

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

**CINÉTICA DE SECAGEM E COMPOSIÇÃO DO ÓLEO
ESSENCIAL DE FOLHAS DE PARIPAROBA (*Piper umbellatum* L.)**

LUANA DO NASCIMENTO SILVEIRA DORNELES

**DOURADOS
MATO GROSSO DO SUL**

2017

**CINÉTICA DE SECAGEM E COMPOSIÇÃO DO ÓLEO
ESSENCIAL DE FOLHAS DE PARIPAROBA (*Piper umbellatum* L.)**

LUANA DO NASCIMENTO SILVEIRA DORNELES

Engenheira Agrônoma

Orientador: PROF. DR. ANDRÉ LUÍS DUARTE GONELI

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Grande Dourados, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal, para obtenção do título de Mestre.

**DOURADOS
MATO GROSSO DO SUL**

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

D713c Dorneles, Luana Do Nascimento Silveira
Cinética de secagem e composição do óleo essencial de folhas de pariparoba (*Piper umbellatum* L.) / Luana Do Nascimento Silveira Dorneles -- Dourados: UFGD, 2017.
52f. : il. ; 30 cm.

Orientador: André Luís Duarte Goneli

Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Grande Dourados.
Inclui bibliografia

1. *Piper umbellatum* L.. 2. cinética de secagem. 3. óleo essencial. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

**CINÉTICA DE SECAGEM E COMPOSIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS
DE PARIPAROBA (*Piper umbellatum* L.)**

por

LUANA DO NASCIMENTO SILVEIRA DORNELES

Dissertação apresentada como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de
MESTRE EM AGRONOMIA

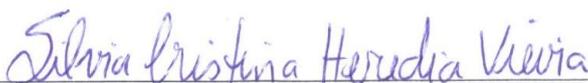
Aprovada em: 22/11/2017



Dr. André Luís Duarte Goneli
Orientador – UFGD/FCA



Dr. Valdiney Cambuy Siqueira
UFGD



Dra. Silvia Cristina Heredia Vieira
UEMS

Dedico

Ao meu esposo Jorge Dorneles Barbosa Júnior e à minha filha Isadora Silveira Dorneles, por me incentivarem e me ajudarem chegar até aqui.

A todos os meus amigos e familiares, pelo apoio, compreensão e momentos de alegria. À minha mãe Nisley E. do Nascimento Silveira e ao meu pai Luiz Tércio L. da Silveira, pela parceria, carinho e, principalmente, por me ajudarem em tudo que precisei.

“Entrega o teu caminho ao Senhor; confia nele, e ele o fará”.

(Salmo 37:5)

AGRADECIMENTOS

Ao grandioso e generoso Deus, por permitir a mim, executar este trabalho. À Universidade Federal da Grande Dourados, pela oportunidade e auxílio concedido.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo auxílio financeiro durante o período de mestrado.

Ao Prof. Dr. André Luís Duarte Goneli, pela amizade, paciência e orientação durante esses anos.

A todos os professores da Faculdade de Ciências Agrárias, pela amizade e por compartilharem seus conhecimentos.

A Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul e a Prof. Dra. Claudia Andrea Lima Cardoso por permitir a utilização do laboratório CERNA e seus equipamentos para realização de diversos testes.

Aos colegas de pós-graduação, Prof. M. Elton Aparecido Siqueira Martins, Vinicius Souza Patrício, Viviane Neves da Silva, Karina Sara Michels e Thalita Martinhão de Souza Azambuja, pelo apoio e pela ajuda durante toda a condução do experimento.

Aos funcionários do Horto de Plantas Medicinais, da Universidade Federal da Grande Dourados.

Por fim, a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização do mesmo.

Obrigada!

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| RESUMO..... | vi |
| ABSTRACT..... | vii |
| INTRODUÇÃO GERAL..... | 1 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 5 |
| CAPÍTULO 1..... | 6 |
| CINÉTICA DE SECAGEM DE FOLHAS DE PARIPAROBA (<i>Piper umbellatum</i> L.)..... | 6 |
| 1.1.INTRODUÇÃO..... | 6 |
| 1.2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 11 |
| 1.2.1. Determinação da razão de umidade e taxa de redução de água..... | 13 |
| 1.2.2. Determinação do coeficiente de difusão efetivo..... | 15 |
| 1.2.3. Influência da temperatura..... | 15 |
| 1.2.4. Propriedades termodinâmicas..... | 16 |
| 1.2.5. Procedimento estatístico..... | 16 |
| 1.3. RESULTADO E DISCUSSÃO..... | 17 |
| 1.4.CONCLUSÕES..... | 30 |
| 1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 31 |
| CAPITULO 2..... | 36 |
| CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE PARIPAROBA (<i>Piper umbellatum</i> L.) SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE SECAGEM..... | 36 |
| 2.1.INTRODUÇÃO..... | 36 |
| 2.2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 40 |
| 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 43 |
| 2.3.1. Teor do óleo essencial de <i>Piper umbellatum</i> L..... | 43 |
| 2.3.2. Composição química do óleo essencial..... | 45 |
| 2.4.CONCLUSÕES..... | 49 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 50 |

DORNELES, Luana do Nascimento Silveira Dorneles **Cinética de secagem e composição do óleo essencial de folhas de pariparoba (*Piper umbellatum* L.)** 52 f. 2017. Dissertação (Mestrado em Agronomia) -Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS. Orientador: André Luís Duarte Goneli.

RESUMO

Para que sejam possíveis a comercialização e o processamento não imediato das mais diferentes partes das plantas medicinais, utilizadas na extração de princípios ativos para a produção de alimentos e fitoterápicos, estas necessitam ser desidratadas ou secas, proporcionando condições para manter a qualidade do produto por maiores períodos de tempo. Entretanto, o processo de secagem deve ser criterioso, de forma a evitar a volatilidade dos constituintes químicos que compõem estas plantas. Assim, objetivou-se com o presente trabalho avaliar a cinética de secagem de folhas de pariparoba (*Piper umbellatum* L.) e o efeito de diferentes temperaturas e velocidades do ar de secagem sobre a composição e concentração do óleo essencial da planta. O trabalho foi conduzido no Laboratório de Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas, da Faculdade de Ciências Agrárias, da Universidade Federal da Grande Dourados e no Laboratório CERNA, da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul. Amostras de folhas de pariparoba, colhidas aleatoriamente em diferentes plantas e sempre em um mesmo horário, foram submetidas à secagem em um secador experimental utilizando diferentes temperaturas (40, 50, 60 e 70 °C) e duas velocidades (0,4 e 0,7 m s⁻¹) do ar de secagem. Aos dados de secagem foram ajustados diferentes e tradicionais modelos matemáticos empregados na expressão da cinética de secagem de produtos agrícolas. Foram também determinadas a taxa de redução de água, o coeficiente de difusão efetivo, a energia de ativação e as principais propriedades termodinâmicas relacionadas ao processo de secagem. Após a secagem, foi realizada a extração do óleo essencial, e em seguida feita a quantificação e análise química dos compostos. Os resultados obtidos permitiram concluir que: o modelo de Midilli foi o único que representou satisfatoriamente as curvas de secagem do produto; a elevação da temperatura e da velocidade do ar de secagem resultou no aumento da taxa de redução de água do produto e nos valores do coeficiente de difusão efetivo; o aumento da velocidade do ar de secagem promoveu elevação das magnitudes da energia de ativação. As propriedades termodinâmicas, entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, foram influenciadas pela variação da temperatura e pela velocidade do ar de secagem; a elevação da temperatura e da velocidade do ar de secagem proporcionou a diminuição do teor do óleo essencial; foram identificados 28 compostos químicos no óleo essencial.

Palavras-chave: *Piper umbellatum* L., cinética de secagem, óleo essencial.

ABSTRACT

In order to enable the marketing and non-immediate processing of the most different parts of medicinal plants, used in the extraction of active principles for the production of foods and herbal medicine, these need to be dehydrated or dried, providing conditions to maintain product quality for longer time periods. However, the drying process should be judicious, for avoid the chemical constituents volatility that make up these plants. The aim of this work was to evaluate the pariparoba leaves (*Piper umbellatum* L.) drying kinetics and the effect of different temperatures and drying air velocities on the composition and concentration of the essential oil of the plant. The work was conducted in the Laboratory of Physical Properties of Agricultural Products, Faculty of Agricultural Sciences, the Federal University of Grande Dourados and the CERNA Laboratory, of the State University of Mato Grosso do Sul. Samples of pariparoba leaves, randomly harvested in different plants and always at the same time, were subjected to drying in an experimental dryer using different temperatures (40, 50, 60 and 70 °C) and two velocities (0.4 and 0.7 m s⁻¹) of the drying air. To the drying data were adjusted different and traditional mathematical models used in the expression of drying kinetics of agricultural products. The water reduction rate, the effective diffusion coefficient, the activation energy and the main thermodynamic properties related to the drying process were also determined. After drying, the essential oil was extracted, followed by quantification and chemical analysis of the compounds. The results obtained allowed to conclude that: the Midilli model was the only one that satisfactorily represented the drying curves of the product; the raising of the drying air speed and temperature resulted in an increase in the water reduction rate of the product and in the values of the effective diffusion coefficient; the increase of drying air velocity promotes elevation of the activation energy magnitudes. The thermodynamic properties, specific enthalpy, specific entropy and Gibbs free energy, were influenced by the temperature variation and the drying air velocity; raising the temperature and speed of the drying air provided the reduction of the essential oil content; 28 chemical compounds were identified in the essential oil.

Keywords: *Piper umbellatum* L., drying kinetics, essential oil.

INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas houve aumento no uso de plantas medicinais e fitoterápicas, na busca por consumir produtos naturais e, até mesmo por questões econômicas, para prevenção e tratamentos de saúde. As plantas medicinais e aromáticas são matéria prima principal de grande quantidade de indústrias de alimentos, cosmética e farmacêutica. Seu uso é bastante disseminado entre a população brasileira, sendo vários os fatores que colaboram no desenvolvimento de práticas de saúde que incluam plantas medicinais, dentre elas o baixo custo da utilização da medicina caseira e as propriedades terapêuticas provenientes dos princípios ativos (ALMEIDA, 2011).

No Brasil, devido a sua ampla diversidade de espécies vegetais, bem como a riqueza étnico-cultural, o uso popular de plantas medicinais é muito relevante. O interesse por produtos com potencial terapêutico, condimentares e aromáticas vem crescendo a cada dia que passa. Com essa demanda, acaba se tornando essencial, além das práticas agrícolas sustentáveis e mais eficientes, o desenvolvimento de técnicas eficientes das mais diferentes etapas do ciclo de produção destas espécies (MARTINAZZO et al., 2007).

A pariparoba (*Piper umbellatum* L.), é um vegetal nativo da região das Américas e pode também ser conhecida no Brasil como caena, caapeba, catajé, capeba do campo, lençol de santa bárbara, manjerioba e aguaxima. É típica da mata atlântica e ocorre desde a Amazônia até os estados de São Paulo e Paraná. Encontrada frequentemente em bordas de mata e áreas perturbadas, apresenta floração e frutificação durante todo o ano, possui habito de crescimento arbustivo, apresenta polinização mista (anemófila e entomofilia) e há relatos da ocorrência de autofecundação espontânea (SANTOS, 2015).

Muitas espécies de *Piper* são aromáticas e, como consequência, a composição química dos seus óleos essenciais tem sido objeto de intenso estudo, revelando uma grande variedade de constituintes, destacando-se os terpenoides e arilpropanoides. Das propriedades biológicas investigadas, os óleos essenciais deste gênero têm sido sistematicamente submetidos a ensaios de toxicidade contra diversos micro-organismos de natureza bacteriana, fúngica e protozoária (SANTOS et al., 2012).

A pariparoba apresenta propriedades diuréticas, antiblenorrágica, antimalárica, vermífuga e anti-inflamatória, e por isso pode ser usada para tratamento de doenças do fígado, inchaço, inflamações da perna, além de afecções das vias urinárias, gástricas e hepáticas, debilidade orgânica em geral, dores de estômago, enjoo, azia, gonorreia, úlceras, epilepsia, queimaduras leves, dores de cabeça, entre outros benefícios. A planta possui óleo

essencial em suas folhas que é útil na aromaterapia. Além disso, o tratamento e controle dos radicais livres vêm sendo estudado por meio da pariparoba devido às suas propriedades antioxidantes (MARINHO, 2008).

No caso específico das plantas medicinais, o principal objetivo do controle das práticas culturais e de processamento está na manutenção dos compostos químicos que são utilizados na preparação dos mais diferentes tipos de alimentos e fitoterápicos que usam essas plantas como matéria prima. Assim, práticas de processamento como a secagem e o armazenamento devem ser muito bem realizadas e controladas para que a biomassa produzida pela planta e suas propriedades químicas (medicinal) possam ser aproveitadas de forma integral e efetiva (MARTINS et al., 2015).

A secagem de plantas medicinais é uma operação que tem a finalidade de preparar as plantas para um armazenamento seguro, e garantir a permanência de suas propriedades medicinais, visando atender as necessidades das indústrias farmacêuticas de fitoterápicos, as quais não tem meios de utilizar plantas frescas na quantidade exigida para a produção industrial (LORENZI e MATOS, 2008).

A secagem de folhas de plantas que contenham óleos essenciais sempre envolve determinado nível de risco, pois a fonte de calor utilizada e o conseqüente aumento na temperatura e o aumento da velocidade do ar de secagem podem interferir nos perfis da taxa de evaporação destes óleos essenciais. A secagem realizada de forma inapropriada pode resultar na perda de componentes voláteis e reduzir tanto o valor terapêutico de determinada planta como a quantidade e qualidade de seu óleo essencial (OLIVEIRA et al., 2011). Os compostos fitoterápicos geralmente são provenientes da parte aérea das plantas medicinais, sendo essas partes normalmente colhidas com elevado teor de água. A água é a principal responsável pelo aumento de atividades metabólicas e mudanças químicas e físicas que ocorrem no produto durante o seu armazenamento, sendo assim, é de fundamental importância, para a manutenção da qualidade de plantas medicinais após a colheita, a redução de seu teor de água por meio da secagem (GONELI et al., 2014a).

Para que seja possível a comercialização e o processamento não imediato das diferentes partes das plantas medicinais, estas necessitam ser desidratadas, pois este processo proporciona condições para manter a qualidade do produto por maiores períodos de tempo. Devido a importância da redução do teor de água de plantas medicinais, diversos pesquisadores tem estudado a cinética de secagem destas plantas visando analisar a melhor condição para reduzir o teor de água das mesmas, como em capim limão (MARTINAZZO et al., 2007), carqueja (RADÜNZ et al., 2011), folhas de fruta-de-lobo (PRATES et al., 2012),

manjeriço (REIS et al., 2012), folhas de aroeira (GONELI et al., 2014a), folhas de erva baleeira (GONELI et al., 2014b), folhas de hortelã pimenta (GASPARIN et al., 2017).

Além da cinética de secagem, o efeito de diferentes sistemas e condições de secagem sobre o rendimento e teor de constituintes do óleo essencial de diversas espécies medicinais também vêm sendo estudados (ROCHA et al., 2012; MARTINAZZO, 2006). Durante o processo de secagem, tanto o comportamento das propriedades físicas, quanto o das curvas de secagem de produtos agrícolas podem variar conforme a espécie ou genótipo estudado, teores de água iniciais, métodos e condições de secagem, além de fatores que antecedem a coleta (CORREIA et al. 2010). Assim, o estudo do processo de secagem e das alterações químicas ocorridas em folhas de pariparoba durante essa operação, mediante o estudo da cinética de secagem e extração do óleo essencial, poderá contribuir para a comercialização dessa planta.

Neste sentido e considerando que, o cultivo de plantas medicinais tem aumentado no Brasil, tornam-se necessárias informações a respeito dos processos pós-colheita.

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a cinética de secagem de folhas de pariparoba (*Piper umbellatum* L.) e o efeito de diferentes temperaturas e velocidades do ar de secagem sobre a composição química do óleo essencial da planta.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ALMEIDA, M. Z.; **Plantas Mediciniais**. 3ed.Salvador EDUFBA: Fundação de amparo à pesquisa do estado da Bahia, Salvador, 2011. 221p.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.
- GASPARIN, P. P.; CHRIST, D.; COELHO, S. R. M. Secagem de folhas *Mentha piperita* em leito fixo utilizando diferentes temperaturas e velocidades de ar. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 48, n. 2, p. 242-250, 2017.
- GONELI, A.L.D.; VIEIRA, M.C.; BENITEZ, H.C.V.; GONÇALVES, A.A. Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 44, n.1, p. 56-64, 2014a.
- GONELI, A.L.D.; NASU, A.K.; GANCEDO, R.; ARAÚJO, W.D.; SARATH, K.L.L. Cinética de secagem de folhas de erva baleeira (*Cordia verbenácea* DC.). **Revista brasileira de plantas medicinais**, Paulínia, v. 16, n. 2, p. 434-443, 2014b.
- LORENZI, H.; MATOS, F.J. A. **Plantas medicinais no Brasil: Nativas e exóticas**. 2ed. Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda, Nova Odessa, 2008. 544p.
- MARINHO, C. R. **Características Anatômicas, histoquímica das estruturas secretoras e ontogenia de idioblastos de folha de *Pothomorphe umbellata* (L.) Miq.(Piperacea)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2008.
- MARTINAZZO, A.P.; CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MELO, E.C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 3, p.301-306, 2007.
- MARTINAZZO, A. P. **Secagem, armazenamento e qualidade de folhas de *Cymbopogon citratus* (D.C.)**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.
- MARTINS, E. A. S.; LAGE, E. Z.; GONELI, A. L. D.; FILHO, C. P. H.; LOPES J. G. Cinética de secagem de folhas de timbó (*Serjania marginata* Casar). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 19, n. 3, p. 238–244, 2015.
- OLIVEIRA, M. T. R.; BERBET, P. A.; MATOS, C. R. R.; MATHIAS, L.; MOREIRA, R. O. Efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata*. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1200-1204, 2011.
- PRATES, M. F. O.; REIS, R. C. dos; DEVILLA, I. A.; FARIA, R. Q.; LIMA JUNIOR, A. F. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Paulínia, v. 14, n. 3, p. 514-521, 2012.

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

REIS, R. C. DOS; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; SERVULO, A. C. O.; SOUZA, A. B. M. Cinética de secagem de folhas de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) via infravermelho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 12, p. 1346-1352, 2012.

SANTOS, A.G.S.; DUTRA, K. A.; DUTRA M.T.D.; SILVA, F.S.V.C.B ; MARANHÃO, C. A.; NAVARRO, D.M.A.F.; FRUTUOSO, M.N.M.A.; BRANDÃO, S. S. F.; Plantas Medicinais comercializadas no mercado público de casa amarela - Recife - PE: influência do modo de conservação na composição química do óleo essencial. **Revista HOLOS**, Natal, v. 1, n. 31, 2015.

SANTOS, T, G.; REBELO, R. A.; DALMARCO, E. M.; GASPER, A. L.; SCHMIT, A. P.; CRUZ, R., C., B.; STEINDEL, M.; NUNES, R., K. Composição química e avaliação de atividade antimicrobiana do óleo essencial das folhas de *Piper malacophyllum* (C. Presl.) C. DC. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, 477-481, 2012.

CAPÍTULO 1

CINÉTICA DE SECAGEM DE FOLHAS DE PARIPAROBA (*Piper umbellatum* L.)

1.1. INTRODUÇÃO

A Organização Mundial da Saúde estima que 80% da população mundial usa plantas medicinais de alguma forma. A crescente demanda por espécies medicinais indica o surgimento de um mercado com alto potencial de consumo, exigindo material de alta qualidade, com suprimento regular e fácil disponibilidade. Para suprir essa demanda, é necessário o crescimento no tamanho e número de áreas de cultivo no país. Por esta razão, são necessários secadores adequados, usando valores de temperatura, velocidade e umidade para ar de secagem que proporcionem uma redução rápida no teor de água sem alterar a qualidade dos princípios ativos das plantas. O processo de secagem também contribui para o fornecimento regular de plantas medicinais pois facilitam a comercialização de plantas, facilitando o transporte e o armazenamento das mesmas (ROCHA et al., 2012).

Segundo Rodrigues et al. (2011), o modo de uso mais prevalente pela população de plantas medicinais é da erva fresca ou *in natura*, pois se acredita que assim há garantia de que todos os compostos responsáveis pelo efeito estarão presentes. Contudo, a estocagem e comercialização *in natura* destas espécies se torna inviável, pois a planta fresca possui alto teor de água, o que facilita a proliferação de microrganismos e as reações enzimáticas que podem provocar sua deterioração ou até mesmo degradação do princípio ativo. Para solucionar tal problema, a secagem natural e artificial são opções a serem utilizadas. Contudo, definir o melhor tipo de secagem é complicado, pois a metodologia ideal deve ser aquela que promova a maior porcentagem de perda de água e não altere os seus princípios ativos.

A secagem consiste em um complexo processo, que envolve a transferência de calor e massa entre o ar de secagem e o produto a ser seco, na qual o aumento da temperatura provoca o aumento da pressão parcial de vapor no produto, provocando a redução no teor de água (GONELI, 2014).

Nas espécies medicinais, a secagem é uma operação unitária de preparação para o armazenamento, a fim de atender as necessidades da indústria farmacêutica de fitoterápicos que não tem estrutura para usar as plantas frescas nas quantidades exigidas para a produção industrial. O processo de secagem implica em considerável redução de volume e indiretamente redução de custos em transportes e manipulação do produto, além de possibilitar a

conservação das plantas por maior tempo (PRATES, 2012). Para Pimentel et al. (2012), é importante conhecer a espécie, bem como a qualidade da matéria-prima na área de plantas aromáticas e medicinais, pois os parâmetros essenciais para a qualidade da mesma podem variar dependendo da procedência do material. Sendo assim, a origem geográfica, as condições de cultivo, o estágio de desenvolvimento, a colheita, secagem e o armazenamento devem ser conhecidos.

Existem diversas as vantagens de se utilizar a secagem, como: a conservação do produto; estabilidade dos componentes aromáticos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo; proteção contra degradação enzimática e oxidação; redução do seu peso; economia de energia por não necessitar de refrigeração; e contribuir com condições mais adequadas de armazenamento disponibilizando o produto durante qualquer época do ano. No entanto, deve-se atentar ao fato da secagem poder aumentar o número de modificações físicas e químicas consideradas negativas, alterando assim a qualidade da matéria prima para a sua comercialização, como por exemplo, mudanças na aparência (coloração), aroma e possíveis perdas de constituintes voláteis (BARITAUX et al., 1992).

Limitadas informações estão disponíveis na literatura relativas aos efeitos da temperatura e da umidade do ar de secagem sobre o teor dos princípios ativos de plantas medicinais durante o pré-processamento. É possível que o menor conteúdo de água na forma de vapor gerada no extrator possa arrastar, mais eficientemente, as substâncias voláteis armazenadas nas células, quando comparado com material verde. Pesquisas recentes sobre secagem de plantas medicinais têm sido direcionadas para o estudo dos seguintes parâmetros: temperatura e velocidade do ar de secagem; umidade relativa do ar dentro e fora do sistema de secagem; temperatura do material; pressão estática em função da altura da camada do produto. Contudo existe uma grande variação em relação aos valores de velocidade do ar recomendados para secagem de plantas medicinais (RODRIGUES, 2011).

Segundo Borsato (2003), o estudo da cinética de secagem permite estimar as variáveis dependentes envolvidas no processo, que neste caso são os teores de água e de óleo essencial, considerados dependentes da temperatura e vazão específica do ar, identificadas como um processo que se possa entendê-lo como um todo e identificar seus possíveis pontos importantes. A partir do monitoramento dessas variáveis torna-se possível analisar os dados e expressar os resultados de maneira a facilitar a visualização e a compreensão do comportamento dos teores de água e de óleo essencial, bem como os momentos e proporções em que ocorrem ao longo do processo de secagem.

Conforme Afonso Júnior e Corrêa (1999), as simulações de secagem baseiam-se na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utilizando-se um modelo matemático que possa descrever com fidelidade a perda de água do material durante a secagem. Entretanto, vale salientar que fatores como a espécie e/ou variedade estudada, bem como as condições ambientais de cultivo, métodos e condições de secagem, métodos de preparo pós-colheita, entre outros, têm influência significativa nas curvas de secagem em camada delgada de produtos capilares, porosos e higroscópicos. Com isso, há a necessidade da caracterização dessas curvas, visando à geração e ampliação de informações que possam representar o comportamento do material nas mais variadas formas de processamento (RESENDE et al., 2011).

Neste sentido, diversos pesquisadores têm avaliado as curvas de secagem de diferentes produtos agrícolas, como folhas (GONELI et al., 2014; MARTINS et al., 2015), frutos (CORRÊA et al., 2010; ALVES et al., 2013; SIQUEIRA et al., 2013), sementes (RESENDE et al., 2014; COSTA et al., 2015), entre outros produtos de origem vegetal (FERREIRA et al., 2012).

A secagem em camada delgada refere-se àquela com a espessura de apenas uma unidade do produto. A equação obtida para a cinética de dessecção em camada delgada, associada com equações de outras propriedades físicas do produto em questão, fornece um conjunto de relações matemáticas que contribuem para o cálculo e entendimento do processo de secagem em camada espessa (GONELI et al., 2009).

A maioria dos estudos relacionados à secagem de produtos agrícolas se refere ao efeito de diversas variáveis externas como a temperatura do ar, umidade relativa, velocidade do ar dentre outras sobre o produto durante sua perda de água. Para tanto, modelos matemáticos são utilizados para representar a cinética de secagem frente a estas condições, sendo estes fundamentais para simulações matemáticas de camadas espessas de produto, que irão auxiliar no projeto de novos secadores ou no aperfeiçoamento de secadores já em operação (BERBERT et al., 1995).

Existem três tipos de modelos de secagem usados para descrever a cinética de secagem de produtos agrícolas. O modelo teórico, que considera apenas a resistência interna a transferência de calor e água entre o produto e o ar quente, os modelos semi-teóricos e os empíricos, que consideraram somente a resistência externa a temperatura e umidade relativa do ar de secagem (MIDILLI et al., 2002; PANCHARIYA et al., 2002).

Os modelos semi-teóricos são geralmente derivados da simplificação da segunda lei de Fick, oferecendo facilidade de uso, mas sendo válidos somente para as faixas de

temperatura, umidade relativa, velocidade do ar e teor de água em que eles foram obtidos (PANCHARIYA et al., 2002). Os modelos empíricos de secagem apresentam uma relação direta entre o teor de água do produto e o tempo de secagem. Eles negligenciam os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm qualquer significado físico. Dessa forma, os modelos empíricos não fornecem uma perspectiva dos importantes processos que ocorrem durante a secagem, embora em alguns casos possam descrever as curvas de secagem para determinadas condições experimentais (KEEY, 1972).

Dentre os modelos teóricos aplicados ao processo de secagem, o modelo da difusão é o mais intensamente investigado. Este modelo considera como mecanismo principal a difusão baseada na segunda Lei de Fick, o qual descreve que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (PARK et al., 2002). A difusão em produtos agrícolas durante a secagem é um complexo processo que pode envolver diferentes mecanismos, como a difusão molecular, difusão capilar, difusão na superfície, fluxo hidrodinâmico, difusão de vapor e difusão térmica. Uma vez que os modelos baseados na segunda Lei de Fick não são rigorosamente representativos dos diversos mecanismos que prevalecem no transporte de água em produtos agrícolas, o coeficiente de difusão determinado é considerado aparente ou efetivo (ROCA et al., 2008). Outro fator que contribui para a complexidade do mecanismo de difusão é a diversidade da composição química e a estrutura física dos produtos. Dessa forma, os dados disponíveis na literatura apresentam elevada variação nos seus valores, não só devido à complexidade dos produtos, como também em função dos diferentes métodos de estimação, tipo de material, teor de água, processo de secagem e metodologia utilizada para sua obtenção (ZOGZAS et al., 1996).

Conhecer as propriedades termodinâmicas nos processos de secagem de produtos agrícolas é uma fonte de informação importante para projetar equipamentos de secagem, calcular a energia requerida neste processo, estudar as propriedades da água adsorvida e avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos produtos agrícolas (MARTINS et al., 2015)

Para Oliveira et al. (2013), o estudo das propriedades termodinâmicas de um produto durante a secagem, tem por objetivos solucionar problemas referentes às questões de estabilidade e melhoria dos processos industriais. Segundo os mesmos autores, informações referentes à entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs dão idéia do nível de afinidade do adsorvente pela água, bem como da espontaneidade do processo de sorção.

Conforme Corrêa et al. (2010), essas informações também podem ajudar no estudo das propriedades da água adsorvida, bem como para avaliar a microestrutura de alimentos e

os fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos mesmos. Além disso, segundo os mesmos autores, são de importância para o auxílio no projeto de equipamentos de secagem e no cálculo da energia requerida nesse processo.

Diante do exposto, objetivou-se com o presente trabalho descrever a cinética de secagem de folhas de pariparoba, selecionando o modelo matemático que melhor representa o fenômeno, além de determinar o coeficiente de difusão e as propriedades termodinâmicas do produto.

1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, da Faculdade de Ciências Agrárias – FCA, Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, Dourados, MS. Foram utilizadas folhas de pariparoba (*Piper umbellatum* L.), colhidas no Horto de Plantas Medicinais-HPM (22°11'43.7''S e 054°56'08.5''W) da FCA/UFGD, onde já vem sendo cultivada por 15 anos.

Foram coletadas folhas frescas de pariparoba no período da manhã, aleatoriamente e em diversas plantas no HPM, sob condições de não ocorrência anterior às coletas de precipitação pluviométrica, irrigação e sem resquíio de orvalho, com o intuito de evitar a variação no teor de água inicial das folhas. Após serem colhidas as folhas foram homogeneizadas e selecionadas, eliminando aquelas com incidência de doenças ou danificadas, com a finalidade de se evitar qualquer tipo de interferência no processo de secagem.

As condições de secagem empregadas nas folhas de pariparoba foram quatro temperaturas, 40, 50, 60, e 70 °C, e duas velocidades do ar de secagem, 0,7 e 0,4 m s⁻¹, totalizando 8 condições de secagem. Para cada condição de secagem utilizada neste trabalho, foi realizada uma coleta aleatória de aproximadamente 400 g de folhas, em diferentes locais e plantas. Depois de feita a seleção e homogeneização, parte do material colhido foi destinado à determinação do teor de água e a outra parte (200 g) foi submetido ao processo de secagem, um delineamento inteiramente casualizado fatorial 4x2.

Os testes de secagem foram realizados em secador experimental de leito fixo (Figura 1), que possui como características uma fonte de aquecimento constituída por um conjunto de resistências elétricas, totalizando 12 kW de potência, e um ventilador Siroco, da marca Ibraum, modelo VSI-160, com motor de 1 cv. A temperatura foi controlada por meio de um controlador universal de processos, da marca Novus, modelo N1200, trabalhando com controle proporcional integral derivativo (PID), e o fluxo de ar foi selecionado por meio de um inversor de frequência ligado ao motor do ventilador. O secador é dotado de um sistema que controla com precisão o fluxo e a temperatura do ar de secagem, e dispõe de uma série de sensores conectados a um painel de controle, visando a obtenção de um ajuste fino e o monitoramento das condições do ar de secagem.

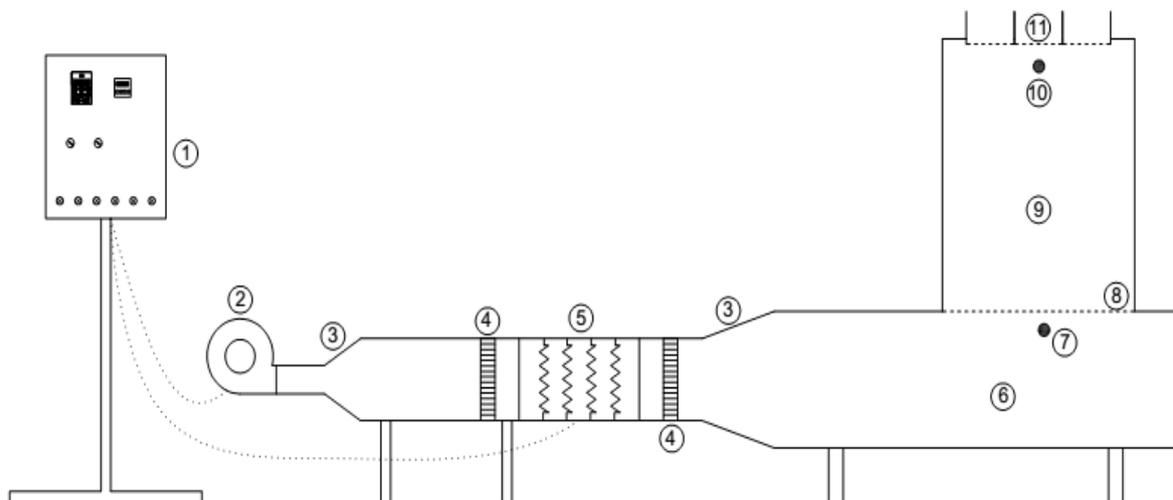


FIGURA 1. Secador experimental utilizado na secagem das folhas de pariparoba. (1- Painel de controle de temperatura e fluxo de ar; 2- Ventilador centrífugo; 3- Expansões; 4- Homogeneizadores de ar; 5. Conjunto de resistências elétricas; 6- Plenum; 7- Ponto de medição de temperatura para secagem em camada espessa; 8- Fundo telado para secagem em camada espessa; 9- Câmara de secagem em camada espessa; 10- Ponto de medição de temperatura para secagem em camada delgada; 11- Conjunto de bandejas para secagem em camada delgada.) Fonte: Martins (2015).

O leito de secagem foi composto por quatro bandejas de fundo telado, alocadas no interior de um secador experimental, cada uma contendo 50 gramas de produto (Figura 2). A velocidade do ar de secagem foi ajustada pela rotação do motor do ventilador, por meio do inversor de frequência, até atingir a velocidade desejada, sendo averiguada com auxílio de um termo-anemômetro de pás rotativas, da marca Instrutherm, modelo TAD 500, com resolução de $\pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$

Para determinação do teor de água das amostras se utilizou o método gravimétrico recomendado pela ASABE (2010), para forrageiras e plantas similares, em estufa com circulação forçada de ar a $103 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas. O teor de água inicial das folhas de pariparoba, no início dos tratamentos de secagem, foi de, aproximadamente, 78% (b.u.). A secagem foi finalizada quando o produto atingiu o teor de água de equilíbrio com as condições do ar de secagem empregada em cada tratamento.



FIGURA 2. Composição do leito de secagem.

De posse da massa e do teor de água inicial, acompanhou-se a redução do teor de água das folhas ao longo da secagem pelo método gravimétrico (diferença de massa), utilizando-se uma balança com resolução de 0,01 g. Realizou-se periodicamente, durante a secagem, a determinação da massa das bandejas contendo as amostras do produto, em intervalos determinados pela diferença de massa entre as sucessivas leituras, evitando-se diferenças elevadas do teor de água entre uma leitura e outra. A secagem foi conduzida até o produto atingir o teor de água de equilíbrio, mas para fins de modelagem matemática, o teor de água final das folhas de pariparoba, foi considerado de aproximadamente $0,10 \pm 0,01$ b.s..

1.2.1. Determinação da razão de umidade e taxa de redução de água

A razão de umidade (RU) das folhas de pariparoba durante a secagem nas diferentes condições de ar, foi determinada por meio da seguinte expressão:

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} \quad (1)$$

em que

RU = razão de umidade do produto, adimensional;

U = teor de água do produto em um determinado tempo, decimal b.s.;

U_e = teor de água de equilíbrio do produto, decimal (b.s.);

U_i = teor de água inicial do produto, decimal (b.s.).

A razão de umidade é essencial para descrever diferentes modelos de secagem em camada delgada. A cada tempo de secagem, um teor de água é correlacionado com o teor de

água inicial e o teor de água de equilíbrio, para condições específicas de secagem. Desta forma, em todas as condições testadas, os valores de razão de umidade em função do tempo de secagem foram ajustados aos modelos tradicionalmente utilizados para descrever a cinética de secagem de produtos agrícolas (Tabela 1).

TABELA 1. Modelos matemáticos ajustados às curvas de secagem de folhas de pariparoba

| Designação do Modelo | Equação |
|------------------------------|--|
| Aproximação da difusão | $RU = a \exp(-k \theta) + (1 - a) \exp(-k b \theta)$ (2) |
| Dois Termos | $RU = a \exp(-k_0 \theta) + b \exp(-k_1 \theta)$ (3) |
| Exponencial de dois termos | $RU = a \exp(-k \theta) + (1 - a) \exp(-k a \theta)$ (4) |
| Henderson e Pabis Modificado | $RU = a \exp(-k \theta) + b \exp(-k_0 \theta) + c \exp(-k_1 \theta)$ (5) |
| Logaritimo | $RU = a \exp(-k \theta) + c$ (6) |
| Midilli | $RU = a \exp(-k \theta^n) + b \theta$ (7) |
| Page | $RU = \exp(-k \theta^n)$ (8) |
| Thompson | $RU = \exp\{-a - (a^2 + 4 b \theta)^{0.5}\}/2b\}$ (9) |

em que

θ = tempo de secagem, h;

k, k_0 e k_1 = coeficientes dos modelos, h^{-1} ; e

a, b, c e n = coeficientes dos modelos, adimensionais.

A taxa de redução de água do produto durante a secagem foi determinada pela Equação 10, que, segundo Corrêa et al. (2010), refere-se à quantidade de água que determinado produto perde por unidade de matéria seca por unidade tempo.

$$TRA = \frac{Ma_0 - Ma_i}{MS (t_i - t_0)} \quad (10)$$

em que

TRA = taxa de redução de água, $kg \ kg^{-1} \ h^{-1}$;

Ma_0 = massa de água total anterior, kg;

Ma_i = massa de água total atual, kg;

MS = Massa seca, kg;

t_0 = tempo total de secagem anterior, h; e

t_i = tempo total de secagem atual, h.

1.2.2. Determinação do coeficiente de difusão efetivo

Os coeficientes de difusão efetivo das folhas de pariparoba para as diferentes temperaturas de secagem (40, 50, 60 e 70 °C) foram calculados baseados na teoria da difusão líquida. Esta equação é a solução analítica para a segunda lei de Fick considerando-se a forma geométrica do produto como aproximada de uma placa plana e com aproximação de oito termos.

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_i \left(\frac{\theta}{4L} \right)^2 \right] \quad (11)$$

em que

D_i = coeficiente de difusão efetivo, $m^2 s^{-1}$;

θ = tempo de secagem, s;

L = espessura do produto, m;

n = número de termos do modelo.

A espessura das folhas de pariparoba foi mensurada utilizando-se um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Foram realizadas medições em 50 folhas frescas, sendo que em cada folha foram realizadas três medições em diferentes locais, depois foi calculada a média dos valores mensurados sendo de 0,4854 mm.

1.2.3. Influência da temperatura

Para avaliar a influência da temperatura no coeficiente de difusão efetivo foi utilizada a equação de Arrhenius, descrita a seguir:

$$D_i = D_0 \exp \left(\frac{E_a}{RT_a} \right) \quad (12)$$

D_0 = fator pré-exponencial;

T_a = temperatura absoluta, K;

R = Constante universal dos gases, $8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

E_a = energia de ativação, kJ mol^{-1} .

em que

1.2.4. Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, relacionadas ao processo de secagem das folhas de pariparoba, foram determinadas através do método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009) de acordo com as Eqs. 13, 14 e 15 descritas abaixo.

$$\Delta = E_a - RT_a \quad (13)$$

$$\Delta_s = R \left(\ln D_0 - \ln \frac{K_b}{H_p} - \ln T_a \right) \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta h - T_a \Delta S \quad (15)$$

em que

Δh = entalpia específica, J mol⁻¹;

Δs = entropia específica, J mol⁻¹ K⁻¹;

ΔG = energia livre de Gibbs, J mol⁻¹;

K_b = constante de Boltzmann, 1,38 x 10⁻²³ J K⁻¹;

H_p = Constante de Planck, 6,626 x 10⁻³⁴ J s⁻¹.

1.2.5. Procedimento estatístico

Os dados experimentais de razão de umidade durante a secagem das folhas de pariparoba foram submetidos à análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton. Ajustaram-se aos dados experimentais, oito modelos matemáticos para expressar a relação entre as variáveis analisadas através do programa computacional Statistica 8.0.

O grau de ajuste de cada modelo matemático, em todas as condições de secagem, foi analisado pelas magnitudes do coeficiente de determinação (R^2 , em decimal), do erro médio relativo (P, em %) e do erro médio estimado (SE, em decimal).

1.3 RESULTADO E DISCUSSÃO

Em todas as condições de secagem, os modelos matemáticos Handerson e Pabis modificado (5) e Midilli (7), apresentaram magnitudes de coeficiente de determinação de, no mínimo, 0,99. Já para o modelo da Aproximação da Difusão (2), Exponencial de Dois Termos (3), Logaritimo (6), e Thompson (9), estes valores mantiveram-se acima de 0,99, o que, segundo Kashaninejad et al. (2007), indica um ajuste satisfatório desses modelos aos dados experimentais do processo de secagem das folhas de pariparoba. Madamba et al. (1996) afirmam que o uso do valor do coeficiente de determinação como único critério não é um bom parâmetro para a seleção de modelos matemáticos não lineares para representar o processo de secagem tornando-se necessária a análise conjunta de outros parâmetros estatísticos (Tabela 3).

Para a maioria das condições de secagem estudadas, o modelo matemático de Midilli (7) apresentou menores valores de erro médio estimado que os demais. Conforme Draper & Smith (1998), o desvio padrão da estimativa indica a capacidade de um modelo descrever com fidelidade um determinado processo físico, sendo que quanto menor seu valor melhor será a qualidade do ajuste do modelo em relação aos dados observados. Nota-se que os modelos de Aproximação da Difusão (2), Page (8) e Thompson (9), em quase todas as temperaturas e velocidades do ar de secagem apresentaram valores do desvio padrão da estimativa (SE) mais elevado que os demais (Tabela 2).

Dentre os modelos ajustados o único modelo que apresentou valores de erro médio relativo (P) menor que 10%, no processo de secagem de folhas de pariparoba para todas as temperaturas estudadas, foi o modelo de Midilli (7) (Tabela 2).

Segundo Kashaninejad et al. (2007) os valores do erro médio relativo (P) indicam o desvio dos dados observados a partir da curva estimada pelo modelo. Mohapatra & Rao (2005) ressaltam que modelos que apresentam valores de erro médio relativo superior a 10% são inadequados para representar o processo de secagem.

Verifica-se, com base em todos os parâmetros estatísticos analisados, que somente o modelo de Midilli (7) apresentou um ajuste satisfatório aos dados experimentais para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C e pode predizer o processo de secagem de folhas de pariparoba, já que o mesmo apresentou bom ajuste para todas as condições de secagem estudadas neste trabalho.

TABELA 2. Parâmetros estatísticos dos modelos obtidos na secagem de folhas de pariparora.

| 40°C | | | | | | |
|---------|-----------------------|----------|-----------------------------|-----------------------|----------|-----------------------------|
| Modelos | 0,4 m s ⁻¹ | | | 0,7 m s ⁻¹ | | |
| | SE (decimal) | P (%) | R ² (decimal) | SE (decimal) | P (%) | R ² (decimal) |
| 2 | 0,0265 | 26,3095 | 0,9924 | 0,0319 | 9,6681 | 0,9848 |
| 3 | 0,0096 | 9,012 | 0,999 | 0,0531 | 16,0584 | 0,9583 |
| 4 | 0,0273 | 28,2314 | 0,9918 | 0,0335 | 10,2929 | 0,983 |
| 5 | 0,0092 | 6,9129 | 0,9991 | 0,0077 | 2,1265 | 0,9991 |
| 6 | 0,0102 | 10,5551 | 0,9989 | 0,0077 | 2,2049 | 0,9991 |
| 7 | 0,0105 | 8,7443 | 0,9988 | 0,0077 | 2,2276 | 0,9991 |
| 8 | 0,0289 | 27,5787 | 0,9908 | 0,0299 | 8,4742 | 0,9865 |
| 9 | 0,0355 | 43,1771 | 0,9861 | 0,0602 | 18,6311 | 0,9452 |
| 50°C | | | | | | |
| 2 | 0,0219 | 20,1549 | 0,9944 | 0,0602 | 31,277 | 0,9483 |
| 3 | 0,0106 | 8,1593 | 0,9987 | 0,0224 | 9,7639 | 0,9941 |
| 4 | 0,1088 | 32,505 | 0,8582 | 0,0634 | 32,6751 | 0,9561 |
| 5 | 0,0091 | 2,8578 | 0,9991 | 0,0243 | 21,7968 | 0,9942 |
| 6 | 0,0763 | 70,5566 | 0,9319 | 0,0237 | 24,7459 | 0,9941 |
| 7 | 0,0119 | 9,9821 | 0,9984 | 0,01838 | 7,7851 | 0,9962 |
| 8 | 0,0237 | 20,96 | 0,9933 | 0,0487 | 37,8975 | 0,9742 |
| 9 | 0,0326 | 36,8374 | 0,9873 | 0,0689 | 39,5707 | 0,9483 |
| 60°C | | | | | | |
| 2 | 0,0335 | 46,1559 | 0,9873 | 0,0123 | 7,5922 | 0,9985 |
| 3 | 0,0205 | 31,7357 | 0,9954 | 0,011 | 7,1847 | 0,9989 |
| 4 | 0,0231 | 36,7642 | 0,9938 | 0,1028 | 48,4736 | 0,8882 |
| 5 | 0,0108 | 17,571 | 0,9988 | 0,0102 | 3,1489 | 0,9991 |
| 6 | 0,0087 | 11,7744 | 0,9991 | 0,0109 | 8,0053 | 0,9988 |
| 7 | 0,0085 | 6,695 | 0,9992 | 0,0101 | 6,2473 | 0,999 |
| 8 | 0,024 | 35,2739 | 0,9933 | 0,0284 | 22,9015 | 0,9915 |
| 9 | 0,033 | 57,2 | 0,9873 | 0,0419 | 41,3919 | 0,9815 |
| 70°C | | | | | | |
| 2 | 0,0613 | 64,6567 | 0,9621 | 0,0377 | 12,3179 | 0,9873 |
| 3 | 0,0196 | 12,0848 | 0,9964 | 0,0335 | 6,752 | 0,9911 |
| 4 | 0,0435 | 25,9172 | 0,9765 | 0,1036 | 32,7621 | 0,868 |
| 5 | 0,0151 | 12,1476 | 0,9981 | 0,0127 | 8,5481 | 0,999 |
| 6 | 0,0197 | 9,6048 | 0,9961 | 0,0308 | 6,0806 | 0,9915 |
| 7 | 0,0257 | 3,6422 | 0,9975 | 0,02693 | 8,2591 | 0,9941 |
| 8 | 0,0465 | 41,9621 | 0,977 | 0,0428 | 33,4821 | 0,9818 |
| 9 | 0,0596 | 64,6575 | 0,9621 | 0,0431 | 36,197 | 0,9815 |

Radünz et al. (2011), ajustaram avaliando a cinética de secagem de carqueja, 12 modelos matemáticos e concluíram, usando como parâmetros para a seleção do modelo o coeficiente de determinação, o erro médio relativo e o desvio padrão da estimativa, que o modelo de Midilli foi o que melhor se ajustou enquanto os demais modelos apresentaram valores de erro médio relativo superiores a 10% em pelo menos uma das temperaturas analisadas. O modelo de Midilli também foi o que melhor se ajustou à secagem de folhas de aroeira estudada por Goneli et al. (2014b), na secagem de folhas de fruta-de-lobo estudada por Prates et al. (2012) e na secagem de capim limão estudado por Martinazzo et al. (2007).

Segundo Goneli et al. (2014b), o melhor ajuste do modelo de Midilli aos dados experimentais de secagem de plantas medicinais está ligado, provavelmente, à rápida perda

de água nos estádios iniciais do processo neste tipo de produto gerando uma curva de secagem mais acintosa e mais bem caracterizada matematicamente, por este modelo.

Os valores da razão de umidade para a secagem em camada delgada das folhas de pariparoba sob temperaturas de 40 à 70 °C estimadas pelo modelo de Midilli acompanharam uma reta com inclinação de 45°, reforçando assim a aplicabilidade desse modelo para representar o processo de secagem das folhas de pariparoba nas condições desse estudo (Figuras 3A e 3B).

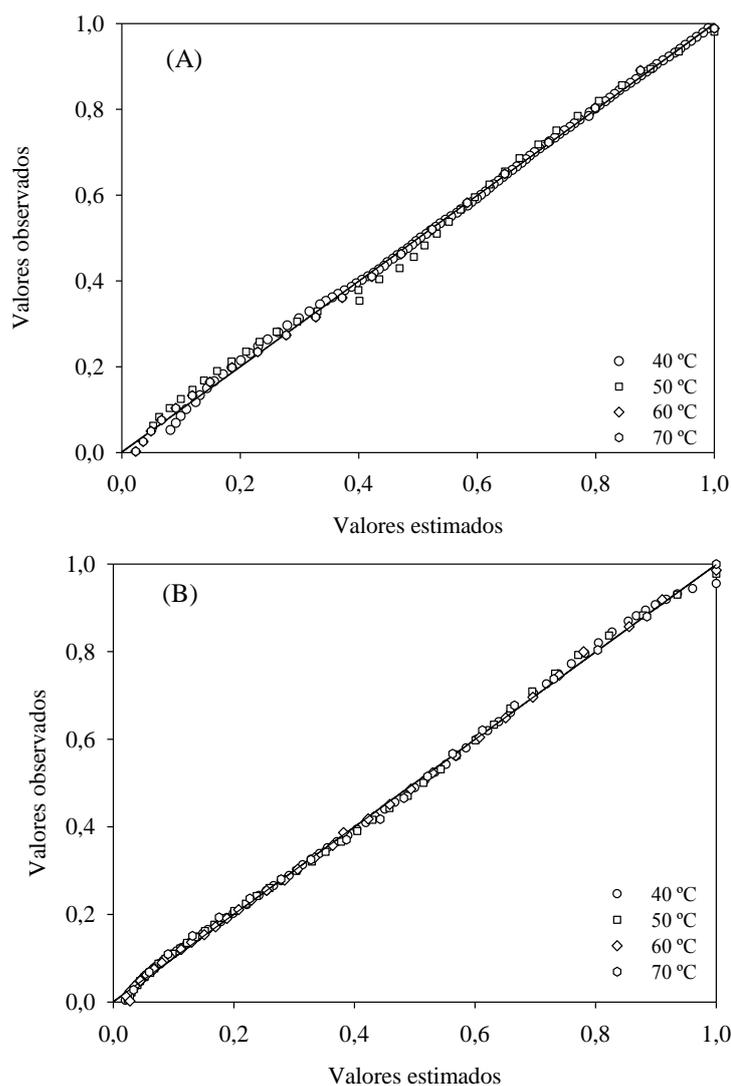


FIGURA 3. Valores de razão de umidade observados e estimados, pelo modelo de Midilli, para a secagem das folhas de pariparoba em diferentes temperaturas do ar de secagem, nas velocidades de 0,7 (A) e 0,4 (B) m s^{-1} .

O modelo de Midilli apresentou excelente ajuste aos dados experimentais da cinética de secagem (Figuras 4A e 4B). Nota-se ainda que o tempo de secagem decresce com o

aumento da temperatura do ar, cujo o comportamento está de acordo com estudos realizados para a secagem de diversos produtos alimentícios (MADAMBA et al., 1996; MARTINAZZO et al., 2007; MOHAPATRA e RAO, 2005).

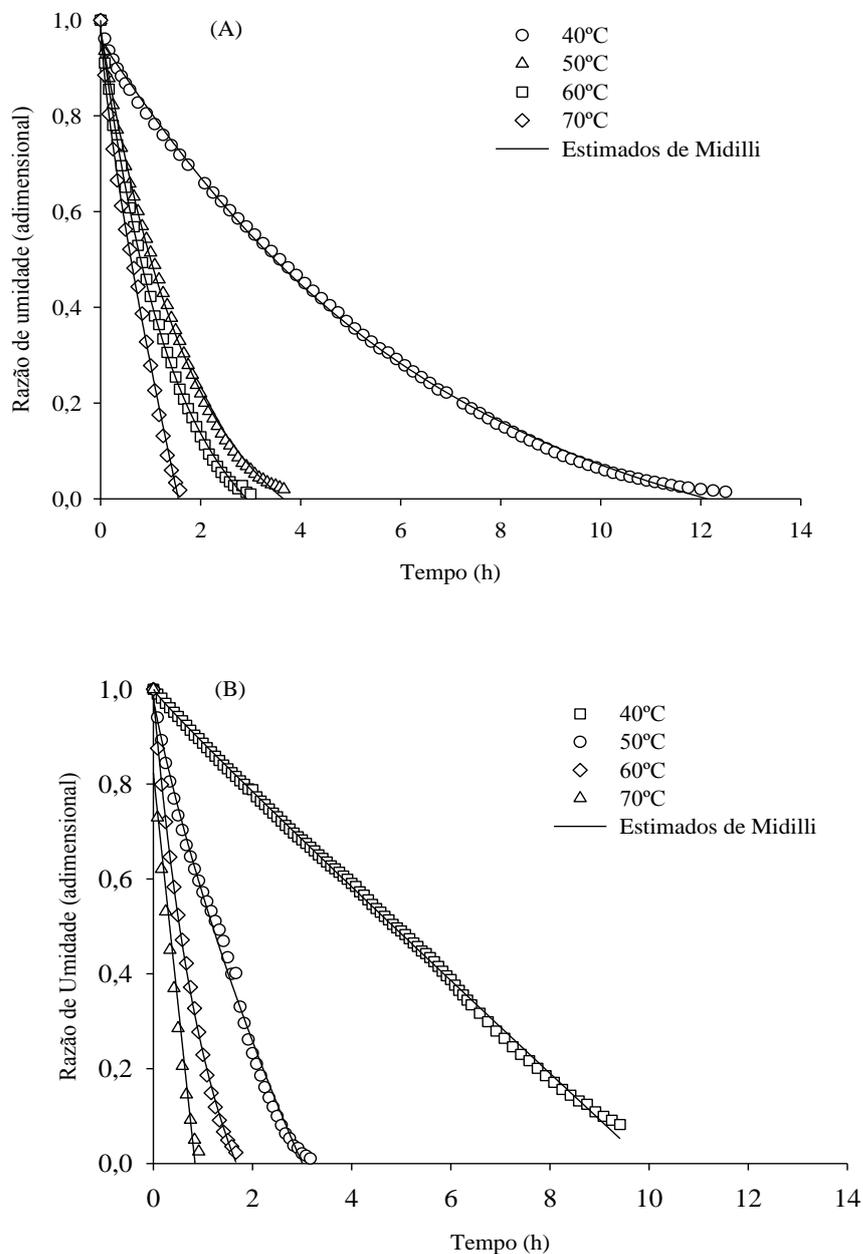


FIGURA 4. Valores de razão de umidade experimentais e estimados, pelo modelo de Midilli, para a secagem das folhas de pariparoba em diferentes temperaturas na velocidade do ar de secagem de $0,4 \text{ m s}^{-1}$ (A) e $0,7 \text{ m s}^{-1}$ (B).

Para que as folhas de pariparoba atingissem o teor de água de $0,10 \pm 0,01 \text{ b.s.}$ foram necessários 12,5; 3,6; 3,0 e 1,5 h para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C e 9,4; 3,1; 1,6 e

0,9 h para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, para o fluxo de 0,4 m s⁻¹ e 0,7 m s⁻¹ respectivamente (Figura 4A e 4B). Além disto, também é possível observar a proximidade entre valores observados e os estimados pelo modelo de Midilli (Figura 3) reforçando a aplicabilidade deste modelo na predição dos dados de secagem de folhas de pariparoba para o intervalo de dados estudado.

Houve efeito pronunciado da temperatura do ar de secagem sobre as curvas de secagem das folhas de pariparoba. Com o aumento da temperatura, reduziu-se o tempo de secagem, independentemente da velocidade do ar de secagem empregada. A elevação dessa variável (temperatura) amplia a diferença entre a pressão parcial de vapor do ar de secagem e do produto durante a secagem (SIQUEIRA et al., 2012b).

Para uma mesma temperatura, averigua-se que, de modo geral, as folhas de pariparoba secas nas velocidades do ar de secagem de 0,4 apresentaram maior tempo de secagem em comparação aquelas secas à velocidade de e 0,7 m s⁻¹.

Fica evidente a influência da temperatura no tempo de secagem do material (Figura 4A e 4B), conforme estudo da cinética de secagem das folhas de capim-limão, realizado por Martinazzo et al. (2007), no qual verificaram que o tempo de secagem diminuía com o aumento da temperatura.

O aumento da temperatura do ar de secagem reduz diretamente o tempo necessário para a remoção de água do produto diminuindo, assim, o tempo de secagem. Este fenômeno foi observado por diversos pesquisadores em vários produtos agrícolas (MARTINAZZO et al., 2007; RADÜNZ et al., 2011; PRATES et al., 2012; SIQUEIRA et al., 2012; GONELI et al., 2014b).

Silva et al. (2015), avaliaram a cinética de secagem de folhas de jenipapo (*Genipa americana* L.) submetidas à secagem em três condições de temperatura do ar (35,3; 46,0 e 65,0 °C) até atingirem o teor de água de equilíbrio, e ajustaram doze modelos matemáticos recomendados para representar o processo de secagem de produtos agrícolas. Os autores inferiram que o modelo matemático de Midilli apresentou melhor ajuste aos dados experimentais para representar o processo de secagem das folhas de jenipapo.

Resultados semelhantes foram observados por Reis et al. (2011), que realizando a modelagem matemática de pimenta cumari (*Capsicum baccatum*) nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C concluíram que o modelo de Midilli et al. (2002), foi o que melhor representou a cinética de secagem da pimenta.

Os coeficientes e os parâmetros do modelo de Midilli ajustados aos dados

experimentais da cinética de secagem das folhas de pariparoba em diferentes condições de temperatura e diferentes velocidades de secagem são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4. Parâmetros do modelo de Midilli para as diferentes temperaturas e velocidade de secagem das folhas de pariparoba

| Temperatura de secagem (°C) | Parâmetro e coeficiente do modelo Midilli | | | | | | | |
|-----------------------------------|--|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|
| | Velocidade de secagem (m s ⁻¹) | | | | | | | |
| | 0,4 | | | | 0,7 | | | |
| | a | k | n | b | a | k | n | b |
| 40 | 0,9552 | 0,1571 | 1,0604 | -0,0086 | 1,0010 | 0,0215 | 0,6005 | -0,0923 |
| 50 | 0,9778 | 0,3440 | 0,8985 | -0,1292 | 0,9810 | 0,6210 | 1,0323 | -0,0250 |
| 60 | 0,9818 | 0,7798 | 1,0110 | -0,0334 | 0,9885 | 1,0987 | 0,9851 | -0,0948 |
| 70 | 1,6196 | 0,8645 | 0,8336 | -0,7255 | 0,9932 | 1,3912 | 0,9038 | -0,2085 |

O parâmetro “k” do modelo de Midilli o qual reflete o efeito das condições externas de secagem, como a temperatura, apresentou um comportamento definido. Esses resultados indicaram que a taxa de secagem das folhas de pariparoba se elevou conforme o aumento da temperatura e da velocidade do ar de secagem (CORRÊA et al., 2006; GONELI et al., 2009; RESENDE et al., 2014), o que significa que os seus valores foram acrescidos conforme a elevação da temperatura e da velocidade do ar de secagem. Já para os coeficientes “a”, “b” e “n” não se observou tendência alguma definida (Tabela 4).

O parâmetro “k” se relaciona com a difusividade efetiva no processo da cinética de secagem no período decrescente, onde a difusão líquida controla o processo, podendo assim ser utilizado como aproximação para caracterizar o efeito da temperatura na secagem (BABALIS e BELESSIOTIS, 2004). Conforme aumenta-se a magnitude do parâmetro “k” em relação ao aumento da temperatura do ar de secagem, eleva-se também a difusividade efetiva, ou seja, quanto maior a magnitude do parâmetro “k” maior a difusividade efetiva no processo de cinética de secagem.

O mesmo comportamento foi observado com o aumento da velocidade do ar de secagem para as diferentes temperaturas do ar, da velocidade do ar de 0,4 m s⁻¹ em relação a 0,7 m s⁻¹. Devido ao aumento progressivo do parâmetro “k”, com o aumento da temperatura do ar de secagem, seu comportamento pode ser descrito pela equação 18. Onde observa-se para a velocidade de 0,4 m s⁻¹, um ajuste, com os valores dos coeficientes de determinação,

sendo de 0,9407 para o parâmetro “k”. E para a velocidade de 0,7 m s⁻¹, descrita pela equação 19, um ajuste, com o valor do coeficiente de determinação de 0,9779 para o parâmetro “k”.

$$k = 36,775x + 35,275 \quad R^2 = 0,9407 \quad (18)$$

$$k = 21,32x + 38,305 \quad R^2 = 0,9779 \quad (19)$$

Utilizando as Equações 20 e 21 e os valores médios dos coeficientes de “a”, “b” e “n” do modelo de Midilli, para todas as condições do ar de secagem, pode-se estimar o teor de água do produto por meio da equação 20 para a velocidade de secagem de 0,4 m s⁻¹, e por meio da equação 21 para velocidade de 0,7 m s⁻¹.

$$X = X_e + (X_i - X_e) \{1,13360 [-(36,775x + 35,275) \theta^{0,95087}] + (-0,22417\theta)\} \quad (20)$$

$$X = X_e + (X_i - X_e) \{0,99092 [-(21,32x + 38,305) \theta^{0,88043}] + (-0,42062 \theta)\} \quad (21)$$

em que

X = temperatura do ar de secagem, °C .

Com estas equações (Equação 21 e 22) foi possível estimar o teor de água das folhas de pariparoba em função do tempo de secagem, temperatura e velocidade do ar de secagem, para uma faixa de temperaturas de 40 a 70 °C e velocidades de 0,4 a 0,7 m s⁻¹ (Figura 5).

No início do processo de secagem, a remoção de água das folhas de pariparoba ocorreu de maneira mais acentuada que no final desse processo, independentemente da temperatura e da velocidade do ar de secagem avaliada (Figuras 5A e 5B). Provavelmente, isso se deva ao fato de que, durante o processo de secagem, a água superficial em produtos agrícolas é a primeira a ser evaporada, sendo afetada com maior intensidade pela velocidade do ar de secagem. Todavia, com a remoção da água superficial, a frente de evaporação se desloca gradativamente para as camadas mais interiores do produto, de modo que, o efeito da velocidade do ar de secagem é minimizado, passando a vigorar o processo de difusão líquida (BABALIS et al., 2006), o qual é mais influenciado pela temperatura do ar de secagem.

Resultados semelhantes foram obtidos em diversos trabalhos, quando se avaliou a taxa de secagem, de folhas de plantas medicinais ou aromáticas, em diferentes condições do ar de secagem, ocorrendo redução no tempo em resposta à elevação da temperatura (GONELI et al., 2014; MARTINAZZO et al., 2007; DOYMAZ, 2006).

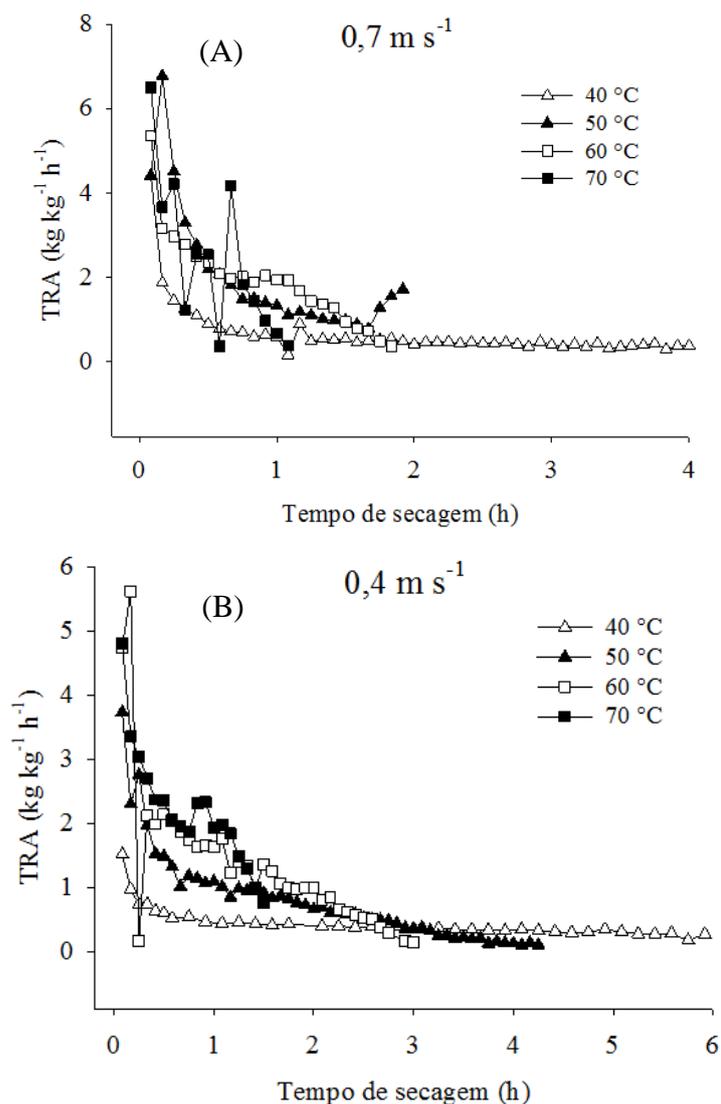


FIGURA 5. Taxa de redução de água para folhas de pariparoba durante processo de secagem em diferentes temperaturas para as velocidades do ar de secagem $0,7$ (A) e $0,4 \text{ m s}^{-1}$ (B).

O coeficiente de difusão ou difusividade efetiva engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a movimentação de água em um sólido, sendo seu valor obtido por meio de ajuste de modelos aos valores experimentais. A difusividade expressa a facilidade de remoção de água de um produto. Ao alterar as condições de secagem, como temperatura e velocidade do ar, varia-se a difusividade, tornando assim explícito que a mesma não é intrínseca ao material, com isso convencionou-se chama-la de difusividade efetiva (OLIVEIRA et al., 2006).

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios do coeficiente de difusão efetiva

obtidos durante a secagem das folhas de pariparoba para as diferentes condições de temperatura do ar, considerando a área foliar média de 0,0004854 m².

TABELA 5. Magnitudes do coeficiente de difusão efetivo (Di) folhas de pariparoba ajustado as diferentes condições de temperatura e velocidade do ar de secagem em camada delgada

| Temperatura do ar de secagem (°C) | Dx10 ⁻¹¹ (m ² s ⁻¹) | |
|--------------------------------------|---|---------|
| | Velocidade do ar de secagem (m s ⁻¹) | |
| | 0,4 | 0,7 |
| 40 | 0,46880 | 0,29120 |
| 50 | 1,61660 | 1,36520 |
| 60 | 2,00410 | 3,06130 |
| 70 | 2,61700 | 4,50480 |

Observa-se na Tabela 5, que os coeficientes de difusão efetivo aumentam com o incremento da temperatura. Comportamento semelhante foi observado por Martinazzo et al. (2007); Prates et al. (2012); Goneli et al. (2014b), ao estudarem a cinética de secagem de plantas medicinais. Os autores destacam que quando se eleva a temperatura, as moléculas de água aumentam seu nível de vibração, diminuindo assim sua viscosidade, a qual é uma medida da resistência do fluido de escoamento. Desse modo, as variações desta propriedade implicam em alterações na difusão da água nos capilares dos produtos agrícolas que, juntamente com a vibração mais intensa das moléculas de água, contribuem para uma difusão mais rápida.

Conforme Oliveira et al. (2006), a difusividade pode ser descrita como a facilidade com que a água é removida de determinado material. A mesma depende da temperatura do ar de secagem empregada, de modo que, quanto maior a magnitude dessa variável, menor será a resistência do produto à remoção de água, elevando a difusividade, isso foi observado no presente estudo (Tabela 5). Baptestini et al. (2014), ainda sugeriram que o aumento da temperatura eleva o nível de vibrações das moléculas de água no produto, contribuindo para uma difusão mais eficiente. Por sua vez, o aumento dos valores do coeficiente de difusão efetivo frente à elevação da velocidade do ar de secagem, para uma mesma temperatura (Tabela 5), pode ser atribuído ao fato de que a elevação dessa variável contribui para a rápida remoção da água superficial do produto (MARTINS, 2015). Desse modo, o ar de secagem saturado que envolve o produto é mais rapidamente substituído por ar não saturado, reestabelecendo a diferença de pressão parcial de vapor entre o ar de secagem e o material, favorecendo a difusividade de água no mesmo.

Verifica-se na Tabela 5, que as variações do coeficiente de difusão efetivo para as folhas de pariparoba em diferentes temperaturas de secagem, ficaram entre 0,4688x10⁻¹¹ e

0,2912 m² s⁻¹ para a temperatura de 40 °C e 0,100116x10⁻¹¹ m² s⁻¹ para a temperatura de 70 °C para a velocidade de 0,4 m s⁻¹. Já para a velocidade de 0,7 m s⁻¹ e 0,010484 para a temperatura de 40 °C e 2,617x10⁻¹¹ à 4,5048 x 10⁻¹¹ m² s⁻¹ para a temperatura de 70 °C.

Segundo Madamba et al. (1996), os valores de coeficiente de difusão para a cinética de secagem de produtos agrícolas, apresentam-se na ordem de 10⁻⁹ a 10⁻¹¹ m²s⁻¹. Assim os valores do coeficiente de difusão efetivo obtidos para as folhas de pariparoba se enquadram a faixa estabelecida pelos autores.

Ao estudarem a cinética de secagem de folhas de aroeira (*Schinus terebinthifolius*) (GONELI et al., 2014a) e de erva baleeira (*Cordia verbenácea*) (GONELI et al., 2014b), os autores verificaram que a variação do coeficiente de difusão efetivo de 0,1476 x 10⁻¹¹ a 1,5811 x 10⁻¹¹ m² s⁻¹ e de 1,1294 x 10⁻¹¹ a 9,4933 x 10⁻¹¹ m² s⁻¹, respectivamente, ambas para uma faixa de temperatura de 40 a 70 °C. Verifica-se que, em ambos os casos a faixa de variação do coeficiente de difusão é efetivo é maior. Este comportamento pode estar relacionado a característica morfológica das folhas. Em média a espessura das folhas de pariparoba foi de 0,04854 mm, enquanto que a de aroeira e da erva baleeira foi de 0,3631 e 0,6623 mm, respectivamente. No entanto, é importante salientar que a composição química do material em estudo também deve ser levada em consideração.

São apresentados na Figura 6, graficamente, os valores de Ln (D) em função do inverso da temperatura absoluta (1/T_a) obtidos folhas de pariparoba nas diferentes condições de temperatura e velocidade do ar de secagem.

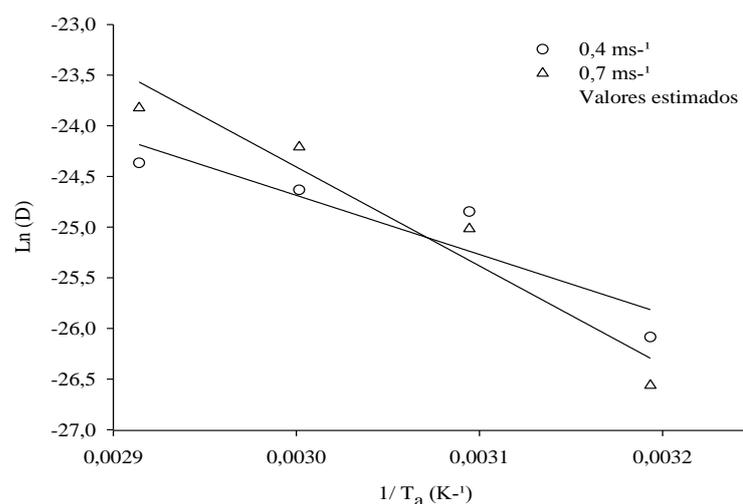


FIGURA 6. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo durante a secagem das folhas de pariparoba nas diferentes condições de temperatura e velocidade do ar de secagem.

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo de diversos produtos agrícolas e a temperatura do ar de secagem tem sido satisfatoriamente descrita pela equação de Arrhenius (CORRÊA et al., 2006; GELY e GINER, 2007; RESENDE et al., 2007; GONELI et al., 2007; KASHANINEJAD et al., 2007; GONELI et al., 2009; FERREIRA et al., 2012).

A energia de ativação para a difusão da água durante a cinética de secagem das folhas de pariparoba foi de 48,5197 para a velocidade de 0,4 m s⁻¹ e 81,212 kJ mol⁻¹ para a velocidade de 0,7 m s⁻¹. A energia de ativação em relação a produtos agrícolas vem sendo estudada por vários autores para diversas folhas de plantas medicinais como: folhas de aroeira, 74,96 kJ mol⁻¹ (GONELI et al., 2014b); folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), 63,47 kJ mol⁻¹ (MARTINAZZO et al., 2007); folhas de erva-cidreira-brasileira (*Lippia alba*), 31,79 kJ mol⁻¹ (BARBOSA et al., 2007); folhas de menta (*Mentha × piperita*), 62,96 kJ mol⁻¹ (DOYMAZ, 2006).

Segundo Zogzas et al. (1996), os valores de energia de ativação para produtos agrícolas variam de 12,7 a 110 kJ mol⁻¹. Assim a energia de ativação calculada para a pariparoba no presente estudo, encontra-se dentro da faixa de variação estabelecida por esses autores.

Resultados semelhantes foram encontrados por Gasparin et al., (2017) durante a secagem de *Mentha x piperita* pois verificaram que a durante a secagem a energia de ativação para a velocidade de 0,3 m s⁻¹ foi de 68,42 KJ mol⁻¹ e para velocidade 0,5 m s⁻¹ 78,27 KJ mol⁻¹. Gomes et al., (2017), ao secarem folhas de capim cidreira em quatro temperaturas diferentes (30, 40, 50 e 60 °C) constataram utilizando a equação de Arrhenius o valor da energia de ativação de 53,76 kJ mol⁻¹.

$$D = 0,000762381 \exp\left(\frac{48,519}{RT_a}\right) \quad (22)$$

$$D = 134,038901 \exp\left(\frac{81,212}{RT_a}\right) \quad (23)$$

Termodinamicamente, a energia de ativação pode ser definida como a facilidade com que as moléculas de água presentes nas camadas mais interiores das sementes superam as barreiras de energia durante a migração dessas para as camadas mais superficiais, sendo que quanto menor a energia de ativação, maior será a difusividade de água no produto (CORRÊA et al., 2006 e 2007; RESENDE et al., 2007 e 2011).

Pode-se constatar que, com o aumento da velocidade do ar de secagem, houve também o aumento na magnitude dos valores da energia de ativação (Equações 22 e 23). Esses

resultados, provavelmente, se devem ao fato de que a retirada de água do produto em função da velocidade do ar de secagem, neste caso, ser um processo físico, com mesmas faixas de temperatura em estudo para todas as velocidades do ar. Neste caso, o aumento da velocidade do ar provoca um maior arraste de água na forma de vapor presente na superfície do produto, de modo que, quanto maior a velocidade do ar, maior é este arraste, podendo ocorrer também a retirada de água nas primeiras camadas do produto. Quanto maior for a retirada de água na superfície e nas primeiras camadas o produto, maior deverá ser o processo de difusão para reposição desta água perdida, o que pode ser observado pelo aumento dos valores do coeficiente de difusão efetivo (Tabela 5). Assim, quanto maior a difusão de água a ser realizada, maior também será o trabalho a ser realizado, conseqüentemente, maiores também serão as magnitudes da energia requerida para desencadear o processo, representada pelos valores de energia de ativação.

Na Tabela 6 são apresentados os valores das propriedades termodinâmicas, entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, para a secagem das folhas de pariparoba nas diferentes condições do ar de secagem.

TABELA 6. Propriedades termodinâmicas do processo de secagem das folhas de pariparobanas diferentes condições de temperatura e velocidade do ar de secagem

| T (°C) | Entalpia específica (J mol ⁻¹) | Entropia específica (J mol ⁻¹) | Energia livre de Gibbs (J mol ⁻¹) | Entalpia específica (J mol ⁻¹) | Entropia específica (J mol ⁻¹) | Energia livre de Gibbs (J mol ⁻¹) |
|--------|--|--|---|--|--|---|
| | Fluxo 0,4 m s ⁻¹ | | | Fluxo 0,7 m s ⁻¹ | | |
| 40 | 45,9161 | -0,3050 | 141,4304 | 78,6091 | -0,2046 | 142,6791 |
| 50 | 45,8330 | -0,3053 | 144,4817 | 78,5260 | -0,2049 | 144,7263 |
| 60 | 45,7498 | -0,3055 | 147,5356 | 78,4428 | -0,2051 | 146,7761 |
| 70 | 45,6667 | -0,3058 | 150,5920 | 78,3597 | -0,2054 | 148,8284 |

Os valores de entalpia específica, para uma mesma velocidade do ar de secagem, reduzem conforme aumenta a temperatura do ar (Tabela 6), e ainda, observa-se também, que o valor de entalpia específica, para uma mesma temperatura do ar de secagem, aumenta conforme aumenta-se a velocidade do ar.

O comportamento observado para entalpia pode ser explicado devido ao aumento da temperatura do ar de secagem promover o aumento da pressão parcial de vapor da água contida nas folhas de pariparoba, enquanto a propriedade psicrométrica pressão de vapor do ar permanece constante durante o processo de aquecimento do ar. Com isso aumentou-se a

intensidade de movimentação de água do interior para a superfície do produto, em que o aumento da temperatura do ar aumentou a difusão efetiva de água nas folhas (Tabela 6). Sendo a energia necessária para a remoção de água dos produtos, que ocorre por difusão no processo de secagem, composta pela entalpia de vaporização da água livre e entalpia de vaporização da água no produto (calor isostérico) (GONELI, 2008).

Os valores de entropia variaram de $-0,3050$ à $-0,3058 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para a velocidade de $0,4 \text{ m s}^{-1}$, e entre $-0,2046$ à $-0,2054 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para a velocidade de $0,7 \text{ m s}^{-1}$ para uma faixa de temperatura de 40 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores negativos de entropia são atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (MOREIRA et al., 2008).

A energia livre de Gibbs das folhas de pariparoba durante a secagem, diferente da entalpia e entropia específicas, para uma mesma velocidade do ar, tiveram seus valores elevados conforme aumentou a temperatura do ar de secagem (Tabela 6). Conforme discutido para a entalpia e entropia, o aumento da temperatura do ar promove aumento da difusão de água nas folhas de pariparoba indicando maior trabalho realizado durante o processo de secagem. Segundo Nkolo Meze'e et al. (2008), a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis. Os valores positivos da energia livre de Gibbs indicam que a secagem das folhas de pariparoba não foi um processo espontâneo (NKOLOMEZE'E et al. 2008), ou seja, valores positivos caracterizam uma reação não espontânea.

Conforme discutido para entalpia, ao elevar a velocidade do ar de secagem promove-se o arrasto das camadas de ar mais saturadas em torno do produto, favorecendo o processo de evaporação. Diferenças de tendência de valores de entalpia específica, entropia específica e energia de Gibbs para produtos de diferentes espécies e, até mesmo, para genótipos de mesma espécie durante a dessecção, podem estar relacionadas às particularidades químicas de cada material, bem como ao teor de água no início do processo (OLIVEIRA et al., 2010).

1.4 CONCLUSÕES

1. Quanto mais elevada à temperatura e a velocidade de secagem, mais rapidamente se processa a secagem das folhas de pariparoba o que resulta no aumento da taxa de redução de água do produto durante a secagem e dos valores do coeficiente de difusão efetivo.
2. O modelo que representa satisfatoriamente os dados experimentais é o de Midilli.
3. A entalpia específica teve seus valores reduzidos com o aumento da temperatura e da velocidade do ar de secagem, enquanto a entropia específica e a energia livre de Gibbs tiveram seus valores elevados.

1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Cinética da contração volumétrica dos grãos de duas cultivares de milho-pipoca durante o processo de secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 2, n. 1, p. 61-65, 2000.

ALVES, G.E.; ISQUIERDO, E.P.; BORÉM, F.M.; SIQUEIRA, V.C.; OLIVEIRA, P.D.; ANDRADE, E.T. Cinética de secagem de café natural para diferentes temperaturas e baixa umidade relativa. **Coffee Science**, Lavras, v. 8, n. 2, p. 238-247, 2013.

ASABE - AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERS. **Resistance to airflow of grains, seeds, other agricultural products, and perforated metal sheets: ASAE D272.3 MAR1996, R2007**. In: American Society of Agricultural and Biological Engineers (ed.). Standards, Engineering Practices, and Data. St. Joseph: ASABE, 2007. p. 544-550.

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**, London v. 65, n. 3, p. 449-458, 2004.

BABALIS, S.J.; PAPANICOLAOU, E.; KYRIAKIS, N.; BELESSIOTIS, V.G. Evaluation of thin-layer drying models for describing drying kinetics of figs (*Ficus carica*). **Journal of Food Engineering**, London, v. 75, n. 2, p. 205-214, 2006.

BARBOSA, F. F.; MELO, E. C.; SANTOS, R. H. S.; ROCHA, R. P.; MARTINAZZO, A. P.; RADÚNZ, L. L.; GRACIA, L. M. N. Evaluation of mathematical models for prediction of thin-layer drying of Brazilian lemon-scented verbena leaves (*Lippia alba* (MILL) N. E. BROWN). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 9, n. 1, p. 73-82, 2007.

BAPTESTINI, F.M.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; PAIXÃO, A.A.; MACHADO, P.F. The effect of harvest conditions and drying temperature on drying kinetics of two popcorn genotypes. **African Journal of Agricultural Research**, Lagos, v. 9, n. 39, p. 2964-2970, 2014.

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**, Pavia, v. 7, n. 6, p. 267-271, 1992.

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**, London, v. 60, n. 3, p. 167-173, 1995.

BORSATO, A. V. **Secagem da camomila sob diferentes temperaturas e vazões específicas do ar**. (Dissertação) Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003, 90 p.

CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M.; NOGUEIRA, B.L. Determinação do coeficiente de difusão líquida dos grãos de feijão. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 8, n. 2, p. 117-126, 2006.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; GONÇALVES, D.N.; OLIVEIRA, D.E.C. Modelagem matemática da secagem de frutos de crambe em camada delgada. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 31, n. 2, p. 392-403, 2015.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. 712p.

DOYMAZ, İ. Thin-Layer Drying of Bay Laurel Leaves (*Laurus nobilis* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, London, v. 38, n. 1, p. 449-56, 2014.

DOYMAZ, I. Drying behaviour of green beans. **Journal of Food Engineering**, London, v. 69, n. 4, p. 161-165, 2006.

DOYMAZ, İ. Thin-layer drying behaviour of mint leaves. **Journal of Food Engineering**, London, v. 74, n. 3, p. 370-375, 2006.

FERREIRA, L.F.D.; PIROZI, M.R.; RAMOS, A.M.; PEREIRA, J.A.M. Modelagem matemática da secagem em camada delgada de bagaço de uva fermentado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 6, p. 855-862, 2012.

GASPARIN, P. P.; CHRIST, D.; COELHO, S. R. M. Secagem de folhas *Mentha piperita* em leito fixo utilizando diferentes temperaturas e velocidades de ar. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 48, n. 2, p. 242-250, 2017.

GELY, M.C.; GINER, S.A. Diffusion coefficient relationships during drying of soya bean cultivars. **Biosystems Engineering**, London, v. 96, n. 2, p. 213-222, 2007.

GOMES, N. H. F.; NETO, H.C. S.; ALVES, J. J. L.; RODOVALHO, R. S.; SOUSA, C. M. Cinética de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*. **Engevista**, Rio de Janeiro, v. 19, n.2, p. 328-338, 2017.

GONELI, A. L. D.; VIEIRA, M. C.; VILHASANTI, H. C. B., GONÇALVES A. A. Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 44, n. 1, p. 56-64, 2014.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H. Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 28, n.11, p. 64-73, 2009.

GONELI, A. L. D. **Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento**. (Tese) Doutorado. Universidade federal de Viçosa, Viçosa, 2008. 186p.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, London v. 92, n. 2, p. 182-188. 2009.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, London, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.

KEEY, R.B. **Drying: Principles and practice**. New York: Pergamon Press. 1972. 358p.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The Thin-layer Drying Characteristics of Garlic Slices. **Journal of Food Engineering**, London v.29, n. 1, p. 75-97, 1996.

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

MARTINS, E. A. S.; LAGE, E. Z.; GONELI, A. L. D.; FILHO, C. P. H.; LOPES J. G. Cinética de secagem de folhas de timbó (*Serjania marginata Casar*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.19, n.3, p. 238–244, 2015.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A. New model For single-layer drying. **Drying Technology**, New York, v. 20, n.7, p. 1503-1513, 2002.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, London, v.66, n. 4, p. 513-518, 2005.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M.D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, London, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.

NKOLO MEZE'E, Y.N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy–entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; *G. Pellegriniana* J.L.). **Thermochimica Acta**, v. 468, n. 1-2, p. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T.A.S.; SOUSA, K.A.; CAMPOS, R.C. Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 43, n. 1, p. 50-56, 2013.

OLIVEIRA, G.H.H.; CORRÊA, P.C.; ARAÚJO, E.F.; VALENTE, D.S.M.; BOTELHO, F.M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, Medford, v. 45, n.3, p. 546-554, 2010.

OLIVEIRA, R.A.; OLIVEIRA, W.P.; PARK, K.J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. **Revista Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 181-189, 2006.

OZDEMIR, M.; DEVRES, Y. O. The thin layer drying characteristics of halzenuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, London, v. 42, n. 4, p. 225-233, 1999.

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

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

PIMENTEL, F. A.; CARDOSO, M. G.; ANDRADE, M. A.; ZACARONI, L. M.; GUIMARAES, L. G. M.; Influência da secagem sobre o rendimento e composição química dos compostos voláteis das raízes de *Piper piscatorum* træl. & yunck. (*Piperaceae*). **Química Nova**, São Paulo, Vol. 35, n. 4, p. 715-718, 2012.

PRATES, M.F.O.; REIS, R.C.; DEVILLA, I.A.; FARIA, R.Q.4; LIMA JUNIOR, A.F. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, Botucatu, v. 14, n. 3, p. 514-521, 2012.

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**, Viçosa, v. 19, n. 1, p. 19-27, 2011.

REIS, R.C.; BARBOSA, L.S.; LIMA, M.L.; REIS, J.S.; DEVILLA, I.A.; ASCHERI, D.P.R. Modelagem matemática da secagem da pimenta Cumari do Pará. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 15, n. 4, p. 347-533, 2011.

RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; CHAVES, T.H.; FERREIRA, J.; BESSA, V. Kinetics and thermodynamic properties of the drying process of sorghum (*Sorghum bicolor* [L.] Moench) grains. **African Journal of Agricultural Research**, London, v. 9, n. 32, p. 2453-2462, 2014.

RESENDE, O.; ULLMANN, R.; SIQUEIRA, V.C.; CHAVES, T.H.; FERREIRA, L.U. Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) durante a secagem. **Engenharia Agrícola**, Viçosa, v. 31, n. 6, p. 1123-1135, 2011.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; JARÉN, C.; MOURE, A.J. Bean moisture diffusivity and drying kinetics: a comparison of the liquid diffusion model when taking into account and neglecting grain shrinkage. **Spanish Journal of Agricultural Research**, Madrid, v. 5, n. 1, p. 51-58, 2007.

ROCA, E.; GUILLARD, V.; BROYART, B.; GUILBERT, S.; GONTARD, N. Effective moisture diffusivity modeling food structure and hygroscopicity. **Food Chemistry**, Amesterdã, v. 106, p. 1428-1437, 2008.

RODRIGUES, T.S.; GABRIEL, J. VVALLE, J.S.; Métodos de secagem e rendimento dos extratos de folhas de *Plectranthus barbatus* (boldo-da-terra) e *P. ornatus* (boldo miúdo). **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, Botucatu, v. 13, p. 587-590, 2011.

ROCHA, R. P.; MELO, E. DE C.; DEMUNER, A. J.; RADÜNZ L. L.; BRAUN, H. Effect of drying air velocity on the quality of essential oil from lemon grass. **Global Science and Technology**, Rio Verde, v. 5, n. 1, p. 23-31, 2012.

SILVA, L.A.; RESENDE, O.; VIRGOLINO, Z.Z.; BESSA, J.F.V.; MORAIS, W.A.; VIDAL, V. M. Cinética de secagem e difusividade efetiva em folhas de jenipapo (*Genipa americana* L.). **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, Campinas, v. 17, n. 4, p. 953-963, 2015.

SIQUEIRA, V.C.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H. Mathematical modelling of the drying of jatropha fruit: an empirical comparison. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 44, n. 2, p. 278-285, 2013.

SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Drying kinetics of Jatropha seeds. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 59, n. 2, p. 171-177, 2012.

SIQUEIRA, V.C.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H. Difusividade efetiva de grãos e frutos de pinhão-mansão. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 6, p. 2919-2930, 2012a.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, New York, v. 14, n. 10, p. 2225-2253, 1996.

CAPITULO 2

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE PARIPAROBA (*Piper umbellatum* L.) SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE SECAGEM

2.1. INTRODUÇÃO

O emprego do uso de plantas medicinais vem sido feito por diversos povos e de diversas maneiras, devido sua funcionalidade acompanha a evolução do ser humano até os dias de hoje. O uso de plantas medicinais ainda é uma das principais opções para o tratamento e prevenção de doenças, e os conhecimentos obtidos são passados de geração para geração (DEVENS et al., 2015).

A pariparoba é muito comum em toda a América do Sul, em especial na Amazônia e nas regiões de mata atlântica. É um arbusto que pode atingir até 3 metros de altura, sua inflorescência é do tipo espiciforme e possui folhas longo-pecioladas, codiforme-arredondadas. Esta planta é muito utilizada na medicina popular de vários países, principalmente as folhas, em forma de chá. No Brasil, suas folhas, caule, sementes e raízes são usadas por sua ação analgésica, antitérmica e anti-inflamatória em problemas como reumatismo, artrite e dores musculares, inchaços, abscessos e furúnculos, como cicatrizante em machucados e queimaduras, no tratamento de desordens do sistema urinário e desordens do fígado. Ainda é considerada uma planta com qualidade febrífuga (DI STASI e HIRUMA, 2002).

Dentre as Piperales, o gênero *Piper* se destaca dos demais pela produção de óleos essenciais, tornando-se importante fonte de matéria-prima para as indústrias química e farmacêutica (FERREIRA, 2015). Os óleos essenciais, também chamados de óleos voláteis são compostos naturais, voláteis e complexos, caracterizados por um forte odor sendo sintetizados por plantas aromáticas durante o metabolismo secundário e são geralmente obtidos por arraste vapor ou hidrodestilação (BAKKALI et al, 2008; MACHADO e FERNANDES JÚNIOR, 2011). São caracterizados por serem líquidos, voláteis, lípidos e incolores ou ligeiramente amarelados, lipossolúveis e solúveis em solventes orgânicos. De forma geral, os óleos voláteis são muito instáveis, principalmente na presença de ar, luz, calor, umidade e metais (SIMÕES et al., 2010).

Os princípios ativos encontrados em plantas medicinais estão presentes nas estruturas secretoras especializadas, estas são de grande importância para farmacognosia servindo como caráter diagnóstico para confirmar ou não a autenticidade do material vegetal (MARINHO, 2008). Segundo Mattana et al. (2015), os tipos de estrutura secretora e a frequência também estão relacionados com a quantidade e a qualidade das substâncias químicas produzidas por determinada espécie. Na pariparoba (*Piper umbellatum* L.), os óleos essenciais se concentram nos idioblastos localizados nas células parenquimáticas.

Os componentes químicos de óleos essenciais são constituídos de derivados fenilpropanóides formados a partir do ácido chiquímico ou de terpenóides originados a partir do ácido mevalônico, sendo o segundo mais abundante (SIMÕES et al, 2010). Eles apresentam diversas propriedades biológicas, como a ação larvicida, antioxidante, analgésica e anti-inflamatória (KALEMBA e KUNICKA, 2003; MACHADO e FERNANDES JÚNIOR, 2011) e desempenham nas plantas funções relacionadas à sua volatilidade, agindo na atração de polinizadores, na perda de água, na inibição de germinação, e na proteção contra predadores e patógenos. Nesse sentido, antimicrobianos de origem vegetal tem recebido especial destaque, haja vista o desenvolvimento de resistência aos antibióticos tradicionais por diversos micro-organismos. Com isso, muitas espécies vegetais podem contribuir para o desenvolvimento de novos produtos, como as espécies do gênero *Piper* que são grandes produtoras de óleos essenciais com possível ação antimicrobiana contra vários micro-organismos, tais como bactérias e fungos (FIUZA e KNAAK, 2010; OOTANI et al., 2013).

Conforme Schindler (2015), os óleos essenciais, além de possuírem benefícios ligados a aromaterapia, possuem ação antifúngica e antimicrobiana, sendo utilizados além do uso para medicamentos para indústria farmacêutica, para o uso de confecção de fungicidas e pesticidas. Soidrou et al. (2013), avaliaram e obtiveram resultado positivo, do uso do óleo essencial de espécies de *Piper* no combate de fungos decompositores de madeira.

O óleo essencial das espécies de *Piper* apresenta como constituinte majoritário o piperitone, que é o provável responsável por conferir ação antibacteriana, como por exemplo contra *Staphylococcus aureus*, além disso, possui atividade antioxidante associada à inibição do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila (BORGES et al., 2013).

Além do piperitone o gênero *Piper* é o principal fornecedor do composto dill apiol, um metabólito secundário classificado como fenilpropanoide. Esse metabolito possui uso medicinal em diversos países, diferentes pesquisas têm mostrado sua eficácia no controle de pragas agrícolas, apresentando atividade moluscicida, antimicrobiana, plasmodicida, fungicida, larvicida e inseticida e se projetando como um composto economicamente

vantajoso para a indústria como sinérgico em formulações agroquímicas (NEGREIROS et al. 2013).

Outro composto de grande importância é o mircenol, é encontrado em teores significativos no óleo essencial da pariparoba e também em outras variedades de plantas. É um monoterpeno acíclico, de nome sistemático 7-metil-3-metileno-1,6-octadieno. Em vários estudos são demonstradas as atividades biológicas desse composto, capaz de interferir na biotransformação de drogas, como ciclofosfamidas, barbituratos, bromobenzeno quando presentes no organismo de mamíferos.

Os óleos essenciais são obtidos por hidrodifusão ou hidrodestilação (destilação por arrastamento de vapor) de plantas aromáticas. Contêm os constituintes voláteis dessas plantas que são capazes de impressionar as células olfativas. Por serem formados por compostos voláteis, difíceis de isolar, considerava-se antigamente que esses óleos continham a “essência” da planta. Outros processos podem ainda ser utilizados na obtenção desses óleos como seja a expressão, aplicada sobretudo a citrinos e que consiste em provocar, por um processo mecânico, o rebentamento das células que contêm as bolsas onde se acumula a essência, a extração com solventes de baixo ponto de ebulição, usada por exemplo na obtenção do óleo de esteva, ou mais recentemente a extração com dióxido de carbono supercrítico (ARAÚJO, 2012).

Muitos óleos essenciais são largamente empregados na indústria química e farmacêutica e o processo de secagem de plantas produtoras de óleos essenciais deve ser criterioso devido à volatilidade dos constituintes químicos que compõem estes óleos. Deste modo, a definição de metodologias de secagem mais apropriadas para cada espécie é necessária, visando a assegurar os teores de substâncias ativas (OLIVEIRA et al., 2016).

Para se obter um bom rendimento do óleo essencial é necessário ter cuidados específicos com a coleta do material, fazendo-a sempre no período da manhã (MARTINS et al., 1995). Após a determinação da época e do horário ideal de colheita, o processo de secagem é a etapa mais importante que demanda cuidados especiais, pois cada espécie responde de forma diferente, devido ao tipo de princípio ativo produzido, às estruturas secretoras, e sua localização dentro dos tecidos. A secagem é considerada um dos métodos mais utilizados para a preservação da qualidade não só de espécies medicinais, mas de produtos agrícolas de uma forma geral, sendo a principal vantagem, o seu baixo custo e a sua simplicidade de operação (MARTINAZZO et al., 2007).

A secagem consiste na remoção de grande parte da água contida no produto e tem a função de estabilizar o metabolismo da planta, imobilizando a ação enzimática degradadora

dos princípios ativos existentes (MATTANA, 2009).

A temperatura de secagem geralmente tem influência sobre os componentes sensíveis de óleo essencial. As práticas agronômicas relacionadas as espécies de plantas são muitas vezes gerenciadas para propiciar um material vegetativo abundante e homogêneo da melhor qualidade final. A crescente demanda para espécies medicinais indica o surgimento de um mercado com alto potencial de consumo, sendo assim, o rendimento e a composição química dos óleos originários de plantas aromáticas estão relacionados a uma variedade de fatores internos e externos, como por exemplo, o processo de secagem. Os óleos são mais sensíveis ao processo de secagem. Os limites de temperatura do ar de secagem são determinados de acordo com a sensibilidade destas substâncias químicas, que podem ser perdidas por volatilização durante a secagem (LEMOS et al. 2012). Alterações na concentração de compostos voláteis durante a secagem podem ser devido a vários fatores como o método de secagem e as características do produto submetido à secagem (COSTA et al. 2005).

De acordo com Storck (2015), logo após a colheita de plantas medicinais inicia-se um processo de ativação enzimática que leva à degradação de suas estruturas e de seus princípios ativos. Desta forma, recomenda-se que logo após a colheita estas plantas sejam secas ou consumidas, diminuindo assim a perda de seus princípios ativos.

Durante o processo de secagem, outro fator que deve ser avaliado é a velocidade com que a água é retirada do tecido vegetal. A perda excessivamente rápida dos teores de água pode levar à degradação dos princípios ativos da planta e o inverso pode resultar no crescimento de microrganismos indesejados. O tipo de ambiente e as temperaturas as quais as plantas são submetidas podem influenciar o rendimento e a composição do óleo essencial (ROSADO et al., 2011).

Com relação à influência da secagem no rendimento e na composição química de óleos essenciais, observou-se que trabalhos na literatura sobre o tema são escassos para o gênero *Piper*, no entanto, essenciais para obtenção da maximização do rendimento de óleos essenciais que são de grande importância. Diante deste contexto, visou-se com o presente trabalho caracterizar o perfil e o teor do óleo essencial das folhas de pariparoba submetidas a diferentes condições de secagem.

2.2.MATERIAIS E MÉTODOS

A secagem das folhas de pariparoba foi realizada no Laboratório de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, da Faculdade de Ciências Agrárias – FCA, Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, Dourados, MS. Foram utilizadas neste trabalho folhas de pariparoba (*Piper umbellatum* L.), colhidas no Horto de Plantas Mediciniais-HPM (22°11'43.7''S e 054°56'08.5''W) da FCA/UFGD, onde já vem sendo cultivada por 15 anos.

A extração e a análise do óleo essencial foi realizada no laboratório CERNA, pertencente a Universidade Estadual do Mato Grosso do sul.

Foram coletadas folhas frescas de pariparoba no período da manhã, aleatoriamente e em diversas plantas no HPM, sob condições de não ocorrência anterior às coletas de precipitação pluviométrica, irrigação e sem resquício de orvalho, com o intuito de evitar a variação no teor de água inicial das folhas. Após serem colhidas as folhas foram homogeneizadas e selecionadas, eliminando aquelas com incidência de doenças ou danificadas, com a finalidade de se evitar qualquer tipo de interferência na qualidade do óleo essencial.

As condições de secagem empregadas nas folhas de pariparoba foram quatro temperaturas, 40, 50, 60, e 70 °C, e duas velocidades do ar de secagem, 0,7 e 0,4 m s⁻¹, totalizando 8 condições de secagem. Para cada condição de secagem utilizada neste trabalho, foi realizada uma coleta aleatória de aproximadamente 400 g de folhas, em diferentes locais e plantas. Depois de feita a seleção e homogeneização, parte do material colhido foi destinado à determinação do teor de água e a outra parte (200 g) foi submetido ao processo de secagem, um delineamento inteiramente casualizado fatorial 4x2.

O teor de água das amostras foi determinado pelo método gravimétrico recomendado pela ASABE (2010), para forrageiras e plantas similares, em estufa com circulação forçada de ar a 103 ± 1°C, durante 24 horas. O teor de água inicial das folhas de pariparoba, foi de, aproximadamente, 78% (b.u.). A secagem foi finalizada quando o produto atingiu o teor de água de equilíbrio com as condições do ar de secagem empregada em cada tratamento.

Os testes de secagem foram realizados em secador experimental de leito fixo, que possui como características uma fonte de aquecimento constituída por um conjunto de resistências elétricas, totalizando 12 kW de potência, e um ventilador Siroco, da marca Ibraum, modelo VSI-160, com motor de 1 cv. A temperatura foi controlada por meio de um controlador universal de processos, da marca Novus, modelo N1200, trabalhando com

controle proporcional integral derivativo (PID), e o fluxo de ar foi selecionado por meio de um inversor de frequência ligado ao motor do ventilador. O secador é dotado de um sistema que controla com precisão a velocidade e a temperatura do ar de secagem, e dispõe de uma série de sensores conectados a um painel de controle, visando a obtenção de um ajuste fino e o monitoramento das condições do ar de secagem.

Após a secagem, o material seco das quatro repetições foi misturado e homogeneizado, retirando-se posteriormente 25 gramas de folhas secas de cada tratamento de secagem para a extração do óleo essencial. Para fim de comparação o mesmo processo foi feito para amostras folhas frescas.

O processo de extração de óleo essencial foi realizado através do aparelho Clevenger com hidrodestilação por arraste de vapor. Para cada 25 gramas de folhas secas se utilizou 1,5 L de água destilada ultrapura, tendo o processo da extração de óleo pelo Clevenger uma duração média de 4 horas para cada amostra de folhas (Figura 1).



FIGURA 1. Extração de óleo essencial de folhas de pariparoba por arraste de vapor em Clevenger.

Após a extração, foi determinada a massa de óleo extraída para o cálculo do teor de óleo essencial (% base seca), e posteriormente a mesma amostra seguiu para análise química dos compostos. O teor do óleo essencial (O) das folhas de pariparoba foi calculado pela seguinte equação:

$$O = \left(\frac{m_o}{m_s} \right) \times 100 \quad (1)$$

em que

O = Teor de óleo essencial na folha, % base seca (% b.s.);

mo = Massa de óleo essencial extraído, g; e

ms = Massa de matéria seca das folhas utilizadas para a extração do óleo, g.

Para caracterizar os óleos essenciais quimicamente, os mesmos foram solubilizados em hexano em grau cromatográfico e submetidos a análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado à espectrometria de massas (SHIMADZU, modelo GCMS-QP 2010) equipado com uma coluna DB5-MS (30.0 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μm de espessura de filme), rampa de aquecimento com temperatura inicial de 50 °C alcançando 280 °C à 3 °C min^{-1} e permanecendo na temperatura final por 10 minutos. O hélio (99,999 %) foi empregado como gás de arraste em um fluxo de 1 mL min^{-1} e as injeções foram de 1 μL no modo split (1:20). As temperaturas do injetor, detector e da linha de transferência foram 250 °C, 280 °C e 200 °C, respectivamente. Os parâmetros de varredura do espectrômetro de massas incluíram voltagem de ionização de impacto de elétron de 70 e V, na faixa de massa de 40 a 650 m/z e com intervalo de varredura de 0.3s.

Para identificação dos compostos analisados foram empregados os índices de retenção calculados empregando uma série de alcanos lineares (C_{14} - C_{36} , Sigma Aldrich, purity $\geq 90\%$) análise dos espectros de massas comparados com ADAMS, 2007 e a biblioteca do equipamento (NIST21 e WILEY229).

A área do pico de cada composto foi determinada por integração manual de cada cromatograma de íons totais (TIC). Em seguida todas as áreas foram transformadas em áreas percentuais relativas.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Teor do óleo essencial de *Piper umbellatum* L.

O teor do óleo essencial (% b. s.) em função das temperaturas de secagem (40, 50, 60, e 70 °C) e as diferentes velocidades de secagem (0,4 e 0,7 m s⁻¹), é expresso por meio da Figura 2.

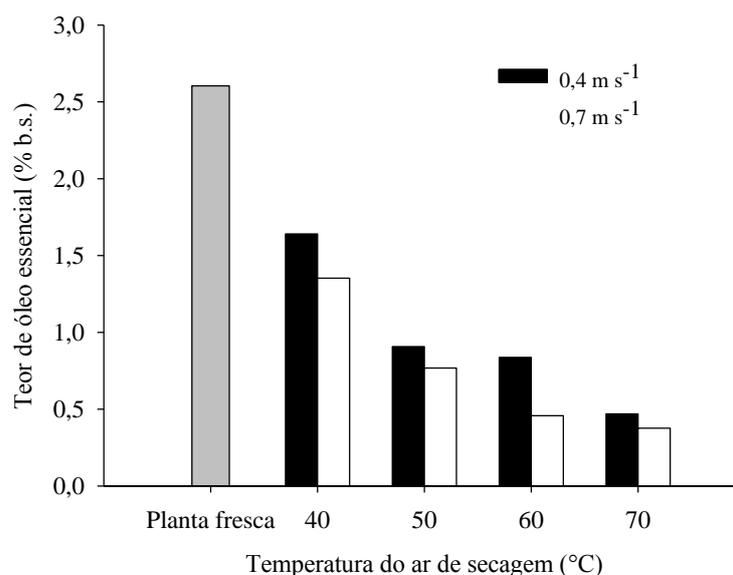


Figura 2. Teor do óleo essencial das folhas de pariparoba em função da temperatura e velocidade do ar de secagem.

O teor de óleo essencial das folhas secas de pariparoba foi maior sob temperatura de 40 °C na velocidade de secagem de 0,4 m s⁻¹, e a medida que a temperatura de secagem aumentou o teor de óleo essencial diminuiu. A velocidade do ar de 0,7 m s⁻¹, apresentou um menor rendimento do teor do óleo essencial quando comparado a velocidade de 0,4 m s⁻¹. A temperatura de 40 °C foi a que mais demandou tempo de secagem em relação as outras temperaturas, por outro lado, foi a que apresentou maior teor do óleo essencial de pariparoba. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Deans & Svoboda (1992), que também observaram a diminuição do teor de óleo essencial com aumento da temperatura do ar de secagem, quando empregaram temperaturas do ar de secagem entre 40 e 100 °C durante 24 horas, para a secagem de manjerona (*Origanum majorana* L.). As temperaturas mais altas resultaram num menor rendimento do óleo essencial devido a volatilização do mesmo, fenômeno explicado por Lemos et al. (2012).

Oliveira et al. (2011), avaliaram o efeito da temperatura do ar de secagem no teor e composição óleo essencial da espécie de *Pectis brevipedunculata*, nas temperaturas de secagem de 40, 50 e 60 °C e temperatura ambiente, e verificaram que secagem tanto em temperatura ambiente (\cong 30 °C) quanto em altas temperaturas (50 e 60 °C), teve efeito deletério sobre o teor de óleo essencial de folhas e capítulos florais de *P. brevipedunculata* e que a temperatura do ar de secagem indicada para que se mantenha o teor de óleo essencial observado na planta *in natura* foi de 40 °C.

Gasparin et al. (2014), estudaram o rendimento do óleo essencial das folhas de hortelã-pimenta, submetidas a secagem a cinco temperaturas (30, 40, 50, 60 e 70 °C) com duas velocidades de secagem (0,3 e 0,5 m s⁻¹) e verificaram que as temperaturas de secagem abaixo e acima de 50 °C, diminuiram consideravelmente o rendimento do mesmo e que a velocidade do ar de secagem não influenciou o rendimento do óleo essencial.

Radünz et al. (2006), avaliaram a influência do ar de secagem (ar ambiente, 40, 50, 60, 70 e 80 °C) sobre o teor de óleo de *Mentha x villosa* Huds. Eles concluíram que o maior conteúdo de óleo essencial desta espécie foi obtido a 50 °C, quando comparado com a planta fresca.

De acordo com Dias et al. (2012), ao estudarem *Mentha x villosa*, realizaram a secagem das folhas em secador convectivo nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, com a velocidade do ar de secagem de 0,6 m s⁻¹, 1,0 m s⁻¹ e 1,4 m s⁻¹. A secagem melhorou o processo de extração de óleo essencial, em todas as temperaturas, devido à eliminação de água por secagem convectiva.

Rocha et al. (2000), avaliaram o efeito de cinco temperaturas (30, 40, 50, 60 e 70 °C) na secagem de citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt), não variando a velocidade do ar, e constataram que a temperatura de 60 °C apresentou melhores resultados tanto para o tempo de secagem quanto para o rendimento do mesmo, sendo essa temperatura a mais indicada para a espécie.

Durante os ensaios experimentais de secagem, com velocidade do ar de secagem a 0,60 m/s, carga de folhas úmidas em 100 g, utilizando-se temperaturas do ar de secagem de 35 a 70 °C. Mochi (2005) verificou, mesmo não variando a velocidade do ar de secagem, que o rendimento em óleo essencial extraído de folhas de *Eucalyptus camaldulensis* aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem. Resultado este oposto ao observado neste trabalho realizado com a pariparoba. O teor do óleo essencial de acordo com a temperatura e a velocidade do ar de secagem varia de acordo com espécie estudada.

2.3.2. Composição química do óleo essencial de *Piper umbellatum* L.

A análise do óleo essencial evidenciou a presença de 28 compostos químicos sendo o piperitone, dill apiol e mirceno respectivamente, os 3 compostos majoritários. A composição química foi obtida através da extração do óleo essencial das folhas frescas de pariparoba sem nenhum tratamento de secagem (Tabela 1).

TABELA 1. Composição química do óleo essencial de folhas frescas de pariparoba obtida por cromatografia gasosa acoplada e espectrometria de massas.

| Tempo de retenção (min) | Índice Calculado | Índice da literatura | Composto | (%) em planta fresca |
|-------------------------|------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| 7,096 | 920 | 921 | Tricileno | 0,47 |
| 7,582 | 946 | 946 | Camfeno | 0,16 |
| 9,042 | 986 | 988 | Mirceno | 10,27 |
| 9,542 | 1002 | 1002 | α -Felandreno | 0,37 |
| 9,769 | 1003 | 1,003 | ρ -Mentha-1(7),8-dieno | 9,16 |
| 10,322 | 1021 | 1,02 | ρ -Cimeno | 0,08 |
| 10,49 | 1024 | 1025 | Silvestreno | 0,84 |
| 12,949 | 1085 | 1,086 | Terpinoleno | 0,39 |
| 13,431 | 1095 | 1,095 | Linalol | 0,72 |
| 15,357 | 1141 | 1,141 | Camphor | 0,06 |
| 21,637 | 1248 | 1,249 | Piperitone | 27,77 |
| 27,633 | 1417 | 1,417 | Cariofileno | 1,41 |
| 28,134 | 1430 | 1,43 | β -Copaeno | 0,19 |
| 29,69 | 1452 | 1,452 | α -Cloveno | 0,39 |
| 29,857 | 1462 | 1,461 | Cadina-1(6),4-dieno | 0,23 |
| 30,5 | 1470 | 1,47 | α -Macrocarpeno | 3,91 |
| 30,654 | 1481 | 1,483 | α -Amorfeno | 0,07 |
| 31,198 | 1494 | 1,495 | γ -Amorohene | 0,3 |
| 31,565 | 1510 | 1,511 | δ -Amorfeno | 3,12 |
| 33,107 | 1543 | 1,542 | Hidrato de sesquisabineno | 0,45 |
| 33,576 | 1550 | 1,55 | Muurool-5-em-4- β -ol | 0,68 |
| 33,66 | 1550 | 1,55 | Occidentalol | 0,77 |
| 33,906 | 1563 | 1,556 | Dauca-4(11),7-dieno | 0,7 |
| 35,489 | 1620 | 1,62 | Dill apiol | 22,37 |
| 36,106 | 1626 | 1627 | Cubenol | 1,67 |
| 36,396 | 1629 | 1,629 | Eremoligenol | 1,46 |
| 36,561 | 1638 | 1,638 | Cadinol | 2,26 |
| 37,89 | 1663 | 1,662 | Eudesmol | 9,73 |

Tabela 2. Compostos do óleo essencial de pariparoba após serem submetidos ao processo de secagem que apresentaram concentração superior a 3%.

| Composto químico (%) | Velocidade do ar (m s ⁻¹) | Temperatura do ar de secagem (°C) | | | | |
|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | Folhas frescas | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Mirceno | 0,4 | 10,27 | 9,26 | 9,26 | 9,22 | 9,17 |
| | 0,7 | | 9,20 | 9,02 | 9,01 | 8,87 |
| p-Mentha-1(7),8-dieno | 0,4 | 9,16 | 9,10 | 9,00 | 8,99 | 8,95 |
| | 0,7 | | 9,07 | 8,98 | 8,93 | 8,87 |
| Piperitone | 0,4 | 27,77 | 28,85 | 28,98 | 29,01 | 29,14 |
| | 0,7 | | 29,01 | 29,17 | 29,21 | 29,39 |
| α-Macroparpeno | 0,4 | 3,91 | 3,91 | 3,92 | 3,94 | 3,95 |
| | 0,7 | | 3,98 | 3,92 | 3,94 | 3,95 |
| δ-Amorfeno | 0,4 | 3,12 | 3,08 | 3,09 | 3,11 | 3,11 |
| | 0,7 | | 3,04 | 3,06 | 3,12 | 3,17 |
| Dill apiol | 0,4 | 23,37 | 22,35 | 22,36 | 22,42 | 22,43 |
| | 0,7 | | 22,03 | 22,33 | 22,37 | 22,40 |
| Eudesmol | 0,4 | 9,73 | 9,75 | 9,77 | 9,78 | 9,81 |
| | 0,7 | | 9,77 | 9,87 | 9,92 | 10,02 |

Compostos como piperitone e eudesmol apresentaram um aumento em relação ao controle (planta fresca), tanto para as diferentes temperaturas, quanto para as diferentes velocidades de secagem (Tabela 2). Já as concentrações de α-macroparpeno e δ-Amorfeno apresentaram um aumento na velocidade de 0,7 m s⁻¹ sendo que o δ-Amorfeno apresentou esse aumento somente na temperatura de 70 °C. Tal fato também foi observado por Negreiros et al. (2013), ao estudarem a planta *Piper aduncum*, onde o rendimento e presença de forma isolada dos compostos do óleo essencial foi maior para biomassa seca em relação ao rendimento do óleo essencial e os compostos extraídos em biomassa verde.

O mirceno conforme aumentou a temperatura e velocidade do ar de secagem diminuiu a sua concentração em 0,11% para a velocidade de 0,4 m s⁻¹ e 0,33% para a velocidade de 0,7 m s⁻¹. Esse comportamento também foi observado por Guimarães et al. (2008), que em relação à temperatura, observou-se influência desta sobre a degradação do mirceno.

O composto majoritário piperitone apresentou uma maior concentração à temperatura de 70° C para os dois fluxos de secagem, porém as maiores concentrações foram encontradas a velocidade de 0,7 m s⁻¹, onde se observou um aumento de 0,38%.

A concentração de piperitone encontrada na amostra de óleo essencial seca a 70 °C a velocidade de 0,7 m s⁻¹, foi maior que a encontrada na amostra de óleo essencial extraída das folhas frescas (controle).

O dill apio é um composto de relevada importância devido a sua atividade moluscicida, antimicrobiana, plasmodicida, fungicida, larvicida e inseticida (NEGREIROS et al. 2013), quando aumentou a temperatura de secagem observou-se um aumento na sua concentração. Porém, a sua maior concentração foi para a menor velocidade de secagem ($0,4 \text{ m s}^{-1}$). Foi possível observar um maior rendimento à temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$, mas o seu rendimento não foi maior do que a testemunha (controle).

De acordo com Barbosa et al. (2007), ao submeter folhas de *Lippia alba*, aos tratamentos de secagem (ar ambiente e ar aquecido a $40, 50, 60, 70$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$) comparando-se a composição do óleo essencial obtido de folhas frescas (controle) com as amostras secas, verificou que o composto citral apresentou um aumento significativo quando as folhas foram submetidas à secagem, independentes do tratamento, em comparação com a planta fresca. Este mesmo resultado pode ser observado neste trabalho para os compostos piperitone, α -Macrocarpeno e δ -Amorfeno.

Rocha et al. (2013), estudaram a influência de diferentes temperaturas de secagem ($30, 40, 50, 60$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$), sobre o óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*). Eles verificaram que se recomenda a secagem à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, pois sob essa temperatura o constituinte químico majoritário (timol) e o carvacrol, têm menor afastamento dos valores encontrados para a planta *in natura* (testemunha).

Lemos et al. (2012), realizaram testes de secagem com melaleuca, utilizando um secador de leito fixo. Com temperaturas do ar de secagem de $40, 50, 60, 70$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A identificação dos compostos foi feita empregando-se Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas. Os autores verificaram que o processo de secagem causou um aumento significativo no conteúdo de terpinen-4-ol e α -terpineol e diminuição significativa no nível de α -pineno em comparação com a planta fresca.

Conforme observado por Morais (2009), ao estudar a influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais, a composição relativa do óleo essencial de folhas de manjerição foi diferente durante o processo de secagem. A maior concentração de linalol, composto majoritário, foi obtida no quinto dia de secagem ($86,8\%$), quando comparada à composição do óleo essencial extraído de material fresco ($45,2\%$), sendo o menor número de compostos do óleo essencial de folhas foi observado a partir do quinto dia de secagem.

É possível observar que as temperaturas mais altas empregadas neste trabalho favoreceram a extração dos compostos majoritários com exceção do mircenol, além disso se observou que houve a volatilização dos mesmos pelo processo de secagem (Tabela 2). Segundo Radunz (2004), isso acontece provavelmente devido a temperatura em que esses

compostos começam a ser volatilizados talvez essas temperaturas sejam maiores do que as que folhas de pariparoba foram submetidas a secagem.

De acordo com Soares et al. (2007), a composição química do óleo essencial do manjeriço (*Ocimum basilicum*) foi afetada pelas temperaturas de secagem (40, 50, 60 e 70 °C). Para a espécie de manjeriço estudada, foi recomendada que a temperatura do ar para secagem, visando obter maior teor de óleo essencial e maior concentração de linalol, seja de 54,4 °C.

Segundo Guimarães et al. (2008), compostos orgânicos quando na presença de energia podem gerar radicais em decorrência da ruptura homolítica de ligações químicas. Estes podem reagir com outras moléculas, gerando novos radicais livres, na presença de oxigênio atmosférico, gerando peróxidos, hidroperóxidos, que são compostos instáveis capazes de serem quebrados em novos radicais ainda mais reativos. Na presença de radicais livres, o oxigênio pode atacar estruturas carbônicas insaturadas, especialmente na posição alílica. O composto mirceno, por exemplo, presente na pariparoba, possui em sua estrutura carbono alílico. Reações de origem radicalar ocorrem em compostos que possuem carbono alílico, por meio da perda de um hidrogênio desse carbono, pois o radical alílico é estabilizado por estruturas de ressonância desse com a ligação dupla presente no carbono vizinho.

Assim, a degradação observada para os compostos estudados, mesmo em baixas temperaturas, pode ter ocorrido por processos radicalares, derivados da perda de um hidrogênio alílico. O processo de autoxidação desses compostos pode ser semelhante ao apresentado para a autoxidação de ácidos graxos, que se inicia com a retirada de um hidrogênio alílico do composto, em condições favorecidas por luz e calor, gerando um radical alílico. Em seguida, esses radicais podem reagir com oxigênio do ar atmosférico e formar radicais peróxidos que, posteriormente, podem ser convertidos em hidroperóxidos, que vão atuar como propagadores da reação, que terá o seu fim com a combinação desses para a formação de produtos estáveis. Isso explica o fato de alguns compostos diminuírem e outros aumentarem de acordo com temperatura e velocidade do ar de secagem (GUIMARÃES et al., 2008).

2.4. CONCLUSÕES

1. A temperatura e a velocidade do ar de secagem não influenciaram no tipo de compostos presentes no óleo essencial das folhas de paiparoba.
2. Quanto menor a temperatura e velocidade de secagem do ar empregada, maior foi teor de óleo essencial obtido.
3. Foram identificados 28 compostos químicos na extração do óleo essencial de folhas frescas, sendo 3 majoritários: piperitone e dill apiol e mirceno.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R.P. Identification of essential oil components by Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy. **Allured Publishing Corporation**, Carol Stream, IL, 2007.

BARBOSA, F. F.; MELO, E. C.; SANTOS, R. H. S.; ROCHA, R. P.; MARTINAZZO, A. P.; RADÜNZ, L. L.; GRACIA, L. M. N. Evaluation of mathematical models for prediction of thin-layer drying of Brazilian lemon-scented verbena leaves (*Lippia alba* (MILL) N. E. BROWN). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 9, n. 1, p. 73-82, 2007.

BAKKALI, F.; S. AVERBECK; D.; AVERBECK; M.; IDAOMAR, R. Biological effects of essential Oils-review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n.2, p. 446-475, 2008.

BORGES, M. P.; SANTOS, O. D. H.; SILVA, K. K. P.; SOUZA, G. H. B. **Avaliação da atividade biológica do óleo essencial de *Piper aduncum* para utilização em formulações farmacêuticas**. XXIII Seminário de Iniciação Científica da UFOP, 2013.

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

DIAS, R. A. L.; SOUZA, P. S.; ALSINA, O. L. S. Efeito da temperatura de secagem sobre o rendimento na extração de taninos totais e óleos essenciais da hortelã (*Mentha x vilosa* Hudson). **Revista Brasileira de Farmácia**, Rio de Janeiro, v. 93, n. 93 p. 431-438, 2012.

DI STASI, L. C.; HIRUMA-LIMA, C. A. **Plantas Medicinais na Amazônia e na Mata Atlântica**. Editora UNESP. 2. ed. São Paulo, 2002. 592p.

DEANS, S. G.; SVOBODA, K. P. Effects of drying regime on volatile oil and microflora of aromatic plants. **Acta Horticultura**, Amsterdam, n. 306, p. 450-452, 1992.

DEVENS, G.; MARCELINO, F. A.; SOUZA, R. E.; ANTUNES, J. Utilização de plantas medicinais pela população rural no sudoeste paranaense. **V Congresso Latinoamericano de Agroecología – SOCLA**. La Plata, 2015.

FERREIRA, R. G.; **Ação antimicrobiana do óleo essencial de *Piper aduncum* e dilapiol em infecções de pele**. (Dissertação) Mestrado, Universidade Federal do Pará. Belém, 2015.

FIUZA, L.M E KNAAK, N. Potencial dos óleos essenciais de plantas no controle de insetos e micro-organismos. **Neotropical Biology and Conservation**, São Leopoldo v.5, n. 2, p. 120-132, 2010.

GUENTHER, E. Oil of patchouly. In: GUENTHER, E. Essential oils of the plant family Labiatae. **Krieger Publishing Company**, New York, p. 552-575, 1972.

GUIMARÃES, L. G. L. ; ZACARONI, L. M.; LIMA, R. K.; PIMENTEL, F. A. Influência da luz e da temperatura sobre a oxidação do óleo essencial de capim-limão. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1476-1480, 2008.

KALEMBA, D. E KUNICKA, A. Antibacterial and antifungal properties of essential oils. **Current Medicinal Chemistry**, Cambridge, v. 10, n. 2, p. 813–829, 2003.

LEMOS, D. R. H.; MELO, E. C.; ROCHA, R. P.; BARBOSA, L. C. A.; PINHEIRO, A. L.; Influence of drying air temperature on the chemical composition of the essential oil of malaleuca. **Engenharia na agricultura**, Viçosa, v.20, n. 1, p. 5-11, 2012.

MACHADO, B.F.M.T.; FERNANDES JÚNIOR, A. Óleos essenciais: aspectos gerais e usos em terapias naturais. **Caderno Acadêmico Tubarão**, Palhoça, v. 3, n. 2, p. 105-127, 2011.

MARINHO, C. R. **Características Anatômicas, histoquímica das estruturas secretoras e ontogenia de idioblastos de folha de *Pothomorphe umbellata* (L.) Miq.(Piperacea).**

Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2008.

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

MATTANA, R.S **Produção de biomassa foliar, óleo essencial e 4-nerolidilcatecol de *Pothomorphe umbellata* (L.) Miq.** Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2009.

MATTANA, R.S.; MAIA E ALMEIDA, C.I.; OLIVEIRA, P.F.C.; LIMA, L.P., HABER, L.L., MING, L.C.; MARQUES, M.O.M. Efeitos de diferentes tempos de extração no teor e composição química do óleo essencial de folhas de pariparoba [*Pothomorphe umbellata* (L.) Miq.]. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Campinas, v. 17, n. 1, p. 150-156, 2015.

MORAIS, L. A. S. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. **Horticultura Brasileira**, Ilheus, v. 27, n. 2, 2009.

NEGREIROS, J. R. S. MIQUELONI, D. P.; Teor de dilapiol em função do tipo de biomassa aérea em populações de *Piper aduncum*. **Revista Ciências Agrárias Amazonian Journal**, Manaus, v. 56, n. 1, p. 73-79, 2013.

OOTANI, M.A; AGUIAR, R.W; RAMOS, A.C.C.; BRITO, D. R.; SILVA, J.B; CAJAZEIRA, J.P. Use of Essential Oils in Agriculture. **Biotecnologia da Biodiversidade**, Niterói, v. 4, n. 2, p. 162-175, 2013.

OLIVEIRA, J.D.; ALVES, C.C.F.; MIRANDA, M.L.D.; MARTINS, C.H.G.; SILVA, T.S.; AMBROSIO, M.A.L.V.; ALVES, J.M.; SILVA, J.P. Rendimento, composição química e atividades antimicrobiana e antioxidante do óleo essencial de folhas de *Campomanesia adamantium* submetidas a diferentes métodos de secagem. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 18, n. 2, p. 502-510, 2016.

OLIVEIRA, M. T. R.; BERBERT P. A.; MATOS, C. R. R.; MATHIAS, L.; MOREIRA, R. O. Efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata*. **Química Nova**, São Paulo, v 34, n. 7, 1200-1204, 2011.

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 de hortelã-comum (*Mentha x villosa* Huds).** **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 14, n. 4, p. 250-257, 2006.

RADÜNZ, L.L.; **Efeito da temperatura do ar de secagem no teor e na composição dos óleos essenciais de Guaco (*Mikania glomerata* Sprengel) e Hortelã-comum (*Mentha x villosa* Huds).** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2004.

ROCHA, S. F.R.; MING, L. C.; MARQUES, M. O. M. Influência de cinco temperaturas de secagem no rendimento e composição do óleo de citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt). **Revista Brasileira de Plantas medicinais**. Botucatu v. 3, n. 1, p. 73-78, 2000.

ROCHA, R. P.; MELO, E.C.; BARBOSA, L.C.A.; CORBIN, J.B.; BERBET, P.A. Influência do processo de secagem sobre os principais componentes químicos do óleo essencial de tomilho. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 59, n. 5, p. 731-737, 2013.

ROSADO, L. D. S. et al. Influência do processamento da folha e tipo de secagem no teor e composição química do óleo essencial de manjeriço cv. Maria Bonita. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 2, p. 291-296, 2011.

SIMÕES, C. M.O.; SHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.: PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6 ed. Porto Alegre: Editora da Universidade UFRGS/ Editora da UFSC, p. 468-469, 2010.

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

SOIDROU, S. H. et al. Fungicidal activity of four essential oils from Piper capense, Piper borbonense and Vetiveria zizanioides growing in Comoros against fungi decay wood. **The Journal of Essential Oil Research**, v. 25, n. 3, p. 216-223, 2013.

SCHINDLER, B. **Óleo essencial de *Piper gaudichaldianum* Khunt: Rendimento, composição química, e atividade fungitóxica *in vitro***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria 2015.

STORCK, R.C.; DESCHAMPS, C. Teor e composição do óleo essencial de patchouli (*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.) após diferentes tempos de secagem em estufa e temperatura ambiente. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 570-576, 2015.

