                                                                                                                | 91 |
| Fig. 15 | Cromatograma do óleo essencial de folhas in natura de capim-limão, obtido através de cromatografia gasosa, mostrando os picos gerados pelos seus principais constituintes.....                                 | 93 |
| Fig. 16 | Teor de óleo essencial de capim-limão obtido para a secagem com tratamento prévio (SATTR), por secagem à temperatura constante de 50 °C e planta in natura.....                                                | 95 |
| Fig. 17 | Cromatograma do óleo essencial de folhas secas de capim-limão, obtido através de cromatografia gasosa, mostrando os picos gerados pelos seus principais constituintes.....                                     | 96 |
| Fig. 18 | Espectros de massas dos principais componentes (mirceno, neral e geranial) encontrados no óleo essencial de amostras secas (SATTR)                                                                             |    |

|         |                                                                                                                                                                 |     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|         | de capim-limão.....                                                                                                                                             | 98  |
| Fig. 19 | Teor de óleo essencial de capim-limão, obtido em função de diferentes tratamentos de secagem após um ano de armazenamento.....                                  | 104 |
| Fig. 20 | Relação do tipo Arrhenius entre o coeficiente de difusividade efetiva e a temperatura absoluta do ar de secagem das folhas de tomilho.....                      | 109 |
| Fig. 21 | Curvas de secagem de tomilho a 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 90°C ajustadas pelo modelo de Page.....                                                           | 113 |
| Fig. 22 | Cromatograma do óleo essencial de folhas secas de capim-limão, obtido através de cromatografia gasosa, mostrando os picos gerados pelos seus constituintes..... | 114 |
| Fig. 23 | Espectro de massas do componente timol encontrado no óleo essencial de amostras secas de tomilho.....                                                           | 118 |

## LISTA DE TABELAS

|         |                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tab. 01 | Metodologias SATTR avaliadas.....                                                                                                                                                                                                                                        | 65  |
| Tab. 02 | Modelos matemáticos que foram avaliados para descrever o processo de secagem em camada delgada das folhas de <i>Cymbopogon citratus</i> e <i>Thymus vulgaris</i> .....                                                                                                   | 70  |
| Tab.03  | Teores de água de equilíbrio para secagem com (SATTR) e sem pré-tratamento (50 °C constante).....                                                                                                                                                                        | 79  |
| Tab.04  | Valores calculados da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) obtidos para folhas de capim-limão submetidas ao pré-tratamento de secagem (SATTR) e secagem com temperatura constante a 50 °C.....                                                                              | 80  |
| Tab.05  | Valores calculados da energia de ativação ( $E_a$ ) obtidos para folhas de capim-limão em diferentes tempos de pré-secagem (SATTR).....                                                                                                                                  | 82  |
| Tab.06  | Valores estimados dos parâmetros para o modelo exponencial duplo de 3 parâmetros obtidos para os tratamentos de secagem das folhas de capim-limão submetidas ao pré-tratamento de secagem (SATTR) e sem pré-tratamento (50 °C constante).....                            | 84  |
| Tab.07  | Principais componentes do óleo essencial das folhas in natura de capim-limão, com o respectivo tempo de retenção e índice de Kovats calculado e tabelado.....                                                                                                            | 93  |
| Tab.08  | Concentração dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão, em função da idade da planta (época de colheita).....                                                                                                            | 93  |
| Tab.09  | Teor do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão submetidos à secagem com diferentes pré-tratamentos (SATTR) comparados com secagem a 50 °C e com a planta in natura.....                                                                                        | 95  |
| Tab.10  | Principais componentes do óleo essencial das folhas secas de capim-limão, com o respectivo tempo de retenção e índice de Kovats calculado e tabelado.....                                                                                                                | 97  |
| Tab.11  | Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão submetidos à secagem com diferentes pré-tratamentos (SATTR), comparados com a secagem a 50 °C.....                    | 99  |
| Tab.12  | Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão submetidos à secagem com diferentes pré-tratamentos (SATTR) e secagem a 50 °C, comparados com a planta in natura..... | 100 |
| Tab.13  | Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos                                                                                                                                                                                                             |     |

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|        | principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão submetidos secagem a 50 °C, comparados com a planta in natura.....                                                                                                                                      | 101 |
| Tab.14 | Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos principais constituintes químicos do óleo essencial, após um ano de armazenamento, extraído de folhas de capim-limão submetidos a diferentes pré-tratamentos de secagem (SATTR) e comparado com a secagem a 50 °C constante..... | 106 |
| Tab.15 | Valores da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) obtidos para as folhas de tomilho em diferentes temperaturas de secagem.....                                                                                                                                                                     | 108 |
| Tab.16 | Valores estimados dos parâmetros para o modelo de Page para a secagem das folhas de tomilho sob diferentes temperaturas do ar.....                                                                                                                                                            | 110 |
| Tab.17 | Componentes do óleo essencial das folhas secas de tomilho, com o respectivo tempo de retenção e índice de Kovats calculado e tabelado.....                                                                                                                                                    | 115 |
| Tab.18 | Concentração, expresso em percentual proporcional da área, dos componentes químicos presentes nos óleos essenciais extraído das folhas de tomilho in natura e secas a 30, 40, 50, 60 e 70 °C.....                                                                                             | 116 |
| Tab.19 | Quantidade dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de tomilho submetidos a diferentes temperaturas de secagem e comparado com a planta in natura (testemunha).....                                                                                         | 117 |

## RESUMO

ROCHA, Ronicely Pereira da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2011.

**Avaliação do teor e da composição do óleo essencial de *Cymbopogon citratus* e *Thymus vulgaris* submetidos a processos de secagem e armazenamento.**

Orientador: Evandro de Castro Melo. Co-orientadores: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, Ricardo Henrique Silva Santos e Paulo Roberto Cecon.

Tendo em vista, que até data atual os trabalhos com secagem de plantas medicinais foram realizados com a temperatura do ar de secagem constante durante todo o processo, objetivou-se no presente trabalho avaliar uma nova metodologia de secagem para as folhas de capim-limão, visando à maximização da quantidade e qualidade do óleo essencial dessa espécie, bem como a preservação desse óleo após o armazenamento. Além disso, para a espécie em questão foi avaliada a influência da idade da planta sobre o teor e composição química do óleo essencial. Avaliou-se também o efeito da secagem convencional (temperaturas constantes) sobre a qualidade do óleo essencial das folhas de tomilho. Para atingir esses objetivos foram realizados, em delineamentos inteiramente casualizados, os seguintes experimentos. Capim-limão: No primeiro experimento, as folhas foram colhidas com idades de 3, 6, 9, 12 meses após o plantio e avaliadas quanto ao teor e qualidade do óleo essencial nas diferentes épocas de colheita. No segundo, folhas de capim-limão, com 12 meses de idade, foram submetidas à secagem, utilizando a nova metodologia: *Secagem com Alta Temperatura em Tempo Reduzido (SATTR)* que consistiu em aplicar temperaturas elevadas (60, 70, 80, 90, 100 °C) em curtos períodos de tempo (5, 10 e 15 min) no início da secagem e depois temperatura constante (50 °C) até finalizar o processo. O teor e a composição dos óleos essenciais extraídos da espécie, depois de submetida à secagem, foram comparados com os valores obtidos da secagem a 50 °C constante e com a planta in natura (testemunhas). Também foi avaliado o efeito sobre cada variável em função da temperatura para cada tempo. Em um terceiro experimento, as folhas provenientes dos

ensaios de secagem SATTR foram armazenadas durante um ano em embalagens, de polietileno no interior e papel Kraft na parte externa, e comparado os valores de teor e componentes químicos do óleo essencial antes (ano 0) e após o armazenamento (ano 1). Foi realizada também a comparação destas variáveis entre os tratamentos e em função da temperatura para cada tempo. Tomilho: as folhas de tomilho foram submetidas à secagem utilizando ar aquecido a 30, 40, 50, 60 e 70 °C para avaliação da qualidade de seu óleo essencial comparado com a planta in natura. Aos dados experimentais de secagem de ambas espécies, foram ajustados 12 modelos matemáticos utilizando método Simplex e Quasi-Newton, através do programa Statistica® e determinado a difusividade efetiva pela lei de Fick e a energia de ativação pela equação de Arrhenius. As extrações dos óleos essenciais das espécies em estudo foram realizadas em aparelho Clevenger e CO<sub>2</sub> supercrítico, respectivamente, para capim-limão e tomilho. A cromatografia de ambas espécies foram realizadas em cromatógrafo a gás (GC-MS e GC-FID). Em função dos resultados obtidos, pode-se concluir que: 1) Os modelos matemáticos exponencial duplo de 3 parâmetros e Page foram os que melhor se ajustaram os dados experimentais para descrever a cinética de secagem das folhas de capim-limão e tomilho, respectivamente; 2) Para a secagem das folhas de capim-limão, os valores dos coeficientes de difusividade efetiva variaram entre 2,01 a 4,91 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para os ensaios de secagem que sofreram secagem prévia (SATTR) e foi de 3,24 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para o tratamento de secagem a 50 °C. Para o tomilho esses valores variaram entre 3,689 x 10<sup>-12</sup> e 1,190 x 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para faixa de temperatura estudada; 3) Os valores da energia de ativação para a difusão da água na secagem do capim-limão foram de 10,87, 15,08 e 16,78 kJ mol<sup>-1</sup> para os tempos de 5, 10 e 15 min, respectivamente. Já para o tomilho foi de 77,16 kJ mol<sup>-1</sup>, nas condições estudadas; 4) A idade da planta não influenciou estatisticamente na quantidade de óleo essencial extraído das folhas de capim-limão, porém promoveu alterações significativas na qualidade desse óleo; 5) O

teor de óleo essencial dos tratamentos de secagem SATTR não diferenciou estatisticamente da secagem a 50 °C, entretanto para todos os tratamentos de secagem (SATTR e 50 °C) houve redução da quantidade óleo essencial em comparação com a planta in natura; 6) Recomendam-se para a secagem do capim-limão os tratamentos de secagem SATTR: 60 °C e 70 °C por 15 min, 80 °C e 90 °C por 10 min e de 100 °C por 5 min, visando obter a maior concentração de citral. Para a secagem do tomilho a temperatura do ar indicada foi 50 °C; 7) Não houve alteração do teor de óleo essencial de capim-limão, bem como dos seus principais componentes químicos quando foi realizada a comparação destas variáveis logo após o processo de secagem (ano 0) e depois de um ano de armazenamento (ano 1). Entretanto, a secagem a 80 °C por 10 min foi a que produziu maior concentração de citral em relação ao demais tratamentos de secagem SATTR após um ano de armazenamento.

## ABSTRACT

ROCHA, Ronicely Pereira da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2011.  
**Evaluation of content and quality of essential oil from *Cymbopogon citratus* and *Thymus vulgaris* submitted to drying and storage.** Orientador: Evandro de Castro Melo. Co-advisers: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, Ricardo Henrique Silva Santos and Paulo Roberto Cecon.

Considering that, nowadays the experiments with drying of medicinal plants were carried out with the drying air temperature constant during whole process, aimed to evaluate in this work a new method of drying the leaves of lemon grass, in order to maximize the quantity and quality of essential oil of this specie and the preservation of this oil after storage. In addition, for the species in question, was evaluated the influence of plant age on the content and chemical composition of essential oil. Also was evaluated the effect of conventional drying (constant temperature) on quality of essential oil of thyme leaves. To achieve these goals were carried out, in a completely randomized design, the following experiments. Lemon Grass: In the first experiment, leaves were harvested at ages of 3, 6, 9, 12 months after planting, and evaluate the content and quality of essential oil in the different harvesting times. In the second, leaves of lemon grass, with 12 months of age, were dried using the new methodology: High Temperature and Short Time (HTST) drying that consisted in applying high temperatures (60, 70, 80, 90, 100 °C) in short periods of time (5, 10 and 15 minutes) at the beginning of drying and after constant temperature (50 °C) to finish the process. The content and composition of essential oils extracted from the specie, after being submitted to drying, were compared with values obtained from drying at 50 °C constant and with the fresh plant (controls). Also, the effects on each variable were analyzed as a function of temperature for each time. In a third experiment, the leaves from the drying tests HTST were stored for one year in packaging, polyethylene inside and kraft paper outside, and compared the values of content and chemical components of essential oil

before (year 0) and after storage (year 1). Also was performed the comparison of these variables between treatments and as a function of temperature for each time. Thyme: Thyme leaves were dried using air heated at 30, 40, 50, 60 and 70 °C to evaluate the quality of essential oil compared with the fresh plant. The experimental data of drying of both species were adjusted twelve mathematical models using simplex method and Quasi-Newton, using the program Statistica ® and determined the effective diffusivity by Fick's law and the activation energy by Arrhenius equation. The extractions of essential oils of the species studied were carried out in Clevenger and CO<sub>2</sub> supercritical equipment, respectively, for lemongrass and thyme. The chromatography of both species, were conducted in a gas chromatograph (GC-MS and GC-FID). According to the results obtained, we can conclude that: 1) The mathematical models of the approximation of diffusion and Page were the ones that best fit the experimental data to describe the kinetics of drying the leaves of lemon grass and thyme, respectively; 2) For the drying of lemon grass leaves, the values of effective diffusivity coefficients ranged from 2.01 to 4.91 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> for the drying experiments that have suffered previous drying (HTST) and was 3.24 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> for the treatment of drying at 50 °C. These values for thyme ranged between 3.69 and 1.19 x 10<sup>-12</sup> x 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> for the temperatures studied; 3) The values of activation energy for the diffusion of water in the drying process of lemon grass were 10.87, 15.08 and 16.78 kJ mol<sup>-1</sup> for the times of 5, 10 and 15 minutes, respectively. This value for thyme was 77.16 kJ mol<sup>-1</sup> under the conditions studied; 4) The age of the plant did not influence statistically the amount of essential oil extracted from leaves of lemon grass, but caused significant alterations in the quality of this oil; 5 ) The essential oil content of the drying treatments HTST was not statistically different from the drying at 50 °C, but for all drying treatments (HTST and 50 °C) the essential oil in content decreased when compared with the fresh plant; 6) To dry lemon grass leaves are recommended the treatments HTST: 60 °C and 70 °C for

15 minutes, 80 °C and 90 °C for 10 minutes and 100 °C for 5 minutes in order to obtain the highest concentration of citral. For drying thyme air temperature indicated was 50 °C; 7) No change in the content and main chemical components of lemongrass essential, when compared the these variables after the drying process (year 0) and after one year of storage (a year). However, drying at 80 °C for 10 minutes was the one that produced the highest concentration of citral in relation to other treatments HTST drying after a year of storage.

## 1. INTRODUÇÃO

O homem tem utilizado plantas medicinais no tratamento das doenças desde os primórdios da humanidade (MARTINS et al., 1994). Atualmente o comércio de produtos naturais oriundos de plantas medicinais encontra-se em expansão por todo o mundo em razão de diversos fatores, dentre eles, o alto custo dos medicamentos sintéticos, a falta de acesso aos quimioterápicos por grande parcela da população, tendência dos consumidores em utilizar, preferencialmente, produtos de origem natural e, principalmente, pelo menor número de contra indicações e de efeitos colaterais, quando comparados aos medicamentos sintéticos (LORENZI & MATOS, 2002).

O Brasil é considerado um dos países com maiores perspectivas para a exploração econômica da biodiversidade do planeta. É o país com maior número de espécies animais e vegetais do mundo, contando com um número estimado entre 10% e 20% do total. A maioria das plantas existentes é encontrada nos países tropicais e estima-se que cerca de 25% das espécies ocorram originalmente no Brasil. Cerca de 25

mil espécies de plantas medicinais são usadas em todo o mundo para a produção de medicamentos, incluindo não somente aqueles obtidos por síntese a partir de produtos naturais, mas também os medicamentos comercializados como produtos fitoterápicos (BRAGA, 2002).

Calcula-se que no mercado mundial de medicamentos, estimado em mais de 300 bilhões de dólares anuais, aproximadamente 40% dos remédios são oriundos direta ou indiretamente de fontes naturais (sendo 75% de origem vegetal e 25% de origem animal e de microorganismos). A comercialização de fitoterápicos é responsável por uma parcela significativa do mercado mundial de medicamentos, sendo estimado em mais de US\$ 20 bilhões anuais e, somente na Europa, atinge cerca de US\$ 7 bilhões ao ano. O comércio de medicamentos fitoterápicos vem crescendo a uma taxa anual média de 15%, sendo mais evidente nos países europeus como a Alemanha, França, Itália, Inglaterra onde as plantas medicinais constituem parte expressiva das formas de terapia disponíveis. Nesses países, as leis sanitárias vigentes são, em geral, mais rigorosas em relação ao controle de qualidade e eficácia clínica desses produtos que são, em muitos países, prescritos pelos médicos (CALIXTO, 2001; BRAGA, 2002; SIANI, 2003).

Em 2008 o programa Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos, apresentou ações cujo objetivo é inserir no Sistema Único de Saúde (SUS) tratamentos com fitoterapia, homeopatia, acupuntura e com outros que fazem parte da medicina alternativa. Esta relação apresentará fitoterápicos produzidos com plantas nativas ou exóticas adaptadas, registradas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), considerando as espécies brasileiras não ameaçadas de extinção (ABIFISA, 2009).

O Brasil possui grande perspectiva de crescimento no segmento de fitoterápicos nos próximos anos, passando de US\$ 550 milhões no ano de 2000 a US\$ 1,1 bilhões no ano de 2010 (MENDONÇA, 2003). Além disso, o país ocupa lugar de destaque na produção de óleos essenciais devido à produção de óleos cítricos, que são subprodutos

da indústria de sucos. O mercado mundial de óleo essencial gira em torno de US\$ 15 milhões por ano, apresentando crescimento aproximado de 11% por ano. No ano de 2008 o Brasil exportou 5% do total de óleos importados pela União Européia e encontra-se entre os grandes exportadores internacionais (BIZZO et al., 2009).

Esse crescimento requer esforços por parte dos pesquisadores, no sentido de fornecer informações relativas à produção, colheita e práticas após a colheita. O problema da qualidade do fitoterápico tem início na identificação correta da espécie e, posteriormente, no plantio, na colheita, no beneficiamento e no preparo dos medicamentos. Diversos fatores influenciam na qualidade do produto final, tais como, variações climáticas, solo, época de colheita, características genéticas da planta, condições de secagem e armazenamento (CASTRO & FERREIRA, 2001).

As etapas de secagem e armazenamento merecem atenção especial, pois seu manejo adequado pode evitar perdas e contribuir para a preservação do produto. A secagem inadequada compromete o teor e composição dos princípios ativos e o armazenamento incorreto leva à perda dos componentes químicos dos óleos essenciais, seja por motivos de ordem física ou biológica. Estudos a respeito dos processos pós-colheita em plantas medicinais, aromáticas e condimentares ainda são insuficientes. Segundo Fennell et al. (2004), as mudanças químicas são as mais importantes na pós-colheita de plantas medicinais.

A secagem consiste na redução do teor de água, fazendo com que a atividade de água dos produtos *in natura* diminua significativamente, aumentando o tempo de conservação e a vida útil do produto e facilitando seu transporte, manuseio e armazenamento. Também promove estabilidade dos componentes químicos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo e oferece proteção contra degradação enzimática e oxidativa (PARK et al., 2001). Se realizada de maneira

inadequada, poderá reduzir a qualidade comercial do produto antes mesmo da armazenagem ou acelerar o processo de deterioração (BIAGI et al., 2002).

Dentre os principais parâmetros a serem observados na secagem destacam-se as propriedades do ar (temperatura, razão de mistura e fluxo de ar). Entretanto, devem-se considerar outros parâmetros, como a temperatura do produto durante o processo. Os limites de temperatura do ar para as espécies medicinais são determinados em função da sensibilidade dos compostos químicos e de suas estruturas armazenadoras, uma vez que a temperatura do produto aumenta durante a secagem, aproximando-se daquela na qual o processo é realizado. Altas temperaturas podem levar a perda desses compostos químicos dos óleos essenciais por volatilização ou degradação (VENSKUTONIS, 1997; LEWINSOHN et al., 1998).

Diversas plantas medicinais, aromáticas e condimentares são cultivadas e comercializadas no Brasil e no mundo. Dentre elas destacam-se o capim-limão (*Cymbopogon citratus*) e o tomilho (*Thymus vulgaris*).

O *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf, conhecido popularmente como capim-limão, erva-cidreira ou capim-santo, é originário da Índia, desenvolvendo-se em todo o Brasil. Pertencente à família Gramineae é uma erva aromática que cresce cerca de 1 a 2 m e forma touceiras. Seu uso é largamente difundido de norte a sul do país na forma de chá de aroma e sabor agradáveis. É indicado como antiespasmódico, analgésico, anti-inflamatório, antipirético, diurético e sedativo. O principal constituinte químico do óleo essencial do capim-limão é o citral, que é grande de interesse pelas as indústrias farmacêuticas e de cosméticos (MATOS, 1994; LORENZI & MATOS, 2002).

O tomilho (*Thymus vulgaris* L.) é um subarbusto perene, ereto, ramificado, muito aromático, de 20-30 cm de altura, com ramos levemente cobertos de pêlos brancos e com folhas inteiras, pequenas e de forma oval. É uma planta nativa da região Mediterrânea e no Brasil é cultivada principalmente no sul e sudeste. As folhas

aromáticas, de sabor amargo e picante, especialmente quando in natura, são usadas no mundo inteiro como condimento, especialmente em países da Europa. Pertence a família Lamiaceae, o nome do gênero, *thymus*, vem do grego e significa força ou coragem. Várias outras espécies usadas como condimentos pertencem a essa família, e dentre elas destacam-se a salvia (*Salvia officinalis*), manjeriço (*Ocimum basilicum*), orégano (*Origanum vulgare* L.), manjerona (*Origanum majorana* L.). O tomilho tem como constituinte químico majoritário o timol, que é amplamente utilizado pela indústria (PORTE & GODOY, 2001; LORENZI & MATOS, 2002).

O tema plantas medicinais é multidisciplinar, sendo necessária a atuação conjunta de químicos, médicos, farmacêuticos, biólogos, engenheiros agrônomos e agrícolas, botânicos e agricultores, pois são eles os profissionais responsáveis pela garantia, desde a produção da matéria-prima até o seu consumo final, para que os princípios ativos, produzidos a partir dessas plantas, possam ser usados com eficácia e sem riscos à saúde dos consumidores (SILVA & CASALI, 2000).

Portanto, os processos de pós-colheita de plantas medicinais, aromáticas e condimentares, principalmente a secagem e o armazenamento, assumem um papel relevante na cadeia produtiva, porque influenciam diretamente na qualidade e quantidade dos princípios ativos que serão comercializados. Até a presente data, os trabalhos com secagem de plantas medicinais, especificamente os que estudaram a influência do processo de secagem na qualidade e quantidade dos princípios ativos, foram realizados mantendo-se constante a temperatura do ar de secagem durante os ensaios. Ou seja, neles eram avaliados como a temperatura, mantida constante durante todo o processo de secagem, influenciava no princípio ativo da planta estudada. Existem outros trabalhos nos quais se avaliaram a influência da umidade relativa ou da velocidade do ar de secagem, porém todos realizados sob determinada temperatura, que se mantinha constante durante todos os ensaios. Assim sendo, o objetivo-se com o

presente trabalho avaliar uma nova metodologia de secagem para as folhas de capim-limão, bem como a secagem convencional (temperaturas constantes) para as folhas de tomilho, visando à maximização da quantidade e qualidade dos constituintes químicos dos óleos essenciais no produto final. A nova metodologia testada para secagem do capim-limão foi a *Secagem com Alta Temperatura em Tempo Reduzido (SATTR)* que consiste em aplicar temperaturas elevadas em curtos períodos de tempo no início da secagem e depois temperatura constante até finalizar o processo. Os objetivos específicos foram:

- Ajustar curvas de secagem de capim-limão e tomilho a partir dos dados experimentais, utilizando-se doze diferentes modelos matemáticos;
- Determinar os valores do coeficiente de difusão e de energia de ativação de ambas as espécies;
- Avaliar a influência de diferentes épocas de colheita na quantidade e qualidade do óleo essencial de capim-limão;
- Avaliar o efeito da metodologia SATTR sobre o teor e qualidade do óleo essencial de capim-limão e da secagem convencional (temperatura constante) sobre a qualidade do óleo essencial de tomilho;
- Avaliar o efeito do tempo de armazenamento sobre os princípios ativos das folhas de capim-limão.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Material vegetal

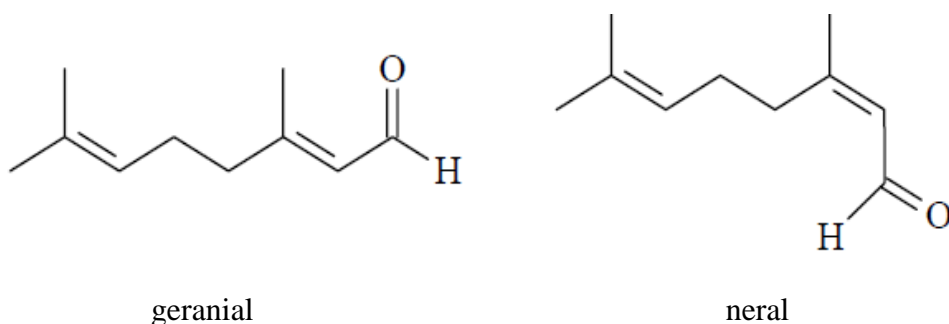
#### 2.1.1. *Cymbopogon citratus*

*Cymbopogon citratus* (D.C) Stapf é uma espécie vegetal originária da Índia e amplamente distribuída por todo o globo em zonas tropicais, entre eles o Brasil, onde assume diferentes denominações populares: capim-limão, capim-santo, erva-cidreira, capim-catinga, capim-de-cheiro, capim-cidrão, capim-cidilho, capim-cidro e capim-ciri. Pertence a família Poaceae, também denominada Gramineae, que inclui aproximadamente 668 gêneros e aproximadamente 9.500 espécies distribuídas universalmente e de grande importância econômica. O Brasil é um dos países onde essa planta está perfeitamente aclimatada (NEGRELLE & GOMES, 2007).

A espécie *C. citratus* foi descrita inicialmente como *Andropogon citratus* por De Candolle e re-classificado por Otto Stapf. O nome desse gênero, *Cymbopogon*, deriva

de kymbe (barco) e pogon (barba); em referência ao arranjo da sua inflorescência (tipo espiguetas) (GOMES & NEGRELLE, 2003). É uma espécie perene de porte herbáceo, cujas folhas são longas e reúnem-se na base formando touceiras compactas, tendo em média 100 cm de comprimento e 1,5 a 2,0 cm de largura, não suporta regiões muito frias, sujeitas a geada. Apresentam formato linear-lanceolado, com ápice acuminado e cor verde-pálida. São alternas, planas, eretas, ásperas e aromáticas com odor de limão. A lâmina foliar é glabra, com bainha larga e aberta. A nervação é paralela, sendo a nervura mediana evidente e estriada. A margem é hispida, possuindo tricomas rígidos e cortantes (DUARTE & ZANETI, 2004). Possui rizoma semi-subterrâneo e sua propagação é assexuada por divisão de touceiras e realizada em campo.

Entre as espécies reconhecidas como produtoras de óleo essencial presentes no ecossistema brasileiro destaca-se o capim-limão. O componente mais importante do óleo essencial do *C. citratus* é o citral (40% a 80%), enquanto o  $\beta$ -mirceno e o geraniol compõem a maior parte da porcentagem restante. O citral é uma mistura de isômeros, geraniol ( $\alpha$ -citral) e neral ( $\beta$ -citral) (FERREIRA & FONTELES, 1989; LEWINSOHN et al., 1998; BARBOSA et al., 2008). As estruturas químicas destes isômeros estão apresentadas a seguir.



**Figura 1.** Estruturas químicas dos isômeros geraniol e neral.

Geralmente a síntese e o acúmulo dos óleos essenciais se associam à presença de estruturas histológicas especializadas, encontradas frequentemente sobre ou nas proximidades da superfície das plantas, como células oleíferas, pêlos secretores, canais

e glândulas secretoras (SIMÕES & SPITZER, 2003). Duarte e Zaneti (2004) verificaram a presença de substâncias de natureza lipofílica coincidindo com o estudo desenvolvido por Carvalho et al. (2001). O óleo essencial de *C. citratus* é encontrado em células oleíferas distribuídas do lado abaxial da folha (LEWINSOHN et al., 1998), concordando com o trabalho de Ferro et al. (1996). O óleo possui aspecto de uma substância líquida pouco densa, de cor brilhante, que vai do amarelo-claro ao marrom, de odor muito característico. Para seu enquadramento como produto comercializável, há necessidade de apresentar, no mínimo, 75% de citral (ALMEIDA & CANECCHIO FILHO, 1973).

O chá de suas folhas é utilizado popularmente no Brasil como antiespasmódico, analgésico, anti-inflamatório, antipirético, diurético e sedativo (CARLINI et al., 1986) e seu óleo essencial é amplamente utilizado pelas indústrias de perfumes e cosméticos (FERREIRA & FONTELES, 1989). Sua ação calmante e antiespasmódica é atribuída à presença do citral, e a atividade analgésica, ao mirceno (MATOS, 1994). É empregado como anti-séptico, aromatizante de ambiente e, principalmente, como material de partida para síntese da Vitamina A (LORENZI & MATOS, 2002). Atualmente o óleo essencial de capim-limão tem sido foco de estudos no combate ao câncer e AIDS (PUATANACHOKCHAI et al., 2002; WRIGHT et al., 2009). Outras atividades do óleo essencial de *C. citratus* constatadas foram: antimicrobiana; antifúngica, repelente de insetos e antioxidativa (LAVABRE, 1997; VELLUTI et al., 2004; KHADRI et al., 2010; SINGH ET al., 2010). Por essas inúmeras aplicações, o óleo essencial do capim-limão tem procura no mercado nacional e internacional e seus preços são considerados extremamente compensadores.

### 2.1.2. *Thymus vulgaris*

O tomilho (*Thymus vulgaris* L.) é uma planta medicinal, aromática e condimentar, pertencente a família Lamiaceae, originária da Europa e cultivada no sul e sudeste do Brasil. A família Lamiaceae compreende 150 gêneros, com cerca de 2800 espécies distribuídas em todo o mundo, sendo o maior centro de dispersão a região do Mediterrâneo. Dentre os gêneros cultivados dessa família destacam-se várias espécies usadas como condimentos, tais como: sálvia (*Salvia officinalis*), manjeriço (*Ocimum basilicum*), orégano (*Origanum vulgare* L.), manjerona (*Origanum majorana* L.), entre outras (PORTE & GODOY, 2001; MEWES et al., 2008).

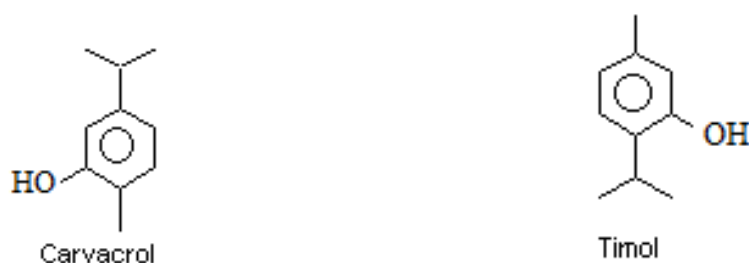
O cultivo do tomilho não demanda muitas exigências, preferindo regiões secas, áridas, expostas ao sol e solos arenosos e calcáricos; é planta de solos pobres, rústica, evitando umidade e terras compactadas (CASTRO & CHEMALE, 1995).

As folhas de tomilho são amplamente empregadas na culinária como condimento. Esta planta também é utilizada na indústria de perfumes e como aromatizante natural de licores. O timol, componente de seu óleo essencial, é importante ingrediente de cremes dentais. Contudo, é tradicionalmente utilizado na medicina popular como adstringente, expectorante, digestivo, antiespasmódico, antitussígeno, antisséptico e antifúngico. Propriedades farmacológicas de diferentes extratos e dos óleos essenciais do tomilho foram estudadas detalhadamente e trouxeram contribuições significativas para as indústrias (principalmente como aditivo de alimento) e aplicações medicinais da planta. Além de seus usos tradicionais numerosos, a planta e seu óleo essencial encontraram diversas aplicações na indústria (LORENZI & MATOS, 2002).

A atividade biológica do óleo essencial de tomilho está relacionada com seus principais constituintes, denominados timol e carvacrol. O timol tem demonstrado efeitos antibacterianos, antifúngicos e anti-helmínticos, enquanto o carvacrol tem sido estudado por seus efeitos bactericidas. As atividades antifúngicas, pesticidas e

antibacterianas do óleo essencial de tomilho foram demonstradas por diversos estudiosos como Higes e Llorente, (1996), Daferera et al. (2000), Bagamboula et al. (2004), Novacosk e Torres (2006), Soković et al. (2009) e Centeno et al., 2010.

Estudos fotoquímicos investigaram a composição do óleo essencial do *T. vulgaris* L. (Figura 2) (ECHEVERRIGARAY et al., 2001; HUDAIB et al., 2002). O timol é o composto majoritário na composição química do óleo essencial de tomilho, seguido pelo carvacrol conforme descrito por vários autores (OZCAN & CHALCHAT, 2004; PORTE & GODOY, 2008; HAJIMEHDIPOOR et al., 2010; LISI et al., 2011).



**Figura 2.** Fórmula estrutural dos principais componentes presentes no óleo essencial do tomilho (*Thymus vulgaris* L.).

Outra atividade benéfica observada no óleo essencial de tomilho é a sua propriedade antioxidante. Constituintes químicos com atividade antioxidante (com capacidade de desativar radicais livres), encontrados em altas concentrações em plantas de tomilho determinam seu considerável papel na prevenção de várias doenças crônicas degenerativas, como o câncer e a doença de Alzheimer (HU & WILLETR, 2002). O extrato de tomilho foi eficiente na inibição das fases do processo peroxidativo neutralizando radicais livres, bloqueando a peroxidação catalizada pelo o ferro e interrompendo as reações em cadeia (DORMAN et al., 2003, 2004; SHAN et al., 2005).

## 2.2. Metabolismo secundário das plantas medicinais

As plantas sintetizam, acumulam ou depositam substâncias químicas, representadas pelos compostos químicos ou grupos de compostos químicos. Estas substâncias constituem os princípios ativos, que são substâncias que conferem ação terapêutica às plantas medicinais. Os compostos produzidos pelas plantas são separados em dois grupos, metabólitos primários e secundários, sendo os primários, por definição, moléculas que se encontram em todas as células vegetais e são necessárias para a vida da planta. Os metabólitos secundários, produtos secundários ou produtos naturais, por sua vez são compostos orgânicos que parecem não ter função direta no crescimento e desenvolvimento da planta. Em geral os metabólitos secundários não apresentam ação direta conhecida na fotossíntese, respiração, transporte de solutos, translocação, síntese de proteínas, assimilação de nutrientes, diferenciação ou síntese de carboidratos, proteínas e lipídios (TAIZ & ZEIGER, 2009). Segundo Silva e Casali (2000), os óleos essenciais são provenientes do metabolismo secundário. São normalmente elaborados nas folhas, armazenados em espaços extracelulares, entre a cutícula e a parede celular.

Segundo Taiz e Zeiger (2009), os metabólitos secundários podem ser divididos em três grupos principais: terpenóides, compostos fenólicos e compostos nitrogenados. Os terpenóides são sintetizados a partir do Acetil Coenzima A (Acetil-CoA), via rota do ácido mevalônico. Os compostos fenólicos são substâncias aromáticas formadas via rota do ácido chiquímico ou ácido acético. Os compostos nitrogenados, como alcalóides, são sintetizados a partir de aminoácidos (SANTOS, 1999). O metabolismo do Acetil-CoA gera, estruturalmente diversificado grupo de metabólitos secundários, os isoprenóides ou terpenóides (MANN, 1987), que representam a segunda classe com maior número de constituintes ativos, onde encontra-se os óleos essenciais. Os componentes que se encontram em maiores concentrações nos óleos essenciais são aqueles considerados para a caracterização das propriedades do óleo essencial (WATERMAN, 1993).

Os óleos essenciais mais conhecidos e utilizados são constituídos basicamente por duas classes de compostos, os terpenos e fenilpropenos, sendo os terpenos mais abundantes. Os principais terpenóides encontrados podem ser subdivididos em monoterpenos e sesquiterpenos, com esqueletos de 10 e 15 carbonos, respectivamente (LOPES, 1997). Os terpenóides são constituídos de unidades de cinco carbonos (unidades isopreno). Dessa forma, a nomenclatura e as classificações dos terpenos se dão em função das unidades isopreno presentes na molécula. Os monoterpenos constituem uma classe simples de terpenóides com estrutura de 10 carbonos, constituída de 2 unidades isopreno ( $C_{10}$ ). Três unidades isoprenos ( $C_{15}$ ) constituem os sesquiterpenos, quatro unidades ( $C_{20}$ ) constituem os diterpenos, e assim por diante. Sesquiterpenos geralmente ocorrem junto aos monoterpenos em óleos essenciais, mas em quantidades menores, sendo que sua acumulação nas plantas superiores ocorre em estruturas secretoras especializadas, as glândulas de óleo. Em geral, são menos voláteis e têm propriedades menos importantes do que os monoterpenos, no entanto, podem influenciar delicadamente o odor dos óleos onde ocorrem (WATERMAN, 1993).

A estrutura dos fenilpropenos consiste basicamente de um anel benzênico ligado a cadeia lateral com três carbonos, contendo dupla ligação, podendo apresentar grupo funcional com oxigênio. São derivados da rota metabólica do ácido chiquímico (WATERMAN, 1993).

Segundo Lewinsohn et al. (1998), a produção dos monoterpenos nas plantas está associada com a presença de estruturas especiais (células de óleo). Nos monoterpenos se incluem compostos muito comuns como citral, linalol, cânfora, carvacrol, timol, dentre outros de ampla utilização na indústria de cosméticos, alimentícia, além de apresentarem importantes propriedades farmacológicas (SIMÕES & SPITZER, 2003).

Os metabólitos secundários, apesar da existência de um controle genético, a expressão pode sofrer modificações resultantes da interação de processos bioquímicos, fisiológicos, ecológicos e evolutivos. De fato, os metabólitos secundários representam uma interface química entre as plantas e o ambiente circundante, portanto, sua síntese é frequentemente afetada por condições ambientais (KUTCHAN, 2001).

Os principais fatores que podem coordenar ou alterar a taxa de produção de metabólitos secundários são, muitas vezes, decorrentes do desenvolvimento foliar e/ou surgimento de novos órgãos. Isto pode levar à menor concentração destes metabólitos por diluição, podendo, no entanto, resultar em maior quantidade total, devido ao aumento de biomassa. Além disso, alguns dos fatores apresentam correlações entre si e não atuam isoladamente, podendo influir em conjunto no metabolismo secundário, como por exemplo desenvolvimento e sazonalidade; índice pluviométrico e sazonalidade; temperatura e altitude, indução mecânica ou ataque de patógenos, entre outros (GOBBO-NETO & LOPES, 2007)

Estes metabólitos são responsáveis pelas qualidades atribuídas as plantas ao longo do tempo, principalmente atributos medicinais. É fato o interesse cada vez maior em se estudar os processos de síntese de metabólitos secundários, tanto por parte da comunidade científica, quanto por parte da indústria (ANDRADE & CASALI, 1999; SILVA & CASALI, 2000).

## **2.3. Óleo essencial**

### **2.3.1. Definições**

Óleos essenciais são compostos orgânicos de estrutura química heterogênea que ocorrem em certos gêneros de plantas superiores e inferiores, bem como em

microrganismos. O termo óleo essencial é empregado para designar líquidos oleosos, voláteis, dotados de aroma forte, quase sempre agradável, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (SILVA et al., 1995). Estas substâncias são originadas do metabolismo secundário das plantas e possuem composição química complexa, destacando-se a presença de terpenos e fenilpropanóides, preponderando os terpenóides (GONÇALVES et al., 2003).

Os maiores responsáveis pelo aroma dos óleos essenciais são os compostos oxigenados representados por aldeídos, álcoois, ésteres, éteres e cetonas. A quantidade total de aldeído nesses óleos é usada para medir sua qualidade (SILVA et al., 1997). O aroma agradável e intenso presente na maioria dos óleos voláteis fazem com que estes sejam chamados de essências. Eles também são solúveis em solventes orgânicos pouco polares, como éter, recebendo, por isso, a denominação de óleos etéreos ou, em latim, *aetheroleum* (RADÜNZ, 2004).

De forma geral, são misturas complexas de substâncias voláteis lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Esses óleos não apresentam nenhuma relação com os óleos comestíveis, uma vez que não são ésteres de glicerol. As características sensoriais podem ser dadas pelos componentes majoritários; em alguns casos, são outras substâncias presentes que lhe definem o sabor, o aroma ou as propriedades terapêuticas (ARAÚJO, 2004). Segundo a International Standard Organization (ISO), descrito por Simões e Spitzer (2003), a designação de “óleo” é devida a algumas características físico-químicas como a de serem geralmente líquidos de aparência oleosa à temperatura ambiente. Sua principal característica é a volatilidade, diferenciando-os dos óleos fixos, que são misturas de substâncias lipídicas obtidas normalmente de sementes, como, por exemplo, soja, mamona e girassol.

Simões et al. (2000) ressaltam que esses óleos constituem os elementos essenciais contidos em muitos órgãos vegetais e estão a diversas funções biológicas da

planta, tais como a atração de polinizadores, a defesa contra o ataque de predadores, a proteção contra perda de água e aumento de temperatura e a inibição de germinação. Os óleos essenciais desempenham papel na adaptação da planta ao meio ambiente.

### **2.3.2. Importância econômica e utilização dos óleos essenciais**

Óleos essenciais são recursos renováveis, com várias aplicações em indústrias. Os compostos encontrados nos óleos essenciais são importantes na elaboração de produtos naturais nas indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética (CHARLES & SIMON, 1990). Os países em desenvolvimento são as principais fontes de óleos brutos, devido à existência de políticas de incentivos à diversificação da produção e, também, no incremento do volume de exportações ou redução de importações, procurando equilibrar a balança comercial (VERLET, 1993).

Segundo a “United Nations Commodity Trade Statistics Database”, citada por Bizzo et al. (2009), o mercado mundial de óleo essencial gira em torno de US\$ 15 milhões/ano, apresentando crescimento aproximado de 11% por ano. O Brasil tem lugar de destaque na produção de óleo essencial, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os quatro grandes produtores mundiais. A posição do Brasil deve-se aos óleos essenciais de cítricos (laranja, limão e lima), que são subprodutos da indústria de sucos. No ano de 2004 o Brasil exportou 5% do total de óleos importados pela União Européia e encontra-se entre os grandes exportadores internacionais.

Os maiores consumidores de óleo essencial no mundo são os EUA (40%), a União Européia (30%), sendo a França o país líder em importações e o Japão (7%), ao lado do Reino Unido, Alemanha, Suíça, Irlanda, China, Cingapura e Espanha. As importações de óleos pelos EUA, no período de 2004-2007, perfizeram um total de cerca de US\$ 9.432 milhões, de acordo com os dados da FAS (Foreign Agriculture

Service) sendo o percentual de exportação 50% menor. Os principais exportadores de óleo essencial para os EUA, no mesmo período, foram Índia, França, Argentina, Brasil, México, Canadá e Irlanda, sendo o Brasil o quarto do ranking, contribuindo principalmente com óleo essencial de cítricos, com destaque para o óleo essencial de laranja (BIZZO et. al., 2009).

O uso terapêutico de óleos essenciais tem se expandido por todo o mundo, sendo amplamente utilizados contra várias doenças. Até então tem sido estabelecido, cientificamente, que cerca de 60% dos óleos essenciais possuem propriedades antifúngicas e 35% exibem propriedades antibacterianas (OLIVEIRA et al.,2006).

Na aromaterapia, a via de administração mais comum para utilização de óleos essenciais é a cutânea, porém, a escolha de outras vias, tais como: oral, parenteral, retal, vaginal, sublingual ou nasal, depende da orientação de um profissional habilitado como médicos, farmacêuticos, odontólogos e enfermeiros, além da indicação clínica ou da forma farmacêutica em que está incorporado o óleo essencial, ou das condições do paciente havendo, portanto, uma via adequada para cada caso (DE LA CRUZ,1997).

De modo geral o principal problema enfrentado pelas indústrias que produzem óleo essencial é a concorrência com os produtos sintéticos. No entanto, devido às novas exigências no mercado por produtos naturais, em detrimento dos sintéticos, correspondem a 75% do montante utilizado pela indústria (VERLET, 1993). O Brasil destaca-se na produção mundial de óleo essencial, mas sofre de problemas crônicos como falta de manutenção do padrão de qualidade dos óleos, representatividade nacional e baixos investimentos governamentais no setor, que levam ao quadro estacionário observado.

O cultivo de espécies vegetais aromáticas tem aumentado e a obtenção de óleos essenciais constitui importante atividade econômica sendo amplamente utilizado como fragrância em cosméticos, aromatizantes de alimentos, bebidas e produtos de utilidade

doméstica, a exemplo: detergentes, sabões, repelentes de insetos e aromatizantes de ambientes, sendo também empregado como intermediários sintéticos de perfumes (WATANABE et al., 2006). Conhecido pela sua atividade anti-séptica, ou seja, bactericida, fungicida e virucida e propriedades medicamentosas e flavorizantes, eles são usados em embalsamentos, conservação dos alimentos, como antibióticos, analgésicos, sedativos, anti inflamatório, antiespasmódico e anestésico local (BAKKALI et al., 2008).

### **2.3.3. Fatores que influenciam a produção dos óleos essenciais**

A produção de óleo essencial, gerada via metabolismo secundário, é resultado de complexas interações entre biossíntese, transporte, estocagem e degradação. Para maximizar a produção dos óleos essenciais, é necessária tanto a seleção de genes, quanto a de fatores ambientais (LEAL, 1998; LEAL et al., 2001).

Os fatores ambientais podem ser divididos em bióticos e abióticos. Os fatores bióticos estão relacionados com as interações planta-microrganismos, planta-planta e planta-herbívoros, e constituem respostas dos mecanismos que variam de acordo com suas relações ecológicas locais e imediatas, resultando em situações que podem alterar os processos internos de síntese de metabólitos (ANDRADE & CASALI, 1999).

Os fatores abióticos são todas as influências que as plantas possam receber em um ecossistema, derivadas de aspectos físicos, químicos ou físico-químicos do meio ambiente. Tais fatores estão relacionados com ambiente no qual a planta se desenvolve e o tipo de cultivo, que podem influenciar na composição química dos óleos essenciais. A temperatura, umidade relativa do ar, duração total da exposição ao sol e o regime de ventos exercem influência direta, principalmente nas espécies que possuem estruturas histológicas de armazenagem de óleos na superfície. Por outro lado, nas plantas em que

a localização de tais estruturas é mais profunda, a qualidade é mais constante. O grau de hidratação do terreno e a presença de nutrientes também podem influenciar na composição deles (GOBBO-NETO & LOPES, 2007).

Segundo Simões e Spitzer (1999), embora todos os órgãos de uma planta possam acumular óleos essenciais, sua composição pode variar conforme a localização (a exemplo, o óleo das cascas de canela é rico em aldeído cinâmico, enquanto as folhas e raízes dessa planta são ricas em eugenol e cânfora, respectivamente).

Dentre os fatores climáticos, a temperatura exerce função muito importante na sobrevivência da planta, por estar mais ligada ao crescimento e desenvolvimento. A variação na temperatura é um dos fatores que exerce maior influência no desenvolvimento das plantas medicinais, afetando, portanto, a produção de metabólitos secundários. A formação de óleos voláteis, em geral, parece aumentar em temperaturas mais elevadas, apesar de dias muito quentes levarem a uma perda excessiva destes metabólitos (EVANS, 2002). No entanto, talvez pelo fato de a temperatura ser, de modo geral, uma consequência de outros fatores, como altitude e sazonalidade, não existem muitos estudos sobre sua influência isoladamente na produção de óleo essenciais.

Os estudos existentes sobre luz em plantas medicinais, particularmente sobre o metabolismo secundário se concentra na função da luz na síntese de óleos essenciais, o que tem despertado muito interesse nos últimos anos. Diferentes porcentagens de luz fornecida no crescimento de sálvia e tomilho influenciaram no crescimento e nos constituintes do óleo essencial. A planta em diferentes estágios de crescimento tem diferente composição no seu óleo essencial, sugerindo a existência de uma enzima que depende de luz para catalizar a reação de acumulação de óleo essencial (LI & CRAKER, 1996).

O estresse hídrico frequentemente tem consequências significantes nas concentrações de metabólitos secundários em plantas, e há vários relatos de que estas

condições geralmente levam a um aumento na produção de vários tipos de metabólitos secundários (TAIZ & ZEIGER, 2009). Atallah et al. (2011) avaliaram diferentes lâminas de irrigação (alta, media, baixa) sobre a quantidade e qualidade do óleo essencial das folhas orégano (*Origanum syriacum* L). Foi verificado que o teor de óleo essencial foi reduzido quando aplicada lâmina de irrigação baixa (pouca água), enquanto os outros tratamentos de irrigação não diferenciaram entre si. Para principais componentes químicos do óleo essencial de orégano (timol e cavacrol) não foi observado nenhuma alteração destes componentes nas diferentes lâminas de irrigação aplicadas.

A época de colheita deve ser determinada visando não apenas a massa da planta a ser colhida, mas também o teor mínimo de princípios ativos, sem o qual o produto é comprado por menor valor pelas indústrias (AMARAL et al., 1999). O momento da colheita pode alterar a concentração e a composição do óleo essencial (MATOS, 1996). Recomenda-se usualmente como o melhor horário de colheita o período da manhã, quando ocorre uma maior concentração do óleo essencial (MARTINS et al, 1994).

Shanjani et al. (2010) avaliaram o óleo essencial das folhas e frutos de zimbro (*Juniperus excelsa*) em diferentes épocas de colheita (outono, primavera e verão). O outono é a estação mais aconselhável para a colheita das folhas e frutos porque os rendimentos de óleos essenciais atingiram as suas maiores concentrações. A quantidade de óleo essencial nas folhas foi de 0,6, 0,5 e 0,85% para primavera, verão e outono, respectivamente e nos frutos de 0,8% na primavera, 1,8% no verão e 2,1% no outono. Vários dos componentes importantes na composição química do óleo essencial das folhas (trans-verbenol, metil carvacrol e germacreno B) atingiram a sua maior concentração no verão (16,3%, 5,7%, 14%, respectivamente). No entanto, no óleo essencial extraído dos frutos os componentes trans-pinocarveol, trans-verbenol e

verbenona atingiram as concentrações mais elevadas na primavera (10,4%, 24%, 9,3%, respectivamente).

Estudos bioquímicos das várias fases de desenvolvimento da planta, evidenciam que, a medida que se conhece mais o comportamento da espécie, com relação as suas características de adaptação ao ambiente, como melhor local de desenvolvimento, características de solo, horário de colheita, secagem e outros, melhor será a sua produtividade, e conseqüentemente poderá haver incremento na quantidade de substâncias ativas (OLIVEIRA,1997).

#### **2.3.4. Métodos de extração de óleo essencial**

A qualidade dos óleos essenciais pode ser influenciada em função do método de extração empregado, pois suas características bioativas podem ser alteradas. As características físico-químicas podem ser alteradas pelas condições operacionais empregadas na extração, bem como seus efeitos terapêuticos (ROBBERS et al., 1997). Graças ao avanço da tecnologia, hoje se dispõe de métodos que permitem extrair óleos essenciais com um maior grau de pureza e concentração. Os óleos essenciais podem ser obtidos através de diferentes processos, dependendo da localização no vegetal, quantidade e das características requeridas para o produto final. Os métodos de extração mais usuais são: extração por arraste a vapor, hidrodestilação, extração com solventes orgânicos, prensagem a frio e extração com CO<sub>2</sub> supercrítico (SIMÕES et al., 2000; SEMEN & HIZIROGLU, 2005).

Dentre as técnicas citadas, destacam-se a destilação por arraste a vapor, solventes e hidrodestilação, por serem de extrema simplicidade e reduzido custo, e extração com CO<sub>2</sub> supercrítico pela a alta eficiência (LOPES, 1997).

Na extração por arraste a vapor, quando o vapor passa através do material vegetal as estruturas que contêm óleos essenciais abrem-se, libertando as moléculas de óleos essenciais. À medida que este processo acontece, as moléculas sensíveis de óleo essencial evaporam junto com o vapor da água viajando através de um tubo no alto do destilador, onde logo em seguida passam por um processo de resfriamento e se condensam junto com a água. Na hidrodestilação, a matéria prima vegetal é completamente mergulhada em água, sem que a temperatura ultrapasse 100°C, visando evitar a perda de compostos mais voláteis. A diferença básica entre os dois métodos de extração de óleo essencial é que na extração por hidrodestilação o material vegetal fica em contado direto com água e na extração por arraste a vapor apenas o vapor d'água passa pelo o material vegetal (SIMÕES & SPITZER, 2003). A extração por fluidos supercríticos é uma técnica que utiliza o poder do solvente em temperatura e pressão críticas. O solvente mais utilizado nesta técnica é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), devido ao seu baixo custo, à temperatura crítica considerada baixa (31,1°C) e a pressão crítica facilmente alcançável (72,85 atm), além de ser um solvente inodoro, quimicamente inerte e sem risco ambiental. Esta técnica vem sendo considerada uma das mais promissoras para a área de alimentos, por ser altamente eficiente. A única desvantagem é que o processo demanda custos altos, dificultando a implantação da técnica (LUQUE et al., 1994).

Diferentes métodos de extração de óleo (extração por solvente, arraste à vapor e hidrodestilação) foram avaliados por Charles e Simon (1990). Foram utilizadas folhas de duas espécies medicinais da família Lamiaceae, *Ocimum kilimandscharicum* L. e *O. micranthum* L para a extração do óleo essencial. Os autores verificaram que o teor de óleo essencial obtida por arraste à vapor foi maior em comparação com os outros métodos.

Golmakani & Rezaei (2008) compararam a hidrodestilação assistida por microondas (HAM), com o método de hidrodestilação convencional (HC) na extração de óleo essencial de *Thymus vulgaris* L. Um rendimento de extração semelhante foi alcançado para os dois métodos, no entanto, tempo de extração foi significativamente menor quando se utiliza HAM. Resultados da cromatografia indicaram que não houve diferença significativa entre os óleos essenciais obtidos por HAM e os obtidos por HC propondo o método de HAM como uma excelente alternativa para a HC, sem causar efeitos adversos sobre a composição dos princípios ativos presente no óleo essencial extraído. O consumo de energia foi significativamente menor com HAM (38%).

Na extração do óleo essencial de sálvia (*Salvia officinalis* L.), o CO<sub>2</sub> supercrítico foi empregado e comparado com a extração realizada por solvente (etanol-água na proporção 70:30) e hidrodestilação. A extração supercrítica permitiu o isolamento de amplo espectro de fitoquímicos, enquanto outros métodos aplicados foram limitadas a compostos mais voláteis (hidrodestilação) ou compostos com alto peso molecular (solvente) (GLISIC et al. 2010). Babovic et al. (2010) obtiveram a quantidade de óleo essencial de quatro espécies medicinais pertencente a família Lamiaceae, alecrim (*Rosmarinus officinalis*), sálvia (*Salvia officinalis*), tomilho (*Thymus vulgaris*) e hyssope (*Hyssop officinalis*), utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico a 35 MPa e 100°C. Foi observada quantidade de óleo essencial para alecrim, sálvia, tomilho e hyssope de 0,68%, 2,32%, 0,75% e 0,65%, respectivamente.

### **2.3.5. Identificação e quantificação dos constituintes químicos do óleo essencial**

A cromatografia é um método de separação que se baseia na migração diferencial das substâncias entre a fase móvel e a fase estacionária. A fase estacionária pode ser sólida ou líquida, e a fase móvel pode ser líquida ou gasosa. A seleção do tipo

de cromatografia adequada depende do material a ser isolado e, frequentemente, diversos métodos cromatográficos podem ser usados sequencialmente para que seja obtido um composto na forma pura (LANÇAS, 1993).

Para a avaliação da composição química dos óleos essenciais, tem-se que os avanços das técnicas analíticas instrumentais, aliadas a simplicidade, a precisão e a rapidez, tornaram a cromatografia gasosa um dos processos mais utilizados para análises químicas desses óleos, por ser uma técnica de separação eficiente, tanto na indústria quanto nos laboratórios de pesquisa científica.

Para a identificação dos compostos químicos de óleo essencial o método mais utilizado para análise do óleo essencial é a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, por ser mais preciso e eficiente, pois este método permite separar os componentes químicos do óleo essencial e ainda fornece o espectro de cada composto. Assim a identificação individual do constituinte do óleo essencial é realizada comparando o espectro de massa obtido da amostra em análise com aquele existente no banco de dados do computador. Sob condições diferentes de medida, foi introduzido o índice de Kovat's, que relaciona o tempo de retenção dos compostos ao tempo de retenção de uma série de hidrocarbonetos homólogos, proporcionando assim uma melhor identificação dos compostos. Para a quantificação dos princípios ativos de óleo essencial geralmente é utilizado o cromatógrafo a gás acoplado ao detector de ionização de chamas. A quantificação é realizada através do método de normalização ou método 100% e os resultados expressos em percentual proporcional de área (ADAMS, 1995; COLLINS, 1997).

## **2.4. Secagem**

### **2.4.1 Importância da secagem de plantas medicinais**

Uma das primeiras operações pós-colheita, visando à manutenção da qualidade dos produtos agrícolas, é o processo de secagem. A secagem consiste na remoção parcial da água livre contida nesses produtos, até que atinjam um teor de água que possibilite uma armazenagem durante longo tempo, sem que ocorra deterioração dos mesmos. Quando realizada de forma inadequada, poderá reduzir a qualidade comercial do produto antes mesmo da armazenagem ou acelerar o processo de deterioração.

Após a colheita, inicia-se um processo de degradação nas plantas, devido ao aumento da atividade enzimática, o que leva também à degradação dos princípios ativos presentes nas mesmas. Para minimizar esses efeitos, as plantas medicinais devem ser secas. A conservação da qualidade dos produtos pela secagem baseia-se no fato de que tanto os microrganismos como as enzimas e todo mecanismo metabólico necessitam de água para suas atividades. Com a redução da quantidade de água disponível, até níveis seguros para armazenagem, conseqüentemente, serão reduzidas a atividade de água e a velocidade das reações químicas no produto, bem como o desenvolvimento de microrganismos. O alto teor de água presente nas células e tecidos das plantas, em torno de 60% a 80% b.u., faz com que a secagem tenha importância fundamental para evitar a fermentação ou degradação dos princípios ativos (CHRISTENSEN & KAUFMANN, 1974; REIS et al., 2003).

A secagem deve ser realizada até o produto atingir teor de água na faixa de 8% a 12% b.u., de acordo com a espécie e a parte da planta. Para essa faixa de teor de água, a maior parte das espécies pode ser armazenada por longos períodos sem que ocorram deterioração e o desenvolvimento de microrganismos (FARIAS, 2003). O processo de secagem não deve ser muito rápido nem muito lento. Quando o processo é rápido ocorre

volatilização dos compostos químicos presentes ou degradação dos mesmos. Se o processo for lento, pode propiciar o aparecimento de microorganismos, por isso que durante a secagem é muito importante que seja considerada a velocidade com que a água é retirada da espécie medicinal (SILVA & CASALI, 2000).

O tempo de secagem depende do fluxo de ar, da temperatura e da umidade relativa do ar. Quanto maior a temperatura e maior o fluxo de ar, tanto mais rápida é a secagem (BROOKER et al.,1992). A temperatura de secagem é determinada pela sensibilidade dos princípios ativos da planta; portanto, para cada espécie, há uma temperatura ideal de secagem. Com base nisso, alguns pesquisadores vêm estudando o efeito de secagem sobre a qualidade e a quantidade de óleo essencial extraído de determinadas plantas aromáticas.

Os primeiros trabalhos sobre secagem de plantas medicinais e aromáticas datam da década de 70. Experimentos realizados em Porto Rico com o capim-limão (*Cymbopogon citratus* DC. Stapf), descritos por Guenther (1972), em que os pesquisadores foram motivados pelo interesse dos proprietários de grandes destilarias do país, concluíram que a secagem ao sol por um período de cinco dias consecutivos resultou em menor rendimento em óleo essencial, mas com maior teor relativo de citral. Dessa forma, a secagem tornou-se parte integrante do pré-processamento do capim-limão nas destilarias produtoras do óleo. El Fattah et al. (1992), em trabalho com a mesma espécie, compararam a secagem ao sol com a secagem à sombra, avaliaram o rendimento em óleo e o seu teor em citral, comparando os valores obtidos com aqueles do produto fresco. Concluiu-se que, no capim-limão, a secagem ao sol resulta em: a) menores perdas em teor de citral e b) valores mais elevados de rendimento em óleo, contrariamente ao descrito por Guenther (1972).

Müller e Mühlbauer (1990) avaliaram efeito de duas temperaturas do ar de secagem (30 e 50 °C) na quantidade do óleo essencial de camomila (*Chamomilla*

*recutita*). Apesar do tempo de secagem ter reduzido de 52 para 3,5 h para 30 e 50 °C, respectivamente, não foi observada redução significativa no teor de óleo essencial, sendo que esta se manteve na faixa de 15 a 25%, independentemente da temperatura do ar de secagem utilizada.

Deans e Svoboda (1992), com o objetivo de avaliar a influência da secagem sobre a quantidade e a qualidade do óleo essencial de manjerona (*Origanum majorana* L.), manjeriço (*Ocimum basilicum*), artemísia (*Artemisia dracunculus*), sálvia (*Salvia officinalis*), satureja (*Satureja hortensis*), tomilho (*Thymus vulgaris* L.) e alecrim (*Rosmarinus officinalis*), utilizaram temperaturas do ar de secagem entre 40 e 100 °C, durante 24 h. A quantidade extraída de óleo essencial foi inversamente proporcional ao aumento da temperatura do ar de secagem. A composição dos óleos essenciais de manjerona e manjeriço apresentou mudanças significativas quando a temperatura do ar de secagem atingiu 80 °C, e em artemísia, sálvia e satureja esta alteração foi percebida quando a temperatura atingiu 50 e 60 °C, enquanto que no tomilho e no alecrim não foram observadas mudanças significativas na composição do óleo essencial.

A secagem de diferentes partes (planta inteira, folhas e talos picados) de *Taxus* (*Taxus baccata*) foi realizada utilizando quatro temperaturas de secagem (30, 40, 50 e 60 °C), para avaliar o principal constituinte químico dessa espécie (taxol). Concluiu-se que a produção de taxol nos talos não foi afetada pela temperatura do ar de secagem, entretanto, a produção nas folhas aumentou linearmente com o acréscimo da temperatura e a produção obtida na planta inteira manteve-se constante (0,014%) sob temperaturas de secagem de 40, 50 e 60 °C. Entretanto, os autores obtiveram uma produção muito baixa quando a temperatura do ar de secagem foi de 30 °C (0,008%), justificando-se que, por ter sido o tempo de secagem muito longo, houve acentuada atividade enzimática, causando a degradação do taxol (HANSEN et al., 1993)

Os efeitos da secagem em estufa, liofilização e secagem em microondas, sobre a composição do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) foram estudados por Koller e Raghavan (1995). Houve diferença na concentração de componentes do óleo essencial para os três métodos utilizados principalmente em relação ao componente majoritário, o timol.

Venskutonis et al. (1996) secaram tomilho (*Thymus vulgaris* L.), empregando dois métodos: ar aquecido a 30 °C, durante 25 h, com velocidade média de 3,3 m s<sup>-1</sup> sob a massa de plantas; e secagem seguida de congelamento por 40 h. A redução no conteúdo total de constituintes voláteis após a secagem foi de aproximadamente 1-3%, não sendo verificadas diferenças entre os dois métodos de secagem.

Venskutonis (1997) estudou o efeito de secagem sobre os constituintes voláteis de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) e sálvia (*Salvia officinalis*). Verificou-se uma redução de 43 e 31% na quantidade total de compostos isolados de tomilho e sálvia, respectivamente, quando submetidos à secagem em estufa a 60 °C, comparados à planta in natura. A redução dos compostos voláteis, durante a secagem, depende da volatilidade e estrutura química dos constituintes da planta, segundo o autor.

Costa et al. (1998) constataram melhor qualidade visual em folhas de guaco (*Mikania glomerata* Sprengel), quando secas em estufa com circulação forçada de ar a 37 °C do que em câmara com desumidificador sob temperatura ambiente. Na secagem sob temperatura ambiente, as folhas apresentaram manchas escuras, o que pode indicar a necessidade de menor tempo para a secagem da espécie.

As folhas de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) foram secas em estufa e em secador solar, ambos a 50°C. A análise quantitativa do óleo essencial extraído após a secagem, apresentou valores de 0,5 e 0,6% para os tratamentos de secagem em estufa e secagem solar, respectivamente (BALLADIN & HEADLEY, 1999). O estudo da influência da temperatura do ar de secagem do capim-limão na quantidade de óleo essencial e no

conteúdo de citral, realizado em estufa nas temperaturas de 30, 50, 70 e 90 °C, foi reportado por Buggle et al. (1999). Segundo os referidos autores, os melhores resultados, para o teor de óleo essencial, foram obtidos com a secagem a 30 °C (1,34%) e 50 °C (1,43%). Entretanto, o tratamento a 30 °C favoreceu o desenvolvimento de fungos. Na secagem com temperaturas de 70 e 90 °C obtiveram-se teores de óleo de 1,19 e 1,06%, respectivamente. Estes resultados proporcionaram redução significativa do teor de óleo essencial em relação aos outros tratamentos. O conteúdo de citral presente no óleo obtido dos diferentes tratamentos não foi avaliado estatisticamente, mas os autores concluíram que as variações foram pequenas: 95,2; 90,6; 91,8 e 94,6% para os tratamentos de secagem a 30, 50, 70 e 90 °C, respectivamente.

Rocha et al. (2000) estudaram as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C para secagem de citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) e concluíram que os melhores resultados foram obtidos quando a temperatura do ar de secagem foi 60 °C, pois, apresentou maior rendimento na extração de óleo essencial, sem afetar o perfil cromatográfico do óleo essencial, ou seja, sem influenciar sua qualidade.

A fim de avaliar o efeito da secagem sobre a quantidade de óleo essencial de alecrim pimenta (*Lippia sidoides* Cham), Radünz et al. (2001) utilizaram diferentes temperaturas de secagem (ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60 e 70 °C). Para a amostra seca com ar ambiente, observou-se redução de 8% no teor de óleo essencial comparado a planta in natura (testemunha), enquanto, nos tratamentos de secagem a 40, 50, 60 e 70 °C, não foram observadas diferenças significativas em relação ao teor obtido na planta in natura.

Martins et al. (2002) com o objetivo de avaliar a qualidade e quantidade do óleo essencial de capim-limão, empregaram 3 temperaturas de secagem (ar aquecido a 40, 50, 60 °C), tendo como testemunha a planta in natura, e concluíram que a temperatura máxima do ar de secagem deve ser igual a 40 °C para se obter o máximo teor de citral.

Com o objetivo de avaliar a qualidade e quantidade do óleo essencial, Radünz et al. (2002a) e Radünz et al. (2002b) empregaram 5 temperaturas de secagem (ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60 e 70 °C) para a secagem de alecrim-pimenta (*Lippia sidoides*), tendo como testemunha a planta in natura. Os tratamentos com as temperaturas do ar de secagem a 40, 50, 60 e 70 °C não apresentaram diferenças significativas entre si e a planta in natura. No entanto, na amostra seca com ar ambiente foi observada uma redução significativa de 8% no teor de óleo essencial. Não foi observada variação qualitativa significativa entre os tratamentos na percentagem de timol e nem para  $\rho$ -cimeno com relação à testemunha. Para o componente cariofileno foi verificado aumento significativo nos tratamentos com ar de secagem aquecido a 50, 60 e 70 °C.

Radünz et al. (2003) estudaram a influência de quatro temperaturas de ar de secagem (ar ambiente e ar aquecido a 40, 55, 70 °C) no teor de óleo essencial de guaco (*Mikania glemerata* Sprengel). Os autores verificaram que o uso da temperatura de 55 °C para o ar de secagem não influenciou estatisticamente o teor de óleo essencial em comparação com a planta in natura, no entanto, apresentou maior rendimento em relação aos tratamentos com ar ambiente e ar aquecido a 40 e 70 °C.

O teor de óleo essencial das flores de camomila romana (*Chamaemelum nobile* L.) secas a sombra foi maior (1,9%) do que as flores secas ao sol (0,4%) e em estufa a 40 °C (0,9%). Pôde-se concluir que a secagem de flores de camomila na sombra é mais adequado e é recomendado para a obtenção de maior rendimento de óleo. O método de secagem também teve um efeito significativo sobre a proporção dos diferentes componentes. Para maior percentagem de alguns componentes especiais, como isobutífl isobutirato, 3-metilbutil isobutirato e propil tiglato, a secagem em estufa é mais adequada. A secagem em estufa volatilizou alguns dos componentes mais voláteis,

como trans-pinocarveol e pinocarvone, portanto, a proporção de outros compostos foi aumentada (OMIDBAIGI et al., 2004).

Braga et al. (2005) avaliaram o efeito de diferentes temperaturas do ar de secagem (35, 40, 45, 50, 55 e 60 °C) sobre o rendimento e composição do óleo essencial de pimenta (*Piper hispidinervium*) em um secador de leito fixo. Eles observaram que o rendimento de óleo essencial aumentou duas vezes após o processo de secagem em comparação com a planta in natura. Entretanto, o conteúdo de safrol diminuiu cerca de 20% quando a temperatura estava acima de 50 °C.

Carvalho Filho et al. (2006) realizaram experimento com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura do ar de secagem (40, 50 e 60 °C) sobre teor e a composição química do óleo essencial das folhas de majoricão (*Ocimum basilicum* L). A secagem das folhas a 40 e 50 °C causou menos perda no teor de óleo essencial que 60 °C. A quantidade de linalol, principal componente da espécie estudada, é maior quando a secagem é realizada a 40 °C. Sefidkon et al. (2006) avaliaram a influência dos métodos de secagem (secagem ao sol, a sombra e em estufa a 45 °C) sobre o rendimento e composição química do óleo essencial de segurelha-de-verão (*Satureja hortensis*). Pôde-se concluir que a secagem das folhas de *S. hortensis* em estufa a 45 °C é a mais apropriada e é recomendada para a secagem rápida e alta produtividade de óleo essencial, bem como, para uma percentagem elevada de carvacrol.

A hortelã-comum foi seca em um secador de bandejas com ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C e temperatura ambiente. O teor do óleo essencial foi avaliado depois da secagem comparando-o com o teor obtido da planta in natura. Foi verificado que o maior rendimento extrativo foi obtido com o ar de secagem foi a 50 °C (RADÜNZ et al., 2006).

Ao estudarem a influência da temperatura do ar de secagem no teor de citral e nos constituintes químicos do óleo essencial de folhas de erva-cidreira-brasileira (*Lippia*

*alba*) submetidas a seis tratamentos de secagem (ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C), Barbosa et al. (2006) observaram que o teor de citral apresentou aumento significativo quando as folhas foram submetidas aos tratamentos de secagem. Os autores ainda consideraram que este aumento pode ser atribuído à oxidação do geraniol durante o processo de secagem, convertendo-se em geranial. Foi verificado ainda que o conteúdo de nerol apresentou menor porcentagem estatisticamente quando comparado com a planta in natura, mas não houve diferença significativa entre os tratamentos de secagem. Tais autores atribuíram esta redução à oxidação do nerol durante a secagem, convertendo-se em neral. Considerando que o citral é o principal constituinte químico de interesse no óleo de *L. alba*, concluíram que a secagem desta planta, para fins de comercialização, pode ser realizada utilizando ar aquecido até 80 °C sem prejuízos à qualidade do óleo essencial.

O efeito de três métodos de secagem sobre a quantidade e qualidade química do óleo essencial das folhas de menta-silvestre (*Mentha longifolia*) foi estudado por Asekun et al. (2007). Os tratamentos de secagem constituíram-se de plantas secas ao sol até massa constante, plantas secas em temperatura ambiente, e plantas secas em estufa a 40 °C. Observaram que o componente mais importante do óleo essencial, tanto na secagem com ar ambiente e secagem ao sol, foi mentona (47,9% e 38,3%, respectivamente), enquanto a secagem em estufa (40 °C), tinha limoneno como o componente majoritário (40,8%). A pulegona foi o componente majoritário do óleo essencial das folhas in natura (testemunha). Mentona e mentol não foram detectados no óleo essencial de folhas secas em estufa. Segundo os autores, o óleo essencial sofreu transformação química significativa no grupo de monoterpenóides quando as folhas foram submetidas aos três métodos de secagem. Devido à redução significativa da pulegona e mentona (potencialmente tóxicas) pela secagem em estufa, os autores

sugeriram que as folhas dessa espécie devem ser secas em estufa antes do consumo, a fim de reduzir a toxicidade.

Blank et al. (2007b) comparam folhas de citronela de java (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) in natura e secas a 40 °C. Notou-se que a secagem proporcionou maior teor de óleo essencial, o que, segundo os autores, é devido ao processo de secagem que afetou a resistência da membrana celular, ajudando a liberar óleo essencial durante a hidrodestilação.

Ao analisarem a influência da temperatura do ar de secagem sobre o teor de linalol e do óleo essencial de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) submetidas a 4 tratamentos de secagem (ar aquecido a 40, 50, 60 e 70 °C), Soares et al. (2007) verificaram que a temperatura de 40 °C proporcionou o maior rendimento do óleo essencial, enquanto a temperatura na faixa de 50 °C foi a que apresentou maior teor do componente linalol.

Khangholil e Rezaeinodehi (2008) avaliaram a influência da secagem (ar ambiente e aquecido a 35, 45, 55 e 65 °C) sobre a quantidade e qualidade do óleo essencial das folhas de artemísia (*Artemisia annua* L.). Os resultados mostraram que o aumento da temperatura do ar de secagem diminuiu o teor de óleo essencial de 1,12% (temperatura ambiente) para 0,88% (35 °C), 0,55% (45 °C) 0,50% (55 °C) e 0,37% (65 °C). A temperatura de secagem teve efeito significativo sobre a composição química do óleo essencial de Artemísia. Os principais componentes foram acetona e 1, 8 cineol para temperatura ambiente e ar aquecido a 45 °C; acetona, 1, 8 cineol e cânfora para ar aquecido a 35 e 55 °C; e beta-cariofileno e germacreno D para temperatura do ar de secagem a 65 °C.

Baydar e Erbaş (2009) estudaram a influência da temperatura do ar de secagem (30, 40, 50 e 60 °C) sobre o teor e a composição química do óleo essencial das flores de lavanda (*Lavandula × intermedia* Emeric). Os autores constataram que 75,7% do óleo

essencial foi perdida durante a secagem a 60 °C em comparação à secagem a 30 °C. Houve diminuição na concentração de linalol de 42,91 para 34,13% e aumento nas concentrações de acetato de linalila de 26,11 para 32,55%, quando comparado a composição do óleo essencial dos tratamentos de secagem de 30 para 60°C.

A secagem em estufa (45 °C), à sombra e ao sol foram realizadas para avaliar seu efeito sobre o teor do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.). As amostras secas à sombra tiveram a maior concentração de óleo essencial em relação às amostras secas ao sol e em estufa (JALAL et al, 2009).

Harbourne et al. (2009) avaliaram o efeito da secagem a 30 e 70 °C sobre os constituintes químicos de ulmária (*Filipendula ulmaria*) e salgueiro (*Salix alba*). A secagem a 70 °C promoveu redução de flavonóides. A diminuição em flavonóides provavelmente ocorreu devido à polimerização durante a alta temperatura de secagem. Secagem de ambas as ervas a 30 °C produziu extratos ricos em compostos fenólicos, ingredientes ativos e com melhor aparência (cor). Borsato et al. (2009) estudaram o efeito do processo de secagem, a 80 °C, no rendimento e composição química do óleo essencial de camomila (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert). Os autores concluíram que o processo de secagem da camomila apresentou redução no teor de óleo essencial e composição química.

A influência do método de secagem sobre a qualidade do óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare*) e alecrim (*Rosmarinus officinalis*) foram avaliados por Figiel et al. (2010) e Szumny et al (2010), respectivamente. Os métodos de secagem testados foram secagem a 60 °C e microondas, bem como uma combinação de pré-secagem com ar aquecido e secagem final com microondas. Os autores concluíram que o método de secagem teve efeito significativo sobre a qualidade final das amostras secas. O uso de ar quente em qualquer parte do processo de secagem de orégano fresco causou perdas importantes de compostos voláteis e, conseqüentemente, uma redução

significativa da qualidade do produto seco. As amostras de orégano com o maior teor de compostos voláteis foram obtidos por microondas sem pré-secagem, seguido por amostras secas pelo método de combinação de pré-secagem e secagem final com microondas. As amostras de alecrim seco com maior teor de compostos voláteis foram obtidos pela combinação de pré-secagem com ar aquecido e microondas para finalizar a secagem, seguido de amostras secas com ar quente a 60 °C. O processo de secagem com utilização exclusiva de microondas não é recomendado para o alecrim, devido a reduções significativas tanto no teor e componentes químicos do óleo essencial dessa espécie.

Shanjani et al. (2010) realizaram um estudo de comparação da qualidade do óleo essencial das folhas e frutos de zimbro (*Juniperus excelsa*) in natura e secas a sombra. Foi concluído que a secagem tem um impacto maior sobre o óleo essencial dos frutos que das folhas. A análise dos componentes mostrou que  $\alpha$ -pineno, o maior componente do óleo essencial das folhas e frutos, diminuiu após a secagem de 23,9% na folha in natura para 14,2% em folhas secas, e de 83,7% (frutas in natura) para 75,6% (frutos secos). Com a perda do componente mais volátil ( $\alpha$ -pineno) durante a secagem, os montantes dos componentes menos voláteis do óleo essencial aumentaram nas folhas e frutos após a secagem, em especial as trans-pinocarveol, trans-verbenol, trans-carveol e germacreno B. No entanto, o teor de limoneno diminuiu. Ennajjar et al. (2010) utilizaram a secagem ao sol, secagem a sombra e secagem em estufa a 45 °C para estudar os efeitos sobre o rendimento e composição química do óleo essencial das folhas e frutos *J. phoenicea*. Os autores concluíram que a secagem das folhas e frutos em estufa é mais adequada e é recomendada para a obtenção de maior rendimento de óleo essencial para a espécie, sendo que para maiores porcentagens de alguns componentes especiais, como  $\alpha$ -pineno e  $\delta$ -3-careno, no entanto, a secagem a sombra foi mais adequada.

A composição química do óleo essencial das folhas in natura e secas de arruda (*Ruta chalepensis* L) foi avaliada por Mejri et al. (2010). A secagem teve efeito significativo sobre os componentes principais do óleo essencial da espécie estudada. Os principais compostos, 2-undecanona, 2-decanone e 2-dodecanone foram respectivamente, 77,18%, 8,96% e 2,37% em óleos essenciais derivados da planta in natura, entretanto foi 69,23%, 2,41% e 2% no caso do óleo essencial das folhas secas. O constituinte químico 2-tridecanona foi ligeiramente aumentado pela secagem. O componente químico cânfora estava ausente em folhas de arruda in natura, mas representou 2,46% no óleo essencial das folhas secas.

Banout et al. (2010) estudaram dois métodos de secagem solar (direta e indireta) sobre a composição química das partes aéreas do coentro-de-caboclo (*Eryngium foetidum*). O (E)-2-dodecenal foi determinado como sendo o principal constituinte do óleo essencial da espécie, com valores entre 61,8-62,2%, seguido pelo n-dodecanal (10,9-15,5%), (E)-2-tetradecenal (6,7-7,6%) e 1-tetradeceno (3,6-5,7%). O método indireto foi o mais adequado para a secagem da espécie, pois as características do produto seco estavam mais próximas da planta in natura, em termos de composição química e aparência.

Radünz et al. (2010) avaliaram a influência da temperatura do ar de secagem sobre o teor e composição do óleo essencial extraído de guaco. Seis tratamentos de secagem foram usados: o ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C. Os maiores teores de óleo essencial de guaco foram obtidos quando o processo de secagem foi realizado a 50 °C. O perfil cromatográfico do óleo essencial apresentou mudanças devido ao tratamento de secagem, quando comparada com a planta in natura.

Sellami et al. (2011) avaliaram o efeito de seis diferentes métodos de secagem (ar ambiente a 22°C, estufa a 45 e 65 °C, microondas (500W), infravermelho a 45 e 65 °C) sobre a quantidade e qualidade do óleo essencial das folhas de louro (*Laurus nobilis*

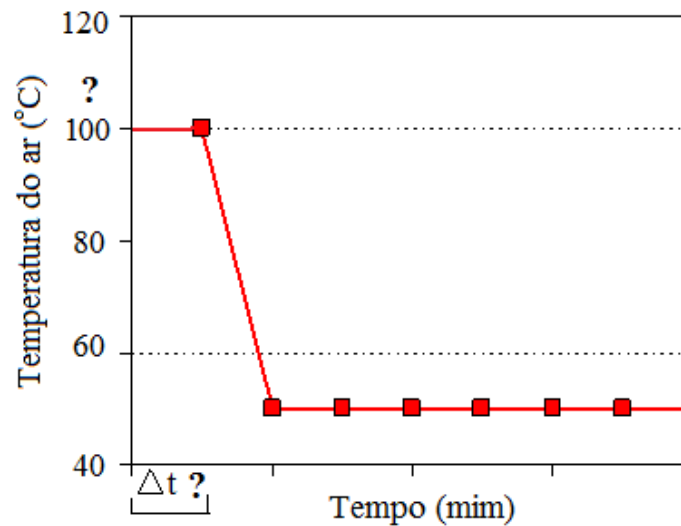
L.). A secagem com temperatura ambiente e infravermelho a 45 °C proporcionaram aumento significativo na quantidade do óleo essencial de louro, entretanto os principais constituintes químicos do óleo essencial dessa espécie (1,8-cineole, metil eugenol, terpinen-4-ol, linalool e eugenol) aumentaram apenas com a secagem a temperatura ambiente. Sendo assim, esse foi o método de secagem recomendado pelos os autores.

#### **2.4.2. Secagem com Alta Temperatura em Tempo Reduzido (SATTR)**

A secagem utilizando ar aquecido com temperatura constante é o método mais comum utilizado para a secagem dos produtos agrícolas. Recentemente, a secagem com microondas tem aparecido como um método rápido e eficiente de secagem em relação aos convencionais com ar aquecido. No entanto, devido ao seu alto custo, a secagem com microondas não pode competir com métodos convencionais de secagem. Portanto, essencialmente por razões econômicas, tem sido sugerido que esse método deveria ser aplicado apenas nos últimos estágios de secagem (MASKAN, 2000; RATTI, 2001). A liofilização apresenta um produto de alta qualidade no fim do processo, mas assim como a secagem com microondas, tem como desvantagem o alto custo, sendo esse método reconhecido como o processo mais caro para a secagem de produtos agrícolas (RATTI, 2001; SACA & LOZANO, 1992). Alternativa mais barata para secar os produtos com qualidade final semelhante a obtida por liofilização é o método chamado de “puffing”. O “puffing” envolve a liberação ou a expansão de vapor ou gás no interior do produto para expandir e/ou romper alguma estrutura (PAYNE et al., 1989). Alguns desses métodos incluem o emprego de alta temperatura em leito fluidizado (KIM & TOLEDO, 1987), a aplicação de secagem a vácuo (KROKIDA et al., 1997), e secagem com alta temperatura em tempo reduzido (SATTR) (VARNALIS et al., 2001; SCHULTZ et al, 2007).

A SATTR, em inglês conhecido como “High Temperature and Short Time (HTST) drying”, representa uma alternativa para promover melhores características sensoriais do produto final, especialmente aqueles associados com a cor. Depois de aplicar SATTR o produto deve ser seco à temperatura constante até o fim do processo, a fim de reduzir o teor de água a um valor que iniba o crescimento e desenvolvimento de microrganismos patogênicos e deteriorantes, reduzindo significativamente a atividade de enzimas e a taxa em que as reações químicas indesejáveis ocorrem (BRENNAN, 1994).

Nos trabalhos de secagem de plantas medicinais, aromáticas e condimentares realizados até a presente data, foi estudado o efeito do processo de secagem no teor e qualidade dos componentes químicos dos óleos essenciais, mantendo-se constante a temperatura do ar de secagem. A aplicação da SATTR no início do processo de secagem, combinada com ar aquecido à temperatura constante para finalizar o processo, tem como finalidade verificar se altas temperaturas, na secagem de plantas medicinais, aplicadas em curtos períodos de tempos podem manter os princípios ativos nas estruturas celulares dessas plantas, preservando-os durante o restante do processo. Tal proposta de secagem está representada na Figura 3. Porém as dúvidas são: a) Qual o tempo de permanência da planta sob esta condição de alta temperatura, ou seja, qual o intervalo de tempo ( $\Delta t$ ), em min, é adequado? b) Qual seria o valor máximo de temperatura adequado ao processo?



**Figura 3.** Esquema do sistema SATTR.

Hofsetz e Lopes (2005) avaliaram o efeito da secagem SATTR sobre a banana (*Musa spp*). Os frutos foram secos em três etapas: inicialmente por 5 min a 70 °C, em seguida adotou-se a etapa SATTR (130, 140, 150 °C a 9, 12, 15 min) e por ultimo secagem a 70 °C até 3% b.u. Foi verificado que aplicação da etapa SATTR no processo de secagem de banana resultou em frutos secos mais crocantes. Hofsetz et al. (2007) utilizaram SATTR para a secagem desse mesmo fruto e compararam com a secagem convencional. Na etapa SATTR foram empregados três tratamentos: temperatura do ar de secagem a 130 °C por 23 min; 140 °C por 15 min e 150 °C por 12 min, sendo a temperatura posteriormente ajustada para 70 °C até finalizar o processo de secagem. Para a secagem convencional utilizou-se temperatura constante do ar de secagem a 70 °C. A metodologia SATTR resultou em redução de 30% no tempo de secagem em relação a secagem convencional. Além disso, a SATTR apresentou menor redução no volume (51 a 60% do volume inicial) e melhor aparência do que as amostras da secagem convencional.

A secagem de fatias de batata doce (*Ipomoea batatas L.*) utilizando SATTR foi estudada por Antonio et al. (2008). Na etapa inicial do processo empregou-se o método SATTR com temperatura do ar variando entre 110 e 160 °C e tempo entre 5 e 25 min. A

velocidade do ar foi mantida em  $15 \text{ m s}^{-1}$ . Para etapa final do processo de secagem utilizou temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e velocidade de  $1,5 \text{ m s}^{-1}$ , até o produto atingir 12% b.u. As melhores condições para o tratamento SATTR foram  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  por 22 min. Foi verificado também pela microscopia eletrônica de varredura a formação de poros na parte interna e impermeabilização da superfície das amostras durante o processo SATTR. Além disso, houve redução significativa do tempo de secagem na etapa final do processo de secagem para aqueles ensaios que tiveram tratamentos prévios com SATTR, apresentando ainda produto final com excelente textura e sabor.

### **2.4.3. Teor de água de equilíbrio**

Como todo material higroscópico, as plantas medicinais têm a propriedade de ceder ou absorver água do ambiente, tendendo, constantemente, a manter uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e o ar ambiente. Se um material higroscópico é mantido em contato com o ar sob condições constantes de temperatura e umidade relativa até que a condição de equilíbrio seja alcançada, o seu teor de água também irá atingir um valor praticamente constante. Tal valor, para aquela condição específica, é denominado teor de água de equilíbrio (SOKHANSANJ & YANG, 1996).

O valor do teor de água de equilíbrio para diversos materiais depende da maneira como a condição de equilíbrio é atingida. Um determinado valor é obtido quando o produto úmido perde umidade por dessorção durante a secagem. Por outro lado, obtém-se um valor diferente quando o produto relativamente seco ganha umidade por adsorção em um ambiente com umidade relativa elevada. Desta forma, para um mesmo valor de umidade relativa e temperatura, pode haver dois valores distintos de teor de água de equilíbrio (BERBERT et al., 2000).

Inúmeros autores têm estudado o comportamento higroscópico de vários produtos agrícolas, utilizando métodos diferenciados para expressar o teor de água de equilíbrio higroscópico em função da temperatura e umidade relativa do ar (isotermas de sorção). Entretanto, para o estabelecimento de isotermas que representem essa relação de equilíbrio, são utilizados modelos matemáticos empíricos, uma vez que nenhum modelo teórico desenvolvido tem sido capaz de estimar com exatidão, o teor de água de equilíbrio higroscópico para uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa do ar. As equações empíricas mais empregadas para prever o teor de água de equilíbrio higroscópico de produtos de origem vegetal são as de exponencial simples de 2 parâmetros, exponencial triplo de 6 parâmetros, Chung-Pfost, Oswin e Halsey (BROOKER et al., 1992; MOREY et al., 1995; CHEN & JAYAS, 1998; CHEN, 2000; CORRÊA et al., 2002).

Temple e Van Boxtel (1999) avaliaram o teor de água de equilíbrio higroscópico para chá preto (*Camellia sinensis* var. *assamica*), empregando o método estacionário com sais saturados, para as faixas de temperatura de 25 a 80 °C e umidade relativa de 6 a 98%. Como resultado, tais autores observaram que as equações de GAB e Oswin demonstraram um ajuste ligeiramente melhor do que a equação polinomial de 3ª ordem, podendo as três ser empregadas para representar a umidade de equilíbrio higroscópico do chá preto. As equações de Halsey e Henderson não se mostraram adequadas para as condições experimentais empregadas.

Soysal e Oztekin (1999, 2001) avaliaram o grau de adequação de diferentes equações para a estimativa do teor de água de equilíbrio de 13 diferentes plantas medicinais e aromáticas, na faixa de temperatura de 5 a 60 °C e umidade relativa de 5 a 80%. A equação de Oswin modificada e a de Halsey apresentaram-se como as mais indicadas para as espécies analisadas. Os autores recomendaram utilizar a equação de

Oswin modificada para temperaturas entre 5 a 45 °C e a de Halsey, para temperaturas de 45 a 60 °C, a fim de se obter dados mais exatos.

O teor de água de equilíbrio para alecrim (*Rosmarinus officinalis* L) foi avaliado por Timoumi e Zagrouba (2005), em três temperaturas (30, 40 e 50 °C) e faixa de umidade relativa 5 a 90%, pelo método estacionário. Os dados experimentais foram utilizados para determinar o melhor modelo para prever o teor de água de equilíbrio para os valores conhecidos de temperatura e umidade relativa do ar. O modelo GAB foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com um erro relativo máximo de 3%.

Kaya e Kahyaoglu (2007) obtiveram diferentes equações de teor de água de equilíbrio para açafreão (*Carthamus tinctorius*) e estragão (*Artemisia dracunculoides*), nas faixas de temperatura de 15 a 35 °C e umidade relativa de 8 a 95%. Os modelos de GAB, BET, Oswin e Halsey foram adequados para descrever a isoterma de sorção de ambas plantas. No entanto, para a faixa de 6 a 52% de umidade relativa a equação proposta por BET foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Edoun et al. (2010) determinaram o teor de água de equilíbrio das folhas de eru (*Gnetum africanum*) para a faixa de temperatura e umidade relativa de 30 a 50 °C e 10 a 90%, respectivamente. Cinco modelos diferentes (GAB, Hasley, Oswin, Herderson e Smith) foram avaliados e o modelo de GAB foi o que melhor descreveu as isotermas. As equações de BET e GAB foram utilizadas por Fabra et al. (2011) para ajustar os dados de teor de água de equilíbrio de noni (*Morinda citrifolia* L.), sendo a equação de GAB a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

#### **2.4.4. Cinética de secagem**

As características de cada produto (forma, estrutura, e dimensões), juntamente com as propriedades do ar de secagem e do meio de transferência de calor adotado,

determinam várias condições de secagem. Uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre uma transferência do calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor de água existente entre o ar e a superfície do produto determina a transferência de vapor no ar. Quando a secagem é baseada na transferência de calor e massa, o processo é dividido em três períodos (DAUDIN, 1983; BROOKER et al., 1992).

Período de indução: representa o início da secagem. Nesse período ocorre aumento gradual da temperatura do produto e da pressão interna de vapor de água. Este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem.

Período de taxa constante de secagem: durante esse período, a temperatura do produto se mantém igual à do ar de secagem saturado e as transferências de calor e massa se compensam, ou seja, o ar recupera, sob a forma de vapor, o que perdeu sob a forma de calor. O mecanismo interno de fluxo de água não afeta a velocidade de secagem porque a taxa de deslocamento interna de água para a superfície do produto é igual ou maior do que a máxima taxa de remoção de vapor d'água pelo ar, sendo evaporada apenas a água livre.

Ressalta-se que para os materiais biológicos é difícil a existência deste período, pois as condições operacionais de secagem são tais que as resistências às transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto, fazendo com que a taxa de evaporação da superfície ao ambiente seja bem superior à taxa de reposição de água do interior à superfície do material.

Período de taxa decrescente de secagem: nesse período, a taxa de transporte interno de água é menor do que a taxa de evaporação. Desta forma, a transferência de calor do ar para o produto não é compensada pela transferência do vapor de água e,

conseqüentemente, a temperatura do produto aumenta, tendendo a atingir a temperatura do ar de secagem. O fator limitante nesse período é a migração interna de água.

No estudo de sistemas de secagem, desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos, dimensionamento, otimização e determinação da viabilidade da aplicação comercial, é de fundamental importância a simulação e a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto durante a remoção de água. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que represente satisfatoriamente a perda de água do produto durante o processo (BERBERT et al., 1995).

Os métodos de cálculo da cinética de secagem são aplicados de modo diferente dependendo do período de secagem considerado. No período de taxa de secagem constante são as transferências de calor e de massa na interface ar-produto que governam a secagem e a velocidade de secagem, enquanto, que no período de taxa decrescente, são as transferências internas que são limitantes (DAUDIN, 1983).

Na secagem da maioria dos produtos biológicos, somente o período de secagem à taxa decrescente está presente, sendo a migração interna da água que governa a cinética de secagem (FORNELL et al.; 1980). Segundo Brooker et al. (1992), a água pode movimentar-se no interior do produto agrícola por diferentes mecanismos: difusão de água líquida sob o efeito de um gradiente de umidade (difusão de líquido); a migração capilar da água líquida sob a ação da tensão superficial (difusão capilar); a difusão de água líquida adsorvida sobre as superfícies internas dos poros vazios (difusão na superfície); difusão da água sob o efeito de uma diferença de pressão total entre o interior e o exterior de produtos (fluxo hidrodinâmico); a difusão de vapor sob o efeito de um gradiente de pressão parcial de vapor de água (difusão a vapor) e a migração de água líquida ou vapor sob o efeito do gradiente de temperatura (difusão térmica).

Nos produtos biológicos a transferência de calor e massa é influenciada por várias mudanças físicas que ocorrem nesses produtos, tais como: tamanho, volume, porosidade, massa específica, entre outras. A perda de água causa danos à estrutura celular do produto levando à mudança na forma e ao decréscimo em suas dimensões (MAYOR & SERENO, 2004). Segundo Ramos et al. (2003), a redução do conteúdo de água durante o processo de secagem gera uma redução no tamanho do tecido celular, fenômeno este que usualmente é chamado de contração volumétrica. A contração volumétrica pode ser muito intensa dependendo do método e das condições de secagem aplicados (KROKIDA et al., 1997) afetando os parâmetros da transferência de calor e massa e deve ser considerado no estabelecimento de modelos de secagem (RAMOS et al., 2003).

Como dito anteriormente, o período de taxa decrescente é quase sempre o único observado na secagem de produtos agrícolas. Em muitos casos de secagem de produtos agrícolas não se observa o período de taxa constante de perda de água porque, ao iniciar a secagem, esses produtos geralmente já se encontram no período de razão decrescente. A complexidade dos fenômenos da secagem conduz os pesquisadores a teorias e múltiplas fórmulas empíricas para predizerem a taxa de secagem (FORNELL et al.; 1980; PARK et al., 2002).

Segundo Chirife (1981), os principais mecanismos de transporte durante o período de taxa decrescente são: difusão líquida, escoamento capilar e difusão de vapor. De acordo com King (1968) a difusão de vapor é o mecanismo predominante neste período. No entanto, Afonso Jr., 2001, considera que a difusão líquida é o mecanismo de transporte mais empregado na área de secagem, sendo todos os outros mecanismos de difusão da água (capilar, de superfície, fluxo hidrodinâmico, difusão a vapor e difusão térmica) desprezíveis durante a secagem.

#### 2.4.5. Movimento da água por difusão

A teoria da difusão líquida se baseia na lei de Fick, que expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água. Os modelos matemáticos que descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido consideram, geralmente, como mecanismo principal, a difusão de líquido baseada na segunda Lei de Fick (ROMERO-PEÑA & KIECKBUSCH, 2003): utilizando a lei de Fick, na equação de balanço de massa de água no interior do produto, tem-se a equação:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial X}{\partial t} \right) \quad (1)$$

em que:

X - teor de água (decimal, b.s.);

D- coeficiente de difusão da fase líquida aplicada ao movimento ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );

t - tempo (s);

y - distância em relação a um ponto de referência do corpo (m).

Para diferentes formas geométricas, têm sido utilizadas várias soluções para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas, nas quais são consideradas as seguintes condições de contorno:

$$X(r,0)=X_i \quad (2)$$

$$X(R,t)=X_e$$

em que:

$X_i$  - teor de água inicial (decimal, b.s.);

R - distância radial até a superfície (m);

$X_e$  - teor de água de equilíbrio (decimal, b.s.).

Independentemente dos trabalhos sobre secagem, Crank (1975) apresenta um grande número de soluções da equação de difusão nas condições iniciais e de contorno variados.

Entretanto, estas soluções se aplicam aos sólidos de formas geométricas simples (corpos semifinitos; placas, cilindros e esferas) e quando a difusividade é constante ou varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água.

Forma retangular:

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[\frac{-(2i+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} t \left(\frac{S}{V}\right)^2}{4}\right] \quad (3)$$

em que:

$RX$  - razão de teor de água do produto (adimensional);

$S$  - Área da superfície do produto ( $m^2$ );

$V$  - Volume do produto ( $m^3$ ).

Forma cilíndrica:

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{4}{\lambda_i^2} \exp\left[\frac{\lambda_i^2 D_{ef} t \left(\frac{2}{R}\right)^2}{4}\right] \quad (4)$$

em que:

$\lambda_i$  - raízes da equação de Bessel de ordem zero.

Forma esférica:

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i^2} \exp\left[\frac{-i^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} t \left(\frac{3}{R}\right)^2}{9}\right] \quad (5)$$

A secagem em sistemas de coordenadas cartesianas, com difusão unidirecional em uma placa de espessura  $2L$ , pode ser descrita pela lei de Fick com as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & 0 < y < L & X = X_0 \\ t > 0 & y = 0 & \frac{\partial X}{\partial y} = 0 \\ t > 0 & y = L & X = X_{eq} \end{array}$$

E aplicando:

$$\bar{X} = \frac{1}{L} \int_0^L X(y, t) dy \quad (6)$$

torna-se:

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-(2i+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot \frac{t}{4L^2}\right] \quad (7)$$

em que:

$L$  - espessura do produto (m).

Para situações nas quais o coeficiente de difusão é dependente da concentração, Scholer e Thijessen, citados por Rizvi (1986), desenvolveram o método de regime regular no cálculo da taxa de secagem. O período de regime regular foi definido como o tempo durante o processo de difusão transiente, no qual as mudanças de concentração com o tempo são consideradas e o efeito da condição inicial sobre o processo é desprezado. Na aplicação a deste método torna-se necessário o conhecimento da curva de regime regular na concentração da superfície constante e temperatura desejada.

Este método é baseado na suposição de que a transferência de calor possa ser desprezada e a secagem possa ser tratada como uma difusão puramente controlada pelo fenômeno de transferência de massa. Isto foi baseado em vários estudos experimentais que indicaram pequenos gradientes de temperaturas dentro dos alimentos durante o processo de secagem (CHIRIFE, 1981; SARAVACOS e CHARM, 1962; VACCAREZZA et al., 1974).

O tempo gasto no processo está relacionado com a velocidade de troca de energia e massa entre o produto e o ar de secagem, podendo ser analisado, através da difusividade efetiva, nas diversas temperaturas de processo (Park et al., 2001). O coeficiente de difusão ( $D_{ef}$ ) é uma difusividade efetiva, que engloba os efeitos de todos os fenômenos podendo intervir sobre a migração da água, e seu valor é sempre obtido pelo ajuste das curvas experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão do seu emprego. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), não é intrínseca ao material, e convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (LEWIS, 1921; SHERWOOD, 1929). A aplicação deste conceito é atribuída aos pesquisadores Lewis (1921) e Sherwood (1929).

#### **2.4.6. Modelos matemáticos para curvas de secagem**

A utilização de modelos matemáticos para prever o fenômeno de secagem em diversos produtos, incluindo plantas medicinais, tem sido objeto de diversos estudos (PARK et al., 1996; SIMAL, et al., 2000; PARK et al., 2001; AZZOUZ et al., 2002; BABALIS & BELESSIOTIS, 2004; DOYMAZ, 2005, 2006, 2009 e 2010; RADÜNZ et al. 2011).

São utilizados modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos. Os modelos teóricos levam em consideração apenas a resistência interna à transferência da água (difusividade efetiva) e os empíricos e semi-empíricos levam em consideração apenas a resistência externa à transferência de umidade entre o produto e o ar. Os modelos empíricos derivam uma relação direta entre o conteúdo médio de água e o tempo de secagem. Eles negligenciam os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm nenhum significado físico. No entanto, apesar de não darem uma visão clara e precisa dos fenômenos que acontecem durante a secagem, eles podem descrever a curva de secagem, para as condições em que foi realizado o estudo (Panchariya et al., 2002). Embora várias teorias tenham sido propostas para descrever a evolução do processo da secagem de produtos agrícolas, na maioria das vezes, as relações semi-empíricas e empíricas têm-se mostrado como melhores opções para prever esse processo. A validade dessas teorias restringe-se às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos e não permitirem descrever a secagem em camada delgada em toda sua extensão (BROOKER et al., 1992).

Os modelos matemáticos são ferramentas úteis na estimativa do tempo necessário para redução do teor de água do produto sob diferentes condições de secagem, auxiliando nas tomadas de decisão e contribuindo na melhoria da eficiência do processo (ANDRADE et al., 2003). Portanto, o ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem é de indispensável importância, e, também, que este trabalho seja realizado para as diversas espécies de plantas medicinais, aromáticas e condimentares, para se obter o modelo mais adequado para cada espécie vegetal.

Demir et al. (2004) utilizaram diferentes métodos de secagem (ar aquecido a 40, 50 e 60 °C, secagem ao sol e sombra), para secar folhas de Louro (*Laurus nobilis* L.). Entre os diversos modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais, concluíram

que o modelo de Page foi o que melhor descreveu o processo de secagem para as condições estudadas.

Doymaz (2005), com o objetivo de ajustar os dados experimentais de secagem de quiabo (*Abelmoschus esculentus*), utilizando faixa de temperatura de 50 a 70 °C e umidade relativa de 8 a 25%, submeteu os dados aos modelos de Page e exponencial duplo de 2 parâmetros e concluiu que o a equação proposta por Page foi a que melhor descreveu as curvas de secagem.

Doymaz et al. (2006) empregaram três temperaturas do ar de secagem (50, 60 e 70 °C) e velocidade do ar de 1,1 m s<sup>-1</sup>, para estudar a secagem de folhas de endro (*Anethum graveolens* L.) e salsinha (*Petroselinum crispum* L.). Os valores foram ajustados aos modelos de Lewis, exponencial simples de 2 parâmetros, Page e Midilli e Kucuk. Concluíram que o modelo de Midilli e Kucuk descreveu satisfatoriamente a cinética de secagem para ambas as plantas.

Barbosa et al (2007) submeteram as folhas de erva-cidreira (*Lippia alba*) à secagem com ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade de 0,29±0,03 m.s<sup>-1</sup>, com o objetivo de ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais. Os modelos empregados foram o de Midilli et al., Page, Lewis, exponencial simples de 2 parâmetros, exponencial duplo de 2 parâmetros, exponencial duplo de 3 parâmetros, exponencial duplo de 4 parâmetros, Thompson e Wang e Singh. Os autores concluíram que os modelos de Page e Midilli et al. foram os que representaram melhor a cinética de secagem desta dessa espécie medicinal.

Em estudo realizado com folhas de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L), Arslan e Ozcan (2008) utilizaram três métodos de secagem (ao sol com temperatura na faixa de 20 a 30 °C, estufa a 50 °C e em microondas a 700W). Os autores verificaram que o modelo exponencial simples de 3 parâmetros, Midilli e Kucuk foram os mais adequados para descrever o processo de secagem ao sol e em estufa, enquanto que os modelos de

Page, Page Modificado, Midilli e Kucuk foram os que melhor ajustaram os dados experimentais da secagem com microondas.

Com o objetivo de estudar a secagem de folhas de espinafre (*Spinacia oleracea* L.), Doymaz (2009) utilizaram temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade do ar de 1,2 m s<sup>-1</sup>. Os dados experimentais foram ajustados a quatro modelos (exponencial simples de 2 parâmetros, exponencial simples de 3 parâmetros, Lewis e Page), sendo o modelo exponencial simples de 3 parâmetros foi o que melhor ajustou aos dados experimentais.

Ibrahim et al. (2009) avaliando a secagem das folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) empregaram quatro modelos matemáticos (Lewis, Page, Page Modificado e exponencial simples de 2 parâmetros) aos dados experimentais. Os autores definiram ser o modelo de Lewis como o mais adequado para descrever as curvas de secagem nas temperaturas de 35, 45 e 55 °C.

Akbulut e Durmus (2009), ao estudarem dez modelos matemáticos para a secagem solar de três espécies de amoras (*Morus alba* L., *M. nigra* L. e *M. rubra* L.), observam que os modelos Midilli et al. e Kucuk foram os que melhor descreveram o processo de secagem para as faixas de temperatura de 28 a 45 °C.

A secagem de diferentes espécies de menta foram avaliadas. Em secagem de *Mentha crispa* L., usando temperaturas do ar de 30, 40 e 50 °C Park et al. (2002) obtiveram o melhor ajuste aos dados com o modelo de Page. Therdthai e Zhou (2009) avaliaram a secagem em camada delgada de *Mentha cordifolia* utilizando microondas a vácuo e ar aquecido a 60 e 70 °C. Os autores empregaram os modelos de Lewis, Page e Fick aos dados experimentais de secagem e concluíram que o modelo de Page foi o que melhor descreveu esses dados. Arslan et al. (2010) utilizaram três métodos de secagem (sol, microondas e ar aquecido a 50 °C) nas folhas de *Mentha x piperita* L. Foram

avaliados doze modelos matemáticos e concluído que os melhores ajustes aos dados experimentais foram obtidos com os modelos de Midilli et al., Page e Page Modificado.

Martinazzo et al. (2010) realizaram a secagem (30, 40, 50 e 60 °C) das folhas de capim-limão com o objetivo de obter as curvas de secagem para a espécie. As curvas foram ajustadas a partir dos dados experimentais utilizando-se vários modelos matemáticos. O modelo de Page modificado foi o que melhor se ajustou aos dados observados para descrição da cinética de secagem das folhas de capim-limão. Em estudo prévio, Martinazzo et al. (2007), estudaram a secagem dessa mesma espécie medicinal e na mesma faixa de temperatura. Os dados experimentais foram ajustados a várias equações empíricas e semi-empíricas. Os autores concluíram que o modelo proposto por Midilli et al. foi o que melhor se adequou aos dados experimentais.

Doymaz (2010) realizou a secagem de tomilho (*Thymus vulgaris*) utilizando temperatura do ar na faixa de 40 a 60 °C, velocidade do ar de 2 m s<sup>-1</sup> e umidade relativa de 14 a 45%. Foram aplicados doze modelos para secagem em camada delgada aos dados experimentais, sendo que o modelo de Midilli et al. mostrou ser o que melhor ajustou os dados experimentais.

Com objetivo estudar a cinética de secagem de carqueja (*Baccharis trimera*), Radünz et al. (2011) utilizaram seis temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C). Os autores ajustaram os dados experimentais a doze modelos matemáticos, concluindo que o modelo de Midilli et al. apresentou ajuste adequado aos dados para toda a faixa de temperatura estudada (40 a 90 °C), e o modelo de Page apresentou ajuste adequado aos dados experimentais apenas para a faixa de temperatura de 60 a 90 °C.

### 2.4.7. Energia de ativação

A energia de ativação é expressa por meio do modelo de Arrhenius, que relaciona a difusividade com temperatura (Equação 8).

$$\ln(D_{ef}) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8)$$

em que:

$D_{ef}$  - difusividade efetiva ( $m^2 s$ );

$D_0$  - Fator de Arrhenius ( $m^2 s$ );

$E_a$  - Energia de ativação ( $J mol^{-1}$ );

$R$  - Constante universal dos gases ( $8,3143 J. mol^{-1} K^{-1}$ );

$T$  - Temperatura (K).

## 2.5. Armazenamento de plantas medicinais

Após a secagem, a conservação do produto dependerá de dois fatores básicos: teor de água residual e armazenamento. O teor de água do produto agrícola deve estar em níveis inferiores àqueles em que fungos e insetos conseguem proliferar. De forma geral recomenda-se como ideal para o armazenamento 5 a 12% em folhas e flores e nas cascas e raízes esse teor de água varia entre 12 e 20%, em base úmida (MARTINS et al., 1994).

Os principais entraves das indústrias brasileiras para manter os padrões de qualidade exigidos no mercado nacional e internacional são a secagem e o armazenamento. A qualidade de qualquer produto proveniente de plantas medicinais inicia com a qualidade da matéria prima usada para fabricá-lo. Sendo assim, a qualidade de qualquer medicamento começa no campo e apenas se mantém quando a matéria prima é adequadamente secada e armazenada, para então ser processada. Muitas vezes a

matéria prima chega a essas indústrias com baixa qualidade devido à secagem e ao armazenamento impróprios.

Geralmente as plantas são acondicionadas e armazenadas para posterior comercialização. O armazenamento, quando bem realizado, possibilita a manutenção dos componentes químicos do produto seco e evita a proliferação de microorganismos, sendo conveniente realizá-lo em condições que não permitam a contaminação do produto nem a diminuição de sua qualidade.

A alta sensibilidade do princípio ativo e a sua preservação no produto final constituem o maior problema na secagem e armazenamento de plantas medicinais. Para uma adequada conservação do produto, o local de armazenagem deve ser seco, em geral com baixa temperatura, escuro e arejado, inacessível a insetos, roedores ou poeira.

São basicamente três tipos de embalagens utilizadas no armazenamento de plantas medicinais: papel, plástico e vidro. Independente do material utilizado, ele deve possuir máxima impermeabilidade a gases, à luz, à umidade e ser quimicamente inertes (ROBERTSON, 1993). O papel é uma das embalagens de maior uso no mundo, devido a seu custo reduzido, baixo peso e grande maleabilidade. Por outro lado, não é resistente à água e possui a desvantagem de ser susceptível a danos mecânicos, contaminação microbiológica e penetração de insetos e roedores. O uso das embalagens de plástico tem crescido devido ao seu baixo custo, leveza e versatilidade. Os plásticos são sensíveis à oxidação e à temperatura, são inflamáveis e têm elevada permeabilidade quando comparado com o vidro. Este último tem como principal desvantagem o custo (EVANGELISTA, 1987; GUINÉ, 1997).

No armazenamento de plantas medicinais deve ser considerado o período de estabilidade do produto seco. Tal período é definido como aquele que retém, durante o seu armazenamento, as propriedades e características que possuía antes de ser armazenado. As plantas medicinais possuem efeito terapêutico devido à presença de

princípios ativos na composição do seu óleo essencial, estas substâncias por sua vez estão sujeitas a reações de degradação ao longo do tempo. A velocidade destas reações pode ser prevista através de estudos de estabilidade em diferentes temperaturas e umidade relativa do ar durante a armazenagem. A “The United States Pharmacopeia (USP) 29 (2006)” preconiza que para o teste de estabilidade de longa duração, o produto deve ser armazenado a  $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$  /  $70 \pm 5\%$  UR por um período que corresponde ao de estabilidade do produto, ou até que o produto não possua mais os requisitos necessários para o seu uso. No Brasil, a ANVISA, estabelece  $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$  /  $75 \pm 5\%$  UR como condições ideais para o teste de estabilidade de longa duração que deve ser conduzido até que seja observado que o produto não está mais dentro das normas estabelecidas (BRASIL, 2005).

Existem poucas informações sobre o armazenamento de plantas medicinais. Martins (2000) afirma que pesquisas realizadas em âmbito nacional sobre a influência do ar de secagem e da armazenagem sobre a composição química de plantas medicinais e aromáticas ainda são insuficientes. Segundo Ming (1999), a área de pré-processamento e armazenagem é a mais deficiente em informações científicas dentro do trabalho multidisciplinar envolvendo plantas medicinais e aromáticas. Para determinar certos parâmetros, como a melhor embalagem para conservação e comercialização, período indicado de estocagem, temperatura e umidade relativa, há necessidade de estudos detalhados sobre cada espécie, enfocando o tema armazenagem.

Sakamura (1987) avaliaram a influência de cinco meses de armazenamento sobre o teor de óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*) e verificaram redução na quantidade de óleo após o armazenamento. Shalaby et al. (1988), estudaram o efeito do armazenamento de óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.) e observaram diferenças na composição do óleo essencial ao longo do tempo.

O efeito do tempo de armazenamento e tipos de embalagem sobre o óleo essencial de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) foram avaliados por Baritoux et al. (1992). O armazenamento foi a 4 °C em embalagens compostas por um laminado de alumínio polietileno poliamido, durante os períodos de 3, 6 e 7 meses. Os autores verificaram a redução da quantidade de óleo durante o armazenamento.

Sankat e Maharaj (1996) avaliaram características pós-colheita de chicória (*Eryngium foetidum* L.) e verificaram que a embalagem em pacotes de polietileno de baixa densidade retardou a degradação da clorofila e a perda de odor, mantendo o sabor. Sánchez et al. (1998) avaliaram o efeito do tempo de armazenamento (um ano) e de diferentes embalagens (vidro e latas de alumínio) sobre a preservação de hortelã-comum (*Mentha spicata* L.), em condições ambientais. Foi possível conservar as folhas secas de hortelã-comum por até 8 meses sem afetar os padrões de qualidade para sua comercialização, em ambos tipos de embalagem.

Misharina et al. (2003) estudaram a composição do óleo essencial de manjerona (*Majorana hortensis*) durante o armazenamento por um ano, em ambiente escuro e com luz. O armazenamento no escuro foi associado com alterações insignificantes na composição do óleo essencial, e as suas características sensoriais se mantiveram praticamente inalteradas. No entanto o armazenamento à luz produziu alterações significativas na composição do óleo, devido às transformações químicas de terpenóides.

A influência do tempo de armazenamento sobre o teor e qualidade dos princípios ativos do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) foi avaliado por Martinazzo et al. (2009). Durante 12 meses de armazenamento o teor de óleo essencial e dos principais componentes químicos (citrinal e mirceno) diminuíram linearmente com o tempo, porém ainda permaneceu dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para produtos farmacêuticos.

Silva et al. (2010) avaliaram o efeito do armazenamento (0, 4, 8 e 12 meses) na composição química do óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera*) fragmentada (5 cm) e moída. Não foi constatada redução no teor de óleo essencial, quando as partes aéreas de carqueja foram armazenadas na forma de fragmentos ao longo de um ano. Resultados diferentes foram encontrados quando se armazenou partes aéreas moídas, constatando-se redução a partir da extração realizada imediatamente após a colheita para os demais tempos de armazenamento.

A influência do tempo de armazenamento (0, 3, 7, 14 e 28 dias) sobre a quantidade e qualidade do óleo essencial das folhas secas de dois genótipos (POG-002 e POG-021) de patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.) foi avaliada por Santana et al. (2010). Para o genótipo POG-002 a ausência de armazenamento das folhas (0 dias) resultou em teor estatisticamente superior aos das folhas armazenadas (3, 7, 14 e 28 dias) para 5 compostos (cicloseicheleno 0,47%,  $\beta$ -cariofileno 2,78%,  $\alpha$ -guaieno 8,03%, acifileno 1,47% e  $\alpha$ -bulneseno 9,96%) no óleo essencial. O contrário foi observado para os compostos pogostol e patchoulol, cujas concentrações no óleo essencial das folhas armazenadas foram significativamente superiores às concentrações das folhas não armazenadas. Já para o genótipo POG-021, houve influência significativa do armazenamento das folhas secas na concentração de apenas 2 compostos no óleo essencial,  $\alpha$ -bulneseno com concentração superior em 14 dias (11,03%), e germacreno A, superior em 3 e 7 dias de armazenamento (0,40 e 0,41%).

Usai et al. (2011) utilizaram três diferentes métodos de secagem (ar aquecido a 38 e 45 °C e liofilização a -50 °C seguido de secagem a 20 °C), com posterior armazenamento de um ano, para avaliar a composição química do óleo essencial de tomilho (*Thymus officinalis* L.) e alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.). Os autores concluíram que todos os métodos permitem o armazenamento de até um ano com perda insignificante de qualidade do óleo essencial.

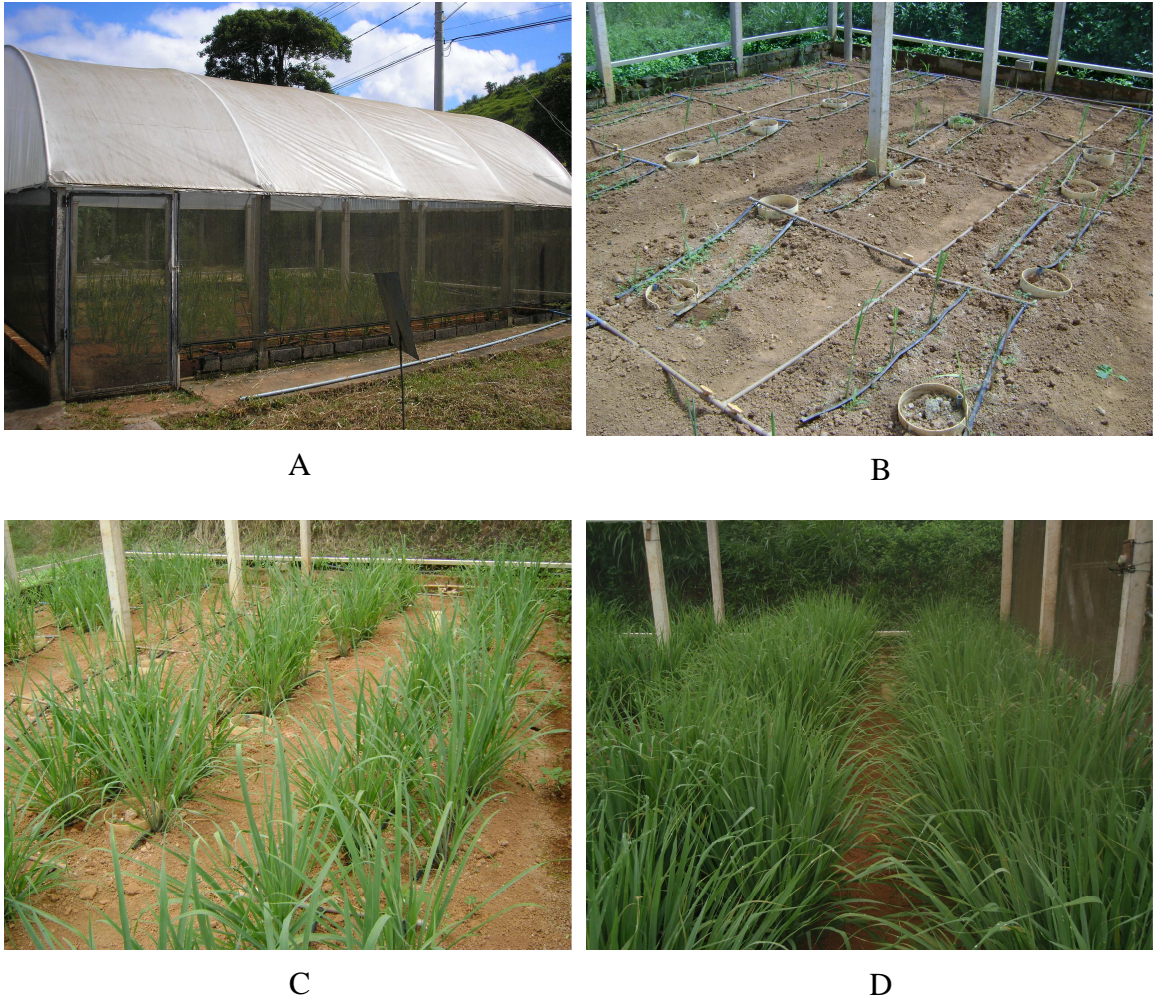
Se todas as recomendações técnicas durante a colheita, secagem e armazenamento forem realizadas, o produto chegará ao final da cadeia produtiva, seja ela o consumidor ou a indústria, com características físicas e químicas adequadas para a comercialização. Nesse contexto são necessário esforços na área de pré-processamento de plantas medicinais, aromáticas e condimentares, sobretudo, na área de secagem e armazenamento dessas espécies.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Capim-limão**

##### **3.1.1. Material vegetal**

Foram utilizadas folhas de *Cymbopogon citratus*, provenientes de plantações localizadas na área experimental de Irrigação e Drenagem, pertencente à Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. Os cultivos foram realizados em uma casa de vegetação de 52,5 m<sup>2</sup>, sendo as mudas propagadas por estaquia e plantadas em espaçamento de 0,30 m entre linhas e 0,30 m entre plantas conforme recomendado por Blank et al. (2007a). A casa de vegetação possuía cobertura na forma semicircular, com 7,5 m de comprimento, largura de 7 m e altura central de 5 m, coberta com filme de polietileno de baixa densidade, com 150 µm (Figura 4).



**Figura 4.** Cultivo do capim-limão. A. vista lateral da casa de vegetação; B. plantio das mudas; C. desenvolvimento; D. ponto de colheita.

Foram utilizados diferentes tratamentos de lâminas de irrigação (0,50; 0,75; 1,0; 1,25 e 1,50%), sendo utilizado para os ensaios de secagem e armazenamento o tratamento que obteve a maior quantidade de óleo essencial (0,75%). Para esse tratamento (0,75%) foi avaliado o efeito da idade da planta (3, 6, 9 e 12 meses) sobre o teor e a qualidade do óleo essencial. O delineamento foi inteiramente casualizado, com três repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância ( $P \leq 0,05$ ). As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste Dunnett a 5% de probabilidade.

A espécie a ser utilizada foi colhida no horário compreendido entre às 7:00 e 8:30 horas e a altura de corte foi definida em 20 cm a partir da extremidade basal da folha. Depois da colheita, antes de se iniciar a secagem, o material fresco foi

transportado para local apropriado, onde as folhas foram selecionadas, retirando-se as partes doentes e danificadas, assim como qualquer parte de outro vegetal ou material estranho. Em seguida as folhas foram picadas em pedaços de 2 cm de comprimento, pois segundo Martinazzo (2006) esse comprimento proporcionou o maior teor de óleo essencial em relação às folhas secas de 20 e 30 cm de comprimento. Após cortadas, as folhas foram colocadas em sacos de polietileno (40 µm), vedados e armazenados em câmaras B.O.D. a  $4 \pm 2$  °C até o momento da secagem.

Foram selecionadas aleatoriamente três amostras para serem analisadas ainda in natura, para avaliar o teor de água e realizar análises químicas.

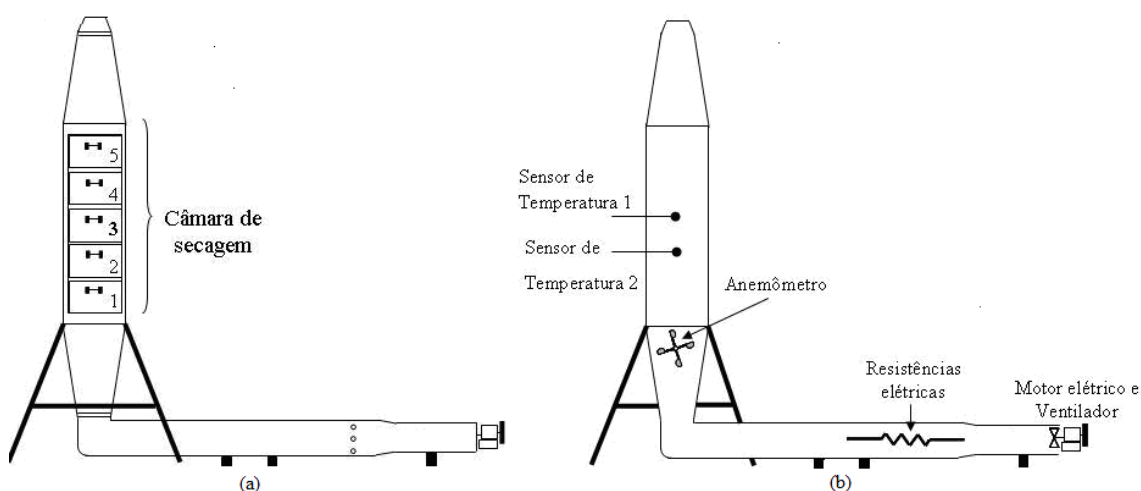
### **3.1.2. Determinação do teor de água**

Em virtude da falta de uma metodologia padrão no Brasil para a determinação do teor de água de plantas medicinais, aromáticas e condimentares, a determinação do teor de água foi realizada pelo método gravimétrico proposto pela ASAE (2000) para forrageiras, utilizando-se 25 g de amostra, três repetições, em estufa com circulação forçada do ar e com temperatura de  $103 \pm 2$  °C por 24 h.

### 3.1.3. Secagem

A secagem foi realizada no laboratório de Pré-processamento de Plantas Mediciniais, Aromáticas e Condimentares do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa, utilizando plantas com 12 meses de idade.

Para os testes de secagem foi utilizado o mesmo secador para plantas medicinais usado por Barbosa (2005), Martinazzo (2006), Lemos (2008) e Radünz et al. 2010, com ventilação forçada para insuflar o ar de secagem com fluxo ascendente e cinco bandejas de dimensões 0,25 x 0,25 x 0,15 m, com fundo telado, dispostas horizontalmente, porém dotado de resistências elétricas para o aquecimento do ar. Utilizou-se somente uma bandeja (número 3) para os ensaios (Figura 5). A velocidade do ar de secagem empregada em todos os ensaios foi de  $1,0 \text{ m s}^{-1}$ .



**Figura 5.** Vista frontal (a) e corte frontal (b) do Secador

Em virtude da falta de um método rápido para determinar o teor de água de plantas medicinais, o momento de finalizar o processo de secagem foi calculado matematicamente, obtendo-se a massa final desejada através da Equação 9. O teor inicial de água foi, previamente, determinado pelo método gravimétrico, e o final foi

fixado em 10% b.u., pois segundo Farias (2003), o teor estabelecido nas diferentes farmacopéias varia entre 8 e 14% b.u., havendo poucas exceções.

$$m_f = m_i \times \left( \frac{100 - X_i}{100 - X_f} \right) \quad (9)$$

em que:

$m_f$  - massa final (g);

$m_i$  - massa inicial (g);

$X_i$  - teor inicial de água (% b.u.);

$X_f$  - teor final de água (% b.u.).

O controle da temperatura do ar de secagem foi realizado por intermédio de microcontrolador PIC, o qual recebia o sinal de tensão enviado pelo sensor de temperatura. Para o controle da velocidade do ar, foi utilizado o inversor de frequência, conforme descrito Prates et al. (2011).

Para a aquisição dos dados de temperatura foram utilizados dois sensores LM 35 de alta precisão da National Semiconductor, colocados nas posições 1 e 2, conforme Figura 5(b). A saída desses sensores fornece um sinal de tensão com fator de escala de 10 mV para cada grau Celsius, o qual é enviado ao computador por meio de uma placa de aquisição de dados da Datapool Eletrônica. No computador, estes dados de temperatura são gravados em planilhas eletrônicas. Já os valores de velocidade eram mostrados no Display LCD, acoplado à saída do microcontrolador, de quatro em quatro segundos e anotados manualmente. A temperatura e umidade relativa ambiente foram medidas com auxílio de termo-higrômetro digital e o valor da umidade relativa do ar de secagem foi calculado pelo programa GRAPSI (MELO et al., 2004).

Os tratamentos de secagem foram dispostos em um esquema fatorial 5x3+2, constituído de cinco níveis de temperatura inicial do ar de secagem (60, 70, 80, 90 e 100 °C), três tempos de permanência nessa temperatura inicial (5, 10 e 15 min) e mais duas

testemunhas (secagem a 50 °C e planta in natura). O delineamento foi inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos estão representados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Metodologias SATTR avaliadas.

| SATTR                              | Temperatura inicial<br>(°C) | Temperatura final<br>(°C) | Δt<br>(min) |
|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------|
| 1                                  | 60                          | 50                        | 5, 10 e 15  |
| 2                                  | 70                          | 50                        | 5, 10 e 15  |
| 3                                  | 80                          | 50                        | 5, 10 e 15  |
| 4                                  | 90                          | 50                        | 5, 10 e 15  |
| 5                                  | 100                         | 50                        | 5, 10 e 15  |
| Testemunha 1                       | 50                          | 50                        | --          |
| Testemunha 2<br>(planta in natura) | --                          | --                        | --          |

A proposta inicial do trabalho era que o secador possuísse controle automático da temperatura do ar de secagem, preparado para receber os programas SATTR, ou seja, que as amostras depois de colocadas na câmara de secagem fossem submetidas à altas temperaturas em períodos de tempos curtos no início da secagem e posteriormente à temperatura constante de 50 °C até que o produto atingisse o teor de água de 10% b.u. No entanto, não foi utilizado sistema SATTR diretamente acoplado no secador devido a problemas de funcionamento do mesmo. Para contornar esse problema, os tratamentos iniciais da secagem (SATTR) foram realizados em estufa com circulação de ar forçada e imediatamente transferidos para o secador a temperatura de 50 °C para finalizar o processo de secagem.

Após a secagem, as amostras foram embaladas em sacos de polietileno (40 μm) e armazenadas em câmara climatizada a 4 °C, tipo B.O.D., até o momento das análises químicas, sendo as amostras retiradas ao acaso. Foi avaliado o teor de óleo essencial e os principais componentes químicos desse óleo (mirceno, neral, geranial e citral).

Os resultados foram submetidos à análise de variância ( $P \leq 0,05$ ). As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Dunnett a 5% de probabilidade. O software estatístico utilizado foi o Sistema para Análises Estatísticas e Genéticas (SAEG, 2007).

### 3.1.4. Extração

A extração foi realizada no Laboratório de Síntese de Agroquímicos (LASA), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Foi empregado o método de hidrodestilação, utilizando-se o aparelho denominado Clevenger (Figura 6).



**Figura 6.** Aparelho Clevenger utilizado.

O aparelho foi adaptado a um balão de fundo redondo com capacidade de 2.000 mL e o aquecimento foi mantido de forma a se obter a temperatura mínima necessária à ebulição. Para cada extração foram colocados no balão, para folhas secas, amostras de 20 g e para as folhas in natura 90 g, acrescidos de 1000 mL de água destilada (MARTINS, 2000). Para facilitar a extração, as folhas in natura foram cortadas transversalmente a cada 2 cm. O tempo de extração foi de 90 min, contados a partir do momento da ebulição, conforme determinado por Martinazzo (2006).

A cada intervalo de 30 min, após o início do processo de extração do óleo essencial, foi coletada uma alíquota de hidrolato (mistura de água e óleo) formando uma amostra composta no final do processo. Depois de obter o hidrolato, foi realizada a segunda etapa de extração, que consiste na separação do óleo essencial da água. Para isto, foi utilizado solvente orgânico pentano (3 x 30 mL), em funil de separação de 500 mL. Em um Erlenmeyer de 125 mL foi obtido a fração orgânica (pentano e óleo

essencial), a qual foi tratada com sulfato de magnésio anidro em excesso e, deixada em repouso por 5 min com a finalidade de retirar a água remanescente. Em seguida, a solução foi filtrada e concentrada em evaporador rotativo a 38 °C para reduzir o volume do solvente orgânico. Então o óleo essencial foi transferido para um frasco de vidro com capacidade de 5 mL, previamente tarado, e submetido a fluxo de nitrogênio gasoso até a evaporação total do solvente.

Depois o frasco contendo o óleo essencial foi pesado em balança analítica, obtendo-se assim a massa e então foram vedados com parafilme e papel alumínio e armazenados em a 4 °C até o momento da cromatografia.

### **3.1.5. Cromatografia**

As análises dos componentes químicos do óleo essencial de capim-limão foram realizadas no LASA. Essas análises foram constituídas de identificação e quantificação dos princípios ativos do óleo essencial e seguiram metodologia descrita em Adams (1995).

A identificação dos componentes do óleo essencial foi realizada em cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM), modelos GC 17A e QP 5000, ambos da Shimadzu, para o cromatógrafo a gás e detector de espectro de massas, respectivamente. A coluna cromatográfica empregada foi a DB-5 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura. Foi utilizado gás hélio como carreador a um fluxo de 1,8 mL min<sup>-1</sup>, razão de split de 1:5, tempo de corte do solvente de 5 min, temperatura no injetor de 220 °C e a temperatura do detector de 240°C. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C por 2 min, sendo programada para ter incremento de 3 °C por minuto até atingir 178 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 min, totalizando o tempo de análise de 50 min. Foram detectados no

espectrômetro de massas somente íons com a razão carga massa  $m/z$  entre 30 e 700. O volume da amostra injetado foi de 1  $\mu\text{L}$ , na concentração de 10.000 ppm, utilizando como solvente o hexano.

Para a realização da identificação dos compostos foi realizada a comparação dos espectros obtidos experimentalmente com os disponíveis na base de dados do equipamento e, pelo índice de Retenção de Kovatz. Para o cálculo desse índice foi necessária à injeção de uma mistura de hidrocarbonetos (C8 a C24), servindo os tempos de retenção destes para base de cálculo do índice de Kovats dos componentes dos óleos essenciais. Os tempos de retenção dos hidrocarbonetos e do componente do óleo essencial foram empregados para calcular o índice de Kovats de cada constituinte do óleo essencial, utilizando a Equação 10, descrita por Lanças (1993).

$$IK = 100 \times NC + 100 \times \left( \frac{\text{Log } t'_{RX} - \text{Log } t'_{RZ}}{\text{Log } t'_{R(Z+1)} - \text{Log } t'_{RZ}} \right) \quad (10)$$

em que:

IK - índice de Kovats (adimensional);

NC - número de carbonos do hidrocarboneto, imediatamente, anterior ao componente avaliado;

$t'_{RX}$  - tempo de retenção ajustado do componente avaliado;

$t'_{RZ}$  - tempo de retenção ajustado do hidrocarboneto, imediatamente, anterior ao componente avaliado;

$t'_{R(Z+1)}$  - tempo de retenção ajustado do hidrocarboneto, imediatamente, posterior ao componente avaliado.

Para a quantificação dos componentes dos óleos essenciais de capim-limão e tomilho, empregou-se o cromatógrafo a gás, acoplado ao detector por ionização de chamas (CG-DIC), fabricado pela Shimadzu, modelo QP 5000 e coluna SPB-5 de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura, 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. Utilizou-se o

nitrogênio como gás carreador a um fluxo de 1,8 mL min<sup>-1</sup>, razão de split de 1:30, tempo de corte do solvente de 5 min, temperatura no injetor de 220 °C e temperatura no detector de ionização chama de 240 °C. A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 40 °C e permanecer por 2 min, após com um incremento de 3 °C por min até atingir 178 °C, quando novamente foram mantidas por 2 min, totalizando o tempo de 50 min.

O volume de amostra injetado foi de 1 µL, na concentração de 10.000 ppm, utilizando como solvente o hexano. Os constituintes químicos presentes nos óleos essenciais foram quantificados baseando-se no método da normalização, em que as integrações de todas das áreas geradas pelos picos cromatográficos é considerada 100% e o percentual de cada pico é proporcional a sua área. Os cálculos foram feitos pelo programa presente no próprio computador conectado ao GC-FID.

### 3.1.6. Modelos matemáticos para curvas de secagem

O teor de água de equilíbrio para o capim-limão foi determinado pela Equação 11 proposta por Corrêa et al. (2002).

$$X_e = \frac{1}{(a \cdot T^b + UR^c)} \quad (11)$$

em que:

X<sub>e</sub> - Teor de água de equilíbrio (b.s.);

T - Temperatura do ar (°C);

UR - Umidade relativa do ar de secagem (decimal);

a, b, c - constantes que dependem da natureza do produto. Para o capim-limão:

$$a = -1,0484; b = -0,0221 \text{ e } c = -0,0628.$$

A razão de teor de água (RX), durante as diferentes condições do ar de secagem, foi calculada empregando a Equação 12.

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} \quad (12)$$

em que:

RX - razão de teor de água (adimensional);

$X_t$  - teor de água do produto no tempo x (b.s.);

$X_0$  = teor de água inicial do produto (b.s.).

Os valores experimentais de RX, para cada temperatura do ar de secagem, foram ajustados a 12 diferentes modelos matemáticos comumente citados na literatura, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Modelos matemáticos que foram avaliados para descrever o processo de secagem em camada delgada das folhas de *Cymbopogon citratus* e *Thymus vulgaris*.

| Modelo                               | Equação                                        | Referência                                  |
|--------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Exponencial simples, 2 parâmetros    | $RX = a.exp(-k.t)$                             | Henderson e Pabis (1961)                    |
| Exponencial de simples, 3 parâmetros | $RX = a.exp(-k.t)+b$                           | Akpinar & Bicer (2005)                      |
| Exponencial de duplo, 2 parâmetros   | $RX = a.exp(-k.t)+(1-a).exp(-k.a.t)$           | Kassem (1998) apud Togrul & Pehlivan (2003) |
| Exponencial de duplo, 3 parâmetros   | $RX = a.exp(-k.t)+(1-a).exp(-k.b.t)$           | Sharaf-Elden et al. (1980)                  |
| Exponencial de duplo, 4 parâmetros   | $RX = a.exp(-k_0.t)+b.exp(-k_1.t)$             | Henderson (1974)                            |
| Exponencial de triplo, 6 parâmetros  | $RX = a.exp(-k.t)+b.exp(-k_0.t)+c.exp(-k_1.t)$ | Karathanos (1999)                           |
| Lewis                                | $RX = exp(-k.t)$                               | Lewis (1921)                                |
| Page                                 | $RX = exp(-k.t^n)$                             | Page (1949) apud Bruce (1985)               |
| Page modificado                      | $RX = exp(-k.t)^n$                             | Overhults et al. (1973)                     |
| Midilli et al.                       | $RX = a.exp(-k.t^n)+b.t$                       | Midilli et al. 2002                         |
| Thompson                             | $RX = exp(-a-(a^2+4.b.t)^{1/2})/2.b$           | Tompson et al. (1968)                       |
| Wang & Singh                         | $RX = 1+a.t+b.t^2$                             | Wang & Singh (1978)                         |

A difusividade efetiva foi calculada pela Equação 7 baseada na Lei de Fick, utilizando-se oito termos da série.

A energia de ativação, que expressa a dependência da difusividade em função da temperatura, foi calculada pela equação de Arrhenius (Equação 8).

Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais foi realizado análise de regressão não-linear, pelo método Simplex-Quasi-Newton, empregando-se o programa computacional STATISTICA 8.0<sup>®</sup>, sendo os valores dos parâmetros dos modelos, estimados em função da temperatura do ar de secagem.

A escolha do modelo foi realizada em função do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$ ), do erro médio relativo (EMR) e do erro médio estimado (EME). O erro médio relativo e o erro médio estimado, para cada modelo, foram determinados pelas Equações 13 e 14, respectivamente.

$$EMR = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - Y_0|}{Y} \quad (13)$$

$$EME = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y_0)^2}{GLM}} \quad (14)$$

em que:

n - número de observações;

Y - valor observado;

Y0 - valor estimado pelo modelo; e

GLM - graus de liberdade do modelo.

### 3.1.7. Armazenamento

Para a etapa de armazenamento, as folhas de capim-limão, depois de submetidas ao processo de secagem (SATTR), foram acondicionadas em embalagem conjunta de

papel Kraft e polietileno (40 µm), sendo colocado o polietileno na parte interna e o Kraft na parte externa, conforme tem sido utilizado por vários produtores para a comercialização (Figura 7). Martinazzo et al. (2009) verificaram que esta embalagem impede o escurecimento das folhas de capim-limão após o armazenamento e foi a que melhor preservou a qualidade do óleo essencial das folhas dessa espécie.



**Figura 7.** Armazenamento das folhas de secas de *Cymbopogon citratus*. A. amostras secas em sacos de polietileno; B. armazenamento das amostras secas na embalagem conjunta de polietileno (interior) e papel Kraft (exterior)

Foram colocados 50 g de produto seco em cada embalagem. Em seguida, os pacotes foram dispostos em prateleiras no interior de uma sala localizada no setor de Armazenamento do Departamento de Engenharia Agrícola, sob condições de temperatura e umidade relativa ambientes, ou seja, sem controle dessas variáveis.

A temperatura e a umidade relativa do ambiente de armazenamento foram registradas diariamente por meio de termopares do tipo T e os valores armazenados em um microcomputador. O período de armazenamento total foi de um ano. Ao final desse período, as amostras foram encaminhadas para análises químicas.

Os tratamentos de armazenamento foram dispostos em esquema fatorial 5x3+1, constituído de cinco níveis de temperatura inicial do ar de secagem (60, 70, 80, 90 e 100 °C), três tempos de permanência nessa temperatura inicial (5, 10 e 15 min) e mais uma

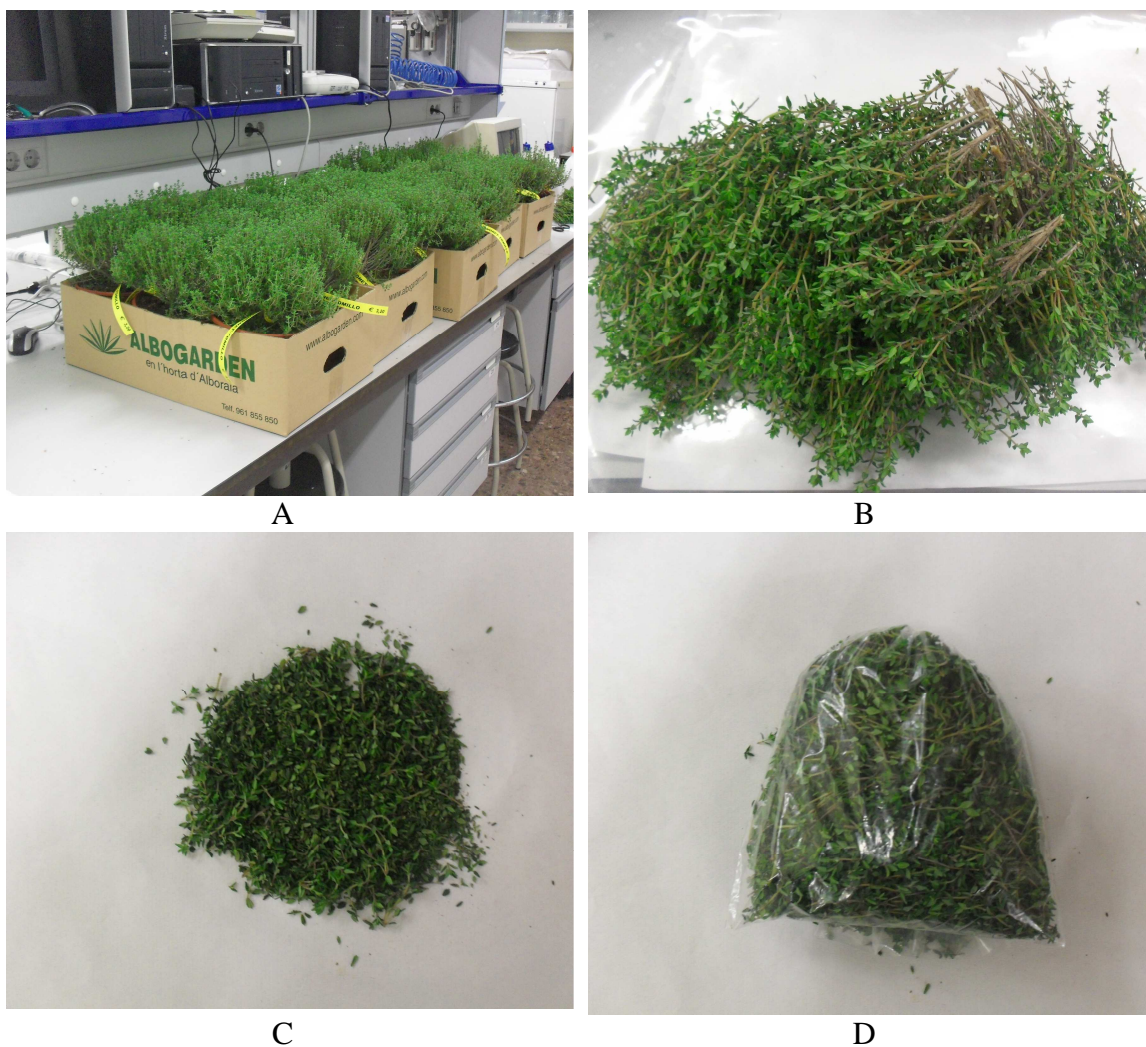
testemunha (secagem a 50 °C). O delineamento foi inteiramente casualizado, com três repetições.

Foi realizado a análise conjunta, para as variáveis teor de óleo, mirceno, neral, geranial e citral, entre armazenamento no ano 0 e 1. O ano 0 correspondeu ao teor de óleo e as concentrações dos princípios ativos presentes no instante imediatamente depois do processo de secagem, e o ano 1 após o período de armazenamento. Para análise estatística das variáveis, foi utilizada fundamentação estatística de comparação de médias (Dunnett a 5%) dos tratamentos com a secagem a 50 °C.

## **3.2. Tomilho**

### **3.2.1. Material vegetal**

Foram adquiridas plantas de tomilho, provenientes de plantações do viveiro comercial Alborgaden S.I., localizado na cidade de Valencia, Espanha. As plantas eram cultivadas individualmente em vasos e, antes da secagem, os ramos eram cortados, as folhas retiradas manualmente, acondicionadas em sacos de polietileno (40 µm) e armazenadas em B.O.D a  $4 \pm 2$  °C até o momento da secagem (Figura 8).



**Figura 8.** Procedimento antes de iniciar os ensaios de secagem. A. planta inteira de tomilho; B. ramos contendo folhas de tomilho; C. folhas; D. folhas em sacos plásticos.

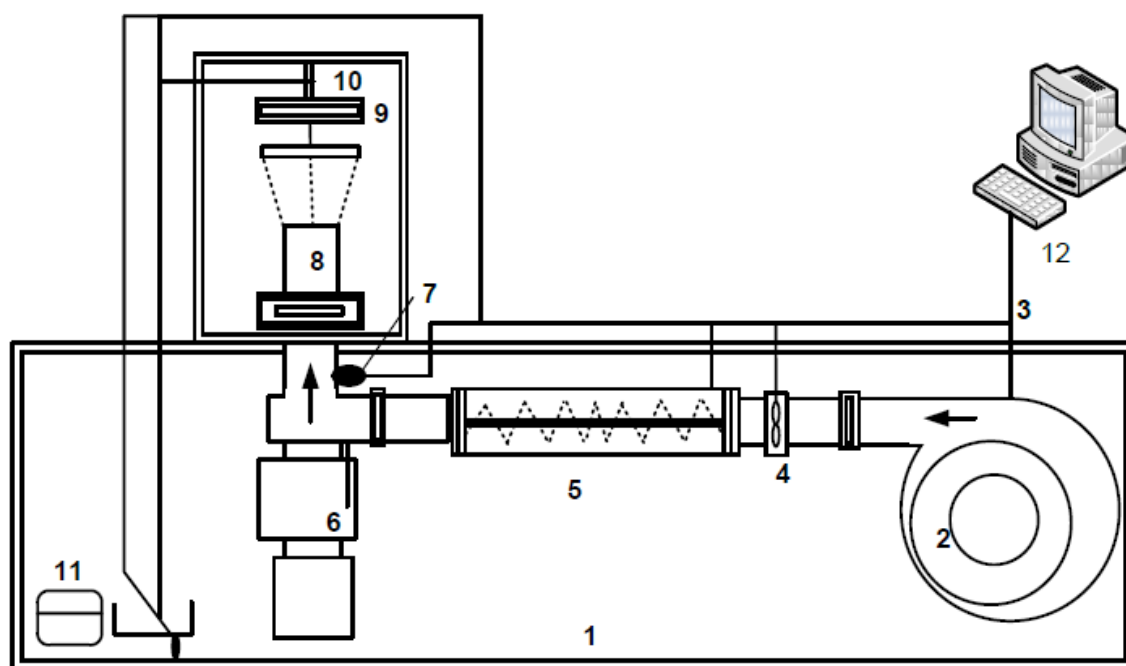
### 3.2.2. Determinação do teor de água

O teor de água foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela AOAC (1997), utilizando-se 5 g de amostra, três repetições, em estufa a vácuo e com temperatura de  $70 \pm 2$  °C, durante 24 h.

### 3.2.3. Secagem

Os ensaios de secagem das folhas de tomilho foram realizadas no Laboratório do Grupo de Análise e Simulação de Processos Agroalimentares, situado no Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Universidade Politécnica de Valencia, Espanha.

Foi utilizado um secador de fluxo de ar ascendente (Figura 9). O secador dispunha de sistema de pesagem automático que registrava em um microcomputador a cada 5 min a massa do produto, umidade relativa e temperatura do ar ambiente e do ar secagem e velocidade do ar de secagem. A velocidade do ar de secagem foi de  $1 \text{ m s}^{-1}$  para todos os ensaios de secagem. A secagem foi finalizada quando o produto atingiu o teor de água de 10% b.u.



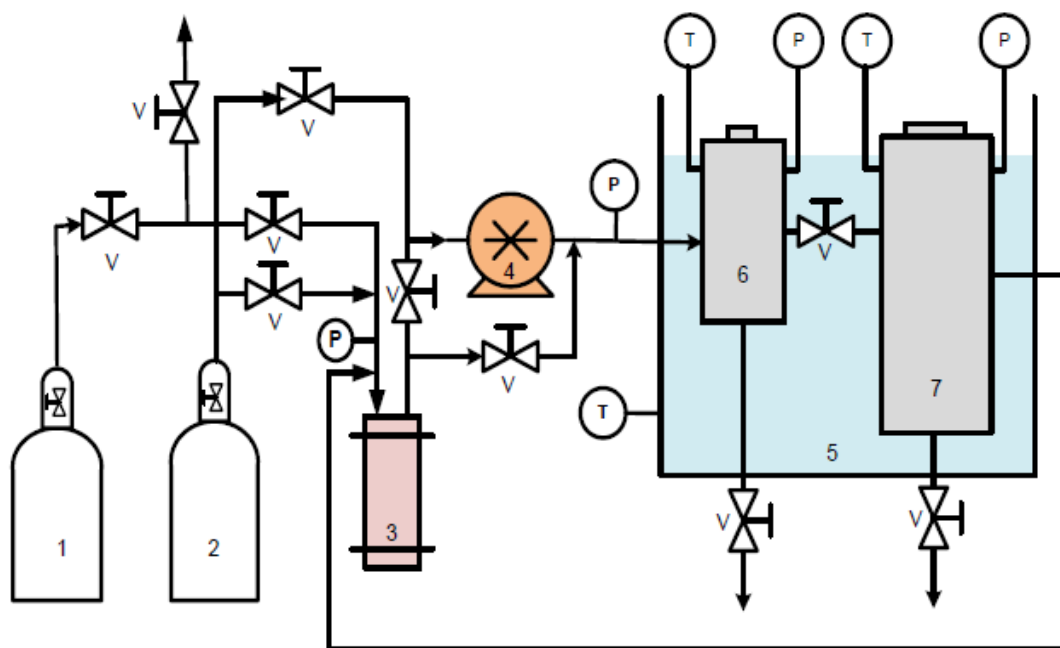
**Figura 9.** Esquema do secador. 1. Suporte; 2. Ventilador; 3. Controle do fluxo de ar; 4. Anemômetro; 5. Resistências elétricas; 6. Válvula pneumática; 7. Sensor de temperatura; 8. Câmara de secagem; 9. Balança; 10. Elevador; 11. Compressor; 12. Computador de aquisição de dados e controle.

Foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, empregando-se cinco temperaturas do ar de secagem (30, 40, 50, 60, 70 °C), com três repetições. A avaliação do rendimento de óleo essencial, assim como de seus principais

constituintes químicos ( $\beta$ -mirreno, p-cimeno,  $\gamma$ -terpineno, cis-sabineno, linalol, timol, carvacrol, trans-cariofileno) foi realizada de forma similar à descrita no item 3.1.3.

### 3.2.4. Extração

Para a obtenção do óleo essencial das folhas de tomilho foi empregado o método por extração com fluidos supercríticos, realizada no laboratório do Grupo de Análise e Simulação de Processos Agroalimentares, situado na Universidade de Valencia. Este equipamento é constituído, basicamente, por um extrator de 200 mL e um separador de 500 mL de capacidade, ambos mantidos na mesma temperatura graças ao banho termostático (Figura 10). O equipamento dispõe de um cilindro de CO<sub>2</sub> e outro de N<sub>2</sub> que permitem alcançar, no mais curto espaço de tempo possível, a pressão desejada no processo através da utilização de uma bomba, com pressão máxima de operação de 700 bar. Além disso, o equipamento também dispõe de dispositivos de controle de pressão e temperatura.



**Figura 10.** Esquema geral do extrator com CO<sub>2</sub> supercrítico utilizado. 1) Cilindro N<sub>2</sub>, 2) Cilindro CO<sub>2</sub>, 3) Reserva de CO<sub>2</sub>, 4) Bomba, 5) Banho termostático; 6) Extrator, 7) Separador, V) Válvulas, P) Manómetros, T) Sondas de Temperatura.

O extrator é composto de uma coluna de extração de aço inoxidável, de diâmetro interno de 0,0545 m e altura de 0,1286 m. No interior dessa coluna, foi colocado um pequeno cilindro que continha 10 g do material vegetal proveniente dos ensaios de secagem e também fresco (testemunha) juntamente com 20 mL de etanol, e, após atingir o equilíbrio térmico, a coluna foi pressurizada com CO<sub>2</sub> até atingir a pressão requerida. Uma vez atingido este valor, a válvula micrométrica na saída da coluna foi aberta, para admissão de CO<sub>2</sub> na vazão desejada. O tempo de extração foi de 2 h, determinado por testes preliminares. Os extratos foram coletados em provetas e transferido 2 mL para frascos de 5 mL de capacidade que foram vedados e armazenados a 0 °C, para evitar a perda dos compostos voláteis, até o momento da cromatografia. A extração supercrítica do tomilho foi realizada a uma pressão de 350 bar e temperatura 35 °C. A pressão do separador se manteve constante em 60 bar e o fluxo de CO<sub>2</sub> foi de 6,5 mL min<sup>-1</sup>. A pressão de extração foi regulada manualmente através da abertura e fechamento da válvula micrométrica.

### **3.2.5. Cromatografia**

A cromatografia dos componentes químicos do óleo essencial de tomilho foi realizada de forma similar à descrita no item 3.1.5.

### **3.2.6. Modelos matemáticos para curvas de secagem**

Para tomilho o teor de água de equilíbrio foi determinado pela equação de Halsey modificada (Equação 15) proposta por Soysal e Oztekin (2001).

$$X_e = \frac{\ln(UR)}{\exp(a + b \cdot T^d)^{-1/c}} \quad (15)$$

em que:

T - Temperatura do ar (K);

a,b,c,d - constantes que dependem da natureza do produto. Para o tomilho:

$$a = 2,97977; b = - 0,00258; c = 1,44139; d = 1,37743$$

A difusividade efetiva, a energia de ativação e o ajuste dos modelos matemáticos foram determinados de maneira semelhante ao descrito no item 3.1.6.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Capim-limão

#### 4.1.1. Difusividade efetiva, energia de ativação e curvas de secagem

Os valores de teor de água de equilíbrio para capim-limão, calculados por meio da equação 11 proposta por Corrêa et al. (2002), estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Teores de água de equilíbrio para secagem com (SATTR) e sem pré-tratamento (50 °C constante).

| Temperatura<br>(°C) | Teor de água de equilíbrio (b.u.) |       |       |
|---------------------|-----------------------------------|-------|-------|
|                     | Tempo (min)                       |       |       |
|                     | 5                                 | 10    | 15    |
| 60                  | 6,774                             | 6,720 | 6,732 |
| 70                  | 6,792                             | 6,829 | 6,820 |
| 80                  | 6,719                             | 6,720 | 6,767 |
| 90                  | 6,834                             | 6,755 | 6,785 |
| 100                 | 6,785                             | 6,877 | 6,875 |
|                     | Secagem sem pré-tratamento        |       |       |
| 50                  |                                   | 7,009 |       |

Os valores calculados da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) obtidos para os diferentes tratamentos de secagem das folhas de capim-limão estão apresentados na Tabela 4. Verifica-se, para os pré-tratamentos de secagem (SATTR), que a difusividade efetiva é diretamente proporcional ao aumento da alta temperatura inicial (60, 70, 80, 90, 100 °C), bem como ao aumento do tempo de permanência nessa alta temperatura (5, 10 e 15 min), mostrando a diminuição da resistência interna à transferência de massa com a elevação da temperatura e tempo. Estes valores foram determinados pela Equação 7 com utilização de oito termos da série, a partir do qual o  $D_{ef}$  não variava.

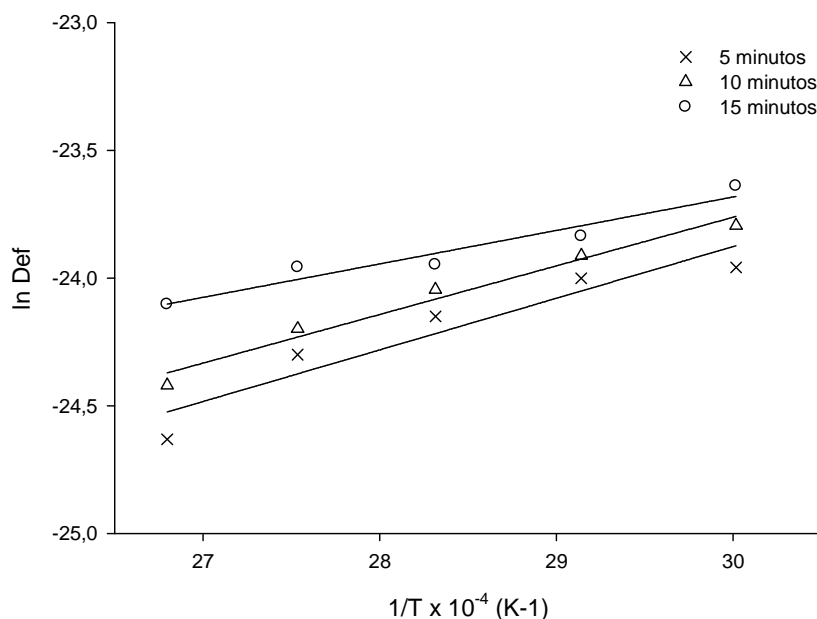
**Tabela 4.** Valores calculados da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) obtidos para folhas de capim-limão submetidas ao pré-tratamento de secagem (SATTR) e secagem com temperatura constante a 50 °C.

| Difusividade efetiva ( $m^2 s^{-1}$ ) |                        |                        |                        |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Temperatura<br>(°C)                   | Tempo (min)            |                        |                        |
|                                       | 5                      | 10                     | 15                     |
| 60                                    | $2,01 \times 10^{-11}$ | $2,48 \times 10^{-11}$ | $3,41 \times 10^{-11}$ |
| 70                                    | $2,80 \times 10^{-11}$ | $3,09 \times 10^{-11}$ | $3,93 \times 10^{-11}$ |
| 80                                    | $3,25 \times 10^{-11}$ | $3,61 \times 10^{-11}$ | $3,98 \times 10^{-11}$ |
| 90                                    | $3,77 \times 10^{-11}$ | $4,12 \times 10^{-11}$ | $4,44 \times 10^{-11}$ |
| 100                                   | $3,93 \times 10^{-11}$ | $4,64 \times 10^{-11}$ | $4,91 \times 10^{-11}$ |
| Secagem sem pré-tratamento            |                        |                        |                        |
| 50                                    | $3,24 \times 10^{-11}$ |                        |                        |

Observando a tabela acima, verifica-se que a faixa da difusividade efetiva foi de  $2,01$  a  $4,91 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ . Estes valores estão dentro da faixa ( $1,00$  a  $6,03 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ ) obtida por Martinazzo (2006) ao secar diferentes comprimentos de cortes das folhas de capim-limão (2, 5, 20 e 30 cm) a diferentes temperaturas (40, 50 e 60 °C). Para o comprimento de 2 cm e temperatura do ar de secagem a 50 °C, Martinazzo (2006) encontrou valor da difusividade efetiva de  $3,20 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ , valor muito próximo ao encontrado no presente trabalho ( $3,24 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ ), para esta mesma temperatura de secagem e comprimento de folha. Barbosa et al. (2007) observaram que os valores da difusividade efetiva calculados para as folhas de erva-cidreira (*Lippia alba*) variaram entre  $2,91 \times 10^{-12}$  e  $11,71 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$  para a faixa de temperatura de 40 a 80 °C. Valores

superiores foram obtidos por Akpinar (2006),  $4,53 \times 10^{-12} < D_{ef}, 7,04 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para as espécies menta (*Mentha* sp.), salsinha (*Petroselinum crispum*) e manjeriço (*Ocimum basilicum*). A difusividade efetiva depende das características do ar de secagem e das demais propriedades físico-químicas da espécie estudada (RIZVI, 1986), sendo uma possível explicação para a diversidade de resultados encontrados nos trabalhos relacionados ao tema.

Na Figura 11, estão representados os valores de  $\ln(D_{ef})$  para cada tratamento de secagem SATTR, em função do inverso da temperatura absoluta do ar de secagem. Observa-se que a difusividade efetiva apresentou comportamento linear em função da alta temperatura inicial do ar de secagem dos tratamentos SATTR, mostrando a dependência de Arrhenius.



**Figura 11.** Relação do tipo Arrhenius entre a difusividade efetiva e a temperatura absoluta para folhas de capim-limão em diferentes tempos de pré-secagem (SATTR).

A seguir são apresentados (Tabela 5), os valores da energia de ativação calculados como a inclinação das retas obtidas (Figura 11). Observa-se que os valores da energia de ativação aumentaram com o aumento do tempo de permanência na alta

temperatura, comportamento esperado, pois a energia de ativação depende da taxa de transferência de calor. Quanto maior o tempo de permanência para uma determinada temperatura, maior será a taxa de transferência de calor, e conseqüentemente menor será a energia de ativação necessária para a difusão da água.

**Tabela 5.** Valores calculados da energia de ativação ( $E_a$ ) obtidos para folhas de capim-limão em diferentes tempos de pré-secagem (SATTR).

| Tempo (min) | Energia de Ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) |
|-------------|----------------------------------------------|
| 5           | 10,87                                        |
| 10          | 15,80                                        |
| 15          | 16,78                                        |

Nas Tabelas 1 a 4 do Apêndice são apresentados os valores dos coeficientes de determinação ajustados ( $R^2$ ), dos erros médios relativos (EMR) e dos erros médios estimados (EME), para cada um dos modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais de secagem das folhas de capim-limão.

Observando as Tabelas 1 a 3 do Apêndice verifica-se que apesar do coeficiente de determinação ter apresentado resultados superiores a 90%, independentemente do modelo e do tempo de permanência em alta temperatura nos pré-tratamentos de secagem, apenas os modelos de Midilli et al. e exponencial duplo de 3 parâmetros obtiveram valores do coeficiente de determinação acima 99% e erro médio relativo inferior a 10% para todos os tratamentos de secagem com SATTR. Esses dois modelos também apresentaram os menores valores para o erro médio estimado. Coeficientes de determinação acima de 98% representam um bom ajuste do modelo matemático avaliado para descrever o fenômeno de secagem (MADAMBA et al., 1996). De acordo com Aguerre et al. (1989), erros médios relativos inferiores a 10% indicam bom ajuste dos valores observados em relação aos ajustados pelo modelo em questão. O valor do erro médio estimado é inversamente proporcional à capacidade do modelo em descrever com fidelidade o processo de secagem (PANCHARIYA et al., 2002).

No entanto, o modelo exponencial duplo de 3 parâmetros apresentou o melhor ajuste para descrever o processo de secagem das folhas de capim-limão com pré-tratamento (SATTR) em todos os tempos de permanência em alta temperatura (5, 10 e 15 min), pois os resultados obtidos para os coeficientes de determinação foram os maiores, e os erros médios relativos e erros médios estimados foram os menores entre os 12 modelos avaliados. O modelo exponencial duplo de 3 parâmetros apresentou coeficientes de determinação superiores 99,92%, erro médio relativo e erro médio estimado inferiores a 4,88% e 0,0192, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4 do Apêndice para a secagem a 50 °C constante, verifica-se que todos os modelos avaliados, com exceção dos modelos de Thompson e Wang & Singh, representaram a secagem das folhas de capim-limão com grau satisfatório de precisão, apresentando coeficientes de determinação superiores a 99,37%, erros médios relativos inferiores a 9,58% e erros médios estimados inferiores a 0,032. Entretanto, o modelo exponencial duplo de 3 parâmetros também foi o que melhor ajustou os dados experimentais, pois apresentou maior valor de coeficiente de determinação (99,95%), menor erro médio relativo (3,43%) e menor erro médio estimado (0,0097). O modelo de Midilli et al., de forma semelhante ao que ocorreu na secagem com pré-tratamento, também apresentou um bom ajuste para a secagem a 50 °C com o segundo menor valor do erro médio relativo (4,59%).

Na Tabela 6 são apresentados os valores dos parâmetros para o modelo exponencial duplo de 3 parâmetros, que apresentou ajuste adequado aos dados experimentais para todos os tratamentos SATTR e para a secagem a temperatura constante de 50 °C.

A Equação geral 16 representa a estimativa para parâmetro “k” do modelo exponencial duplo de 3 parâmetros em função dos tempos de permanência em alta

temperatura (5, 10, e 15 min) e das elevadas temperaturas iniciais (60, 70, 80, 90 e 100 °C). Os parâmetros “a” e “b” do modelo não foram significativos.

$$k = -0,1565 + 0,04335*\Theta - 0,001499*\Theta^2 + 0,001419*T \quad (16)$$

$$R^2 = 0,74$$

**Tabela 6.** Valores estimados dos parâmetros do modelo exponencial duplo de 3 parâmetros obtidos para os tratamentos de secagem das folhas de capim-limão submetidas ao pré-tratamento de secagem (SATTR) e sem pré-tratamento (50 °C constante).

| Tempo (min)                                  | Temperatura (°C) | Coeficientes |          |          |
|----------------------------------------------|------------------|--------------|----------|----------|
|                                              |                  | k            | a        | b        |
| 5                                            | 60               | 0,045839     | 0,139493 | 0,103458 |
|                                              | 70               | 0,100822     | 0,184409 | 0,090237 |
|                                              | 80               | 0,124322     | 0,176998 | 0,092151 |
|                                              | 90               | 0,171560     | 0,120405 | 0,143358 |
|                                              | 100              | 0,239349     | 0,231886 | 0,069245 |
| 10                                           | 60               | 0,225042     | 0,189921 | 0,074150 |
|                                              | 70               | 0,234160     | 0,076441 | 0,122652 |
|                                              | 80               | 0,240204     | 0,140564 | 0,098055 |
|                                              | 90               | 0,249843     | 0,166606 | 0,078033 |
|                                              | 100              | 0,254161     | 0,152380 | 0,117814 |
| 15                                           | 60               | 0,233961     | 0,075431 | 0,112652 |
|                                              | 70               | 0,248677     | 0,320043 | 0,040343 |
|                                              | 80               | 0,275803     | 0,242931 | 0,059126 |
|                                              | 90               | 0,292178     | 0,070815 | 0,074794 |
|                                              | 100              | 0,299191     | 0,169862 | 0,093749 |
| Secagem sem pré-tratamento (50 °C constante) |                  |              |          |          |
|                                              | 50               | 0,127482     | 0,174461 | 0,083738 |

Observa-se, na Tabela 6, que para cada tempo de permanência em alta temperatura, o parâmetro “k” aumenta em função da elevação temperatura do ar de secagem. Também é possível verificar que, para uma mesma temperatura inicial, ocorre aumento do valor de “k” com o aumento do tempo. O parâmetro “k” está relacionado com a difusão do líquido que controla o processo de secagem (MADAMBÁ et al, 1996) e varia de acordo com a temperatura de secagem e teor de água inicial do produto (BROOKER et al., 1992).

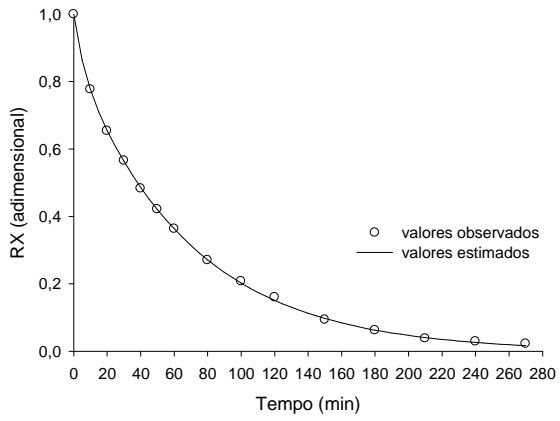
A secagem das folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) foi avaliada por Ibrahim et al. (2009), empregando quatro modelos matemáticos (Lewis, Page, Page Modificado e exponencial simples de 2 parâmetros) aos dados experimentais. Os autores definiram o modelo de Lewis como o mais adequado para descrever as curvas de secagem nas temperaturas de 35, 45 e 55 °C. Essa mesma espécie foi seca por Martinazzo et al. (2010) em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C), objetivando obter os modelos de secagem para a espécie. As curvas foram ajustadas a partir dos dados experimentais utilizando-se dez diferentes modelos matemáticos (Page, Lewis, exponencial simples de 2 parâmetros, exponencial duplo de 2 parâmetros, exponencial duplo de 3 parâmetros, exponencial duplo de 4 parâmetros, exponencial triplo de 6 parâmetros, Page modificado, Wang & Sing e Thompson). O modelo de Page modificado foi o que melhor se ajustou aos dados observados para descrição da cinética de secagem das folhas de capim-limão. Em estudo prévio, Martinazzo et al. (2007), estudaram a secagem de capim-limão. Os dados experimentais foram ajustados a vários modelos, sendo eles: Lewis, Page, Page modificado, Thompson, exponencial simples de 2 parâmetros, exponencial simples de 3 parâmetros, exponencial duplo de 2 parâmetros, exponencial duplo de 3 parâmetros, exponencial duplo de 4 parâmetros, exponencial triplo de 6 parâmetros, Wang e Sing e Midilli et al. Os autores concluíram que o modelo proposto por Midilli et al. foi o que melhor se adequou aos dados experimentais.

O efeito da secagem SATTR sobre fatias de banana (*Musa spp*) foi avaliado em dois experimentos realizados por Hofsetz e Lopes (2005) e Hofsetz et al. (2007), respectivamente. Em um primeiro experimento os frutos foram secos em três etapas: inicialmente por 5 min a 70 °C, em seguida fixado a etapa SATTR (130, 140, 150 °C por 9, 12, 15 min) e, por ultimo, secagem a 70 °C até teor de água final de 3% b.u. Foi verificado que os modelos matemáticos de Page e exponencial descreveram satisfatoriamente o processo de secagem. No segundo experimento foi aplicado na etapa

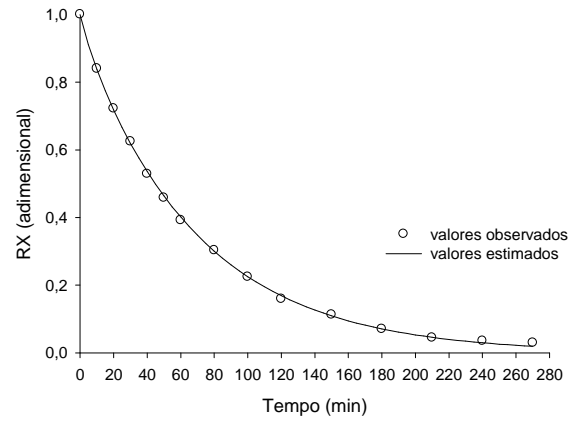
inicial do processo de secagem três SATTR: temperatura do ar de secagem a 130 °C por 23 min; 140 °C por 15 min e 150 °C por 12 min, sendo a temperatura posteriormente ajustada para 70 °C até finalizar o processo de secagem. Também foi avaliado a secagem convencional utilizando temperatura constante do ar de secagem a 70 °C. Os autores concluíram que o modelo de Lewis apresentou o melhor grau de adequação aos dados experimentais.

Pardeshi e Chattopadhyay (2010) avaliaram 15 modelos matemáticos para ajustar os dados de secagem SATTR de um cereal a base de soja e trigo. O processo de secagem SATTR foi com temperatura do ar variando entre 200 e 240 °C e tempo entre 5 e 50 s. A velocidade do ar foi mantida em 3,95 m s<sup>-1</sup>. O modelo de Page foi o que melhor ajustou os dados de secagem.

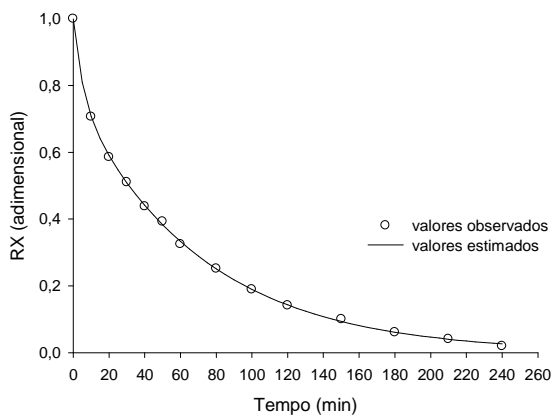
Na Figura 12 estão demonstrados os dados experimentais e as curvas ajustadas pelo modelo exponencial duplo de 3 parâmetros para descrever a cinética de secagem das folhas de capim-limão secadas a 50 °C constante e submetida a secagem com tratamento prévio (SATTR).



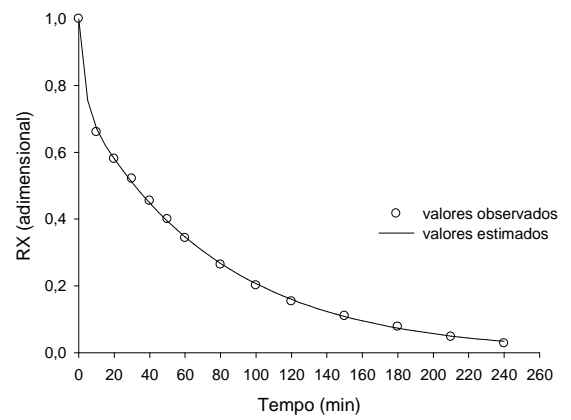
50 °C



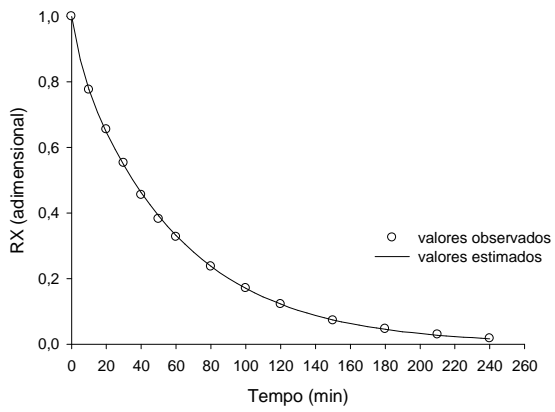
Pré-tratamento a 60 °C por 5 min



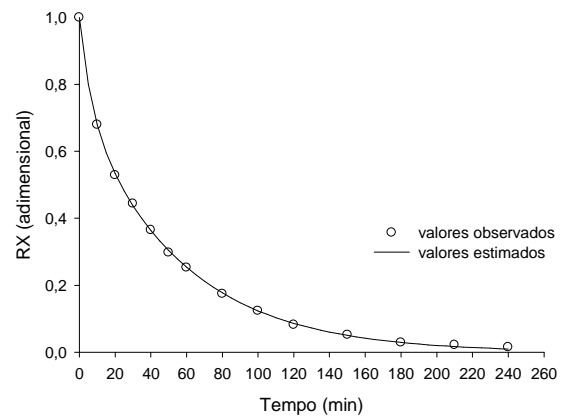
Pré-tratamento a 60 °C por 10 min



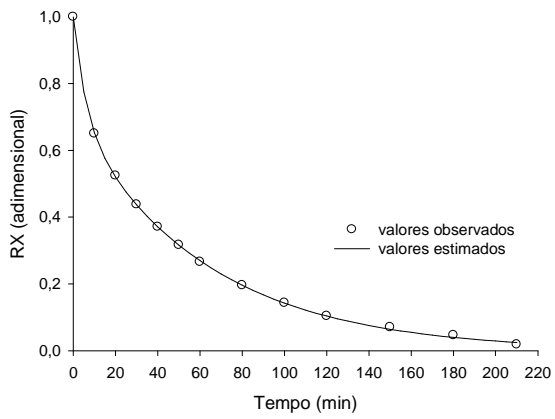
Pré-tratamento a 60 °C por 15 min



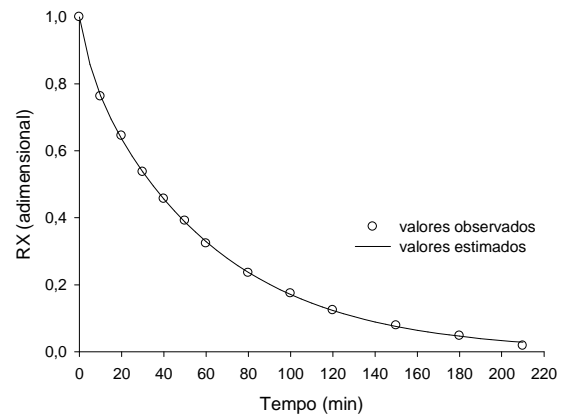
Pré-tratamento a 70 °C por 5 min



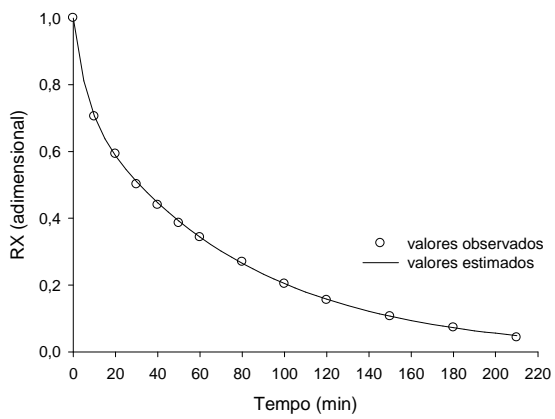
Pré-tratamento a 70 °C por 10 min



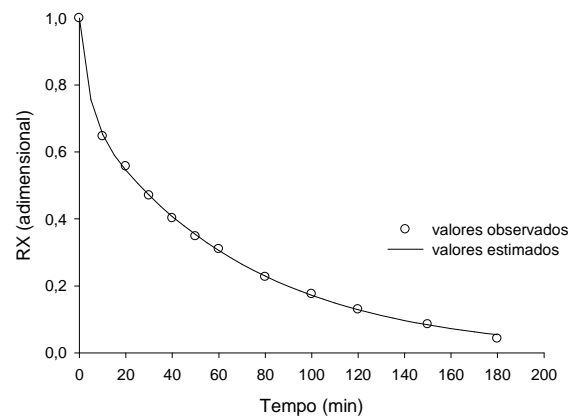
Pré-tratamento a 70 °C por 15 min



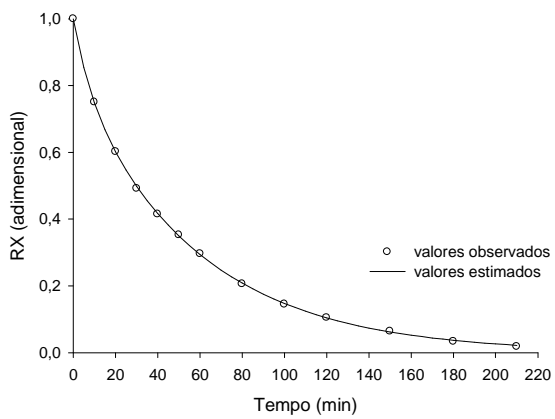
Pré-tratamento a 80 °C por 5 min



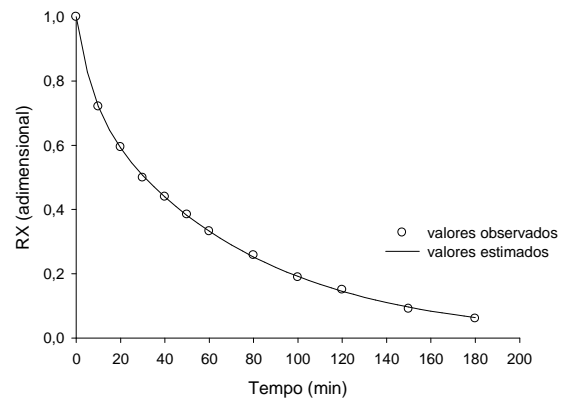
Pré-tratamento a 80 °C por 10 min



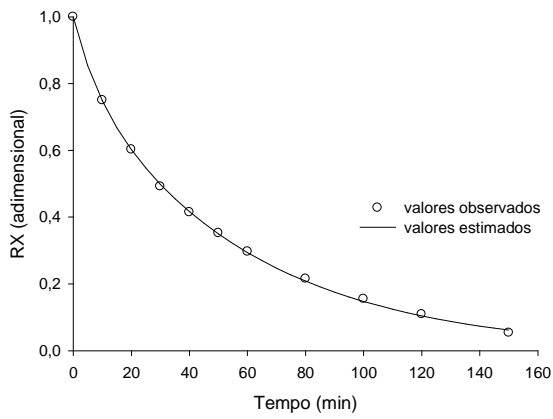
Pré-tratamento a 80 °C por 15 min



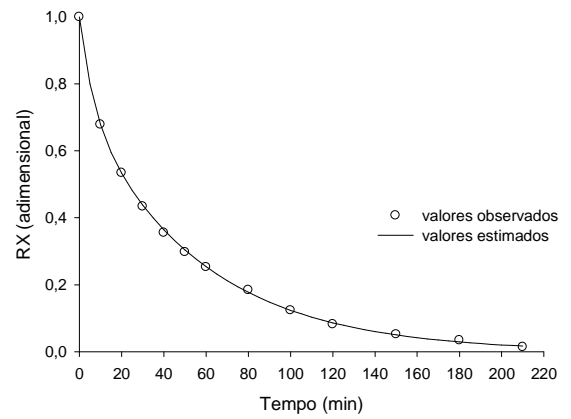
Pré-tratamento a 90 °C por 5 min



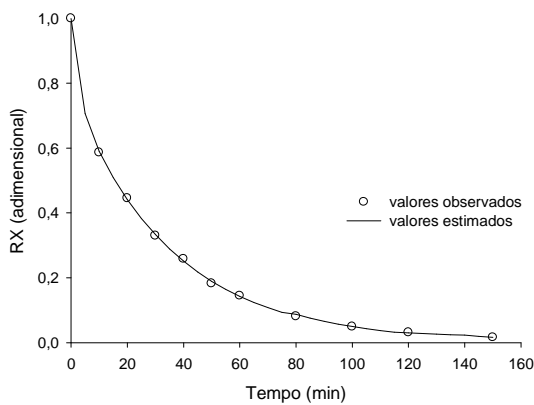
Pré-tratamento a 90 °C por 10 min



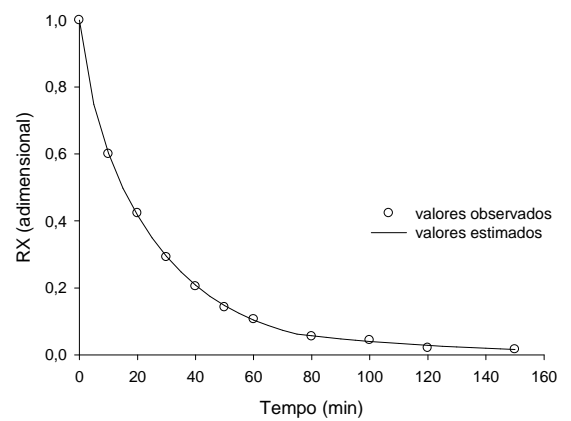
Pré-tratamento a 90 °C por 15 min



Pré-tratamento a 100 °C por 5 min



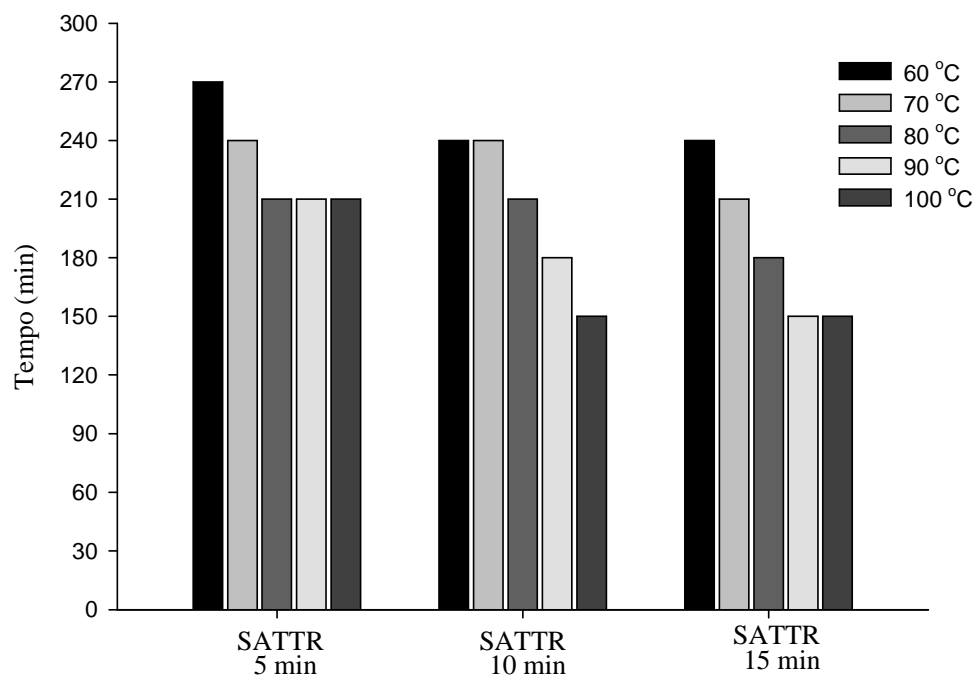
Pré-tratamento a 100 °C por 10 min



Pré-tratamento a 100 °C por 15 min

**Figura 12.** Curvas de secagem das folhas de capim-limão secas a 50 °C e submetidas ao pré-tratamento em alta temperatura nos tempos de 5, 10 e 15 min (SATTR) ajustada pelo modelo exponencial duplo de 3 parâmetros.

De acordo com os resultados da Figura 13, verifica-se que houve efeito decrescente no tempo de secagem com o aumento da temperatura inicial (60, 70, 80, 90 e 100 °C) e com o aumento do tempo de permanência nessa temperatura (5, 10, 15 min). Essa redução é porque o aumento da temperatura do ar diminui sua umidade relativa, conseqüentemente, aumenta o seu potencial de secagem.



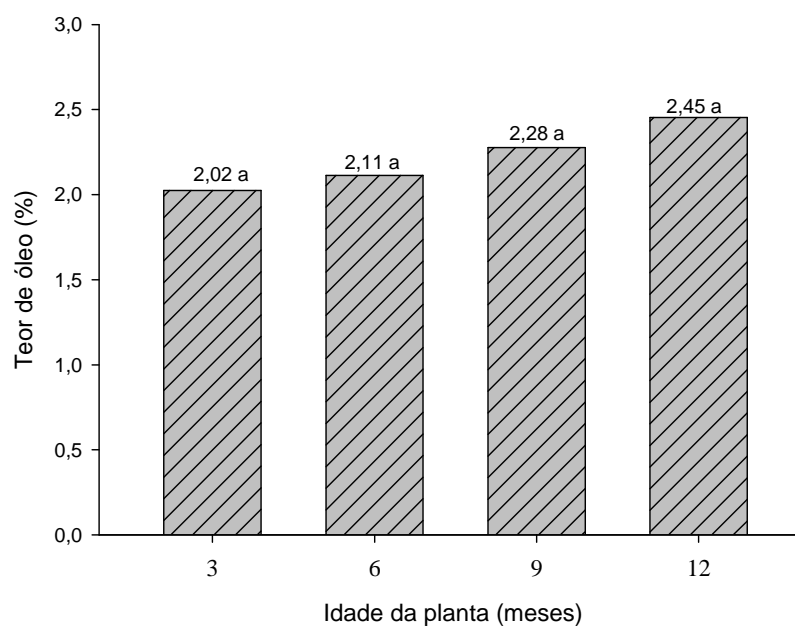
**Figura 13.** Variação do tempo de secagem em função dos tratamentos SATTR.

A secagem com tratamento prévio de secagem (SATTR) das folhas de capim-limão teve como vantagem a otimização do processo, diminuindo o tempo de secagem e proporcionando melhor aproveitamento do secador.

#### 4.1.2. Quantidade e qualidade do óleo essencial

##### 4.1.2.1. Em função da idade da planta

Na Figura 14, observam-se os percentuais de óleo essencial (massa/massa) com as respectivas análises estatísticas, obtidos nos diferentes períodos de coleta (idade da planta). Verifica-se que a idade da planta não influenciou significativamente a quantidade de óleo essencial extraído das folhas de capim-limão.

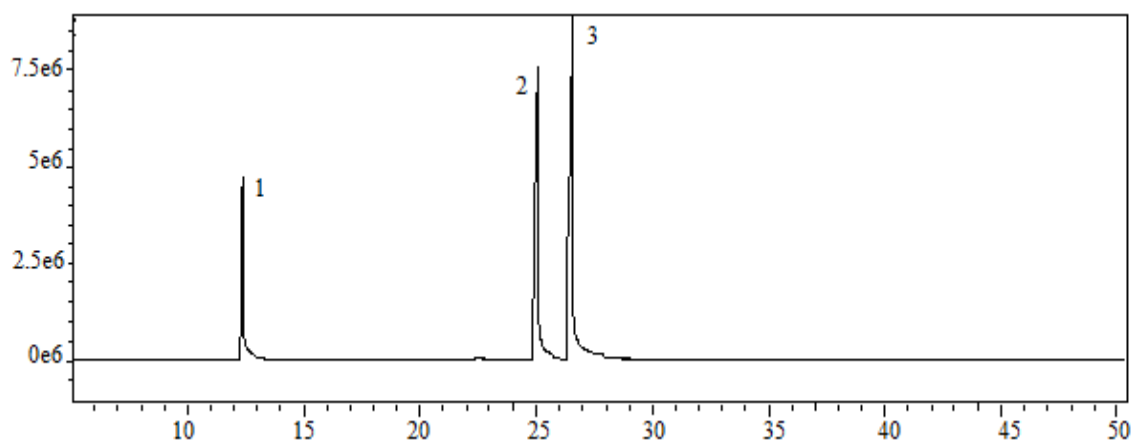


**Figura 14.** Teor de óleo essencial de capim-limão, obtido em função da idade da planta. Médias de 3 tratamentos, seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Dunnett ( $P \leq 0,05$ ).

Resultados contrários foram encontrados por Leal et al., (2003) para capim-limão, que observaram decréscimo gradual no teor de óleo com o aumento da idade da planta. Koshima et al. (2006) avaliaram diferentes épocas de colheita (6, 9, 12 e 15 meses após o plantio) sobre a quantidade do óleo essencial extraído das folhas dessa mesma espécie medicinal. A colheita realizada quando a planta estava com 12 meses produziu a menor quantidade de óleo essencial, sendo este produzido em maiores quantidades quando a planta estava com 6 e 15 meses. Tais autores relatam que o motivo da maior produção de óleo essencial aos 6 e 15 meses foi em função da menor precipitação pluvial nas colheitas realizadas no inverno e outono. Sendo assim, provavelmente, este é um dos motivos pelo o qual os resultados do presente trabalho foram diferentes daqueles encontrados por Koshima et al. (2006), pois o trabalho desenvolvido na UFV foi realizado em casa de vegetação com a mesma lâmina de irrigação fornecida durante todo ano.

A determinação da época adequada de colheita varia de acordo com o órgão da planta, estágio de desenvolvimento e a época do ano (Martins et al., 1994). Analisando os efeitos de duas épocas de colheita sobre o conteúdo de óleo essencial das folhas de melissa (*Melissa offi cinalis* L.), Meira et al. (2011) verificaram que o teor de óleo essencial não apresentou diferença significativa entre as épocas avaliadas, sendo que a média do teor de óleo nos dois cortes foi de 0,018%. Resultados similares foram encontrados por May et al. (2010), que ao avaliarem a produção de óleo essencial de alecrim colhido em diferentes épocas verificaram que o rendimento do óleo essencial não foi afetado ao longo do tempo. A variação do teor de óleo em função da idade da planta parece ser um fator que varia de acordo com a espécie, pois no estudo de duas épocas de colheita (60 e 120 dias após o transplante) de erva-cidreira a maior produção de óleo essencial, ocorreu aos 120 dias (SANTOS & INNECCO, 2004), enquanto para capim-limão foi observada redução no teor de óleo com a idade da planta (LEAL et al., 2003). A época da colheita da hortelã foi estudada por Innecco et al. (2003) que concluíram que o óleo essencial aumentou entre os 80 e 95 dias após o plantio.

Foi realizada a identificação e quantificação dos principais componentes químicos do óleo essencial das folhas de capim-limão para avaliar a influência da idade da planta na qualidade desse óleo. Na Figura 15 é apresentado apenas um cromatograma do óleo essencial de capim-limão, pois não foi observada nenhuma variação na presença dos componentes químicos identificados no óleo, variando apenas as concentrações dos mesmos.



**Figura 15.** Cromatograma do óleo essencial de folhas in natura de capim-limão, obtido através de cromatografia gasosa, mostrando os picos gerados pelos seus principais constituintes.

Na Tabela 7 apresenta-se o tempo de retenção e os índices de Kovats (IK) calculado e tabelado dos principais componentes químicos do óleo essencial das folhas in natura de capim-limão.

**Tabela 7.** Principais componentes do óleo essencial das folhas in natura de capim-limão, com o respectivo tempo de retenção e índices de Kovats calculado e tabelado.

| Pico | Componente | Tempo de Retenção (min) | Índice de Kovats (calculado) | Índice de Kovats (tabelado) |
|------|------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 01   | Micerno    | 12,53                   | 988                          | 991                         |
| 02   | Neral      | 25,01                   | 1242                         | 1240                        |
| 03   | Geranial   | 26,43                   | 1272                         | 1270                        |

A análise estatística dos principais componentes do óleo essencial de capim-limão para as diferentes idades das plantas encontra-se na Tabela 8.

**Tabela 8.** Concentração dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão, em função da idade da planta (época de colheita).

| Idade da planta (meses) | Componentes do óleo essencial (%) |           |              |            |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------|--------------|------------|
|                         | Mirceno (%)                       | Neral (%) | Geranial (%) | Citral (%) |
| 3                       | 14,15 b                           | 33,04 b   | 41,74 b      | 74,78 b    |
| 6                       | 7,80 a                            | 36,74 a   | 52,98 a      | 89,72 a    |
| 9                       | 9,98 a                            | 37,41 a   | 51,12 a      | 88,53 a    |
| 12                      | 9,59 a                            | 35,67 a   | 50,74 a      | 86,41 a    |

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna diferem significativamente entre si pelo teste de Dunnett a 5% de probabilidade.

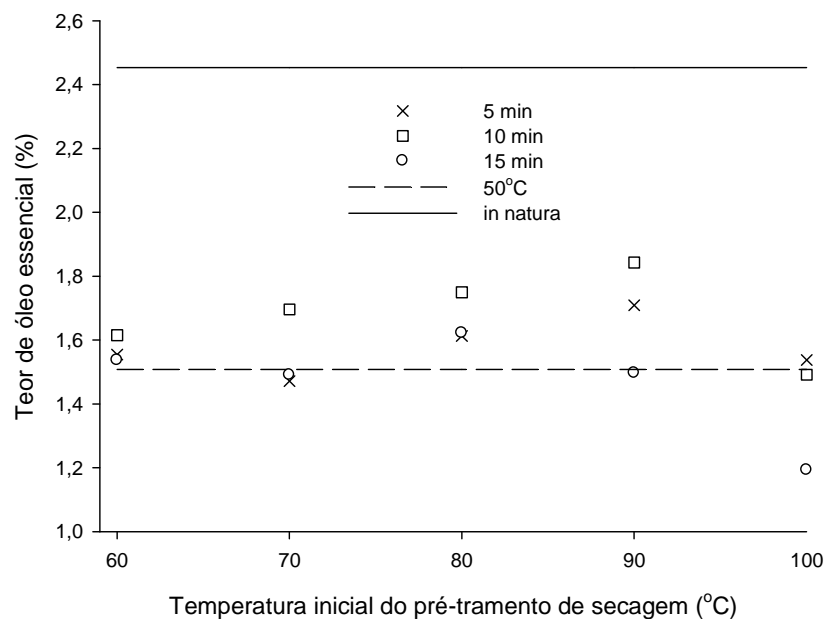
Verifica-se, para a idade de 3 meses, que o componente micerno foi significativamente maior em relação aos demais tratamentos. No entanto para o componente majoritário, citral (neral + geranial), as plantas com idades de 6, 9 e 12

meses apresentaram maiores concentrações quando comparada com a planta mais jovem (3 meses). Possivelmente a idade da planta influenciou a qualidade do óleo essencial, pelo fato das plantas medicinais possuírem maior concentração de princípios ativos em determinados períodos do ano, e este aumento ao longo das datas de coleta pode ser em função da aproximação de tal período. Esta variação pode também ser atribuída a fatores fisiológicos e climáticos.

Estes resultados indicam, que para o intervalo de 1 ano após o plantio das mudas de capim-limão, a idade da planta ideal para se realizar a colheita, visando a produção do componente mais importante do óleo essencial dessa espécie (citrал), pode variar de 6 a 12 meses para as condições de cultivo estudadas. Segundo Koshima et al. (2006) a concentração de citral presente óleo essencial da capim-limão variaram em função das épocas de colheita (6, 9, 12 e 15 meses), sendo este produzido em concentrações mais elevadas aos 6 e 15 meses de idade. Resultados semelhantes foram observados por Bezerra et al. (2008), que verificaram mudanças da composição química do óleo essencial da macela (*Egletes viscosa*) de acordo com a época de colheita. Entretanto, May et al. (2010) avaliaram a qualidade do óleo essencial de alecrim, concluindo que a concentração dos princípios ativos do óleo essencial dessa espécie não foram afetados em função da época de colheita.

#### **4.1.2.2. Em função do processo de secagem**

Para a realização dos experimentos de secagem com capim-limão foram utilizadas plantas com idade de 12 meses. Na Figura 16 são apresentados os valores médios referentes ao teor de óleo essencial, obtidos para a secagem com tratamento prévio (SATTR) comparados com a secagem à temperatura constante de 50 °C e planta in natura.



**Figura 16.** Teor de óleo essencial de capim-limão obtido para a secagem com tratamento prévio (SATTR), por secagem à temperatura constante de 50 °C e planta in natura.

Na Tabela 9, observam-se os valores médios do teor de óleo essencial (massa/massa) com as respectivas análises estatísticas, obtidos nos diferentes ensaios de secagem com pré-tratamento (SATTR) comparados com a secagem a 50 °C constante e planta in natura, respectivamente.

**Tabela 9.** Teor do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão submetidos à secagem com diferentes pré-tratamentos (SATTR) comparados com secagem a 50 °C e com a planta in natura.

| Secagem com Alta Temperatura em Tempo Reduzido (SATTR) |                          |        |        |        |        |
|--------------------------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Tempo (min)                                            | Temperatura inicial (°C) |        |        |        |        |
|                                                        | 60                       | 70     | 80     | 90     | 100    |
| 5                                                      | 1,55 b                   | 1,47 b | 1,61 b | 1,71 b | 1,54 b |
| 10                                                     | 1,62 b                   | 1,70 b | 1,75 b | 1,84 b | 1,49 b |
| 15                                                     | 1,54 b                   | 1,49 b | 1,62 b | 1,50 b | 1,19 b |
| 50 °C                                                  | 1,51 b                   |        |        |        |        |
| In natura                                              | 2,45 a                   |        |        |        |        |

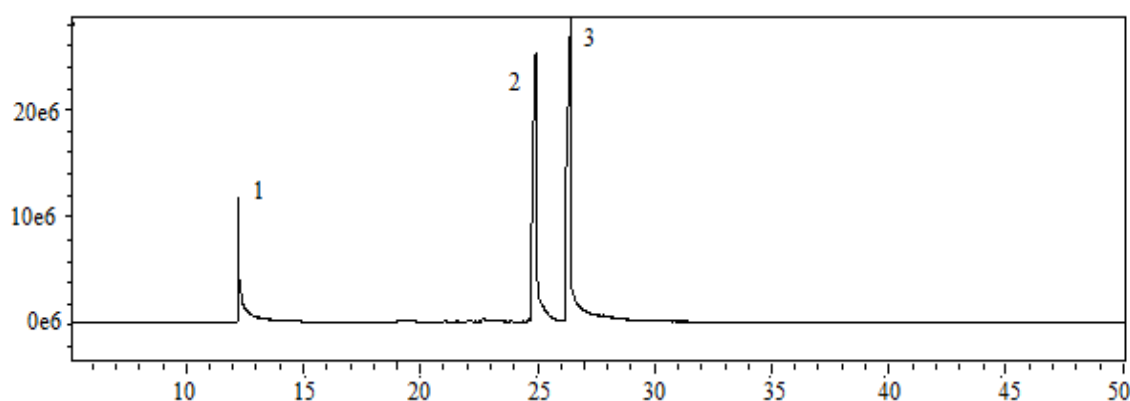
Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna diferem significativamente entre si pelo teste de Dunnett a 5% de probabilidade

Para o teor de óleo essencial extraído das folhas de capim-limão, não houve efeito significativo entre os tratamentos de secagem SATTR e 50 °C constante. No

entanto, ocorreu efeito entre os tratamentos de secagem SATTR e 50 °C quando comparados com a planta in natura. Verifica-se ainda que para os tratamentos de secagem SATTR e 50 °C houve redução da quantidade óleo essencial em comparação com a planta in natura.

Segundo Buggle et al. (1999) a melhor temperatura de secagem para se obter o maior teor de óleo essencial de capim-limão é 50 °C, dentro da faixa de temperatura de 30 a 90 °C. Estes resultados estão de acordo com aqueles observados por Martinazzo (2006) que ao secar essa mesma espécie verificou que a temperatura de 50 °C proporcionou melhor qualidade e quantidade de óleo essencial, comparado com as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. No entanto, para a faixa de temperatura do ar de secagem de 40 a 60 °C, Martins et al. (2002) recomendam a temperatura de 40°C como ideal para secar essa espécie. Radünz et al. (2010) utilizaram seis tratamentos de secagem para as folhas de guaco (ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C) e concluíram que o maior teor de óleo essencial foi obtido para a temperatura do ar de secagem de 50 °C.

A seguir é apresentado um cromatograma (Figura 17), para a avaliação do efeito da secagem com tratamento prévio (SATTR) sobre os principais componentes químicos do óleo essencial das folhas de capim-limão.



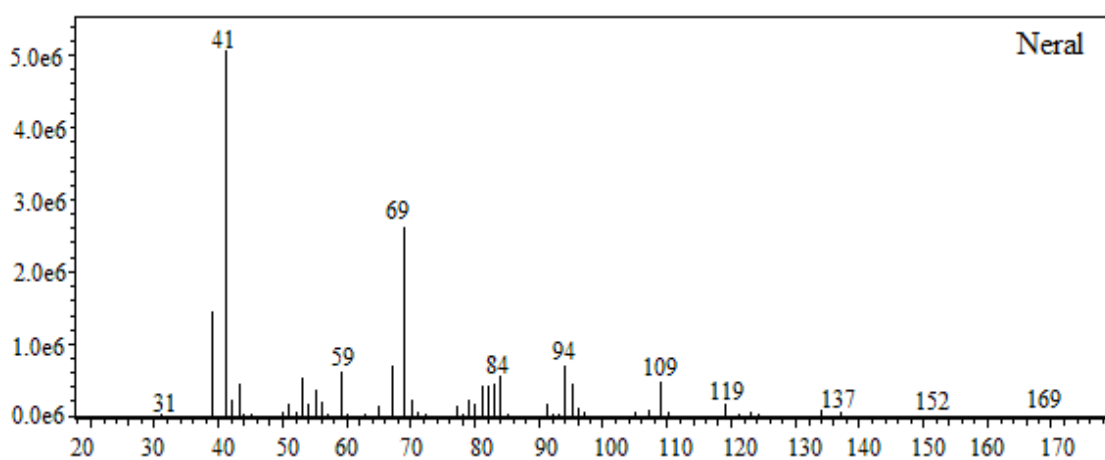
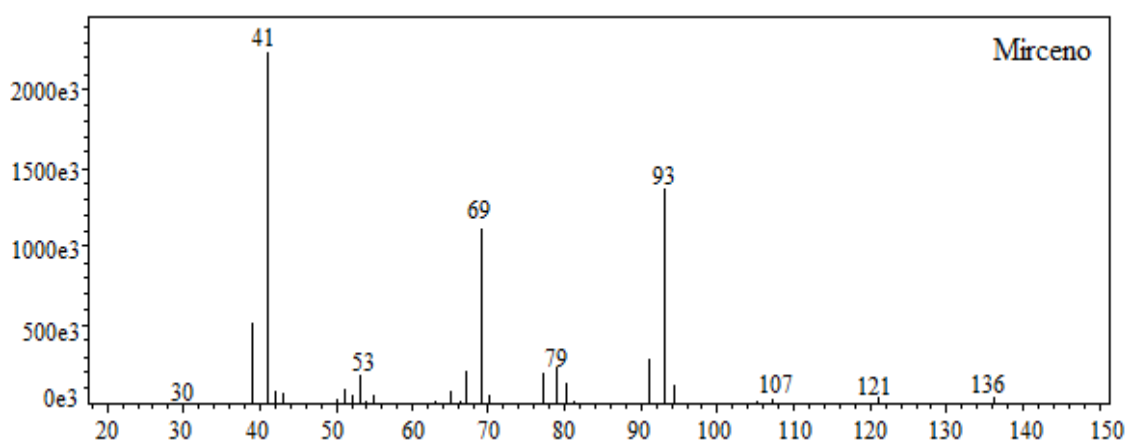
**Figura 17.** Cromatograma do óleo essencial de folhas secas de capim-limão, obtido através de cromatografia gasosa, mostrando os picos gerados pelos seus principais constituintes.

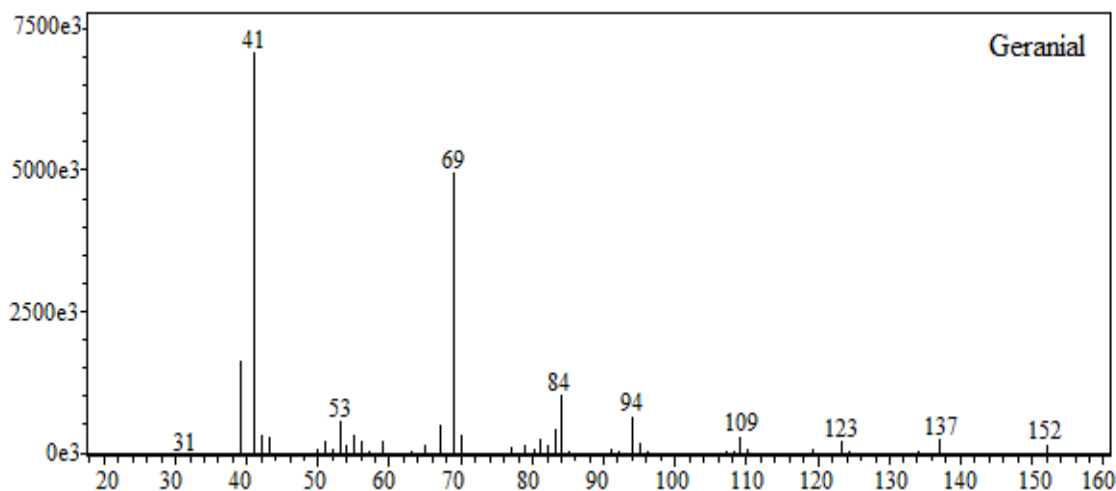
O tempo de retenção e o índice de Kovats (IK) calculado e tabelado desse cromatograma são apresentados na Tabela 10 e os espectros de massas na Figura 18.

**Tabela 10.** Principais componentes do óleo essencial das folhas secas de capim-limão, com o respectivo tempo de retenção e índice de Kovats calculado e tabelado.

| Pico | Componente | Tempo de Retenção (min) | Índice de Kovats (calculado) | Índice de Kovats (tabelado) |
|------|------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 01   | Mirceno    | 12,55                   | 989                          | 991                         |
| 02   | Neral      | 24,93                   | 1241                         | 1240                        |
| 03   | Geranial   | 26,44                   | 1272                         | 1270                        |

De acordo com a Tabela 11, o componente majoritário no óleo essencial, extraído da planta in natura, foi o citral (mistura de 35,67% neral + 47,74% geranial), representando aproximadamente 83,41% do total. O mirceno apresentou um alto conteúdo no óleo, aproximadamente 14,59%, sendo estes os principais constituintes presentes no óleo essencial de capim-limão.





**Figura 18.** Espectros de massas dos principais componentes (mirceno, neral e geranial) encontrados no óleo essencial de amostras secas (SATTR) de capim-limão.

A identificação e quantificação dos principais constituintes do óleo essencial de capim-limão do presente trabalho estão de acordo com os resultados encontrados por vários autores (FERREIRA & FONTELES, 1989; LEWINSOHN et al., 1998; MARTINS et al., 2002, MARTINAZZO, 2006, BARBOSA et al., 2008), que indicam como componente majoritário do óleo essencial do *C. citratus* o citral (neral + geranial) e o mirceno compõem a maior parte da porcentagem restante.

Verifica-se que não houve efeito significativo para os componentes os componentes avaliados (mirceno, neral, geranial e citral) das folhas de capim-limão secas a 50 °C quando comparados com os resultados obtidos dos tratamentos de secagem SATTR (Tabela 11).

**Tabela 11.** Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão in natura e submetidos à secagem com diferentes pré-tratamentos (SATTR), comparados com e secagem a 50 °C.

| Mirceno     |                          |         |         |         |         |
|-------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 15,84 a                  | 11,09 a | 10,05 a | 11,99 a | 10,52 a |
| 10          | 11,41 a                  | 11,01 a | 10,23 a | 10,41 a | 12,89 a |
| 15          | 10,71 a                  | 10,32 a | 11,53 a | 11,71 a | 11,01 a |
| 50 °C       | 12,14 a                  |         |         |         |         |
| Neral       |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 34,55 a                  | 36,94 a | 35,65 a | 36,02 a | 36,64 a |
| 10          | 36,50 a                  | 36,68 a | 36,41 a | 36,69 a | 34,77 a |
| 15          | 36,61 a                  | 36,69 a | 35,72 a | 36,51 a | 36,84 a |
| 50 °C       | 36,37 a                  |         |         |         |         |
| Geranial    |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 49,61 a                  | 51,97 a | 53,30 a | 51,99 a | 52,84 a |
| 10          | 52,09 a                  | 52,30 a | 53,37 a | 52,91 a | 52,34 a |
| 15          | 52,68 a                  | 52,99 a | 52,75 a | 51,77 a | 52,15 a |
| 50 °C       | 51,49 a                  |         |         |         |         |
| Citral      |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 84,16 a                  | 88,91 a | 88,95 a | 88,01 a | 89,48 a |
| 10          | 88,59 a                  | 88,99 a | 89,77 a | 89,59 a | 87,11 a |
| 15          | 89,29 a                  | 89,68 a | 88,47 a | 88,29 a | 88,99 a |
| 50 °C       | 87,86 a                  |         |         |         |         |

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna diferem significativamente entre si pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Ao comparar os resultados dos principais constituintes da planta in natura com os resultados obtidos dos tratamentos de secagem SATTR, verifica-se efeito significativo para os componentes geranial e citral (Tabela 12).

**Tabela 12.** Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão submetidos à secagem com diferentes pré-tratamentos (SATTR) e comparados com a planta in natura.

| Mirceno     |                          |         |         |         |         |
|-------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 15,84 a                  | 11,09 a | 10,05 a | 11,99 a | 10,52 a |
| 10          | 11,41 a                  | 11,01 a | 10,23 a | 10,41 a | 12,89 a |
| 15          | 10,71 a                  | 10,32 a | 11,53 a | 11,71 a | 11,01 a |
| In natura   | 14,59 a                  |         |         |         |         |
| Neral       |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 34,55 a                  | 36,94 a | 35,65 a | 36,02 a | 36,64 a |
| 10          | 36,50 a                  | 36,68 a | 36,41 a | 36,69 a | 34,77 a |
| 15          | 36,61 a                  | 36,69 a | 35,72 a | 36,51 a | 36,84 a |
| In natura   | 35,67 a                  |         |         |         |         |
| Geranial    |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 49,61 a                  | 51,97 b | 53,30 b | 51,99 b | 52,84 b |
| 10          | 52,09 b                  | 52,30 b | 53,37 b | 52,91 b | 52,34 b |
| 15          | 52,68 b                  | 52,99 b | 52,75 b | 51,77 b | 52,15 b |
| In natura   | 47,74 a                  |         |         |         |         |
| Citral      |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 84,16 a                  | 88,91 a | 88,95 a | 88,01 a | 89,48 b |
| 10          | 88,59 a                  | 88,99 a | 89,77 b | 89,59 b | 87,11 a |
| 15          | 89,29 b                  | 89,68 b | 88,47 a | 88,29 a | 88,99 a |
| In natura   | 83,41 a                  |         |         |         |         |

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna diferem significativamente entre si pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Houve aumento do componente geranial em relação a todos os tratamentos de secagem, exceto para o tratamento SATTR de 60 °C por 5 min. Para o componente citral apenas os tratamentos de secagem SATTR de 60 °C e 70 °C por 15 min, de 80 °C e 90 °C por 10 min e de 100 °C por 5 min foram superiores estatisticamente, quando comparado com a planta in natura.

Entre os tratamentos in natura e secagem a 50 °C não houve efeito significativo para nenhuma das variáveis estudadas (Tabela 13).

**Tabela 13.** Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de capim-limão submetidos secagem a 50 °C comparados com a planta in natura.

| Tratamentos | Componentes químicos (%) |         |          |         |
|-------------|--------------------------|---------|----------|---------|
|             | mirreno                  | neral   | geranial | citral  |
| 50 °C       | 12,14 a                  | 36,37 a | 51,49 a  | 87,86 a |
| In natura   | 14,59 a                  | 35,67 a | 47,74 a  | 83,41 a |

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna diferem significativamente entre si pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Os resultados referentes a composição química estão de acordo com os encontrados por Martins et al. (2002), os quais demonstraram que o emprego de temperaturas de secagem superior a 40 °C, para *C. citratus*, causaram alterações significativas na composição química de seu óleo essencial quando comparadas com a planta in natura. Da mesma maneira resultados semelhantes foram observados por Martinazzo (2006) que ao secar essa mesma espécie verificou que a temperatura de 50 °C proporcionou maior quantidade de citral. Sefidkon et al. (2006) recomendam para a secagem de folhas de *Satureja hortensis* temperatura em estufa de 45 °C para se obter maior percentagem de carvacrol. Barbosa et al. (2006) não verificaram a ocorrência de variação significativa na concentração de citral presente no óleo essencial de erva-cidreira na comparação entre diferentes tratamentos de secagem (ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C), mas relataram aumento na concentração desse composto químico quando compararam estes tratamentos de secagem com a planta in natura. Os autores consideraram que este aumento pode ser atribuído à oxidação do geraniol durante o processo de secagem, convertendo-se em geranial. Foi verificado ainda que o conteúdo de nerol apresentou menor porcentagem estatisticamente quando comparado com a planta in natura, mas não houve diferença significativa entre os tratamentos de secagem. Tais autores atribuíram esta redução à oxidação do nerol durante a secagem, convertendo-se em neral.

Vários outros autores verificaram variações na composição química do óleo essencial de diferentes espécies medicinais em função da temperatura do ar de secagem (ASEKUN et al., 2007; KHANGHOLIL & REZAEINODEHI, 2008; BAYDAR & ERBAŞ, 2009; ENNAJAR et al., 2010; SELLAMI et al., 2011).

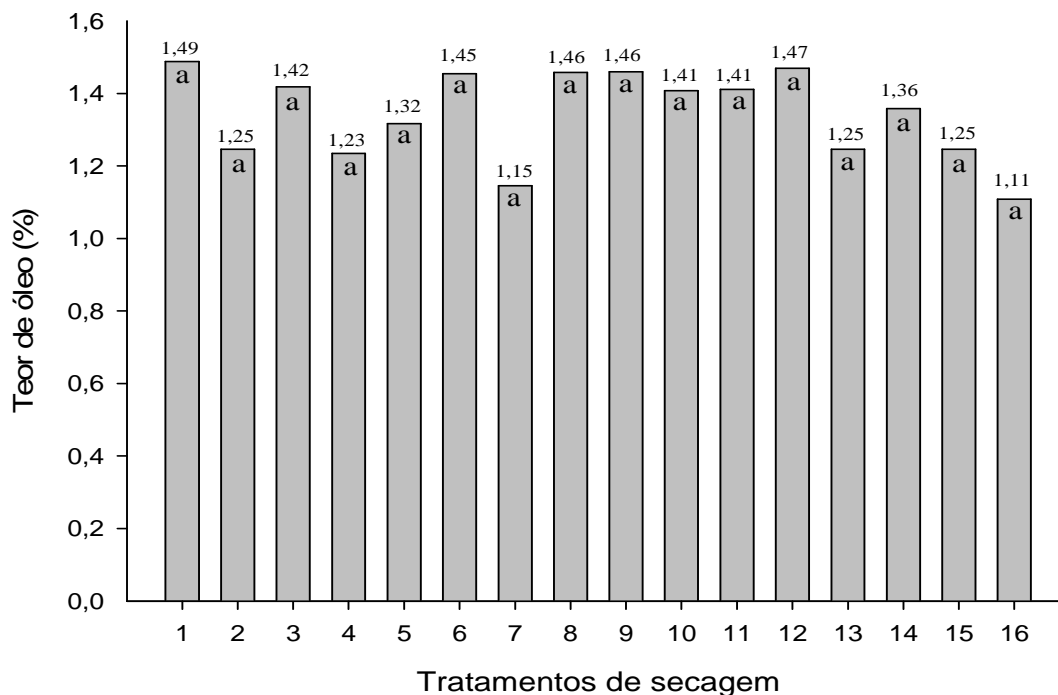
Todos os trabalhos citados acima utilizam a temperatura constante para realizar o processo, diferentemente dos tratamentos com secagem prévia (SATTR) do presente trabalho. No entanto, Figiel et al. (2010) e Szumny et al (2010) utilizaram secagem prévia para avaliar a influência do método de secagem sobre a qualidade do óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare*) e alecrim (*Rosmarinus officinalis*), respectivamente. Os métodos de secagem testados foram secagem a 60 °C, microondas, bem como uma combinação de pré-secagem com ar aquecido e secagem com microondas para finalizar o processo. Para o orégano essa combinação era composta dos seguintes tratamentos: pré-secagem com ar aquecido a 60 °C até atingir os teores de água de 35,06, 23,66 e 17,36 % b.u combinadas com restante da secagem com microondas em 360 e 480 W. Para o alecrim as combinações foram: pré-secagem com ar aquecido a 60 °C até atingir os teores de água de 30,56 e 15,25% b.u combinados com restante da secagem com microondas em 360 e 480W. Os autores concluíram que o método de secagem teve efeito significativo sobre a qualidade final das amostras secas. Independentemente o processo utilizado (60 °C, microondas e a combinação destes), a secagem de orégano fresco causou perdas importantes de compostos voláteis e, conseqüentemente, uma redução significativa da qualidade do produto seco. As amostras de orégano com o maior teor de compostos voláteis foram obtidas por microondas sem pré-secagem, seguido por amostras secas pelo o método de combinação de pré-secagem e secagem final com microondas. As amostras de alecrim seco com maior teor de compostos voláteis foram obtidos pela combinação de pré-secagem com ar aquecido e microondas para finalizar a secagem, seguido de amostras secas com ar

quente a 60 °C. O processo de secagem com utilização exclusiva de microondas não é recomendado em alecrim, devido a reduções significativas tanto no teor e componentes químicos do óleo essencial dessa espécie.

#### **4.1.2.3. Em função do armazenamento**

Observam-se na Figura 19 os percentuais de óleo essencial (massa/massa) com as respectivas análises estatísticas, obtidos dos ensaios de secagem após um ano de armazenamento. Não houve efeito significativo entre os tratamentos de secagem que foram submetidos ao pré-tratamento (SATTR) quando comparados com a secagem a 50 °C constante.

Também não foi observado efeito significativo para a variável teor de óleo quando analisada logo após a secagem (ano 0) e depois de um ano de armazenamento (ano 1). Apesar de não haver diferença estatística entre os anos 0 e 1, se compararmos os resultados da Tabela 9 e da Figura 19, notamos que houve uma tendência de redução de todos os tratamentos de secagem após o armazenamento quando comparado com a quantidade de óleo essencial logo após a secagem.



1 = 50°C cte                      2 = 60°C por 5 min                      3 = 60°C por 10 min                      4 = 60°C por 15 min  
 5 = 70°C por 5 min                      6 = 70°C por 10 min                      7 = 70°C por 15 min                      8 = 80°C por 5 min  
 9 = 80°C por 10 min                      10 = 80°C por 15 min                      11 = 90°C por 5 min                      12 = 90°C por 10 min  
 13 = 90°C por 15 min                      14 = 100°C por 5 min                      15 = 100°C por 10 min                      16 = 100°C por 15 min

**Figura 19.** Teor de óleo essencial de capim-limão, obtido em função de diferentes tratamentos de secagem após um ano de armazenamento. Médias de 3 tratamentos, e quando seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Dunnett ( $P \leq 0,05$ ).

Os resultados encontrados no presente trabalho são contrários ao de Martinazzo et al. (2009) que ao avaliarem a influência do tempo de armazenamento de um ano sobre a teor do óleo essencial de capim-limão, verificaram redução linear da quantidade desse óleo com o tempo. Resultados semelhantes foram encontrados por Sakamura (1987) que avaliaram a influência de cinco meses de armazenamento sobre o teor de óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*) e verificaram redução na quantidade de óleo após o armazenamento. Shalaby et al. (1988), ao estudar o efeito do armazenamento de óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.), observaram diferenças na composição do óleo essencial ao longo do tempo. O efeito do tempo de armazenamento sobre o óleo essencial de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) foram avaliados por Baritoux et al. (1992). O armazenamento foi a 4 °C em embalagens compostas por um laminado de alumínio polietileno poliamido, durante os períodos de

3, 6 e 7 meses. Os autores verificaram a redução da quantidade de óleo durante o armazenamento.

Sankat e Maharaj (1996) verificaram que até 8 meses de armazenamento foi possível conservar as folhas secas de hortelã-comum sem afetar os padrões de qualidade para sua comercialização. Silva et al. (2010) avaliaram o efeito do armazenamento (0, 4, 8 e 12 meses) no teor do óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera*) fragmentada (5 cm) e moída. Não foi constatada redução no teor de óleo essencial, quando as partes aéreas de carqueja foram armazenadas na forma de fragmentos ao longo de um ano. Resultados diferentes foram encontrados quando se armazenou partes aéreas moídas, constatando-se redução a partir da extração realizada imediatamente após a colheita para os demais tempos de armazenamento.

Na Tabela 14 é apresentada a análise estatística dos principais componentes do óleo essencial de capim-limão, após um ano de armazenamento, para os diferentes tratamentos de secagem comparados com a secagem a 50 °C. Observa-se que houve efeito significativo para os componentes químicos (mirceno, neral, geranial e citral) apenas para secagem com tratamento prévio a 80 °C por 10 min. Os componentes neral, geranial e citral foram estatisticamente superiores ao tratamento de secagem a 50 °C e também para os demais tratamentos SATTR, enquanto o componente químico mirceno sofreu redução comparativamente a esses tratamentos. Esse aumento do composto citral provavelmente foi em função da oxidação do componente mirceno, que possivelmente sofreu reações químicas convertendo-se em neral e geranial. Estes resultados estão de acordo aos relatados por Barbosa et al. (2006) que atribuem o aumento da quantidade citral presente no óleo essencial das folhas de erva-cidreira à oxidação de componentes químicos durante o processo de secagem, convertendo-se em geranial e neral.

**Tabela 14.** Quantidade, expressa em percentual proporcional da área, dos principais constituintes químicos do óleo essencial, após um ano de armazenamento, extraído de folhas de capim-limão submetidos a diferentes pré-tratamentos de secagem (SATTR) e comparado com a secagem a 50 °C constante.

| Mirceno     |                          |         |         |         |         |
|-------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 15,97 a                  | 15,02 a | 14,91 a | 15,13 a | 15,15 a |
| 10          | 15,67 a                  | 16,56 a | 10,34 b | 15,40 a | 15,51 a |
| 15          | 15,90 a                  | 15,18 a | 13,99 a | 15,48 a | 14,80 a |
| 50 °C       | 16,82 a                  |         |         |         |         |
| Neral       |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 36,05 a                  | 35,95 a | 36,39 a | 36,04 a | 36,57 a |
| 10          | 36,06 a                  | 35,63 a | 37,82 b | 36,18 a | 35,62 a |
| 15          | 35,52 a                  | 35,97 a | 36,56 a | 35,47 a | 35,41 a |
| 50 °C       | 34,78 a                  |         |         |         |         |
| Geranial    |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 47,98 a                  | 49,02 a | 48,20 a | 48,83 a | 48,28 a |
| 10          | 48,27 a                  | 47,81 a | 51,84 b | 48,42 a | 48,33 a |
| 15          | 48,15 a                  | 48,40 a | 49,45 a | 49,05 a | 49,79 a |
| 50 °C       | 47,98 a                  |         |         |         |         |
| Citral      |                          |         |         |         |         |
| Tempo (min) | Temperatura inicial (°C) |         |         |         |         |
|             | 60                       | 70      | 80      | 90      | 100     |
| 5           | 84,03 a                  | 84,98 a | 84,59 a | 84,87 a | 84,85 a |
| 10          | 84,33 a                  | 83,44 a | 89,66 b | 84,60 a | 83,95 a |
| 15          | 83,67 a                  | 84,37 a | 86,01 a | 84,52 a | 85,20 a |
| 50 °C       | 82,76 a                  |         |         |         |         |

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna diferem significativamente entre si pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

Assim como para a variável teor de óleo, também não houve efeito significativo para as variáveis mirceno, neral, geranial e citral quando analisada logo após a secagem (ano 0) e depois de um ano de armazenamento (ano 1). Apesar de não diferirem estatisticamente os anos 0 e 1, ao compararmos os resultados das Tabelas 11 e 14, verificamos que houve uma tendência de redução dos componentes neral, geranial e citral após o armazenamento, enquanto o componente mirceno teve tendência a

aumentar quando comparado com os resultados destes componentes logo após a secagem.

A influência do tempo de armazenamento sobre a qualidade dos princípios ativos do óleo essencial *Cymbopogon citratus* foi avaliado por Martinazzo et al. (2009). Durante 12 meses de armazenamento os principais componentes químicos (citrinal e mircenol) diminuíram linearmente com o tempo. Misharina et al. (2003) avaliaram a composição do óleo essencial de *Majorana hortensis* durante o armazenamento de um ano em ambiente escuro e com luz. O Armazenamento no escuro foi associado com alterações insignificantes na composição do óleo essencial, e as suas características sensoriais mantiveram praticamente inalteradas. No entanto, o armazenamento à luz produziu alterações significativas na composição do óleo, devido a transformações químicas de terpenóides. Já Santana et al. (2010) verificaram o aumento de alguns compostos químicos e redução de outros presentes no óleo essencial das folhas secas de *Pogostemon cablin*, ao longo do armazenamento. O armazenamento durante um ano de folhas secas de *Thymus officinalis* e *Rosmarinus officinalis* foram avaliados por Usai et al. (2011). Os autores concluíram que foi possível o armazenamento de até um ano com perda de qualidade do óleo essencial insignificante.

Nenhum dos trabalhos acima relata a utilização de um pré-tratamento de secagem em alta temperatura em tempo reduzido (SATTR) seguido de secagem a temperatura constante sobre a quantidade e qualidade do essencial de plantas medicinais, aromáticas e condimentares. No entanto, de acordo com Ramachandra e Rao (2008), o método mais adequado para conservação do gel babosa é submetê-lo a 65 °C por um período menor que 15 min. Apesar da planta de babosa não ter sido seca com pré-tratamentos SATTR a verificação da melhor conservação desse gel nas condições estudadas são verdadeiros indícios que a metodologia de secagem SATTR deve ser estudada para secagem de plantas medicinais, aromáticas e condimentares.

## 4.2. Tomilho

### 4.2.1. Difusividade efetiva, energia de ativação e curvas de secagem

Para determinação das curvas de secagem de tomilho, os valores de teor água na condição de equilíbrio foram calculados por meio do modelo de Halsey modificado (Equação 12), obtendo-se os seguintes valores: 8,56; 5,07; 3,08; 2,03; e 1,56% b.u., respectivamente, para a secagem com ar aquecido a 30, 40, 50, 60, e 70 °C.

Os valores calculados da difusividade efetiva para as folhas de tomilho estão apresentados na Tabela 15. É notório que a difusividade efetiva aumentou com o aumento da temperatura do ar de secagem para a faixa estudada (30 a 70 °C), evidenciando a redução das resistências internas à transferência de massa com a elevação da temperatura.

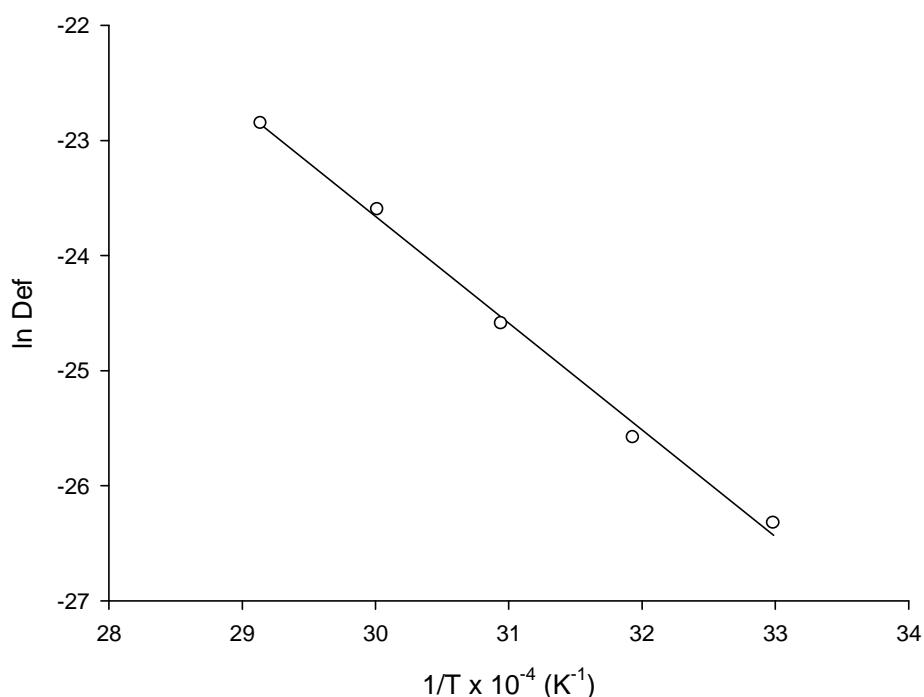
**Tabela 15.** Valores da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) obtidos para as folhas de tomilho em diferentes temperaturas de secagem.

| Temperatura (°C) | Difusividade ( $m^2 s^{-1}$ ) |
|------------------|-------------------------------|
| 30               | $3,689 \times 10^{-12}$       |
| 40               | $7,760 \times 10^{-12}$       |
| 50               | $2,089 \times 10^{-11}$       |
| 60               | $5,626 \times 10^{-11}$       |
| 70               | $1,190 \times 10^{-10}$       |

Doymaz (2010) ao estudar a secagem dessa mesma espécie, na faixa de temperatura de 40 a 60 °C e velocidade do ar  $2 m s^{-1}$ , observou valores de  $D_{ef}$  de  $1,097$  a  $5,991 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ . Simal et al. (2000) avaliaram secagem de folhas de babosa (*Aloe vera*) e o valor da difusividade efetiva variou de  $5,64$  a  $18,1 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ , para a faixa de temperatura de 30 a 70 °C. Panchariya et al. (2002) verificaram na secagem de chá preto, que a difusividade variou de  $1,141$  a  $2,985 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$  para a faixa de temperatura de 80 a 120 °C. Doymaz (2009) encontraram o valor da difusividade entre  $6,59 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$  a  $1,93 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$  para a secagem das folhas de espinafre na faixa de

temperatura de 50 a 80 °C. Therdthai e Zhou (2009) observaram para a secagem de folhas de menta valores de 0,96 e 1,9 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para a temperatura de 60 e 70 °C, repectivamente.

Na Figura 20, estão representados os valores de ln(D<sub>ef</sub>) em função do inverso da temperatura absoluta do ar de secagem.



**Figura 20.** Relação do tipo Arrhenius entre o coeficiente de difusividade efetiva e a temperatura absoluta do ar de secagem das folhas de tomilho.

A energia de ativação para difusão da água nas folhas de tomilho para as condições estudadas foi de 77,16 kJ mol<sup>-1</sup>. Este valor é muito próximo ao encontrado por Doymaz (2010) ao avaliar a secagem dessa mesma espécie (73,84 kJ mol<sup>-1</sup>). A energia de ativação para a secagem de diversos produtos agrícolas tem sido foco de estudo de vários trabalhos: babosa, 24,40 kJ mol<sup>-1</sup> (SIMAL et. al., 2000); menta, 82,93 kJ mol<sup>-1</sup> (PARK et al., 2002) e erva-cidreira, 31,79 kJ mol<sup>-1</sup> (BARBOSA et al., 2007).

Na Tabela 5 do Apêndice são apresentados os valores dos coeficientes de determinação, dos erros médios relativos e dos erros médios estimados dos modelos

matemáticos ajustados aos dados experimentais de secagem das folhas de tomilho. Os resultados dos coeficientes de determinação ajustados, dos erros médios relativos e dos erros médios estimados indicam o modelo de Page e Page modificado para descrever o processo de secagem de tomilho, independentemente da temperatura do ar de secagem. No entanto, o modelo de Page foi o que melhor se ajustou os dados experimentais entre os 12 modelos avaliados, pois apresentou os maiores valores de coeficientes de determinação (99,67 a 99,99%), menores valores de erros médios relativos (1,29 a 9,92%) e melhores ajustes dos resíduos. Na Tabela 16 são apresentados os valores dos parâmetros para o modelo de Page, para a secagem das folhas de tomilho em diferentes temperaturas.

**Tabela 16.** Valores estimados dos parâmetros para o modelo de Page para a secagem das folhas de tomilho sob diferentes temperaturas do ar.

| Temperatura (°C) | Coeficientes |          |
|------------------|--------------|----------|
|                  | k            | n        |
| 30               | 0,007425     | 0,741418 |
| 40               | 0,009278     | 0,784596 |
| 50               | 0,010665     | 0,897544 |
| 60               | 0,012407     | 1,157269 |
| 70               | 0,015156     | 1,399052 |

As equações para as estimativas dos parâmetros “k” e “n” do modelo de Page em função da temperatura do ar de secagem são apresentadas a seguir.

$$k = 0,0052 + 0,0000325 * T - 0,0000015 * T^2 \quad R^2 = 0,95 \quad (17)$$

$$n = 0,1520 + 0,0169 * T \quad R^2 = 0,96 \quad (18)$$

Observa-se na Tabela 16 que os valores de “k” e “n” aumentam em função do incremento da temperatura do ar de secagem. O parâmetro “n” depende da natureza do produto e das condições de secagem, evidenciando a resistência interna do produto ao processo de secagem (MISRA & BROOKER, 1980).

A secagem de tomilho (*Thymus vulgaris*) foi realizada por Doymaz (2010) utilizando temperatura do ar de 40 a 60 °C, velocidade de 2 m s<sup>-1</sup> e umidade relativa de 14 a 45%. Foram avaliados vários modelos matemáticos aos dados experimentais, sendo que o modelo de Midilli et al. mostrou ser o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Para secar folhas de Louro (*Laurus nobilis* L.), Demir et al. (2004) utilizaram diferentes métodos de secagem (ar aquecido a 40, 50 e 60 °C, secagem ao sol e sombra). Entre os diversos modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais, concluíram que o modelo de Page foi o que melhor descreveu o processo de secagem para as condições estudadas. Em estudo realizado com folhas de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), Arslan e Ozcan (2008) utilizaram três métodos de secagem (ao sol com temperatura na faixa de 20 a 30 °C, estufa a 50 °C e em microondas a 700W). Os autores verificaram que o modelo exponencial simples de 3 parâmetros e o de Midilli e Kucuk foram os mais adequados para descrever o processo de secagem ao sol e em estufa. Entretanto, os modelos de Page, Page Modificado e Midilli e Kucuk foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais da secagem com microondas.

Ao estudar a secagem de folhas de endro (*Anethum graveolens* L.) e salsinha (*Petroselinum crispum* L.), Doymaz et al. (2006) empregaram três temperaturas do ar de secagem (50, 60 e 70 °C) e velocidade do ar de 1,1 m s<sup>-1</sup>. Os valores foram ajustados aos modelos de Lewis, exponencial simples de 2 parâmetros, Page e Midilli e Kucuk. Concluíram que o modelo de Midilli e Kucuk descreveu satisfatoriamente as curvas de secagem para ambas as plantas.

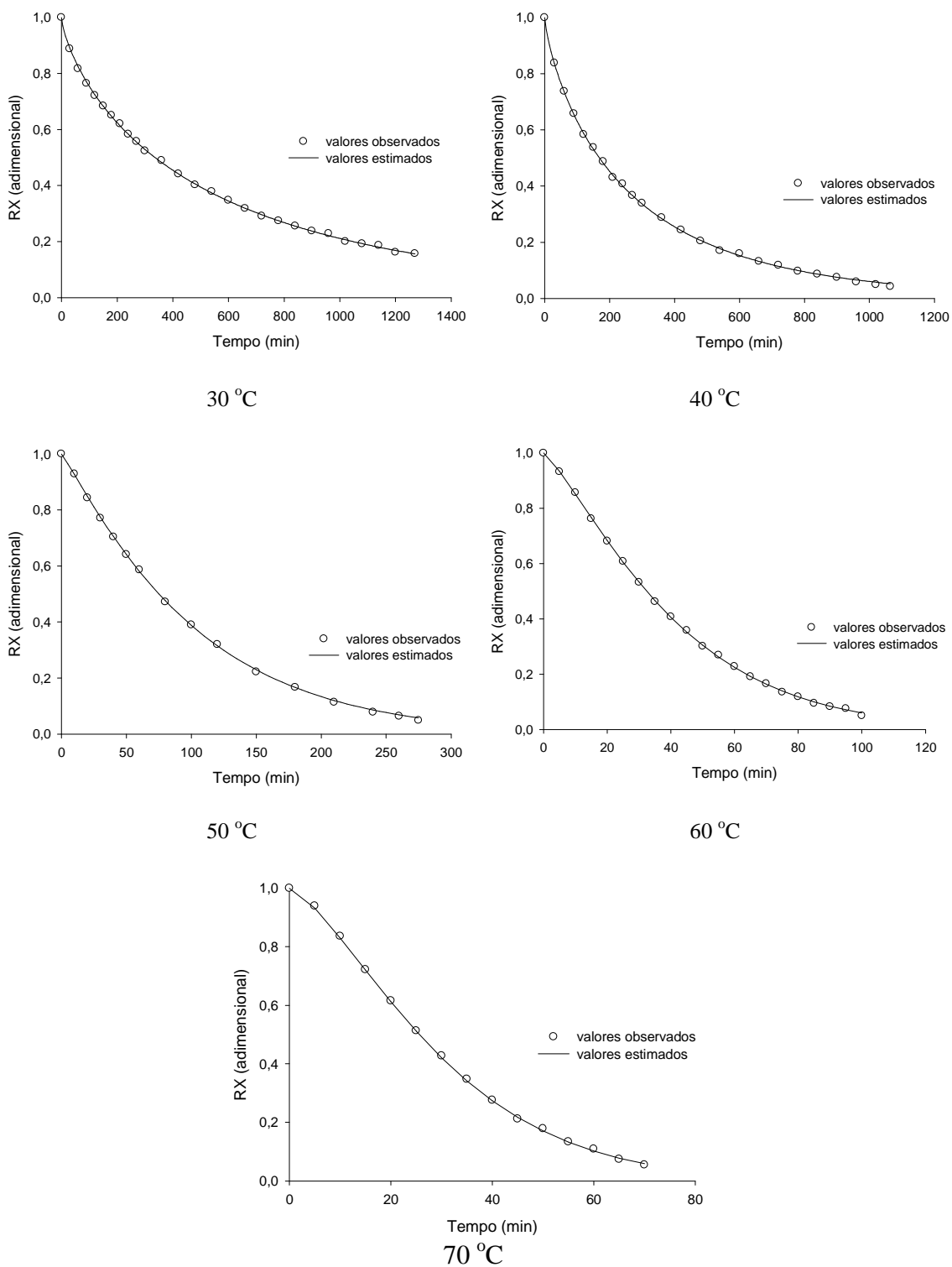
Com o objetivo de ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem, Barbosa et al (2007) submeteram as folhas de erva-cidreira (*Lippia alba*) à secagem com ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade de 0,29±0,03 m s<sup>-1</sup>. Os modelos de Page e Midilli et al. foram os que representaram melhor

as curvas de secagem desta dessa espécie medicinal. Doymaz (2009) utilizou temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade do ar de 1,2 m s<sup>-1</sup> com o objetivo de estudar a secagem de folhas de espinafre (*Spinacia oleracea* L.). Quatro modelos (exponencial simples de 2 parâmetros, exponencial simples de 3 parâmetros, Lewis e Page) foram ajustados dados aos dados experimentais, sendo o modelo exponencial simples de 3 parâmetros o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Na secagem de *Mentha crispa* L., usando temperaturas do ar de 30, 40 e 50 °C Park et al. (2002) obtiveram o melhor ajuste aos dados com o modelo de Page. Therdthai e Zhou (2009) avaliaram a secagem em camada delgada de *Mentha cordifolia* utilizando microondas a vácuo e ar aquecido a 60 e 70 °C. Os modelos de Lewis, Page e Fick foram ajustados aos dados experimentais de secagem, sendo que o modelo de Page foi o que melhor descreveu esses dados. Arslan et al. (2010) utilizaram três métodos de secagem (sol, microondas e ar aquecido a 50 °C) nas folhas de *Mentha x piperita* L. Foram avaliados doze modelos matemáticos e os melhores ajustes aos dados experimentais foram obtidos com os modelos de Midilli et al., Page e Page Modificado.

Radünz et al. (2011) utilizaram seis temperaturas do ar de secagem (40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C), com o objetivo de estudar a cinética de secagem de carqueja (*Baccharis trimera*). Foram avaliados doze modelos matemáticos, e o modelo de Midilli et al. apresentou ajuste adequado aos dados para toda a faixa de temperatura estudada. O modelo de Page apresentou ajuste adequado aos dados experimentais apenas para a faixa de temperatura de 60 a 90 °C.

Na Figura 21, são apresentadas as curvas de secagem elaboradas com os valores observados e estimados pela equação de Page, para as folhas de tomilho.



**Figura 21.** Curvas de secagem de tomilho a 30, 40, 50, 60, 70 °C ajustadas pelo modelo de Page.

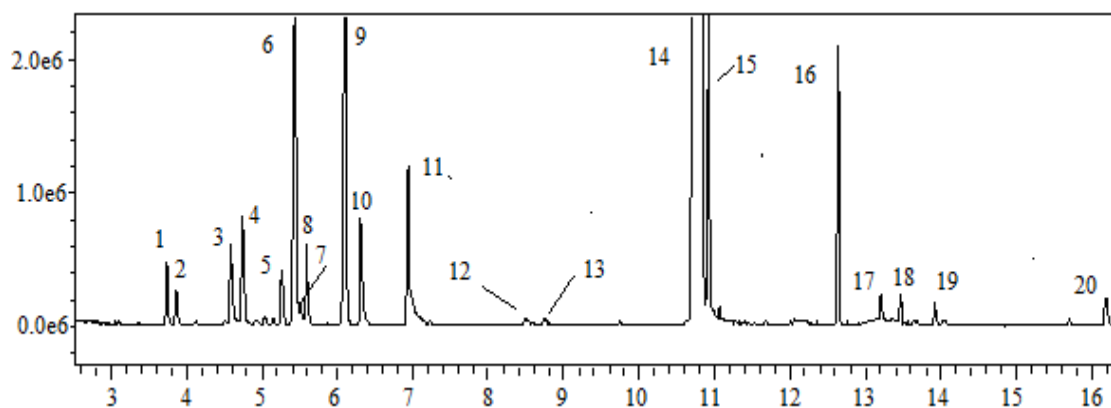
Observa-se na Figura 21 que o maior tempo de secagem foi para a temperatura de 30 °C, quando comparada às temperaturas mais elevadas. Apesar do longo tempo de secagem nessa temperatura (21,17 h), as folhas de tomilho não atingiram o teor de água final desejado (10% b.u.), entrando em equilíbrio com o ar de secagem quando estas

atingiram o teor de água de 37,6% b.u. Para os demais tratamentos de secagem (40, 50, 60 e 70 °C) o teor de água final foi de 10,71; 9,91; 8,99 e 8,80% b.u., respectivamente.

O tempo de secagem para a temperatura de 40 °C foi de aproximadamente 1065 min. Ao aumentar a temperatura de 40 para 50 °C, este tempo foi reduzido para 275 min (redução de 74,18%). O tempo de secagem foi reduzido de 275 para 100 min quando a temperatura foi aumentada de 50 para 60 °C (redução de 63,64%). Quando a temperatura de secagem foi aumentada de 60 para 70 °C, o tempo foi reduzido para 70 min (redução de 30 %).

#### 4.2.2. Influência do processo de secagem sobre a qualidade do óleo essencial

A seguir é apresentado um cromatograma do óleo essencial de tomilho (Figura 22), tendo em vista que para os demais tratamentos de secagem o perfil cromatográfico foi idêntico, variando apenas as concentrações dos mesmos.



**Figura 22.** Cromatograma do óleo essencial de folhas secas de capim-limão, obtido através de cromatografia gasosa, mostrando os picos gerados pelos seus constituintes.

Na tabela 17 é apresentado o tempo de retenção e o índice de Kovats (IK) calculado e tabelado dos componentes químicos do óleo essencial das folhas secas de tomilho, mostrados no cromatograma da Figura 22.

**Tabela 17.** Componentes do óleo essencial das folhas secas de tomilho, com o respectivo tempo de retenção e índice de Kovats calculado e tabelado.

| Sinal | Componente          | Tempo de Retenção<br>(min) | Índice de Kovats<br>(calculado) | Índice de Kovats<br>(tabelado) |
|-------|---------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 01    | $\alpha$ -thujene   | 3,74                       | 932                             | 931                            |
| 02    | $\alpha$ -pineno    | 3,86                       | 940                             | 939                            |
| 03    | 1-octen-3-ol        | 4,59                       | 982                             | 978                            |
| 04    | $\beta$ -mirceno    | 4,75                       | 990                             | 991                            |
| 05    | $\alpha$ -terpineno | 5,26                       | 1017                            | 1018                           |
| 06    | p-cimeno            | 5,44                       | 1027                            | 1026                           |
| 07    | limoneno            | 5,50                       | 1030                            | 1031                           |
| 08    | 1,8 - cineole       | 5,60                       | 1035                            | 1033                           |
| 09    | $\gamma$ -terpineno | 6,10                       | 1060                            | 1062                           |
| 10    | cis-sabineno        | 6,31                       | 1069                            | 1068                           |
| 11    | linalol             | 6,94                       | 1096                            | 1098                           |
| 12    | Borneol             | 8,49                       | 1170                            | 1165                           |
| 13    | $\alpha$ -terpineol | 8,76                       | 1185                            | 1189                           |
| 14    | Timol               | 10,74                      | 1291                            | 1290                           |
| 15    | Carvacrol           | 10,92                      | 1299                            | 1298                           |
| 16    | trans-cariofileno   | 12,64                      | 1421                            | 1418                           |
| 17    | geranil propionato  | 13,21                      | 1465                            | 1475                           |
| 18    | Germacreno D        | 13,47                      | 1483                            | 1480                           |
| 19    | $\gamma$ -cadineno  | 13,92                      | 1514                            | 1513                           |
| 20    | delta- cadinol      | 16,19                      | 1642                            | 1640                           |

Os componentes químicos presentes no óleo essencial das folhas de tomilho coletados na Espanha (presente trabalho) apresentaram pequenas diferenças em relação aos constituintes encontrados por outros autores (PORTE & GODOY, 2008 ; SOKOVIĆ et al. 2009 ; JAKIEMIU et al., 2010), bem como na concentração dos mesmos. De acordo com Simões e Spitzer (2003) a composição química do óleo essencial de uma determinada espécie, extraído do mesmo órgão da planta, pode variar significativamente, em função da época de coleta, estágio de desenvolvimento, condições climáticas e de solo.

Observando-se a Tabela 18, verifica-se que no óleo essencial extraídos das folhas de tomilho in natura e secas foram identificados 28 componentes, porém apenas 20 foram quantificados.

**Tabela 18.** Concentração, expresso em percentual proporcional da área, dos componentes químicos presentes nos óleos essenciais extraído das folhas de tomilho in natura e secas a 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

| Sinal | Componentes do óleo essencial | Tratamentos de secagem |       |       |       |       |       |
|-------|-------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       |                               | Fresco                 | 30 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C | 70 °C |
| 01    | $\alpha$ -thujene             | 0,63                   | 0,99  | 1,03  | 1,17  | 0,83  | 1,03  |
| 02    | $\alpha$ -pineno              | 0,39                   | 0,56  | 0,59  | 0,63  | 0,48  | 0,60  |
| 03    | 1-octen-3-ol                  | 0,59                   | 0,95  | 1,46  | 1,31  | 1,21  | 1,15  |
| 04    | p-Menthadieno                 | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| 05    | $\beta$ -mirreno              | 1,04                   | 1,65  | 1,64  | 1,87  | 1,37  | 1,71  |
| 06    | $\alpha$ -terpineno           | 0,76                   | 0,60  | 0,69  | 0,79  | 0,58  | 0,62  |
| 07    | p-cimeno                      | 10,10                  | 9,41  | 10,01 | 8,95  | 9,31  | 8,10  |
| 08    | limoneno                      | 0,34                   | 0,37  | 0,39  | 0,43  | 0,35  | 0,41  |
| 09    | 1,8 - cineole                 | 0,99                   | 0,98  | 1,04  | 0,83  | 0,82  | 1,03  |
| 10    | $\gamma$ -terpineno           | 3,06                   | 5,84  | 6,35  | 8,58  | 2,99  | 7,12  |
| 11    | cis-sabineno                  | 1,46                   | 1,42  | 1,49  | 1,45  | 1,33  | 1,43  |
| 12    | linalol                       | 2,41                   | 2,51  | 2,64  | 2,21  | 2,34  | 2,33  |
| 13    | Borneol                       | 0,20                   | 0,19  | 0,18  | 0,18  | 0,15  | 0,22  |
| 14    | $\alpha$ -terpineol           | 0,18                   | 0,18  | 0,21  | 0,22  | 0,47  | 0,15  |
| 15    | Timol                         | 59,75                  | 60,85 | 58,24 | 59,41 | 61,18 | 60,38 |
| 16    | Carvacrol                     | 5,31                   | 3,60  | 3,56  | 3,62  | 4,03  | 3,97  |
| 17    | trans- ascaridole             | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| 18    | trans-cariofileno             | 2,29                   | 1,94  | 2,19  | 2,19  | 2,22  | 2,03  |
| 19    | geranil propionato            | 0,28                   | 0,20  | 0,17  | 0,28  | 0,17  | 0,17  |
| 20    | $\alpha$ -amorpheno           | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| 21    | Germacreno D                  | 0,44                   | 0,19  | 0,13  | 0,08  | 0,15  | 0,21  |
| 22    | $\gamma$ -cadineno            | 0,23                   | 0,18  | 0,15  | 0,23  | 0,20  | 0,16  |
| 23    | delta.-cadineno               | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| 24    | cis- calameneno               | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| 25    | Óxido cariofileno             | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| 26    | delta- cadinol                | 0,28                   | 0,26  | 0,31  | 0,28  | 0,28  | 0,26  |
| 27    | trans-Pitol                   | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| 28    | Octadecano                    | ---                    | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
|       | Total identificado            | 90,73                  | 92,29 | 92,47 | 94,71 | 90,47 | 93,07 |

--- quantidades traços

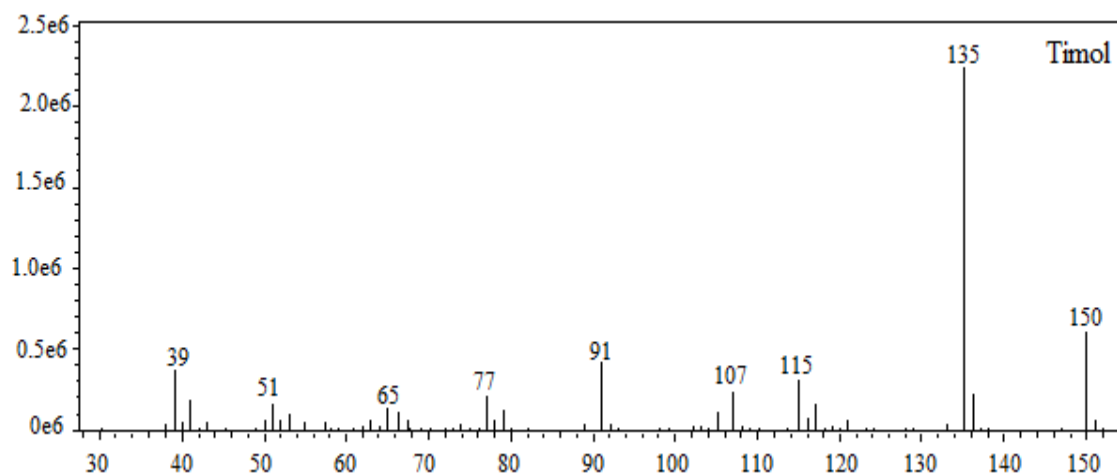
Dos 20 compostos quantificados apenas 8 foram utilizados na análise estatística apresentados na Tabela 19, tendo em vista como o critério para seleção desses compostos a obrigatoriedade dos mesmos possuírem concentrações superiores a 1% para todos os tratamentos.

**Tabela 19.** Quantidade dos principais constituintes químicos do óleo essencial extraído de folhas de tomilho submetidos a diferentes temperaturas de secagem e comparado com a planta in natura (testemunha).

| Tratamento | Componentes do óleo essencial (%) |          |                         |                  |         |         |           |                       |
|------------|-----------------------------------|----------|-------------------------|------------------|---------|---------|-----------|-----------------------|
|            | $\beta$ -<br>mirceno              | p-cimeno | $\gamma$ -<br>terpineno | cis-<br>sabineno | linalol | timol   | carvacrol | trans-<br>cariofileno |
| in natura  | 1,04 a                            | 10,10 a  | 3,06 a                  | 1,46 a           | 2,41 a  | 59,75 a | 5,31 a    | 2,29 a                |
| 30         | 1,65 a                            | 9,41 a   | 5,84 a                  | 1,42 a           | 2,51 a  | 60,85 a | 3,60 b    | 1,94 a                |
| 40         | 1,64 a                            | 10,01a   | 6,35 a                  | 1,49 a           | 2,64 a  | 58,24 a | 3,56 b    | 2,19 a                |
| 50         | 1,87 b                            | 8,95 a   | 8,58 b                  | 1,45 a           | 2,21 a  | 59,41 a | 3,62 b    | 2,19 a                |
| 60         | 1,37 a                            | 9,31 a   | 2,99 a                  | 1,33 a           | 2,34 a  | 61,18 a | 4,03 b    | 2,22 a                |
| 70         | 1,71 a                            | 8,10 a   | 7,12 a                  | 1,43 a           | 2,33 a  | 60,38 a | 3,97 b    | 2,03 a                |

Médias seguidas de letras minúsculas distintas na mesma coluna diferem significativamente entre si pelo teste de Dunnett a 5 % de probabilidade.

O componente timol representou em média 60% dos componentes químicos presentes óleo de tomilho, sendo assim o constituinte mais importante dessa espécie. O p-cimeno, segundo componente em maior percentual, apresentou um teor médio de 9,31. Estes resultados estão de acordos com vários outros autores (VENSKUTONIS, 1997; OZCAN & CHALCHAT, 2004; PORTE & GODOY, 2008; SOKOVIĆ et al. 2009; HAJIMEHDIPOOR et al., 2010; JAKIEMIU et al., 2010; LISI et al., 2011; USAI et al., 2011), que também verificaram que o principio ativo majoritário do óleo essencial de tomilho é o timol. No entanto, discordam com os resultados obtidos no presente trabalho no que diz respeito ao segundo componente em quantidade, pois a maioria desses autores encontrou o carvacrol com teor mais elevado no óleo essencial de tomilho depois do timol. Para título de exemplificação, é apresentado na Figura 23 o espectro de massas do timol, extraído das folhas secas tomilho.



**Figura 23.** Espectro de massas do componente timol encontrado no óleo essencial de amostras secas de tomilho.

Além dos fatores climáticos, idade da planta e condições de solo e cultivo citados por Simões e Spitzer (2003), outro fator que pode ter colaborado com a variação da composição química do óleo essencial de tomilho foi o tipo de extração utilizada desse óleo. Glisic et al. 2010 empregaram diferentes métodos de extração (CO<sub>2</sub> supercrítico, solvente e hidrodestilação) do óleo essencial de *Salvia officinalis*. Tais autores concluíram que a extração supercrítica permitiu o isolamento de amplo espectro de fitoquímicos, enquanto outros métodos aplicados foram limitadas a compostos mais voláteis (hidrodestilação) ou compostos com alto peso molecular (solvente). Babovic et al. (2010) verificaram ótima eficiência na extração do óleo essencial de tomilho e de outras espécies medicinais da família Lamiaceae, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.

Observa-se na Tabela 19 que houve efeito significativo apenas para as variáveis  $\beta$ -mirceno,  $\gamma$ -terpineno e carvacrol em função da temperatura do ar de secagem em comparação com a planta in natura. Os compostos  $\beta$ -mirceno e  $\gamma$ -terpineno foram significativamente diferentes da planta in natura apenas para o tratamento de secagem a 50 °C, apresentando concentrações superiores à testemunha (planta in natura). O componente carvacrol diferiu estatisticamente da planta in natura para todos os tratamentos de secagem, havendo redução em todas as temperaturas do ar de secagem utilizadas quando comparados com a testemunha.

Analisando o componente mais importante do óleo essencial das folhas secas de tomilho, o timol, não ocorreu variação significativa em sua concentração quando comparado com a planta in natura (Tabela 19). Estes resultados estão de acordo com Deans e Svoboda (1992), Rocha et al. (2000) e Barbosa et al. (2006) que verificaram para secagem de tomilho, citronela e erva-cidreira, respectivamente, que os compostos majoritário dos óleos essenciais dessas espécies foram semelhantes para as diferentes temperaturas de secagem, ou seja, não causaram variações significativas nas concentrações dos princípios ativos presente nos óleos essenciais dessas espécies.

Entretanto, o aumento ou a redução dos compostos pode ser ocasionado pela oxidação destes compostos durante o processo de secagem, em função da temperatura ou ao longo tempo de secagem. Estudos que objetivam elucidar as possíveis causas para esta variação dos compostos químicos durante o processo de secagem merecem atenção por equipes multidisciplinares.

As variações nos compostos químicos do óleo essencial de tomilho encontradas no presente trabalho também são relatadas por outros autores. Koller e Raghavan (1995) e Venskutonis et al. (1996) estudaram o efeito diferentes métodos de secagem sobre a composição do óleo essencial de tomilho. Os autores concluíram que houve diferença na concentração de componentes do óleo essencial para os métodos utilizados principalmente em relação ao componente majoritário, o timol. Venskutonis (1997) também estudou o efeito da secagem sobre os constituintes químicos dessa espécie e verificou uma redução de 43% na quantidade total de principio ativo do óleo essencial de tomilho quando submetidos à secagem a 60°C, comparados à planta in natura. Segundo o autor, a redução dos compostos voláteis, durante a secagem, depende da volatilidade e estrutura química dos constituintes da planta. Já Usai et al. (2011) verificaram que diferentes métodos de secagem não influenciaram na composição química do óleo essencial de tomilho, mesmo após um ano de armazenamento.

Diversos outros trabalhos reportam modificações, em função do processo de secagem, nos componentes químicos presente nos óleos essenciais de diferentes Plantas Medicinais, Aromáticas e Condimentares (PMAC), como por exemplo, Martins et al. (2002), Radünz et al. (2002a), Braga et al. (2005), Carvalho filho et al. (2006), Sefidkon et al. (2006), Asekun et al. (2007), Soares et al. (2007), Khangholil e Rezaeinodehi (2008), Baydar & Erbaş (2009), Borsato et al. (2009), Harbourne et al. (2009), Banout et al. (2010), Figiel et al. (2010), Mejri et al. (2010), Radünz et al. (2010), Shanjani et al. (2010), Szumny et al (2010), Sellami et al. (2011), entre outros.

Pode-se concluir que, as modificações das concentrações dos constituintes químicos dos óleos essenciais das PMAC, em função da temperatura de secagem empregada, dependem da espécie medicinal, da parte da planta ser seca, da temperatura do ar de secagem, dos constituintes químicos presentes em cada óleo essencial, da estrutura e do local de armazenamento do óleo na planta, entre outros. Isto sugere que para cada planta medicinal é necessário um estudo separado de secagem, não podendo ser estendido, de maneira empírica, para outras plantas, ainda que pertencente a mesma espécie. Para as espécies estudadas, a recomendação de secagem dependerá não apenas da quantidade do óleo essencial produzido, mas também da qualidade desse óleo após o processo de secagem. Isto significa dizer que nem sempre a secagem que proporcionou a maior quantidade de óleo essencial será a melhor, pois dependerá da quantidade do componente químico de interesse comercial presente nesse óleo, pois na atualidade as indústrias pagam um valor agregado maior pelo o óleo essencial que possui maior quantidade de principio ativo de interesse.

## 5. CONCLUSÕES

Considerando as condições em que o trabalho foi realizado, e tendo em vista os objetivos e os resultados obtidos, pode-se concluir que:

### Capim-limão:

- O modelo matemático da exponencial duplo de 3 parâmetros foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para descrever a cinética de secagem das folhas de capim-limão;
- Para a secagem das folhas de capim-limão, os valores dos coeficientes de difusividade efetiva variaram entre 2,01 a  $4,91 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para os ensaios com secagem prévia (SATTR) e foi de  $3,24 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para o tratamento de secagem a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- Os valores da energia de ativação para a difusão da água na secagem do capim-limão foram de 10,87, 15,08 e 16,78 kJ mol<sup>-1</sup> para os tempos de 5, 10 e 15 min, respectivamente;
- A idade da planta não influenciou estatisticamente na quantidade de óleo essencial extraído das folhas de capim-limão, porém promoveu alterações significativas na qualidade desse óleo;
- O teor de óleo essencial dos tratamentos de secagem SATTR não diferenciou estatisticamente da secagem 50 °C, entretanto para todos os tratamentos de secagem (SATTR e 50 °C) houve redução da quantidade óleo essencial em comparação com a planta in natura;
- A composição química óleo essencial sofreu alterações em função dos tratamentos de secagem quando comparado com a planta in natura. Recomendam-se para a secagem do capim-limão os tratamentos de secagem SATTR: 60 °C e 70 °C por 15 min, 80 °C e 90 °C por 10 min e de 100 °C por 5 min, visando obter a maior concentração de citral;
- Não houve alteração do teor de óleo essencial de capim-limão, bem como dos seus principais componentes químicos quando foi realizada a comparação destas variáveis logo após o processo de secagem (ano 0) e depois de um ano de armazenamento (ano 1). Entretanto, a secagem a 80 °C por 10 min foi a que produziu maior concentração de citral em relação aos demais tratamentos de secagem SATTR após um ano de armazenamento.

### Tomilho:

- O modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para descrever a cinética de secagem das folhas de tomilho;
- Os valores dos coeficientes de difusividade efetiva variaram entre  $3,689 \times 10^{-12}$  e  $1,190 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para faixa de temperatura estudada;
- O valor da energia de ativação para a difusão da água na secagem das folhas de tomilho foi de  $77,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;
- Para a secagem do tomilho a temperatura do ar indicada foi  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIFISA. **Governo lista plantas que poderão virar fitoterápicos.** [www.abifisa.org.br/noticias\\_ver.asp?news=2909](http://www.abifisa.org.br/noticias_ver.asp?news=2909). Acessado em 10 abril de 2009.

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by Gas Chromatography mass spectroscopy.** DuPage: Allured Publishing Corporation, 1995, 469 p.

AFONSO Jr; P.C. **Aspectos físicos, fisiológicos e de qualidade do café em função da secagem e do armazenamento.** Viçosa, MG. Dissertação (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, 2001.

AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. New BET type multi-layer sorption isotherms - Part II: Modelling water sorption in foods. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v.22, n.4, p.192-195, 1989.

AKBULUT, A.; DURMUS, A. Thin layer solar drying and mathematical modeling of mulberry. **International Journal of Energy Research**, v.33, p.687-695, 2009.

AKPINAR, E. K.; BICER, Y. Modelling of the drying of eggplants in thin-layers. **International Journal of Food Science and Technology**, v.40, n.3, p.1-9, 2005.

AKPINAR, E.K. Mathematical modelling of thin layer drying process under open sun of some aromatic plants. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 864 – 870, 2006.

ALMEIDA, T. de C.; CANECCHIO FILHO, V. **Principais culturas.** 2 ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1973, 2 v. ilustr.

AMARAL, C. L.; OLIVEIRA, J. E. Z.; CASALI, V. W. D. **Plantas medicinais e aromáticas: melhoramento genético.** Viçosa: UFV, 1999, 153p.

ANDRADE, E.T.; BORÉM, F.M.; HARDOIM, P.R. Cinética de secagem do café cereja, bóia e cereja desmucilado, em quatro diferentes tipos de terreiros. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.1, n.7, p.37-43, 2003.

ANDRADE, F. M. C.; CASALI, V. W. D. **Plantas medicinais e aromáticas: relação com o ambiente, colheita e metabolismo secundário**. Viçosa: UFV – Departamento de Fitotecnia, 1999, 139p.

ANTONIO, G. C.; ALVES, D. G.; AZOUBEL, P. M.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Influence of osmotic dehydration and high temperature short time processes on dried sweet potato (*Ipomoea batatas* Lam.). **Journal of Food Engineering**, v.84, p.375–382, 2008.

AOAC. **Official methods of analysis. Association of Official Analytical Chemists**: edited Ig W. Horwitz 16<sup>a</sup> ed. Washington, 850p. v.2. 1997.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 3. ed., Viçosa: UFV, 2004, 416 p.

ARSLAN, D.; OZCAN, M. M. Evaluation of drying methods with respect to drying kinetics, mineral content and colour characteristics of rosemary leaves. **Energy Conversion and Management**, v.49, p.1258–1264, 2008.

ARSLAN, D.; OZCAN, M. M.; MENGES, H. O. Evaluation of drying methods with respect to drying parameters, some nutritional and colour characteristics of peppermint (*Mentha x piperita* L.). **Energy Conversion and Management**, v.51, p.2769–2775, 2010.

ASAE Standards. **Standards Engineering Practices Data: Moisture measurement-forages**, ASAE S358.2. St. Joseph, MI: American Society of Agricultural Engineers, 2000, 569 p.

ASEKUN, O. T.; GRIERSON, D. S.; AFOLAYAN, A. J. Effects of drying methods on the quality and quantity of the essential oil of *Mentha longifolia* L. subsp. Capensis. **Food Chemistry**, v.101, p.995–998, 2007.

ATALLAH, S. S.; EL SALIBY, I.; BAALBAKI, R.; TALHOUK, S. N. Effects of different irrigation, drying and production scenarios on the productivity, postharvest quality and economic feasibility of *Origanum syriacum*, a species typically over-collected from the wild in Lebanon. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.91, p.337–343, 2011.

AZZOUZ, S.; GUIZANI, A.; JOMAA, W.; BELGHITH, A. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. **Journal of Food Engineering**, v.55, p.323-330, 2002.

BABALIS, S.J.; BELESSIOTIS, V.G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v.65, p.449-458, 2004.

BABOVIC, N.; DJILAS, S.; JADRANIN, M.; VAJS, M.; IVANOVIC, J.; PETROVIC, R.; ZIZOVIC, I. Supercritical carbon dioxide extraction of antioxidant fractions from

selected Lamiaceae herbs and their antioxidant capacity. Innovative. **Food Science and Emerging Technologies**, v.11 , p.98–107, 2010.

BAGAMBOULA, C.F., UYTTENDAELE, M., DEBEVERE, J. Inhibitory effect of thyme and basil essential oils, carvacrol, thymol, estragol, linalool and *p*-cymene towards *Shigella sonnei* and *S. flexneri*. **Food Microbiology**. V.21 (1), p.33–42, 2004.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils – a review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 446-475, 2008.

BALLADIN, D.A. E HEADLEY, O. Evaluation of solar dried thyme (*Thymus vulgaris* L.) herbs. **Renewable Energy**, v.7, p.523-531, 1999.

BANDEIRA-PEREIRA, R. C.; SILVA, A. J. R.; BARBOSA, A. L. S; SABAA-SRUR. A. U. O. Obtenção de óleo essencial e oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) por arraste com vapor e extração com solvente. **Revista Univesidade Rural**, v. 27, p. 10-20, 2007.

BANOUT, J.; HAVLIK, J.; KULIK, M.; KLOUCEK, P.; LOJKA, B.; VALTEROVA, I. Effect of solar drying on the composition of essential oil of sacha culantro (*Eryngium foetidum* L.) grown in the peruvian amazon. **Journal of Food Process Engineering**, v.33, p.83–103, 2010.

BARBOSA, F. F. **Avaliação do tempo de residência no campo e da temperatura do ar de secagem sobre o teor e sobre a composição química do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira (*Lippia alba* (Mill) N. E. Brown)**. Viçosa, MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2005.

BARBOSA, F. F.; BARBOSA, L. C. A.; MELO, E. C.; BOTELHO, F. M.; SANTOS, R. H. S. Influência da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Lippia alba* (Mill) N. E. Brown. **Química Nova**, v.29, p.1221-1225, 2006.

BARBOSA L. C. A.; PEREIRA, U. A.; MARTINAZZO, A. P.; MALTHA, C. R.; TEIXEIRA, R. R.; MELO, E. C. Evaluation of the chemical composition of Brazilian commercial *Cymbopogon citratus* (D.C.) stapf samples. **Molecules**, v.13, n.8, p.1864-1874, 2008.

BARBOSA, F. F.; MELO, E. C.; SANTOS, R. H. S.; ROCHA, R. P. da; MARTINAZZO, A. P.; RADÜNZ, L. L.; GRACIA, L. M. N. Evaluation of mathematical models for prediction of thinlayer drying of brazilian lemon-scented verbena leaves (*Lippia alba* (mill) n.e. brown). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.9, n.1, p.71-80, 2007.

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

BAYDAR, H; ERBAŞ, S. Effects of harvest time and drying on essential oil properties in lavandin (*lavandula × intermedia* emeric ex loisel.). **Acta Horticulturae**, v.826, p.377-382, 2009.

BERBERT, P.A.; QUEIROZ, D.M.; SILVA, J.S.; PINHEIRO FILHO, J.B. Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 60, n. 3, p. 167 – 173, 1995.

BERBERT, P. A., MELO, E. C., ALVARENGA, R. C., SOUZA, E. F. Contenido de humedad de equilíbrio. In. VI Congresso Argentino de Ingeniería Rural – Cadir 2000, Buenos Aires, **Proceedings** in CD-ROM, Buenos Aires Editorial Facultad de Agronomía, 2000.

BEZERRA, A. M. E.; FILHO; S. M.; OLIVEIRA, L. D. M.; SILVEIRA, E. R. Produção e composição química da macela em função da época de colheita. **Horticultura Brasileira**, v.26, n.1, p.26-29, 2008.

BIAGI, J.D.; BERTOL, R.; CARNEIRO, M.C. Secagem de grãos para unidades centrais de armazenamento. In: LORINI, I; MIKE, L.H.; SCUSSEL, V.M. (Eds). **Armazenagem de grãos**. Campinas: Instituto Bio Geneziz, 2002, p.289-3074.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, E. C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v.32, n.3, p.588-594, 2009.

BLANK, A. F.; ARRIGONI-BLANK, M. F.; AMANCIO, V. F.; MENDONÇA, M. C.; SANTANA FILHO, L. G. M. Densidades de plantio e doses de biofertilizante na produção de capimlimão. **Horticultura brasileira**, p. 343-349, v. 25, 2007a.

BLANK, A. F.; COSTA, A. G.; ARRIGONI-BLANK, M. F.; CAVALCANTI, S. C. H.; ALVES, P. B.; INNECCO, R.; EHLERT, P. A. D.; SOUSA, I. F. Influence of season, harvest time and drying on Java citronella (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) volatile oil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.17, n.4, p.557-564, 2007b.

BORSATO, A.V.; DONI-FILHO, L.; RAKOCEVIC, M.; CÔCCO, L.C.; PAGLIA, E. C. Chamomile essential oils extracted from flower heads and recovered water during drying process. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.33, p.500–512, 2009.

BRAGA, N. P., CREMASCO, M. A., VALLE, R. C. C. R. The effects of fixed-bed drying on the yield and composition of essential oil from long pepper (*Piper hispidinervium* c. dc) leaves. **Brazilian Journal of Chemical Engineer**, v. 22, n.2, p.257-262, 2005.

BRAGA, S. O uso sustentável da biodiversidade amazônica. In: VELLOSO, J.P.R.; ALBUQUERQUE, R.C. **Amazônia vazia de soluções?: Desenvolvimento moderno baseado na biodiversidade**. Rio de Janeiro, José Olympio, 2002

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resulção – RE nº1, de 29 de julho de 2005. **Guia para estabilização para estudos de estabilidade**, Brasília, 2005.

BRENNAN, J. G. **General principles of dehydration**. In Food dehydration: A dictionary and guide (pp. 5–15). Oxford: Elsevier. 1994.

- BROOKER, D.B.; BAKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oil seeds**. New York: AVI Book Pub., 1992, 450p.
- BRUCE, D.M. Exposed-layer barley drying, three models fitted to new data up to 150°C. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.32, p.337-348, 1985.
- BUGGLE, V., L.C. MING, FURTADO, E.L., ROCHA, S.F.R. Influence of different drying temperatures on the amount of essential oils and citral content in *Cymbopogon citratus* (D.S.) Stapf. Proceedings of the second world congress on medicinal and aromatic plants. **Acta Horticulturae**, n. 500, p. 71 - 74, 1999.
- CALIXTO, J.B. Efficacy, safety, quality control, market and regulatory guidelines for herbal medicines (phytotherapeutic agents). **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 33, n. 2, p.179-189, 2001.
- CARLINI, E. A.; CONTAR, J. D. P.; SILVA-FILHO, A. R.; SILVEIRA-FILHO, N. G.; FROCHTENGARTEN, M. L.; BUENO, O. F. Pharmacology of lemongrass (*Cymbopogon citratus* Stapf) I. Effects of teas prepared from the leaves on laboratory animals. **Journal of Ethnopharmacology**, v.17, n.1, p.37-64, 1986.
- CARVALHO FILHO, J. L. S.; BLANK, A. F.; ALVES, P. B.; EHLERT, P. A. D.; MELO, A. S.; CAVALCANTI, S. C. H.; ARRIGONI-BLANK, M. F.; SILVA-MANN, R. Influence of the harvesting time, temperature and drying period on basil (*Ocimum basilicum* L.) essential oil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.16, n.1, p.24-30, 2006.
- CARVALHO, V. M.; MORALES, S.; TAKEDA, G. M.; MILANEZE, M. A.; MARQUES, L. C. Morfo-anatomia das folhas de duas espécies de Poaceae de importância medicinal: *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf e *Cymbopogon nardus* (L.) Rendle. **Anais do 3º Simpósio Brasileiro de Farmacognosia**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001, p. 23- 24.
- CASTRO, H.G.; FERREIRA, F.A. **Contribuição ao estudo das Plantas Medicinais : carqueja (*Baccharis genistelloides*)**. Viçosa-MG. 2001. 102p.
- CASTRO, L. O.; CHEMALE, V. M. **Plantas medicinais: condimentares e aromáticas**. Guairá: Agropecuária, 1995.194 p.
- CENTENO, S.; CALVO, M. A.; ADELANTADO, C.; FIGUERO, S. Antifungal activity of extracts of *Rosmarinus officinalis* and *Thymus vulgaris* against *Aspergillus flavus* and *A. ochraceus*. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v.13, n.9, p.452-455, 2010.
- CHARLES, D.J.; SIMON, J.E. Comparison of extraction methods for the rapid determination of essential oil content and composition of basil. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 115, n. 3, p. 458-462, 1990.
- CHEN, C.; JAYAS, D. S. Evaluation of GAB equation for the isotherms of agricultural products. **Transactios of ASAE**. v. 41, n. 6, 1998.
- CHEN, C. Factors which effect equilibrium relative humidity of agricultural products. **Transactios of ASAE**. v. 43, n. 3, 2000.

CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. In: MUJUNDAR, A.S.(1981). (ed.) **Advances in drying**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1981, p.73-102.

CHRISTENSEN, C.M.; KAUFMANN, H.H. Microflora. In: CHRISTENSEN, C. M. **Storage of cereal grain and their products**. St. Paul: American Association of Cereals Chemists, 1974.

COLLINS, H. C., BRAGA, G. L., BONATO, P. S.(1997). **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: UNICAMP, 1997. 279p.

CORRÊA, P.C.; AFONSO Jr, P.C.; MARTINS, P.M.; MELO, E. C.; RADUNZ, L.L. Modelo matemático para representação da higroscopicidade de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 27, n. 01, 2002.

COSTA, C. C.; CASALI, V. W. D.; MACEDO, J. A. B. Secagem, embalagem e qualidade da matéria prima de guaco (*Mikania glomerata*). In: Workshop de Plantas Medicinais de Botucatu, 1998, Botucatu. **Anais...** SP: UNESP, 1998. p.35.

COSTA, L. C. B.; CORRÊA, R. M.; CARDOSO, J. C. W.; PINTO, J. E. B. F.; BERTOLUCCI, K. V.; FERRI, P. H. Secagem e fragmentação da matéria seca no rendimento e composição do óleo essencial de capim limão. **Horticultura Brasileira, Brasília**, v. 23, n. 4, p. 956 – 959, 2005.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. (2nd ed.). Oxford: Clarendon Press, 1975, 414p.

DAFERERA, D.J., ZIOGAS, B.N., POLISSIOU, M.G. GC/EM analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 48, p. 2576–2581, 2000.

DAUDIN, J.D. Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides. **Sciences des Aliments**, v. 3, p. 1 – 36, 1983.

DE LA CRUZ, M. G. F. **Plantas Medicinais Utilizadas por Raizeros: uma abordagem etnobotânica no contexto da saúde e doença**, Dissertação de Mestrado, ISC/UFMT, Mato Grosso, MT, Brasil, 1997.

DEANS, S.G., SVOBODA, K.P. Effect of drying on volatile oil and microflora of aromatic plants. **Acta Horticulturae**, n.306, p.450-452, 1992.

DEMIR, V.; GUNHAN, T.; YAGCIOGLU A. K.; DEGIRMENCI OGLU, A. Mathematical modelling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves. **Biosystems Engineering**, v. 88, n. 3, p. 325-335, 2004.

DORMAN, H. J. D.; BACHMAYER, O.; KOSAR, M.; HILTUNEN, R. Antioxidant properties of aqueous extracts from selected Lamiaceae species grown in Turkey. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 4, p. 762-770, 2004.

- DORMAN, H. J. D.; PELTOKETO, A.; HILTUNEN, R.; TIKKANEN, M. J. Characterization of the antioxidant properties of de-odourised aqueous extracts from selected Lamiaceae herbs. **Food Chemistry**, v. 83, n.2, p. 255-262, 2003.
- DOYMAZ, I. Drying characteristics and kinetics of okra. **Journal of food Engineering**, v.1, n.69, p.275-279, 2005.
- DOYMAZ, I. Drying of thyme (*thymus vulgaris* L.) and selection of a suitable thin-layer drying model. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.1, p.1-8. 2010.
- DOYMAZ, I. Thin-layer drying of spinach leaves in a convective dryer. **Journal of Food Process Engineering**, v.32, p.112–125, 2009..
- DOYMAZ, I.; TUGRUL, N.; PALA, M. Drying characteristics of dill and parsley leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 3, p. 559-565, 2006.
- DUARTE, M. R.; ZANETI, C. C. Estudo farmacobotânico de folhas de capim-limão: *Cymbopogon citratus* (DC.) STAPF, Poaceae. **Visão Acadêmica**, v.5, p. 117-124, 2004.
- ECHEVERRIGARAY, G., AGOSTINI, G., TAI-SERFENI, L., PAROUL, N., PAULETTI, G.F., ATTI DOS SANTOS, A.C. Correlation between the chemical and genetic relationships among commercial thyme cultivars. **Journal Agriculturae Food Chemistry**. V. 49, p. 4220 - 4223, 2001.
- EDOUN, M.; KUITCHE, A.; KAPSEU, C. Determination of the Gnetum africanum water sorption isotherms for use in the design of an adapted dryer. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p.105–112, 2010.
- EL FATTAH, M.; EL ZAHWEY, A.; HARIDY, I.M.; EL DEEB, S.A. Effect of drying on the physicochemical properties and chemposition of lemongrass oil. **Menofiya Journal Agric. Res.**, v.17, p.1211–1230. 1992.
- ENNAJAR, M.; BOUJILA, J.; LEBRIHI, A.; MATHIEU, F.; SAVAGNAC, A.; ABDERRABA, M.; RAIESF, A.; ROMDHANE, M. The influence of organ, season and drying method on chemical composition and antioxidant and antimicrobial activities of *Juniperus phoenicea* L. essential oils. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.90, p.462–470, 2010.
- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. Rio de Janeiro: Atheneu. 1987, 652 p.
- EVANS, W. C. **Trease and Evans' Pharmacognosy**. Londres: WB Saunders Company. 2002, 584p.
- FABRA, M. J.; MÁRQUEZ, E.; CASTRO, D.; CHIRALT, A. Effect of maltodextrins in the water-content–water activity–glass transition relationships of noni (*Morinda citrifolia* L.) pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.103, p.47–51, 2011.
- FARIAS, M.R. Avaliação da qualidade de matérias-primas vegetais. In: SIMÕES C. M. O. et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. 5 ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS/Editora de UFSC, 2003. 1104 p.

FENNELL, C.W.; LIGHT, M.E.; SPARG, S.G.; STAFFORD, G.I.; STADEN, J.V. Assessing African medicinal plants for efficacy and safety: agricultural and storage practices. **Journal of Ethnopharmacology**, v.9, p.113-121, 2004.

FERREIRA, M. S. C.; FONTELES, M. C. Aspectos etnobotânicos e farmacológicos do *Cymbopogon citratus* Stapf (capim limão). **Revista Brasileira de Farmácia**, v.70, p.94-97, 1989.

FERRO, V.O.; OLIVEIRA, I.; JORGE, L. I.F. Diagnóstico comparativo de três espécies vegetais comercializadas como “ervas cidreira” *Lippia alba* (Mill) N.E.Br.ex Britt & Wilson, *Cymbopogon citratus* (D.C) Stapf e *Melissa officinalis* L. **LECTA-USF**, v.14, p.53-63, 1996.

FIGIEL, A.; SZUMNY, A.; GUTIERREZ-ORTIZ, A.; CARBONELL-BARRACHINA, A. A. Composition of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) as affected by drying method. **Journal of Food Engineering**, v.98, p.240–247, 2010.

FORNELL, A.; BIMBENET, J.J.; ALMIN, Y. Experimental study and modelization for air drying of vegetable products. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v.14, n.1, p.96-100, 1980.

GLISIC, S.; IVANOVIC, J.; RISTIC, M.; SKALA, D. Extraction of sage (*Salvia officinalis* L.) by supercritical CO<sub>2</sub>: Kinetic data, chemical composition and selectivity of diterpenes. **Journal of Supercritical Fluids**, v.52, p.62-70, 2010.

GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química Nova**, v.30, n.2, p.374-381, 2007

GOLMAKANI, M. T.; REZAEI, R. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. **Food Chemistry**, v.109, p.925–930, 2008.

GOMES, E.C.; NEGRELLE, R.R.B. *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf: Aspectos botânicos e ecológicos. **Visão Acadêmica**. v. 4, n. 2, p. 137 - 144, 2003.

GONÇALVES, L. A.; BARBOSA, L.C. A.; AZEVEDO, A. A.; CASALI, V. W. D.; NASCIMENTO, E. A. Produção e Composição do óleo essencial de alfavaquina (*Ocimum selloi*; Benth) em resposta a dois níveis de radiação solar. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v.6, p. 8-14, 2003.

GUENTHER, E. **The essential oils**. Nova Iorque: R.E. Krieger, 1972. 6v.

GUINÉ, R. P. F. A embalagem alimentar no contexto da política ambiental. **Revista Millenium**. v.3, n. 7, 1997.

HAJIMEHDIPOOR, H.; SHEKARCHI, M.; KHANAVI, M.; ADIB, N.; AMRI, M. A validated high performance liquid chromatography method for the analysis of thymol and carvacrol in *Thymus vulgaris* L. volatile oil. **Pharmacognosy Magazine**, v.6, n.23, p.154-158, 2010.

HANSEN, R.C., KEENER, H.M., ELSOHLY, H.N. Thin-layer drying of cultivated *Taxus* clippings. **Transaction of the ASAE**, v.36, n.5, p.1387–1391, 1993.

HARBOURNE, N.; MARETE, E.; JACQUIER, J. C.; O'RIORDAN, D. Effect of drying methods on the phenolic constituents of meadowsweet (*Filipendula ulmaria*) and willow (*Salix alba*). **Food Science and Technology**, v.42, p.1468–1473, 2009.

HENDERSON, S.M.; PABIS, S. Grain drying theory I. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agriculture Engineering Research**, v.6, n.3, p.169-174, 1961.

HENDERSON, S.M. Progress in developing the thin layer drying equation. **Transactions of ASAE**. v.17, p.1167-1172, 1974.

HIGES, M., LLORENTE, J. Ensayo de la eficacia del timol en el control de la varroasis de Apis mellifera en colmenas en produccion. In: **Agricultura Ecológica y Desarrollo Rural**. II Congreso de la Sociedad Espanola de Agricultura Ecológica. Pamplona-Iruna, Setembro, 1996.

HOFSETZ, K.; LOPES, C. C. Crispy banana obtained by the combination of a high temperature and short time drying stage and a drying process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n.2, p. 285 - 292, 2005.

HOFSETZ, K.; LOPES, C. C.; HUBINGER, M. D.; MAYOR, L.; SERENO, A. M. Changes in the physical properties of bananas on applying HTST pulse during air-drying. **Journal of Food Engineering**, v.83, p.531–540, 2007.

HU, F.B; WILLETR, W.C. Optimal chets for prevention of coromary heart disease. **Journal of American Medical Association**, v. 288, n.20, p.2569-2578, 2002.

HUDAIB, M., SPERONI, E., PIETRA, A.M.D., CAVRINI, V. CG/EM evaluation of thyme (*Thymus Vulgaris L.*) oil composition and variations during the vegetative cycle. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. V. 29 p. 691–700, 2002.

IBRAHIM, M.; SOPIAN, K.; DAUD, W. R. W. Study of the drying kinetics of lemon grass. **American Journal of Applied Sciences**, v.6, n.6, p.1070-1075, 2009.

INNECCO, R.; CRUZ, G. F.; VIEIRA, A. V.; MATTOS, S. H.; CHAVES, F. C. M. Espaçamento, época e número de colheitas em hortelã rasteira (*Mentha x villosa* Huds). **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, n.2, p. 247-251, 2003.

JAKIEMIU, E. A. R.; SCHEER, A. P.; OLIVEIRA, J. S.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; DESCHAMPS, C. Estudo da composição e do rendimento do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris L.*). **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p.683-688, 2010.

JALAL, K.; RAHMAT, M.; MOHAMMAD, F. T.; HIMAN, N. Influence of Drying Methods, Extraction Time, and Organ Type on Essential Oil Content of Rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*). **Nature and Science**, v.7, n.11, 2009.

KARATHANOS, V. T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, v.39, p.337-344, 1999.

KASSEM, A. S. Comparative studies on thin layer drying models for wheat. In **13th International Congress on Agricultural Engineering**, v.6. p.2-6, Morocco, 1998.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.413–421, 2007.

KHADRI, A.; NEFFATI, M.; SMITI, S.; FALE, P.; LINO, A. R. L.; SERRALHEIRO, M. L. M.; ARAUJO, M. E. M. Antioxidant, antiacetylcholinesterase and antimicrobial activities of *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng (lemon grass) from Tunísia. **Food Science and Technology**, v.43, p.331–336, 2010.

KHANGHOLIL, S.; REZAEINODEHI, A. Effect of drying temperature on essential oil content and composition of sweet wormwood (*Artemisia annua*) growing wild in Iran. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v.11, n.6, p.934-937, 2008.

KING, C. J. Rates of Moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs. **Food Technology**, v.22, p.165-175, 1968.

KIM, M. H.; TOLEDO, R. T. Effect of osmotic dehydration and high temperature fluidized bed drying on properties of dehydrated rabbiteye blueberries. **Journal of Food Science**, v.52, n.4, p. 980–989, 1987.

KOLLER, W. D., RAGHAVAN, B. Quality of dried herbs. In: World congress of food science and technology. Resumos...Budapest, Hungria, 1995.

KOSHIMA, F. A. T.; MING, L. C.; MARQUES, M. O. M. Produção de biomassa, rendimento de óleo essencial e citral em capim-limão, *Cymbopogon citratus* (D.C.) Staff, com cobertura morta nas estações do ano. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.8, n.4, p.112-116, 2006.

KROKIDA, M. K.; ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B. Modeling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. **International Journal of Food Science and Technology**, v.32, p. 445–458, 1997.

KUTCHAN, T. M. Ecological arsenal and developmental dispatcher. The paradigm of secondary metabolism. **Plant Physiology**, v.125, p.58-60, 2001.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**, São Carlos: Editora Acta, 1993, 254 p.

LAVABRE, M. Os aromas e perfumes na história. In: LAVABRE, M. **Aromaterapia: a cura pelos óleos essenciais**, 4 Ed., cap. 01, Rio de Janeiro: Record, 1997.

LEAL, T. C. A. B.; FREITAS, S. P.; SILVA, J. F.; CARVALHO, A. J. C. Avaliação do efeito da variação estacional e horário de colheita sobre o teor foliar de óleo essencial de capim-cidreira (*Cymbopogon citratus*) (DC.) Stapf. **Revista Ceres**, v.278, (48), p.445-453, 2001.

LEAL, T. C. A. B.; FREITAS, S. P.; SILVA, J. F.; CARVALHO, A. J. C. Produção de biomassa e óleo essencial em plantas de capim-cidreira (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf.) em diferentes idades. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.5, n.2, p.61-64, 2003.

LEAL, T. C. A. B. **Produção de óleo essencial de capim cidreira (*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf) em função de fatores endógenos e exógenos.** Campos dos Goutacazes, RJ. Dissertação (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, 1998, 64 p.

LEMOS, D. R. H. **Influência da temperatura do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* Chee.** Viçosa, MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2008.

LEWINSOHN, E.; DUDAI, N.; TADMOR, Y.; KATZIR, I.; RAVID, U.; PUTIEVSKY, E.; JOEL, D. M. Histochemical localization of citral accumulation in lemongrass leaves (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf, Poaceae). **Ann.Bot.**, v. 81, p. 35-39, 1998.

LEWIS, W.K. The rate of drying of solids materials. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 427 – 432, 1921.

LI, Y., CRAKER, L.E.(1996). Effect of light level on essential oil production of sage (*Salvia officinalis*) and thyme (*Thymus vulgaris*). **Acta Horticulturae.**, v. 426, p. 419-421, 1996.

LISI, A.; TEDONE, L.; MONTESANO, V.; SARLI, G.; NEGRO, D. Chemical characterisation of *Thymus* populations belonging from southern Italy. **Food Chemistry**, v.125, p.1284–1286, 2011.

LOPES, R. C. **Caracterização isozimática, divergência genética e produção de óleo essencial em acessos de *Polygonum punctatum* Ell.** Viçosa-MG:UFV, 1997. 91p. Dissertação (Mestrado em genética e melhoramento)- Universidade Federal de Viçosa, 1997.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. de A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas.** Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.

LUQUE, C. M.D., VALCÁRCEL, M., TENA, M. T. **Analytical Supercritical Fluid Extraction.** Springer-Verland: Berlin Heidelberg, 1994.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, p.75-97, 1996.

MANN, J. **Secondary metabolism.** 2 ed. Oxford: Clarendon, 1987. 374p.

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O. e MELO, E. de C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n.3, p. 301–306, 2007.

MARTINAZZO, A. P; MELO, E. C.; BARBOSA, L. C. A; SOARES, N. F. F.; ROCHA, R. R.; RADÜNZ, L. L.; BERBERT, P.A. Quality parameters of *Cymbopogon citratus* leaves during ambient storage. **Applied Engineering in Agriculture**, v.25, n.4, p. 543-547, 2009.

MARTINAZZO, A.P.; MELO, E.C.M.; CORRÊA, P.C.; SANTOS, R.H.S. Modelagem matemática e parâmetros qualitativos da secagem de folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.12, n.4, p.488-498, 2010.

MARTINAZZO, A. P. **Secagem, armazenamento e qualidade de folhas de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf**. Viçosa, MG. Dissertação (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2006.

MARTINS, P.M. **Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e da composição química do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) STAPF.)**. Viçosa, MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)- Universidade Federal de Viçosa, 2000.

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

MARTINS, P.M., MELO, E.C., ALMEIDA, L.C.B., SANTOS, R.H.S.,MACHADO, M.C. **Influência da temperatura e velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* Stapf)**. São Paulo: Acta Horticulturae. v. 569, 2002.

MASKAN, M. Microwave/air and microwave finish drying of banana. **Journal of Food Engineering**, v.44, p.71–78, 2000.

MATOS, J. K. A. **Plantas medicinais: aspectos agronômicos**. Brasília, DF: 1996, 51p.

MATOS, A. F. J. **Farmácias vivas**. EUFC: Fortaleza, 1994.

MAY, A.; SUGUINO, E.; MARTINS, A. N.; BARATA, L. E. S.; PINHEIRO, M. Q. Produção de biomassa e óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) em função da altura e intervalo entre cortes. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.12, n.2, p.195-200, 2010.

MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 373-386, 2004.

MEIRA, M. R.; MANGANOTTI, S. A.; MARTINS, E. R. Crescimento e produção de óleo essencial de *Melissa officinalis* L. nas condições climáticas de Montes Claros – MG. **Biotemas**, v.24, n.1, p.1-8, 2011.

MEJRI, J.; ABDERRABBA, M.; MEJRI, M. Chemical composition of the essential oil of *Ruta chalepensis* L: Influence of drying, hydro-distillation duration and plant parts. **Industrial Crops and Products**, v.32, n.1, p.671–673, 2010.

MELO, E. C.; LOPES, D. C.; CORRÊA, P. C. GRAPSI – Programa Computacional para o cálculo das propriedades psicrométricas do ar. **Engenharia na Agricultura**, v.12, p.154-162, 2004.

MENDONÇA, D. Fitoterápicos - nosso verde vale ouro. **Pharma Business**, Maio/Junho, 2002. p. 24-30 Disponível em: <www.abifito.com.br> Acesso em: 15 agosto de 2003.

MEWES, S.; KRUGER, H.; PANK, F. Physiological morphological chemical and genomic diversities of different origins of thyme (*Thymus vulgaris* L.). **Genetic Resources Crop Evolution**, v.55, p.1303-1311, 2008.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; VAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, v.20, n.7, p.1503-1513, 2002.

MING, L.C. Mesa redonda sobre plantas medicinais no ensino de 3º grau. In: Congresso Sul-Brasileiro de Plantas Medicinais, **Anais...** Maringá, 1999.

MISHARINA, T.A.; POLSHKOV, A.N.; RUCHKINA, E.L.; MEDVEDEVA, I.B. Changes in the composition of the essential oil of marjoram during storage. **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 39, n. 3, p. 353-358, 2003.

MISRA, M. K.; BROOKER, D. B. Thin-layer drying and rewetting equation for shelled yellow corn. **Transactions of the ASAE**, v.23, n.5, p. 1254 – 1260, 1980.

MOREY, V.; WILCKE, W. F.; MERONUCK, R. A.; LANG, J. P. Relationship between equilibrium relative humidity and deterioration of shelled corn. **Transactions of ASAE**. v. 38, n. 4, 1995.

MULLER, J., MUHLBAUER, W. **Effects of drying on the essential oil of Chamomilla recutita**. In: International joint symposium of: Gesellschaft fur arzneipflanzenforschung, American society of pharmacognosy, association Française pour l'Enseignement et la recherche en pharmacognosie, phytochemical society of Europe, 1990. Short reports of short lectures and poster presentation, Bonn: (SD), 1990, P.55.

NEGRELLE, R. R. B.; GOMES, E. C. *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf: chemical composition and biological activities. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v.9, n.1, p.80-92, 2007.

NOVACOSK, R.; TORRES, R. S. A. Atividade antimicrobiana sinérgica entre óleos essenciais de lavanda (*Lavandula officinalis*), melaleuca (*Melaleuca alternifolia*), cedro (*Juniperus virginiana*), tomilho (*Thymus vulgaris*) e cravo (*Eugenia caryophyllata*). **Revista Analytica**, n.21, p.36-39, 2006.

OLIVEIRA, R. A. G, LIMA, E. O.; VIEIRA W. L.; FREIRE, K. R. L.; TRAJANO, V. N.; LIMA, I. O.; SOUZA, E. L. TOLEDO, M. S.; SILVA-FILHO, R. N. Estudo da interferência de óleos essenciais sobre a atividade de alguns antibióticos usados na clínica, **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.16, p. 77-82, 2006.

OLIVEIRA, J. E. Z.(1997). **Variabilidade isozimática e do teor de óleo essencial em acessos de Bidens pilosa L.** Viçosa-MG:UFV, 1997. 72p. Dissertação (Mestrado em genética e melhoramento)-Universidade Federal de Viçosa, 1997.

OMIDBAIGI, R.; SEFIDKON, F.; KAZEMI, F. Influence of drying methods on the essential oil content and composition of Roman chamomile. **Flavour and Fragrance Journal**, v.19, p.196–198, 2004.

OVERHULTS, D. D.; WHITE, G. M.; HAMILTON, M. E.; ROSS, I. J. Drying soybeans with heated air. **Transactions of the ASAE**, v.16, n.2, p.195-200, 1973.

OZCAN, M.; CHALCHAT, J. C. Aroma profile of *Thymus vulgaris* L. growing wild in Turkey. **Bulgarian Journal of Plant Physiology**, v.30, n.3. p. 68-73, 2004.

PAGE, G.E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. Indiana, EUA. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Purdue, 1949.

PANCHARIYA, P.C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A.L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 349 – 357, 2002.

PARDESHI, I. L.; CHATTOPADHYAY, P. K. Hot air puffing kinetics for soy-fortified wheat-based ready-to-eat (RTE) snacks. **Food Bioprocess Technology**, v.3, p.415–426, 2010.

PAYNE, F. A.; TARABA, J. L.; SAPUTRA, D. A review of puffing processes for expansion of biological products. **Journal of Food Engineering**, v.10, p.183–197, 1989.

PARK, K.J.; BROD, F.P.R.; SILVA, J.E.A.R. Estudo comparativo de secagem de cebolinha (*Allium* sp. Cv. Galega) utilizando secadores vertical e horizontal. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.16, n.2; p.143-145, 1996.

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. Estudo de secagem de pêra bartlett (*Pyrus* sp.) em fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v, 21, n. 3, p. 288-292, 2001.

PARK, K. J.; VOHNIKOVA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). **Journal of Food Engineering**. v. 51, n. 3, p. 193 – 199, 2002.

PORTE, A., GODOY, R. L. O. Alecrim (*Rosmarinus Officinalis* L.): Propriedades Antimicrobiana e Química do Óleo Essencial. **Boletim CEPPA**. V. 19, n. 2, p. 193-210, jul./dez. 2001.

PORTE, A.; GODOY, R. L. O. Chemical composition of *Thymus vulgaris* L. (thyme) essential oil from Rio de Janeiro state (Brazil). *Journal of the Serbian Chemical Society*, v.73, n.3, p.307-310, 2008.

PRATES, M.O; PIZIOLO, T.A; MELO, E.C; ROCHA, R.P; NICÁCIO, J.V. Controle da temperatura e velocidade do ar de secagem em um secador de plantas medicinais, **Engenharia na Agricultura**, v.19, n.2, p.101-111, 2011.

PRATES, M.O. **Controle da temperatura e velocidade do ar de secagem em um secador de plantas medicinais**. Viçosa, MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2009.

PUATANACHOKCHAI, R.; KISHIDA, H.; DENDA, A.; MURATA, N.; KONISHI, Y.; VINITKETHUMNUEN, U. Inhibitory effects of lemon grass (*Cymbopogon citratus*, Stapf) extract on the early phase of hepatocarcinogenesis after initiation with diethylnitrosamine in male Fischer 344 rats. **Cancer Letters**, v. 183, n.1, p.9-15, 2002.

RADÜNZ, L.L.; MELO, E. C.; MACHADO, M. C.; SANTOS, R.R., SANTOS, R.H.S. Secagem em camada delgada de folhas de *Lippia sidoides* Cham. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 30, 2001, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CONBEA, 2001, CD-ROM.

RADÜNZ, L. L.; MELO, E. C.; BERBERT, P. A.; BARBOSA, L. C. A.; ROCHA, P. P.; MARTINS, P. M.; SANTOS, R. H. S.; GRANDI, A.M. de. Efeitos da temperatura do ar de secagem sobre a qualidade do óleo essencial de alecrim-pimenta (*Lippia sidoides* Cham.). **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.27, p.9-13, 2002a.

RADÜNZ, L. L.; MELO, E. C.; MARTINS, P. M.; SANTOS, R. H. S.; SANTOS, R. R.; MACHADO, M. C. Secagem de alecrim-pimenta (*Lippia sidoides* Cham.) em secador de leito fixo. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v.5, p.79-82, 2002b.

RADÜNZ, L.L.; MELO, E.C.; BERBERT, P.A.; BARBOSA, L.C.A.; SANTOS, R.H.S.; ROCHA, R.P. Influência da temperatura do ar de secagem na quantidade do óleo essencial extraído de guaco (*Mykania glomerata* Sprengel) **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.28, n.2, p.41-45, 2003.

RADÜNZ, L. L.; MELO, E. C.; ROCHA, P. P.; BERBERT, P. A.; GRACIA, L. M. N. Study of essential oil from guaco leaves submitted to different drying air temperature. **Engenharia na Agricultura**, v.18, n.3, p.241-247, 2010.

RADÜNZ, L. L.; MELO, E. C.; BARBOSA, L. C. A.; SANTOS, R. H. S.; BARBOSA, F. F.; MARTINAZZO, A. P. Influência da temperatura do ar secagem no rendimento do óleo essencial d hortelã-comum (*Mentha x villosa* Huds). **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v.14, p.250-257, 2006.

RADÜNZ, L.L. **Secagem de alecrim, pimento, guaco e hortelã-comum sobre diferentes temperaturas e sua influência na quantidade e qualidade dos princípios ativos**. Viçosa, MG. Dissertação (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2004.

RADÜNZ, L. L.; AMARAL, A. S.; MOSSI, A. J.; MELO, E. C.; ROCHA, R. P. Avaliação da cinética de secagem de carqueja. **Engenharia na Agricultura**, v.19, n.1, p.19-27, 2011.

RAMACHANDRA, C. T.; RAO, P. S. Processing of *Aloe vera* leaf gel: a review. **American Journal of Agricultural and Biological Sciences**, v.3, n.2, p.502-510, 2008.

RAMOS, I. N.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Structural changes during air drying of fruits and vegetables. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 3, p. 201-206, 2003.

- RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.311–319, 2001.
- REIS, M. S.; MARIOT, A.; STEENBOCK, W. Diversidade e domesticação de plantas medicinais. In: SIMÕES, C.M.O *et al.* **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5.ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/ Editora UFSC, p. 43-74, 2003.
- RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M.A. & RIZVI, S.S.H. (eds.). **Engineering Properties of Foods**. New York: Marcel Dekker Inc., 1986.
- ROBBERS, J.E., SPEEDIE, M.K., TYLER, V.E. **Farmacognosia e farmacobiologia**. São Paulo: Premier, 1997. 327p.
- ROBERTSON, G.L. **Food packaging: principles and practice**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993. 676 p.
- ROCHA, S.F.R.; MING, L.C.; MARQUES, M.O.M. Influência de cinco temperaturas de secagem no rendimento e composição do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt). **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 3, n. 1, p. 73-78, 2000.
- ROMERO-PEÑA, L.M.; KIECKBUSCH, T.G. Influencia de condições de secagem na qualidade de fatias de tomate. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.6, n.1, p. 69 – 76, 2003.
- SACA, S. A.; LOZANO, J. E. Explosion puffing of bananas. **International Journal of Food Science and Technology**, v.27, p.419–426, 1992.
- SAEG, **Sistema para Análises Estatísticas e Genéticas**, versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes – UFV – Viçosa, 2007.
- SAKAMURA, F. Changes in volatile constituents of *Zingiber officinale* rhizomes during storage and cultivation. **Phytochemistry**. v. 26, n.8, p. 2207 – 2212, 1987.
- SANKAT, C.K., MAHARAJ, V. Shelf life of the green herb ‘shado beni’ (*Eryngium foetidum* L.) stored under refrigerated conditions. **Postharvest Biology and Technology**, v. 7, p. 109-118, 1996.
- SÁNCHEZ, E.; LEAL, I.M.; PINO, J.; CARBALLO, C. Estandarización de *Mentha spicata* L. medicamento herbario con actividad antiespasmódica. **Revista Cubana de Plantas Medicinais**, v. 3, n. 1, 1998.
- SANTANA, T. C. P.; BLANK, A. F.; VIEIRA, S. D.; BLANK, M. F. A.; JESUS, H. C. R.; ALVES, P. B. Influência do armazenamento de folhas secas no óleo essencial de patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.). **Química Nova**, v.33, n.6, p.1263-1265, 2010
- SANTOS, M. R. A.; INNECCO, R. Adubação orgânica e altura de corte da erva-cidreira brasileira. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n. 2, p. 182-185, 2004.

SANTOS, M. R. A.; INNECCO, R. Influência de períodos de secagem de folhas no óleo essencial de erva-cidreira (quimiotipo limoneno-carvona). **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, 2003.

SANTOS, R. I. **Metabolismo básico de origem dos metabólitos secundários. In: Farmacognosia da planta ao medicamento.** Eds. SIMÕES, C. M. O., SCHENKEL, E. P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A, PETROVICK, P. R. Porto Alegre, Florianópolis: Ed. Universidade UFRGS, Ed. UFSC, 1999. 821p.

SARAVACOS, G. D.; CHARM, S. G.(1962). A study of the mechanism of fruit and vegetable dehydration. **Food Technol.**, 16:78-81, 1962.

SCHULTZ, E. L.; MAZZUCO, M. M.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A.; QUADRI, M. B.; QUADRI, M. G. N. Effect of pre-treatments on drying, density and shrinkage of apple slices. **Journal of Food Engineering**, v.78, n.3, p. 1103–1110, 2007.

SEFIDKON, F.; ABBASI, K.; KHANIKI, G. B. Influence of drying and extraction methods on yield and chemical composition of the essential oil of *Satureja hortensis*. **Food Chemistry**, V.99, P.19–23, 2006.

SELLAMI, I. H.; WANNES, W. A.; BETTAIEB, I.; BERRIMA, S.; CHAHED, T.; MARZOUK, B.; LIMAM, F. Qualitative and quantitative changes in the essential oil of *Laurus nobilis* L. leaves as affected by different drying methods. **Food Chemistry**, v.126, n.2, p.691-697, 2011.

SEMEN, E.; HIZIROGLU. Production, Yield and Derivatives of Volatile Oils from Eastern Redcedar (*Jeniperus virgiana* L.), **American Journal Environmental Sciences**, v.1, p.133-138, 2005.

SHALABY, A.S., EL-GAMASY, A.M., EL-GENGAIHI, S.E., KHATTAB, M.D. Post harvest studies on herb and oil of *Mentha arvensis* L. L. **Egypt. J. Hort.**, v.15, n.2, p.213-224, 1988.

SHAN, B.; CAI, Y. Z.; SUN, M.; CORKE, H. Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 20, p. 7749-7759, 2005.

SHANJANI, P. S.; MIRZA, M.; CALAGARI, M.; ADAMS, R. P. Effects drying and harvest season on the essential oil composition from foliage and berries of *Juniperus excelsa*. **Industrial Crops and Products**, v.32, n.2, p.83-87, 2010.

SHARAF-ELDEN, Y. I., BLAISDELL, J. L., & HAMDY, M. Y. A model for ear corn drying. **Transactions of the ASAE**, v.5, p.1261-1265, 1980.

SHERWOOD, T.K. The drying of solids (I). **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 12 – 16, 1929.

SIANI, A.C. **Desenvolvimento Tecnológico de Fitoterápicos – Plataforma metodológica.** Rio de Janeiro:Scriptorio, 2003, 97p.

SILVA, F.; CASALI, V.W.D. **Plantas medicinais e aromáticas: pós-colheita e óleos essenciais.** Viçosa, MG: UFV, DFT, 2000.

SILVA, F. G.; NASCIMENTO, V. E.; PINTO, J. E. B. P.; OLIVEIRA, C. B. A.; SANTOS, M. R.; FERRI, P. H. Influência do processamento pós-colheita e armazenamento na composição química da droga vegetal e do óleo essencial de carqueja [*Baccharis trimera* (Less.) DC.]. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.12, n.4, p.436-442, 2010

SILVA, S. R. S. **Composição química, avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial e deficiência hídrica de *Melaleuca alternifolia* Cheel crescida no Brasil**. Viçosa, MG. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2001.

SILVA, I.; FRANCO, S.L.; MOLINARI, S.L.; CONEGERO, C.I.; MIRANDA NETO, M.H. de; CARDOSO, M.L.C.; SANT'ANA, D. de M.; IWANKO, N.S. **Noções sobre o organismo humano e utilização de plantas medicinais**. Cascavel: Assoeste, 1995. 203p.

SILVA, F.P.T.; LIBERAL, E.M.; PESSOA, F.L.P. Uso do fluido supercrítico na extração de produtos naturais. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (SBCTA)**, v. 31, n. 1, p. 48 – 61, 1997.

SIMAL, S.; FEMENÍA, A.; LLULL, P.; ROSSELLÓ, C. Dehydration of aloe vera: simulation of drying curves and evaluation of functional properties. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 109 - 114, 2000.

SIMÕES, C.M.O., SCHENKEL, E.P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A.A., PETROVICK, P.R.. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5 ed. Florianópolis/Porto Alegre: Editora UFRGS/ Editora UFSC, 2000.

SIMÕES, C.M.O; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P. de; MENTZ, L.A.; SOUSA, M.P. de; MATOS, M.E.O.; MATOS, F.J. de A.; MACHADO, M.I.L.; CRAVEIRO, A.A. **Constituintes químicos ativos de plantas medicinais brasileiras**. Fortaleza: Edições UFC / Laboratório de Produtos Naturais, 1991, 416 p.

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

SINGH, P.; SHUKLA, R.; KUMAR, A.; PRAKASH, B.; SINGH, S.; DUBEY, N. K. effect of *Citrus reticulata* and *Cymbopogon citratus* essential oils on *Aspergillus flavus* growth and aflatoxin production on asparagus racemosus. *Mycopathologia*, v.170, p.195–202, 2010.

SOARES, R.D.; CHAVES, M.A.; SILVA, A.A.L.; SILVA, M.V.; SOUZA, B.S. Influência da temperatura e velocidade do ar na secagem de manjerição (*Ocimum basilicum* L.) com relação aos teores de óleos essenciais e de linalol. **Ciência e Agrotecnologia**, v.31, n.4, p. 1108-1113, 2007.

SOKHANSANJ, S.; YANG, W. Revision of the ASAE standard D245.4: moisture relationships of grains. **Transactions of ASAE**, St. Joseph, v. 39, n.2, 1996.

SOKOVIĆ, M. D.; VUKOJEVIĆ, J.; MARIN, P. D.; BRKIĆ, D.; VAJS, V.; VAN GRIENSVEN, L. J. L. D. Chemical composition of essential oils of *thymus* and *mentha* species and their antifungal activities. *Molecules*, v.14, p.238-249, 2009.

SOYSAL, Y., OZTEKIN, S. Comparison of seven equilibrium moisture content equations for some medicinal and aromatic plants. **Journal of Agriculture Engineering Research**, v. 78, n. 1, 2001.

SOYSAL, Y., OZTEKIN, S. Equilibrium moisture content equations for some medicinal and aromatic plants. **Journal of Agriculture Engineering Research**, v. 74, 1999.

SZUMNY, A.; FIGIEL, A.; GUTIERREZ-ORTIZ, A.; CARBONELL-BARRACHINA, A. A. Composition of rosemary essential oil (*Rosmarinus officinalis*) as affected by drying method. **Journal of Food Engineering**, v.97, p.253–260, 2010.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; trad. SANTAREM *et al.* **Fisiologia Vegetal**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Artmed, 2009.

TEMPLE, S.J.; VAN BOXTEL, A.J.B. Equilibrium moisture content of tea. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 74, p. 83-89, 1999.

THERDTHAI, N.; ZHOU, W. *Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves (Mentha cordifolia Opiz ex Fresen)*. **Journal of Food Engineering**, v.91, p.482–489, 2009.

THE UNITED STATES PHAMACOPEIA. 29. ed. rev., Rockville: United States Phamacopeial Convention, Easton: Mack, 2006.

THOMPSON, T.L.; PEART, R.M.; FOSTER, G.H. Mathematical simulation of corn drying – a new model. **Transactions of ASAE**, v.11, p.582-586, 1968.

TIMOUMI, S.; ZAGROUBA, F. Water sorption and dehydration kinetics of Tunisian rosemary leaves. **Desalination**, v.185, p.517–521, 2005.

TOGRUL, I.T.; PEHLIVAN, D. Modelling of drying kinetics of single apricot. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.23-32, 2003.

USAI, M.; MARCHETTI, M.; FODDAI, M.; DEL CARO, A.; DESOGUS, R.; SANNA, I.; PIGA, A. Influence of different stabilizing operations and storage time on the composition of essential oil of thyme (*Thymus officinalis* L.) and rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). **Food Science and Technology**, v.44, n.1, p.244-249, 2011.

VACCAREZZA, L. M., LOMBARDI, J. L. CHIRIFE, J. (1974). Kinetics of moisture movement during air drying of sugar beet root. **J. Food Technol.**, 9, 317-327.

VARNALIS, A. I.; BRENNAN, J. G.; MACDOUGALL, D. B. A proposed mechanism of high temperature puffing of potato. Part I. The influence of blanching and drying conditions on the volume of puffed cubes. **Journal of Food Engineering**, v.48, p.361–367, 2001.

VELLUTI, A.; SANCHIS, V.; RAMOS, A. J.; MARÍN, S. Effect of essential oils of cinnamon, clove, lemon grass, oregano and palmarosa on growth of and fumonisin B1 production by *Fusarium verticillioides* in maize. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v.84, p.1141–1146, 2004.

VENSKUTONIS, P.R. Effect of drying on the volatile constituents of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and sage (*Salvia officinalis* L.). **Food Chemistry**, v. 59, n.2, p.219-227, 1997.

VENSKUTONIS,R.; POLL, L.; LARSEN, M. Influence of Drying and Irradiation on the Composition of Volatile Compounds of Thyme (*Thymus vulgaris* L.). **Flavour and Fragrance Journal**. v.11. p. 123 – 128. 1996.

VERLET, N. Overview of the essential oils economy. **Acta Horticulturae.**, v. 333, p. 65-67, 1993.

WANG, C.Y.; SINGH, R.P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transactions of ASAE**, v.78, p.6505, 1978.

WATANABE, C. H.; NOSSE, T. M.; GARCIA, C. A.; PINHEIRO POUH, N. Extração do óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.) por destilação por arraste a vapor e extração com etanol, **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.8, p. 76-86, 2006.

WATERMAN, P. G. **The chemistry of volatile oils**. In: HAY, R.K.M., WATERMAN, P.G. eds. Volatile oil crops: their biology, biochemistry and production. Harlow:longman Scientific, Technical, 1993. 185p.

WRIGHT, S. C.; MAREE, J. E.; SIBANYONI, M. Treatment of oral thrush in HIV/AIDS patients with lemon juice and lemon grass (*Cymbopogon citratus*) and gentian violet. **Phytomedicine**, v.16, p.118–124, 2009.

## **APÊNDICE**

**Tabela 01.** Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo (EMR) e erro médio estimado (EME) dos modelos ajustados aos dados experimentais de secagem submetidos ao pré-tratamento (SATTR) por 5 min.

| Modelo matemático                 | T (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) | Modelo matemático                 | T (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) |
|-----------------------------------|--------|---------|--------|-----------|-----------------------------------|--------|---------|--------|-----------|
| Midilli et al.                    | 60     | 3,52    | 0,0073 | 99,98     | Exponencial triplo, 6 parâmetros  | 60     | 5,05    | 0,0119 | 99,94     |
|                                   | 70     | 3,92    | 0,0110 | 99,94     |                                   | 70     | 7,55    | 0,0238 | 99,77     |
|                                   | 80     | 3,25    | 0,0109 | 99,94     |                                   | 80     | 9,18    | 0,0278 | 99,68     |
|                                   | 90     | 9,07    | 0,0111 | 99,94     |                                   | 90     | 10,66   | 0,0328 | 99,56     |
|                                   | 100    | 4,30    | 0,0112 | 99,94     |                                   | 100    | 18,91   | 0,0497 | 98,85     |
| Page                              | 60     | 2,21    | 0,0057 | 99,98     | Exponencial duplo, 3 parâmetros   | 60     | 2,03    | 0,0075 | 99,98     |
|                                   | 70     | 4,26    | 0,0091 | 99,95     |                                   | 70     | 3,32    | 0,0108 | 99,95     |
|                                   | 80     | 3,40    | 0,0103 | 99,95     |                                   | 80     | 2,81    | 0,0110 | 99,95     |
|                                   | 90     | 11,16   | 0,0135 | 99,90     |                                   | 90     | 4,22    | 0,0072 | 99,98     |
|                                   | 100    | 10,63   | 0,0157 | 99,86     |                                   | 100    | 4,03    | 0,0131 | 99,92     |
| Lewis                             | 60     | 6,09    | 0,0124 | 99,92     | Thompson                          | 60     | 30,55   | 0,0621 | 98,09     |
|                                   | 70     | 9,98    | 0,0252 | 99,64     |                                   | 70     | 6,20    | 0,0135 | 99,91     |
|                                   | 80     | 12,40   | 0,0299 | 99,48     |                                   | 80     | 9,40    | 0,0176 | 99,84     |
|                                   | 90     | 11,28   | 0,0334 | 99,35     |                                   | 90     | 14,51   | 0,0189 | 99,81     |
|                                   | 100    | 26,78   | 0,0538 | 98,20     |                                   | 100    | 17,51   | 0,0235 | 99,69     |
| Exponencial duplo, 2 parâmetros   | 60     | 2,98    | 0,0101 | 99,95     | Wang & Sing                       | 60     | 25,74   | 0,0537 | 98,57     |
|                                   | 70     | 3,84    | 0,0104 | 99,95     |                                   | 70     | 24,70   | 0,0742 | 97,14     |
|                                   | 80     | 2,96    | 0,0197 | 99,94     |                                   | 80     | 32,23   | 0,0764 | 96,89     |
|                                   | 90     | 9,35    | 0,0113 | 99,93     |                                   | 90     | 35,18   | 0,0027 | 96,69     |
|                                   | 100    | 12,71   | 0,0306 | 99,47     |                                   | 100    | 94,47   | 0,1247 | 90,79     |
| Exponencial duplo, 4 parâmetros   | 60     | 5,04    | 0,0113 | 99,94     | Page modificado                   | 60     | 2,20    | 0,0057 | 99,98     |
|                                   | 70     | 7,60    | 0,0224 | 99,77     |                                   | 70     | 4,28    | 0,0100 | 99,95     |
|                                   | 80     | 9,21    | 0,0262 | 99,68     |                                   | 80     | 3,42    | 0,0103 | 99,95     |
|                                   | 90     | 10,66   | 0,0306 | 99,56     |                                   | 90     | 11,17   | 0,0135 | 99,90     |
|                                   | 100    | 18,93   | 0,0471 | 98,85     |                                   | 100    | 10,56   | 0,0157 | 99,87     |
| Exponencial simples, 2 parâmetros | 60     | 4,99    | 0,0107 | 99,94     | Exponencial simples, 3 parâmetros | 60     | 34,65   | 0,0807 | 97,35     |
|                                   | 70     | 7,58    | 0,0213 | 99,77     |                                   | 70     | 7,15    | 0,0175 | 99,86     |
|                                   | 80     | 9,19    | 0,0249 | 99,68     |                                   | 80     | 6,95    | 0,0198 | 99,81     |
|                                   | 90     | 10,65   | 0,0289 | 99,56     |                                   | 90     | 15,43   | 0,0271 | 99,66     |
|                                   | 100    | 18,93   | 0,0449 | 98,85     |                                   | 100    | 21,07   | 0,0398 | 99,19     |

**Tabela 02.** Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo (EMR) e erro médio estimado (EME) dos modelos ajustados aos dados experimentais de secagem submetidos ao pré-tratamento (SATTR) por 10 min.

| Modelo matemático                 | T (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) | Modelo matemático                 | T (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) |
|-----------------------------------|--------|---------|--------|-----------|-----------------------------------|--------|---------|--------|-----------|
| Midilli et al.                    | 60     | 9,22    | 0,0180 | 99,83     | Exponencial triplo, 6 parâmetros  | 60     | 12,38   | 0,0553 | 98,55     |
|                                   | 70     | 3,00    | 0,0063 | 99,98     |                                   | 70     | 14,68   | 0,0478 | 99,02     |
|                                   | 80     | 5,00    | 0,0127 | 99,92     |                                   | 80     | 12,66   | 0,0553 | 98,50     |
|                                   | 90     | 2,25    | 0,0055 | 99,99     |                                   | 90     | 12,28   | 0,0481 | 98,91     |
|                                   | 100    | 1,72    | 0,0087 | 99,96     |                                   | 100    | 9,51    | 0,0429 | 99,04     |
| Page                              | 60     | 13,54   | 0,0246 | 99,63     | Exponencial duplo, 3 parâmetros   | 60     | 4,88    | 0,0123 | 99,93     |
|                                   | 70     | 5,44    | 0,0100 | 99,95     |                                   | 70     | 1,59    | 0,0046 | 99,99     |
|                                   | 80     | 7,62    | 0,0191 | 99,78     |                                   | 80     | 3,15    | 0,0111 | 99,93     |
|                                   | 90     | 5,60    | 0,0125 | 99,91     |                                   | 90     | 1,78    | 0,0043 | 99,99     |
|                                   | 100    | 3,03    | 0,0099 | 99,94     |                                   | 100    | 1,31    | 0,0074 | 99,97     |
| Lewis                             | 60     | 13,62   | 0,0591 | 97,62     | Thompson                          | 60     | 31,47   | 0,0589 | 97,87     |
|                                   | 70     | 19,80   | 0,0485 | 98,56     |                                   | 70     | 9,47    | 0,0175 | 99,83     |
|                                   | 80     | 19,84   | 0,0617 | 97,41     |                                   | 80     | 11,12   | 0,0264 | 99,57     |
|                                   | 90     | 18,84   | 0,0532 | 98,16     |                                   | 90     | 9,65    | 0,0208 | 99,75     |
|                                   | 100    | 15,20   | 0,0510 | 98,19     |                                   | 100    | 5,10    | 0,0160 | 99,84     |
| Exponencial duplo, 2 parâmetros   | 60     | 11,64   | 0,0350 | 99,26     | Wang & Sing                       | 60     | 33,51   | 0,0936 | 94,54     |
|                                   | 70     | 7,92    | 0,0229 | 99,71     |                                   | 70     | 47,38   | 0,0995 | 94,42     |
|                                   | 80     | 9,34    | 0,0361 | 99,20     |                                   | 80     | 32,61   | 0,1013 | 93,54     |
|                                   | 90     | 6,70    | 0,0264 | 99,58     |                                   | 90     | 34,02   | 0,1028 | 93,61     |
|                                   | 100    | 5,83    | 0,0222 | 99,69     |                                   | 100    | 19,71   | 0,0766 | 96,22     |
| Exponencial duplo, 4 parâmetros   | 60     | 12,37   | 0,0517 | 98,55     | Page modificado                   | 60     | 13,54   | 0,0074 | 99,63     |
|                                   | 70     | 14,68   | 0,0447 | 99,02     |                                   | 70     | 5,45    | 0,0100 | 99,95     |
|                                   | 80     | 12,66   | 0,0521 | 98,50     |                                   | 80     | 7,62    | 0,0191 | 99,78     |
|                                   | 90     | 12,27   | 0,0454 | 98,91     |                                   | 90     | 5,98    | 0,0125 | 99,91     |
|                                   | 100    | 9,54    | 0,0408 | 99,04     |                                   | 100    | 3,03    | 0,0099 | 99,94     |
| Exponencial simples, 2 parâmetros | 60     | 12,38   | 0,0488 | 98,55     | Exponencial simples, 3 parâmetros | 60     | 18,18   | 0,0460 | 98,85     |
|                                   | 70     | 14,68   | 0,0421 | 99,02     |                                   | 70     | 12,32   | 0,0344 | 99,42     |
|                                   | 80     | 12,66   | 0,0495 | 98,50     |                                   | 80     | 11,46   | 0,0437 | 98,95     |
|                                   | 90     | 12,25   | 0,0430 | 98,91     |                                   | 90     | 11,81   | 0,0364 | 99,30     |
|                                   | 100    | 9,56    | 0,0388 | 99,04     |                                   | 100    | 6,72    | 0,0286 | 99,53     |

**Tabela 03.** Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo (EMR) e erro médio estimado (EME) dos modelos ajustados aos dados experimentais de secagem submetidos ao pré-tratamento (SATTR) por 15 min.

| Modelo matemático                 | T (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) | Modelo matemático                 | T (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) |
|-----------------------------------|--------|---------|--------|-----------|-----------------------------------|--------|---------|--------|-----------|
| Midilli et al.                    | 60     | 5,44    | 0,0187 | 99,82     | Exponencial triplo, 6 parâmetros  | 60     | 12,08   | 0,0609 | 98,10     |
|                                   | 70     | 3,64    | 0,0071 | 99,97     |                                   | 70     | 20,58   | 0,0585 | 98,42     |
|                                   | 80     | 5,19    | 0,0093 | 99,95     |                                   | 80     | 15,77   | 0,0625 | 98,08     |
|                                   | 90     | 3,49    | 0,0306 | 97,54     |                                   | 90     | 12,88   | 0,1087 | 92,68     |
|                                   | 100    | 13,18   | 0,0202 | 99,74     |                                   | 100    | 17,83   | 0,0939 | 94,88     |
| Page                              | 60     | 7,65    | 0,0252 | 99,60     | Exponencial duplo, 3 parâmetros   | 60     | 1,80    | 0,0067 | 99,97     |
|                                   | 70     | 5,53    | 0,0360 | 99,92     |                                   | 70     | 3,02    | 0,0091 | 99,96     |
|                                   | 80     | 9,87    | 0,0194 | 99,77     |                                   | 80     | 2,82    | 0,0192 | 99,93     |
|                                   | 90     | 2,33    | 0,0557 | 97,65     |                                   | 90     | 1,40    | 0,0109 | 99,93     |
|                                   | 100    | 22,42   | 0,0358 | 99,09     |                                   | 100    | 2,95    | 0,0075 | 99,97     |
| Lewis                             | 60     | 20,73   | 0,0696 | 96,56     | Thompson                          | 60     | 11,23   | 0,0329 | 99,31     |
|                                   | 70     | 27,53   | 0,0606 | 97,62     |                                   | 70     | 10,05   | 0,0187 | 99,80     |
|                                   | 80     | 24,56   | 0,0681 | 96,85     |                                   | 80     | 14,57   | 0,1207 | 99,57     |
|                                   | 90     | 15,50   | 0,0960 | 92,12     |                                   | 90     | 2,22    | 0,0559 | 97,64     |
|                                   | 100    | 30,38   | 0,1047 | 91,07     |                                   | 100    | 24,33   | 0,0369 | 99,03     |
| Exponencial duplo, 2 parâmetros   | 60     | 11,09   | 0,0459 | 98,66     | Wang & Sing                       | 60     | 30,36   | 0,0105 | 92,76     |
|                                   | 70     | 15,72   | 0,0366 | 99,22     |                                   | 70     | 52,86   | 0,1239 | 90,60     |
|                                   | 80     | 12,99   | 0,0441 | 98,81     |                                   | 80     | 44,14   | 0,1210 | 90,88     |
|                                   | 90     | 10,15   | 0,0769 | 95,48     |                                   | 90     | 11,77   | 0,0868 | 94,22     |
|                                   | 100    | 19,24   | 0,0816 | 95,17     |                                   | 100    | 48,11   | 0,1577 | 80,51     |
| Exponencial duplo, 4 parâmetros   | 60     | 12,07   | 0,0575 | 98,10     | Page modificado                   | 60     | 7,66    | 0,0252 | 99,60     |
|                                   | 70     | 20,56   | 0,0547 | 98,42     |                                   | 70     | 5,54    | 0,0114 | 99,92     |
|                                   | 80     | 15,78   | 0,0590 | 98,08     |                                   | 80     | 9,84    | 0,0194 | 99,77     |
|                                   | 90     | 12,90   | 0,1025 | 92,68     |                                   | 90     | 25,12   | 0,1569 | 97,05     |
|                                   | 100    | 17,83   | 0,0886 | 94,88     |                                   | 100    | 22,42   | 0,0358 | 99,09     |
| Exponencial simples, 2 parâmetros | 60     | 12,08   | 0,0393 | 98,10     | Exponencial simples, 3 parâmetros | 60     | 14,37   | 0,0511 | 98,50     |
|                                   | 70     | 20,55   | 0,0519 | 98,42     |                                   | 70     | 15,33   | 0,0418 | 99,42     |
|                                   | 80     | 15,76   | 0,0559 | 98,08     |                                   | 80     | 17,86   | 0,0487 | 98,69     |
|                                   | 90     | 12,91   | 0,0972 | 92,68     |                                   | 90     | 7,11    | 0,0580 | 97,71     |
|                                   | 100    | 17,85   | 0,0840 | 94,88     |                                   | 100    | 33,08   | 0,0775 | 96,10     |

**Tabela 04.** Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo (EMR) e erro médio estimado (EME) dos modelos ajustados aos dados experimentais de secagem a 50 °C constante.

| <b>Modelo matemático</b>           | <b>T (°C)</b> | <b>EMR(%)</b> | <b>EME</b> | <b>R<sup>2</sup>(%)</b> |
|------------------------------------|---------------|---------------|------------|-------------------------|
| Midilli et al.                     | 50            | 4,59          | 0,0112     | 99,95                   |
| Page                               | 50            | 6,42          | 0,0137     | 99,90                   |
| Lewis                              | 50            | 9,58          | 0,0326     | 99,37                   |
| Exponencial duplo, 2 parâmetros    | 50            | 4,67          | 0,0111     | 99,93                   |
| Exponencial duplo, 4 parâmetros    | 50            | 5,61          | 0,0275     | 99,63                   |
| Exponencial simples, 2 parâmetros  | 50            | 5,59          | 0,0261     | 99,63                   |
| Exponencial triplo, 6 parâmetros   | 50            | 5,63          | 0,0292     | 99,63                   |
| Exponencial duplo, 3 parâmetros    | 50            | 3,43          | 0,0097     | 99,95                   |
| Thompson                           | 50            | 11,53         | 0,0229     | 99,32                   |
| Wang & Sing                        | 50            | 36,52         | 0,0803     | 96,45                   |
| Page modificado                    | 50            | 6,43          | 0,0137     | 99,90                   |
| Exponencial simples , 3 parâmetros | 50            | 7,49          | 0,0243     | 99,71                   |

**Tabela 05.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), erros médios relativos (EMR) e dos erros médios estimados (EME), obtidos para os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais de secagem das folhas de tomilho.

| Modelo matemático                 | Temp. (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) | Modelo matemático                 | Temp. (°C) | EMR (%) | EME    | $R^2$ (%) |
|-----------------------------------|------------|---------|--------|-----------|-----------------------------------|------------|---------|--------|-----------|
| Midilli et al.                    | 30         | 5,53    | 0,0151 | 99,754    | Exponencial triplo, 6 parâmetros  | 30         | 2,71    | 0,0171 | 99,685    |
|                                   | 40         | 59,73   | 0,0840 | 92,817    |                                   | 40         | 9,01    | 0,0187 | 99,658    |
|                                   | 50         | 8,32    | 0,0359 | 98,983    |                                   | 50         | 2,65    | 0,0113 | 99,900    |
|                                   | 60         | 0,78    | 0,0039 | 99,991    |                                   | 60         | 7,14    | 0,0219 | 99,744    |
|                                   | 70         | 11,18   | 0,0115 | 99,910    |                                   | 70         | 60,28   | 0,0533 | 98,897    |
| Page                              | 30         | 2,21    | 0,0119 | 99,847    | Exponencial duplo, 3 parâmetros   | 30         | 4,88    | 0,0300 | 99,017    |
|                                   | 40         | 9,42    | 0,0193 | 99,672    |                                   | 40         | 10,61   | 0,0089 | 99,922    |
|                                   | 50         | 1,29    | 0,0033 | 99,991    |                                   | 50         | 1,53    | 0,0065 | 99,966    |
|                                   | 60         | 2,50    | 0,0077 | 99,964    |                                   | 60         | 9,19    | 0,0268 | 99,594    |
|                                   | 70         | 9,92    | 0,0143 | 99,949    |                                   | 70         | 19,73   | 0,0184 | 99,861    |
| Lewis                             | 30         | 9,67    | 0,0408 | 98,159    | Thompson                          | 30         | 5,61    | 0,0192 | 99,597    |
|                                   | 40         | 13,62   | 0,0424 | 98,195    |                                   | 40         | 48,69   | 0,0449 | 97,980    |
|                                   | 50         | 5,46    | 0,0180 | 99,730    |                                   | 50         | 2,53    | 0,0073 | 99,956    |
|                                   | 60         | 9,20    | 0,0254 | 99,594    |                                   | 60         | 21,13   | 0,0557 | 97,736    |
|                                   | 70         | 72,11   | 0,0569 | 98,487    |                                   | 70         | 81,47   | 0,0645 | 98,160    |
| Exponencial duplo, 2 parâmetros   | 30         | 4,69    | 0,0208 | 99,524    | Wang & Sing                       | 30         | 12,52   | 0,0517 | 97,039    |
|                                   | 40         | 19,00   | 0,0210 | 99,560    |                                   | 40         | 50,16   | 0,7972 | 93,491    |
|                                   | 50         | 0,07    | 0,0048 | 99,981    |                                   | 50         | 13,58   | 0,0376 | 99,884    |
|                                   | 60         | 11,52   | 0,0354 | 99,251    |                                   | 60         | 7,24    | 0,0190 | 99,785    |
|                                   | 70         | 75,16   | 0,0617 | 98,320    |                                   | 70         | 10,19   | 0,0194 | 99,835    |
| Exponencial duplo de 4 parâmetros | 30         | 2,47    | 0,0169 | 99,687    | Page modificado                   | 30         | 2,33    | 0,0148 | 99,762    |
|                                   | 40         | 8,53    | 0,0201 | 99,602    |                                   | 40         | 9,43    | 0,0194 | 99,672    |
|                                   | 50         | 2,52    | 0,0111 | 99,900    |                                   | 50         | 1,29    | 0,0033 | 99,991    |
|                                   | 60         | 7,18    | 0,0213 | 99,744    |                                   | 60         | 2,50    | 0,0077 | 99,974    |
|                                   | 70         | 60,28   | 0,0516 | 98,897    |                                   | 70         | 9,93    | 0,0143 | 99,949    |
| Exponencial simples, 2 parâmetros | 30         | 2,69    | 0,0169 | 99,686    | Exponencial simples, 3 parâmetros | 30         | 2,80    | 0,0152 | 99,749    |
|                                   | 40         | 8,98    | 0,0186 | 99,658    |                                   | 40         | 13,13   | 0,0192 | 99,637    |
|                                   | 50         | 2,66    | 0,0110 | 99,900    |                                   | 50         | 3,62    | 0,0095 | 99,928    |
|                                   | 60         | 7,17    | 0,0207 | 99,744    |                                   | 60         | 1,27    | 0,0055 | 99,983    |
|                                   | 70         | 60,28   | 0,0501 | 98,897    |                                   | 70         | 33,90   | 0,0284 | 99,666    |