

FABRIZIO DA FONSECA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NO CAMPO E DA TEMPERATURA
DO AR DE SECAGEM SOBRE O TEOR E SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DO ÓLEO ESSENCIAL DE ERVA-CIDREIRA-BRASILEIRA
(*Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown)**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

FABRIZIO DA FONSECA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NO CAMPO E DA TEMPERATURA
DO AR DE SECAGEM SOBRE O TEOR E SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DO ÓLEO ESSENCIAL DE ERVA-CIDREIRA-BRASILEIRA**

(*Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown)

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

Aprovada: 4 de julho de 2005.

Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa
(Conselheiro)

Prof. Ricardo Henrique Silva Santos
(Conselheiro)

Prof. Adílio Flauzino de Lacerda Filho

Pesq. Sérgio Maurício Lopes Donzeles

Prof. Evandro de Castro Melo
(Orientador)

Aos meus pais, Aduil (*in memoriam*) e Avani,

Ao meu padrasto, Paulo,

Aos meus sogros, Jair e Judith,

Aos meus tios, Afrânio e Ênio,

Dedico.

À minha esposa, Letícia,

Ofereço.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), através do Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade e estrutura para realização deste trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Professor Evandro de Castro Melo, pela orientação, incentivo, auxílio e amizade.

Aos professores conselheiros Jadir Nogueira da Silva, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Ricardo Henrique Silva Santos, pela colaboração, auxílio e amizade.

Aos funcionários do Grupo Entre Folhas, em especial ao Sr. Vicente.

Aos professores, funcionários, colegas e amigos do Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos.

Aos funcionários do Setor de Armazenamento do Departamento de Engenharia Agrícola, em especial Silas e Edson.

Aos colegas e amigos, em especial, Adeliانو Cargin, Alexandre Zanin, Alisson Ferreira, Ana Paula Martinazzo, Beno Wendling, Carlos Alberto Teixeira, Dolores Wolschik, Estér Rodrigues, Fábio Zanata, Fernando Botelho, Herony Mehl, Lauri Radünz e Valdinei Sofiatti.

A todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

FABRIZIO DA FONSECA BARBOSA, filho de Aduil Vargas Barbosa e Avani da Fonseca Barbosa, nascido aos 27 dias do mês de abril de 1974, em Canguçu-RS.

Em 1988, concluiu o ensino de primeiro grau no “Colégio Agrícola Santa Izabel”, em São Lourenço do Sul-RS.

Em 1991, concluiu o curso Técnico em Agropecuária pelo Conjunto Agrotécnico Visconde da Graça (CAVG-UFPEL), em Pelotas-RS.

Em abril de 1999, graduou-se em Agronomia, pela Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, na Universidade Federal de Pelotas, em Pelotas-RS.

Em março de 2002, obteve o título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, na Universidade Federal de Pelotas, em Pelotas-RS.

Em abril de 2002, ingressou no Curso de Doutorado em Engenharia Agrícola, vindo a defender a tese em julho de 2005.

ÍNDICE

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	10
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
CAPÍTULO 1	
Avaliação de modelos matemáticos para a predição da secagem em camada delgada de folhas de erva-cidreira-brasileira (<i>Lippia alba</i> (Mill) N.E. Brown)	17
Resumo	17
Abstract	18
Introdução	19
Materiais e Métodos	21
Resultados e Discussão	25
Conclusões	32
Referências Bibliográficas	33
CAPÍTULO 2	
Influência da temperatura do ar de secagem no teor e nos constituintes químicos do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira (<i>Lippia alba</i> (Mill) N. E. Brown)	39
Resumo	39
Abstract	40
Introdução	41
Materiais e Métodos	43
Resultados e Discussão	47
Conclusões	51
Referências Bibliográficas	52
CAPÍTULO 3	
Influência do tempo de residência no campo, antes da secagem, sobre o teor e a composição química do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira (<i>Lippia alba</i> (Mill) N.E. Brown) – Verbenaceae	57
Resumo	57
Abstract	58
Introdução	59
Materiais e Métodos	61
Resultados e Discussão	65
Conclusões	71
Referências Bibliográficas	72
CONCLUSÕES GERAIS	75

RESUMO

BARBOSA, Fabrizio da Fonseca, D.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2005.
Avaliação do tempo de residência no campo e da temperatura do ar de secagem sobre o teor e sobre a composição química do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira (*Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown) Orientador: Evandro de Castro Melo. Conselheiros: Jadir Nogueira da Silva, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Ricardo Henrique Silva Santos.

A erva-cidreira-brasileira, também conhecida como cidreira-brava, falsa-melissa e alecrim-selvagem é uma planta pertencente à família Verbenaceae. Extratos e infusões de suas folhas e flores são usados na medicina popular para tratamento de diversas doenças. Devido a sua importância medicinal, seu estudo químico e farmacológico tem sido amplamente desenvolvido. Entretanto, as etapas após a colheita, entre elas a secagem, não têm recebido tal atenção. O presente trabalho teve como objetivos avaliar a influência do tempo de residência no campo e da temperatura do ar de secagem sobre o teor e os constituintes químicos do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira. Para atingir esses objetivos foram realizados dois experimentos. No primeiro, folhas da planta em estudo foram submetidas à secagem, em secador de bandejas, utilizando ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C. No segundo, partes aéreas de erva-cidreira-brasileira foram submetidas a diferentes tempos de residência no campo (90, 180, 270, 360, 450 e 540 minutos), ao sol e à sombra, antes da secagem. Para fornecer mais informações sobre a cinética de secagem de erva-cidreira-brasileira, determinou-se a difusividade efetiva pela lei de Fick e a energia de ativação, pela equação de Arrhenius. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi realizado pelo método Simplex e Quasi-Newton, usando o programa Statistica®. A

influência do tempo de residência no campo e da temperatura do ar de secagem foi avaliada através de extrações do óleo essencial das folhas de erva-cidreira-brasileira em aparelho Clevenger e de suas análises em cromatógrafo gasoso (GC-MS e GC-FID). Pode-se concluir que: os coeficientes de difusividade efetiva variaram entre $2,91 \times 10^{-12}$ e $11,71 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ na faixa de temperatura estudada; a energia de ativação para difusão da água foi de $31,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; os modelos de Page e Midilli et al. foram os que representaram melhor a secagem de erva-cidreira-brasileira; os teores de óleo essencial extraídos das folhas secas a diferentes temperaturas não diferiram estatisticamente entre si, mas foram menores que o da planta fresca; a secagem provocou aumento significativo no teor relativo de citral nas folhas, em relação à planta fresca; as folhas podem ser secas com temperatura do ar de secagem de até $80 \text{ }^\circ\text{C}$, sem prejuízos a qualidade do óleo essencial; o teor de óleo essencial extraído das folhas não foi influenciado pelo tempo de residência no campo, antes da secagem, tanto para as plantas mantidas ao sol quanto para as mantidas à sombra; o conteúdo de citral diminuiu e o de β -mirceno aumentou durante a residência no campo, antes da secagem, sendo esses efeitos mais acentuados nas plantas mantidas ao sol, para ambos os componentes.

Palavras-chave: princípio ativo; processamento; plantas aromáticas; plantas medicinais; cinética; qualidade.

ABSTRACT

BARBOSA, Fabrizio da Fonseca, D.S., Universidade Federal de Viçosa, July 2005.
Evaluating the residence time in field and the drying air temperature upon the content and chemical composition of the essential oil from the Brazilian lemon-scented verbena (*Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown). Adviser: Evandro de Castro Melo. Committee members: Jadir Nogueira da Silva, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa and Ricardo Henrique Silva Santos.

The Brazilian lemon-scented verbena, also known as wild balm-mint, false balm-mint, and wild rosemary, is a plant of the Verbenaceae family. Extracts and infusions of their leaves and flowers are used in the popular medicine for the treatment of several diseases. Its chemical and pharmacological studies have been widely developed because their medicinal importance. Though, the stages after harvesting, such as drying, have not been receiving such an attention. The present study aimed to evaluate the influence of the residence time in field as well as the drying air temperature upon the content and the chemical components of the essential oil from the Brazilian lemon-scented verbena. To reach these targets, two experiments were carried out. In the first experiment, the leaves of the plant were taken to drying trays under environmental air and heated air at 40, 50, 60, 70 and 80 °C. In the second one, the aerial parts of the Brazilian lemon-scented verbena were subjected to different residence times in the field (90, 180, 270, 360, 450 and 540 minutes) under both sun and shadow before drying. To supply more information about the drying kinetics of this Brazilian lemon-scented verbena, the effective diffusiveness by Fick's law and the activation energy by the Arrhenius equation. The adjustment of the models to the experimental data were accomplished by the Simplex and Quasi-Newton method,

using the Statistica® program. The influence of the residence time in field and the drying air temperature were evaluated either through extractions of the essential oil from the leaves of the Brazilian lemon-scented verbena in a Clevenger device and their analyses in gas chromatograph (GC-MS and GC-FID). The following conclusions may be drawn: the effective diffusiveness coefficients ranged from 2.91×10^{-12} to 11.71×10^{-12} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ within the temperature range under study; the activation energy for the water diffusion was $31.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; models by Page and Midilli et al. provided the better representation for the Brazilian lemon-scented verbena drying; the contents of the essential oil extracted from the dry leaves at different temperatures showed no statistic differences among each others, but were lower than those from the fresh plant; the drying caused a significant increase in the relative citral content in leaves, relative to the fresh plant; the leaves may be dried at a drying air temperature up to $80 \text{ }^\circ\text{C}$, without damaging the quality of the essential oil; the essential oil content extracted from the leaves was not affected by the residence time in field before drying either for the plants kept under the sun and those kept under shadow; the citral content decreased, but that of β -myrcene increased during residence time in field before drying; these effects were more pronounced in those plants kept under the sun, for both components.

Keywords: active principle; processing; aromatic plants; medicinal plants; kinetics; quality.

INTRODUÇÃO GERAL

A utilização de espécies vegetais no tratamento e na cura de doenças é tão antiga quanto a existência humana (Maciel et al., 2002). Os produtos oriundos de plantas medicinais ocupam um espaço cada vez maior na terapêutica, sobressaindo-se pela sua eficácia e, principalmente, pelo menor número de contra indicações e de efeitos colaterais, quando comparados aos medicamentos sintéticos (Lorenzi & Matos, 2002).

Dados da OMS mostram que cerca de 80 % da população mundial fez uso de algum tipo de erva na busca de alívio para alguma sintomatologia dolorosa ou desagradável. Desse total, pelo menos 30 % deu-se por indicação médica. A ABIFITO (2003) estima que 82 % da população brasileira utiliza produtos à base de plantas medicinais no tratamento de suas doenças. A utilização de plantas medicinais tem recebido incentivos da própria OMS. São muitos os fatores que vêm colaborando no desenvolvimento de práticas de saúde que incluam plantas medicinais, principalmente econômicos e sociais (Silva & Casali, 2000; Lorenzi & Matos, 2002).

O mercado mundial de fitoterápicos movimentou US\$ 30 bilhões no ano de 2000, com excelentes perspectivas de crescimento. Os fitoterápicos representam hoje 10 % do capital da indústria farmacêutica mundial. Só nos Estados Unidos, entre 1994 e 2000, as vendas cresceram de US\$ 500 milhões para US\$ 5 bilhões. No Brasil, chega a US\$ 550 milhões, com previsão de dobrar esse valor até 2010 (Mendonça, 2003). Segundo estimativa feita pela Phytopharm Consulting, de Berlim, até o ano de

2007 a fitoterapia mundial deve movimentar cerca de US\$ 47 bilhões anualmente (Herbarium, 2002).

Esse crescimento requer que esforços sejam envidados por parte dos pesquisadores e estudiosos, no sentido de fornecer informações relativas à produção, colheita e práticas após a colheita, passando pela secagem até o preparo dos medicamentos.

As etapas de colheita, beneficiamento e armazenagem merecem especial atenção, pois o manejo adequado destas pode evitar perdas e contribuir para a preservação do produto. Estudos a respeito da natureza e intensidade dos processos pós-colheita em plantas medicinais e aromáticas ainda são insuficientes (Böttcher & Günther, 1995). De acordo com Fennell et al. (2004), as mudanças químicas são as mais importantes na pós-colheita de plantas medicinais, podendo estas ser influenciadas pela secagem.

O processo de secagem visa a redução do teor de água, fazendo com que a atividade da água dos produtos *in natura* diminua drasticamente, aumentando o tempo de conservação e a vida útil do produto e facilitando seu transporte, manuseio e armazenamento. Também promove estabilidade dos componentes aromáticos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo e oferece proteção contra degradação enzimática e oxidativa (Park et al., 2001). Além disso, com a redução da quantidade de água, aumenta-se o percentual de princípios ativos em relação à massa total.

Os principais parâmetros a serem observados na secagem são as propriedades do ar, como temperatura, umidade relativa e velocidade. Entretanto, devem ser levados em consideração outros parâmetros, como a temperatura do produto durante o processo. Os limites de temperatura do ar são determinados em função da sensibilidade dos compostos químicos e de suas estruturas armazenadoras, uma vez que a temperatura do produto aumenta durante a secagem, aproximando-se daquela na qual o processo é realizado (Venskutonis, 1997; Martins, 2000).

A erva-cidreira-brasileira, também conhecida como cidreira-brava, falsa-melissa e alecrim-selvagem, é uma planta pertencente à família Verbenaceae. Extratos e infusões de suas folhas e flores são usados na medicina popular em diversos países para tratamento de resfriados, gripes, bronquites, tosses, asma, febre, problemas digestivos e hepáticos, sífilis, diarreias e disenterias (Vale et al., 1999; Pascual et al., 2001). Ações calmantes e espasmolíticas suaves comprovadas e atividades analgésicas, atribuídas, respectivamente, ao citral e ao mirceno presentes em seu óleo essencial, também são relatadas (Matos et al., 1996; Pino et al., 1997; Viana et al., 1998; Stefanini et al., 2002). Efeitos ansiolíticos, citostáticos, anticonvulsivantes e antiulcerogênicos foram observados em ensaios com cobaias (Vale et al., 1999; Vale et al., 2002; Zétola et al., 2002). Por serem desprovidas de ações tóxicas, as infusões de erva-cidreira-brasileira podem ser consumidas em altas dosagens (Matos, 1998).

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos acerca dos aspectos farmacológicos da erva-cidreira-brasileira e da composição e propriedades químicas do seu óleo essencial (Craveiro et al., 1987; Correa, 1992; Gomes et al., 1993; Matos et al., 1996; Pino et al., 1997; Zoghbi et al., 1998; Singh et al., 1999; Castro et al., 2000; Senatore & Rigano, 2001; Castro et al., 2002; Holetz et al., 2002; Lorenzo et al., 2001; Santos & Innecco, 2004; Stashenko et al., 2004; Tavares et al., 2004; Braga et al., 2005). Entretanto, em relação às etapas após a colheita, em especial à secagem, as pesquisas ainda são escassas.

Assim, o presente trabalho teve como objetivos: avaliar a influência do tempo de residência no campo e da temperatura do ar de secagem sobre o teor e os constituintes químicos do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIFITO - Associação Brasileira da Indústria Fitoterápica <disponível em www.abifito.com.br> Acesso em: 20 abril 2003.

BÖTTCHER, H.; GÜNTHER, I.; Nachernteverhalten und Nachernthephysiologie von Arznei- und Gewürzpflanzen. **Herba Germanica**, Vol.3, p.47-66, 1995.

BRAGA, M.E.M.; EHLERT, P.A.D.; MING, L.C.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction from *Lippia alba*: global yields, kinetic data, and extract chemical composition **Journal of Supercritical Fluids**, v.34, p.149-156, 2005.

CASTRO, D.M.; MING, L.C.; MARQUES, M.O.M. Composição fitoquímica do óleo essencial de folhas de *Lippia alba* (Mill) N.E.Br. em diferentes épocas de colheita e partes do ramo. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.4, n.2, p.75-79, 2002.

CORREA, C.B.V. Contribuição ao estudo de *Lippia alba* (Mill) N.E.Br. ex Britt & Wilson – erva-cidreira. **Revista Brasileira de Farmácia**, v.73, n.3, p.57-64, 1992.

CRAVEIRO, A.A.; ALENCAR, J.W.; MATOS, F.J.A.; FERNANDES, A.G. Contribuição à quimiotaxionomia do gênero *Lippia*. **Ciência e Cultura**, v.39, n.7, p.530, 1987.

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

HERBARIUM. Mercado de Fitoterápicos no Brasil. Disponível em: <<http://www.herbarium.com.br>>. Acesso em: 16 outubro 2002.

HOLETZ, F.B.; PESSINI, G.L.; SANCHES, N.R.; CORTEZ, D.A.G.; NAKAMURA, C.V.; DIAS-FILHO, B.P. Screening of Some Plants Used in the Brazilian Folk Medicine for the Treatment of Infectious Diseases. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v.97, n.7, p.1027-1031, 2002.

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. Nova Odessa-SP: Instituto Plantarum, 2002. 512p.

LORENZO, D.; PAZ, D.; DAVIES, P.; VILA, R.; CAÑIGUERAL, S.; DELLACASA, E. Composition of a new essential oil type of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown from Uruguay. **Flavour and Fragrance Journal**, v.16, p.356-359, 2001.

MACIEL, M.A.M.; PINTO, A.C.; VEIGA JÚNIOR, V.F.; GRYNBERG, N.F.; ECHEVARRIA, A. Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. **Química Nova**, v.25, n.3, p.429-438, 2002.

MARTINS, P.M. **Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf)**. Viçosa: UFV, 2000. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia. Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.

MATOS, F.J.A. **Farmácias Vivas**. 3ª ed. Fortaleza-CE: UFC, 1998. 219p.

MATOS, F.J.A., MACHADO, M.I.L., CRAVEIRO, A.A. AND ALENCAR, J.W. The essential oil composition of two chemotypes of *Lippia alba* grown in Northeast Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v.8, n.6, p.695-698, 1996.

MENDONÇA, D. Fitoterápicos - nosso verde vale ouro. **Pharma Business**, Maio/Junho, 2002. p. 24-30 Disponível em: <www.abifito.com.br> Acesso em: 20 abril 2003.

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

PASCUAL, E.M.; SLOWING, K.; CARRETERO, M.E.; VILLAR, A. Antiulcerogenic activity of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown (Verbenaceae) **II Farmaco**, n.56, p.501-504, 2001.

PINO, J.A.; LUIS, A.G.O.; PÉREZ, A.R.; JORGE, M.R.; BALUJA, R. Composición y propiedades antibacterianas del aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) n. e. Brown **Revista Cubana Farmácia**, v.30, n.1, P.1-7, 1997.

SANTOS, M.R.A.; INNECCO, R. Adubação orgânica e altura de corte da erva-cidreira brasileira. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.22, n.2, p.182-185, 2004.

SENATORE, F.; RIGANO, D. Essential oil of two *Lippia* spp. (Verbenaceae) growing wild in Guatemala **Flavour and Fragrance Journal**, v.16, 169-171, 2001.

SILVA, F.; CASALI, V.W.D. **Plantas medicinais e aromáticas: Pós-colheita e óleos essenciais**. Viçosa –MG, UFV, DFT: Arte e Livros, 2000. 135p.

SINGH, G.; PANDEY, S.K.; LECLERCQ, P.A. Studies on Essential Oils. Part 15. GC/MS Analysis of chemical Constituents of Leaf Oil of *Lippia alba* (Mill.) from North India. **Journal of Essential Oil Research**, v.11, n.1, p.206-208, 1999.

STASHENKO, E.E.; JARAMILLO, B.E.; MARTÍNEZ, J.R. Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity **Journal of Chromatography A**. v.125, n.1, p.93-103, 2004.

STEFANINI, M.B.; RODRIGUES, S.D.; MING, L.C. Ação de fitorreguladores no crescimento da erva-cidreira-brasileira. **Horticultura Brasileira**, v.20, n.1, p.18-23, 2002.

TAVARES, E.S.; LOPES, D.; BIZZO, H.R.; LAGE, C.L.S.; LEITÃO, S.G. Kinetin Enhanced Linalool Production by in vitro Plantlets of *Lippia alba*. **Journal of Essential Oil Research**, v.16, p.405-408, 2004.

VALE, T.G.; FURTADO, E.C.; SANTOS-JÚNIOR, J.G.; VIANA, G.S.B. Central effects of citral, myrcene and limonene, constituents of essential oil chemotypes from *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown. **Phytomedicine**, v.9, p.709-714, 2002.

VALE, T.G.; MATOS, F.J.A.; LIMA, T.C.M.; VIANA, G.S.B. Behavioral effects of essential oils from *Lippia alba* (Mill.) N.E. brown chemotypes **Journal of Ethnopharmacology**, v.167, n.1, p.127-133, 1999.

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

VIANA, G.S.B., VALE, T.G., RAO, V.S.N., MATOS, F.J.A. Analgesic and antiinflammatory effects of two chemotypes of *Lippia alba*: a comparative study. **Pharmaceutical Biology**, v.36, n.4, p.1-5, 1998.

ZÉTOLA, M. LIMA, T.C.M.; SONAGLIO, D.; GONZÁLES-ORTEGA, G.; LIMBERGER, R.P.; PETROVICK, P.R.; BASSANI, V.L. CNS activities of liquid and spray-dried extracts from *Lippia alba* - Verbenaceae (Brazilian *false melissa*) **Journal of Ethnopharmacology**, v.82, p.207-215, 2002.

ZOGHBI, M.G.B.; ANDRADE, E.H.A.; SANTOS, A.S.; SILVA M.H.L.; MAIA, J.G.S. Essential oils of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br. Growing Wild in the Brazilian Amazon. **Flavour and Fragrance Journal**, v.13, p.47-48, 1998.

CAPÍTULO 1

Avaliação de modelos matemáticos para a predição da secagem em camada delgada de folhas de erva-cidreira-brasileira (*Lippia alba* (Mill) N.E. Brown)

Resumo

A secagem visa a redução do teor de água, aumentando o tempo de conservação dos produtos pela diminuição da degradação enzimática e oxidativa. Além disso, com a redução da quantidade de água, aumenta-se o percentual de princípios ativos em relação à massa total. Com o objetivo de determinar a difusividade efetiva, a energia de ativação e ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais, folhas de erva-cidreira-brasileira, colhidas com teor de água em torno a 85 %b.u. foram submetidas à secagem em secador de plantas medicinais, com ar em temperatura de 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade de $0,29 \pm 0,03 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Para cada teste de secagem foram utilizadas 400 g de folhas em camada de 0,15 m de espessura, sendo realizados três testes para cada temperatura. Aos dados experimentais foram ajustados diversos modelos de cinética de secagem, dentre eles, Henderson & Pabis, Henderson & Pabis modificado, Lewis, Midilli et al., Page, Thompson e Wang & Singh. Comparando-se os coeficientes de determinação ajustados (R^2), os erros médios relativo (P) e estimado (SE) e a distribuição de resíduos, concluiu-se que os modelos de Page e Midilli et al. foram os que representaram melhor a secagem de erva-cidreira-brasileira. Os coeficientes de difusividade efetiva calculados variaram entre $2,91 \times 10^{-12}$ e $11,71 \times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para a faixa de temperatura estudada. A energia de ativação para difusão da água foi de $31,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Palavras-chave: energia de ativação, difusividade efetiva, plantas medicinais, plantas aromáticas, cinética.

Evaluating the mathematical models for prediction of the thin-layer drying of the Brazilian lemon-scented verbena leaves (*Lippia alba* (Mill) N.E. Brown)

Summary

The drying is targeted to the reduction of the water content, therefore increasing the conservation time of the products by decreasing the enzymatic and oxidative degradation. In addition, by reducing the amount of water, the percentiles of the active principles are increased in relation to the total mass. Aiming to determine the effective diffusiveness and the activation energy, as well as to adjust the mathematical models to the experimental data, the Brazilian lemon-scented verbena leaves harvested with a water content around 85% w.b. were subjected to drying in a medicinal plant dryer at the air temperature of 40, 50, 60, 70 and 80 °C and at 0.29±0.03 m.s⁻¹ speed. An amount of 400g leaves at a layer thickness of 0.15m were used for each drying, and three tests were performed for each temperature. Several models for drying kinetics were adjusted to the experimental data, such as Henderson & Pabis, Henderson & modified Pabis, Lewis, Midilli et al., Page, Thompson and Wang & Singh. Comparing the adjusted determination coefficients (R²), the relative mean errors (P) and the estimated ones (SE) and the residue distributions, it was concluded that the Midilli et al. and Page models were the ones showing the better representation for the Brazilian lemon-scented verbena drying. The calculated effective diffusiveness coefficients ranged from 2.91x10⁻¹² to 11.71 x 10⁻¹² m².s⁻¹ for the studied temperature range. The activation energy for the diffusion of water reached 31.79 kJ.mol⁻¹.

Keywords: activation energy, effective diffusiveness, medicinal plants, aromatic plants, kinetics.

1. Introdução

A erva-cidreira-brasileira tem sido amplamente empregada na medicina popular por apresentar constituintes voláteis biologicamente ativos em seu óleo essencial com propriedades terapêuticas comprovadas (Gomes et al., 1993; Matos et al., 1996; Pino et al., 1997; Zoghbi et al., 1998; Vale et al., 1999; Pascual et al., 2001; Senatore e Rigano, 2001; Tavares et al., 2004).

O processo de secagem visa a redução do teor de água fazendo com que a atividade da água dos produtos *in natura* diminua drasticamente, aumentando o tempo de conservação e a vida útil do produto e facilitando seu transporte, manuseio e armazenamento. Também promove estabilidade dos componentes aromáticos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo e oferece proteção contra degradação enzimática e oxidativa (Park et al., 2001). Além disso, com a redução da quantidade de água, aumenta-se o percentual de princípios ativos em relação à massa total.

Entretanto, devem ser levados em consideração outros parâmetros, como a temperatura do produto durante o processo de secagem. Os limites de temperatura do ar são determinados em função da sensibilidade dos compostos químicos e de suas estruturas armazenadoras, uma vez que a temperatura do produto aumenta durante a secagem, aproximando-se daquela na qual o processo é realizado (Venskutonis, 1997; Martins, 2000).

Os compostos aromáticos voláteis são os constituintes mais sensíveis no processo de secagem de plantas medicinais e aromáticas. Vários estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de minimizar o efeito da secagem na composição das substâncias voláteis das plantas medicinais e de demonstrar as mudanças que podem ocorrer nessas substâncias, durante este processo. Estas mudanças dependem de vários fatores, dentre eles, o método de secagem, a temperatura do ar empregada e as características dos produtos submetidos à secagem (Deans & Svoboda, 1992; Charles et al., 1993; Hansen et al., 1993; Venskutonis, 1997; Rehder et al., 1998;

Reynolds, 1998; Buggle et al., 1999; Balladin & Headley, 1999; Martins, 2000; Rocha et al., 2000; Radünz et al., 2002; Radünz et al., 2003).

Para a escolha de um sistema adequado de secagem, devem-se analisar vários fatores, como tempo, energia e propriedades do produto. O tempo gasto no processo está relacionado com a velocidade de troca de energia e massa entre o produto e o ar de secagem, podendo ser analisado, através da difusividade efetiva, nas diversas temperaturas de processo (Park et al., 2001).

A utilização de modelos matemáticos para prever o fenômeno de secagem em diversos produtos, incluindo plantas medicinais, tem sido objeto de diversos estudos (Park et al., 1996; Simal, et al., 1996; Simal, et al., 2000; Park et al., 2001; Azzouz et al., 2002; Park et al., 2002; Panchariya et al., 2002; Babalis & Belessiotis, 2004; Souza et al., 2002; Doymaz, 2005a; Doymaz, 2005b; Mohapatra & Rao, 2005). São utilizados modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos. Os modelos teóricos levam em consideração apenas a resistência interna à transferência da umidade (difusividade efetiva) e os empíricos e semi-empíricos levam em consideração apenas a resistência externa à transferência de umidade entre o produto e o ar. Os modelos empíricos derivam uma relação direta entre o conteúdo médio de água e o tempo de secagem. Eles negligenciam os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm nenhum significado físico. No entanto, apesar de não darem uma visão clara e precisa dos fenômenos que acontecem durante a secagem, eles podem descrever a curva de secagem, para as condições em que foi realizado o estudo (Panchariya et al., 2002).

Os modelos são ferramentas úteis na estimativa do tempo necessário para redução do teor de água do produto sob diferentes condições de secagem, auxiliando nas tomadas de decisão e contribuindo na melhoria da eficiência do processo (Andrade et al., 2003).

Diante do exposto, objetiva-se com este trabalho determinar a difusividade efetiva, a energia de ativação e ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais.

2. Material e Métodos

2.1. Cultivo, colheita, seleção e desfolha

As plantas utilizadas no estudo foram cultivadas em uma área experimental de aproximadamente 50 m², localizada no Viveiro de Plantas Ornamentais da Universidade Federal de Viçosa, sendo as mudas propagadas por estaquia e plantadas em espaçamento de 0,50 m entre linhas e 0,25 m entre plantas.

As plantas foram colhidas entre 8 e 9 h da manhã, com teor de água em torno a 85 %b.u., cortando-se a parte aérea das plantas 5 cm acima do solo. Imediatamente após a colheita, foram eliminados os ramos doentes ou atacados por insetos e os materiais estranhos. Em seguida, foi realizada a separação das folhas das demais partes do ramo.

2.2. Determinação do teor de água

Foram utilizadas amostras de 25 g de folhas, colocadas em estufa com circulação forçada de ar, sob temperatura de 103±2 °C, onde permaneciam por 24 h, conforme metodologia descrita em Asae Standards (ASAE, 2000), para forrageiras e similares (plantas ou folhas), sendo realizadas três repetições.

2.3. Secagem

As folhas foram submetidas ao processo de secagem, realizado nas instalações do Grupo de Pesquisa em Pré-Processamento de Plantas Medicinais, Aromáticas e Condimentares, localizada no Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (DEA-UFV). Foi utilizado um secador com fluxo de ar ascendente, dotado de um queimador de gás liqüefeito de petróleo (glp) para aquecimento do ar de secagem e de um controlador automático de temperatura, conforme descrito em Radünz (2004). A velocidade do ar de secagem foi medida por

um anemômetro digital de pás antes de cada pesagem das bandejas. As temperaturas do ar empregadas na secagem foram de 40, 50, 60, 70 e 80 °C, com variação de 1 °C. Para cada teste foram utilizadas aproximadamente 400 g de folhas, colocadas na bandeja inferior do secador, perfazendo uma camada de 15 cm de espessura, sendo realizados três testes de secagem para cada temperatura.

As folhas foram secas até atingirem o teor de água de aproximadamente 10 % b.u. O momento de interromper o processo de secagem foi definido com base na massa final de produto.

Durante a secagem, o acompanhamento do teor de água das folhas foi realizado por meio de pesagens periódicas das bandejas, em intervalos de tempo pré-estabelecidos conforme os contidos no Quadro 1.

QUADRO 1. Intervalos de tempo para o acompanhamento do teor de água durante o processo de secagem

Tratamento	Intervalos de tempo
40 °C	A cada 10 min nos primeiros 40 min, e depois, a cada 15 min
50 °C	A cada 10 min
60 °C	A cada 5 min
70 °C	A cada 5 min
80 °C	A cada 3 min

Durante o experimento, o monitoramento de temperatura e umidade relativa do ar ambiente foi feito por meio de um termo-higrógrafo colocado a uma distância de 1,5 m do secador e a 1,0 m do chão.

2.4. Análise dos dados

2.4.1. Determinação do teor de água de equilíbrio

Como ainda não existe equação matemática que estime o teor de água de equilíbrio para a erva-cidreira-brasileira, optou-se por usar a equação proposta por Corrêa et al. (2002) para plantas medicinais (equação 1), obtendo-se um valor médio para as condições experimentais. Esse valor médio foi tomado como referência nos cálculos que utilizam a equação 2.

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

onde:

U_e = Teor de água de equilíbrio (%b.s.);

T = Temperatura do ar (°C);

UR = Umidade relativa do ar (decimal);

a, b, c = constantes que dependem da natureza do produto.

2.4.2. Determinação da difusividade efetiva e energia de ativação na secagem

A difusividade efetiva foi determinada pela forma simplificada da Lei de Fick, utilizando-se oito termos para a equação (equação 2).

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i + 1)^2} \exp \left[- (2i + 1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot \frac{t}{4L^2} \right] \quad (2)$$

onde:

D_{ef} = Difusividade efetiva ($m^2 \cdot s^{-1}$);

RU = Razão de umidade (adimensional);

U = Teor de água médio do produto (%b.s.);

U_i = Teor de água inicial do produto (%b.s.);

U_e = Teor de água de equilíbrio do produto (%b.s.);

i = Número de termos da série;

t = Tempo (s);

L = Comprimento característico, espessura da amostra (m).

A energia de ativação, que expressa a dependência da difusividade em função da temperatura, foi calculada pela equação de Arrhenius (equação 3).

$$D_{ef} = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (3)$$

onde:

D_{ef} = difusividade efetiva ($m^2 \cdot s$);

D_0 = Fator de Arrhenius ($m^2 \cdot s$);

E_a = Energia de ativação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

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

T = Temperatura (K).

2.4.3. Ajuste dos modelos empíricos e semi-empíricos

Aos dados experimentais foram ajustados os modelos matemáticos de secagem descritos no Quadro 2.

QUADRO 2. Modelos matemáticos avaliados

Modelo	Nome	Modelo matemático	Referência
1	Midilli et al.	$RU = a \exp(-k t^b)$	

estatístico, pela análise dos resíduos e dos gráficos de correspondência entre os valores estimados e observados.

O erro médio relativo (P) e o erro médio estimado (SE), para cada modelo, foram calculados pelas equações 4 e 5.

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - Y_0|}{Y} \quad (4)$$

e

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y_0)^2}{GLR}} \quad (5)$$

onde:

n - número de observações

Y - valor observado experimentalmente

Y_0 - Valor calculado pelo modelo

GLR - graus de liberdade do modelo

3. Resultados e Discussão

A velocidade média do ar de secagem medida foi de $0,29 \pm 0,03 \text{ m.s}^{-1}$.

Os valores calculados de teor de água de equilíbrio foram de $8,71 \pm 0,65$; $6,28 \pm 0,53$; $5,07 \pm 0,46$; $4,32 \pm 0,42$ e $3,59 \pm 0,36 \text{ %b.s.}$, para as temperaturas do ar de 40, 50, 60, 70 e 80 °C, respectivamente.

Os valores calculados da difusividade efetiva foram de $2,91 \times 10^{-12}$, $5,23 \times 10^{-12}$, $7,14 \times 10^{-12}$, $10,00 \times 10^{-12}$ e $11,71 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, para as temperaturas do ar de 40, 50, 60, 70 e 80 °C, respectivamente. Verifica-se que a difusividade efetiva aumentou com o aumento da temperatura do ar de secagem na faixa estudada, mostrando a diminuição das resistências internas de secagem com a elevação da temperatura.

Na Figura 1, estão representados os valores da difusividade efetiva (D_{ef}) em função da temperatura absoluta do ar de secagem.

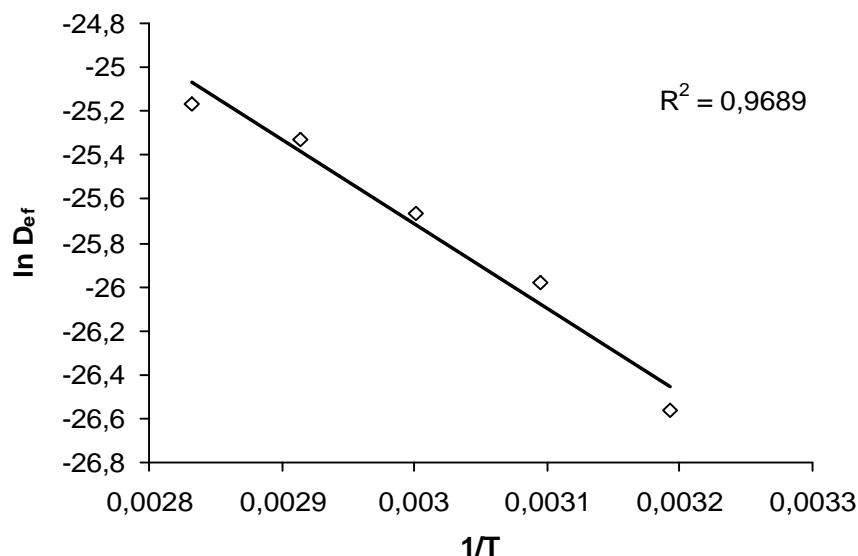


FIGURA 1. Relação do tipo Arrhenius entre o coeficiente de difusividade efetiva e a temperatura do ar de secagem das folhas de erva-cidreira-brasileira.

Observando-se a Figura 1, verifica-se que a difusividade efetiva apresentou comportamento linear em função da temperatura do ar de secagem na faixa estudada, mostrando a dependência de Arrhenius.

Na Tabela 1, são apresentados os resultados de energia de ativação para secagem de diversos produtos.

TABELA 1. Energia de ativação (E_a) para a secagem de diversos produtos

Produto	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Referências
Aloe Vera	24,40	Simal et al. (2000)
Cenoura	28,36	Doymaz (2004)
Ervilha	28,40	Simal et al. (1996)
Soja	28,80	Kitic & Viollaz (1984)
Cebolinha	29,05	Park et al. (1996)
Erva-cidreira-brasileira	31,79	Presente trabalho
Vagem	35,43	Doymaz (2005b)
Trigo parboilizado	37,01	Mohapatra e Rao (2005)
Vagem	39,47	Senadeera et al., (2003)
Pimenta vermelha	41,95	Gupta et al. (2002)
Capim-limão	48,31	Martins (2000)
Quiabo	51,26	Doymaz (2005a)
Menta	82,93	Park et al. (2002)

Na Tabela 2, são apresentados os resultados dos coeficientes de determinação ajustados (R^2), dos erros médios relativos (P) e dos erros médios estimados (SE) dos modelos matemáticos ajustados, apresentados no Quadro 2.

TABELA 2. Coeficientes de determinação ajustados (R^2), erros médios relativos (P) e erros médios estimados (SE) dos modelos avaliados

Modelos matemáticos	T (°C)	P (%)	SE	R^2 (%)
Midilli et al.	40	12,67	0,0081	99,99
	50	7,34	0,0173	99,93
	60	13,51	0,0193	99,92
	70	9,53	0,0102	99,97
	80	5,27	0,0116	99,97
Page	40	12,04	0,0163	99,98
	50	17,47	0,0312	99,92
	60	6,90	0,0356	99,91
	70	19,35	0,0298	99,91
	80	4,09	0,0208	99,97
Lewis	40	11,46	0,0431	99,88
	50	48,29	0,1045	99,08
	60	63,32	0,1148	99,08
	70	47,44	0,0684	99,54
	80	70,51	0,1540	98,15
Exponencial de dois termos	40	13,44	0,0174	99,98
	50	10,51	0,0330	99,91
	60	13,23	0,0386	99,90
	70	21,14	0,0299	99,91
	80	13,42	0,0345	99,91
Dois termos	40	7,73	0,0215	99,91
	50	41,63	0,0559	99,21
	60	54,78	0,0597	99,25
	70	44,41	0,0370	99,59
	80	60,36	0,0786	98,55
Henderson & Pabis	40	7,73	0,0372	99,91
	50	41,63	0,0968	99,21
	60	54,78	0,1035	99,25
	70	44,41	0,0642	99,59
	80	60,36	0,1362	98,55
Henderson & Pabis Modificada	40	7,73	0,0166	99,91
	50	57,93	0,0315	99,58
	60	7,33	0,0145	99,93
	70	12,38	0,0083	99,97
	80	43,47	0,0375	99,45
Aproximação da difusão	40	7,62	0,0101	99,99
	50	14,46	0,0212	99,92
	60	50,67	0,0467	99,70
	70	13,04	0,0135	99,96
	80	49,14	0,0661	99,32
Thompson	40	11,48	0,0431	99,88
	50	48,28	0,1045	99,08
	60	63,33	0,1148	99,08
	70	47,45	0,0684	99,54
	80	70,52	0,1540	98,15
Wang & Singh	40	409,00	0,3403	92,24
	50	193,56	0,1697	97,58
	60	127,49	0,1345	98,73
	70	59,23	0,0947	99,11
	80	47,62	0,0631	99,69

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se que todos os modelos matemáticos, com exceção do modelo de Wang & Singh (para as temperaturas de 40 e 50 °C), representaram a secagem das folhas de erva-cidreira-brasileira com bom grau de precisão, apresentando coeficientes de determinação acima de 98 % e erros médios estimados abaixo de 0,20, para todas as temperaturas estudadas. Entretanto, os modelos de Midilli et al. e Page, apresentaram os menores valores para o erro médio relativo (P) e melhor distribuição de resíduos. Coeficientes de determinação (R^2) acima de 98 % indicam um bom ajuste do modelo para representação do fenômeno de secagem (Madamba et al., 1996; Andrade et al., 2003). De acordo com Draper e Smith (1981) e Panchariya et al. (2002), o valor de SE é inversamente proporcional à capacidade do modelo em descrever com fidelidade o fenômeno. Valores para o erro médio relativo (P) abaixo de 10 % são considerados aceitáveis (Park et al., 2002; Kaymak-Ertekin & Gedik, 2005; Mohapatra & Rao, 2005).

Em secagem de *Mentha crisper* L., usando temperaturas do ar de 30, 40 e 50 °C Park et al. (2002) obtiveram o melhor ajuste aos dados com o modelo de Page. Já em estudos com chá preto (Temple & Van Boxtel, 1999) e capim-limão (Martins, 2000), os melhores ajustes foram obtidos com o modelo exponencial de Lewis.

Na Tabela 3, são apresentados os valores dos parâmetros para os modelos de Midilli et al. e Page.

TABELA 3. Valores dos parâmetros dos modelos de Page e Midilli et al. para a secagem de folhas de erva-cidreira-brasileira sob diferentes temperaturas do ar

Modelo	T (°C)	Coeficientes			
		K	N	a	b
Midilli et al.	40	1,6404	1,0860	1,0001	0,0013
	50	2,9021	1,2660	0,9953	0,0027
	60	4,2206	1,2207	0,9916	-0,0041
	70	4,9466	1,0873	0,9990	-0,0325
	80	10,7156	1,3491	0,9953	-0,0014
Page	40	1,6264	1,0771	-	-
	50	2,8580	1,2470	-	-
	60	4,2766	1,2178	-	-
	70	5,5224	1,1395	-	-
	80	10,6601	1,3420	-	-

Nas Figuras 2 a 6, são apresentadas as curvas de secagem elaboradas com os dados experimentais e os valores simulados pelas equações de Midilli et al. e Page, para as folhas de erva-cidreira-brasileira.

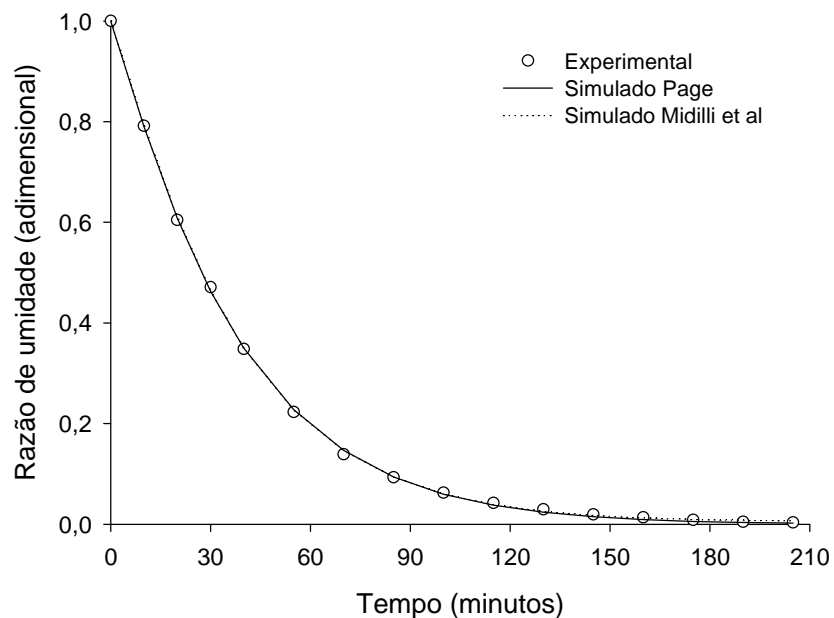


FIGURA 2. Curvas de secagem a 40 °C.

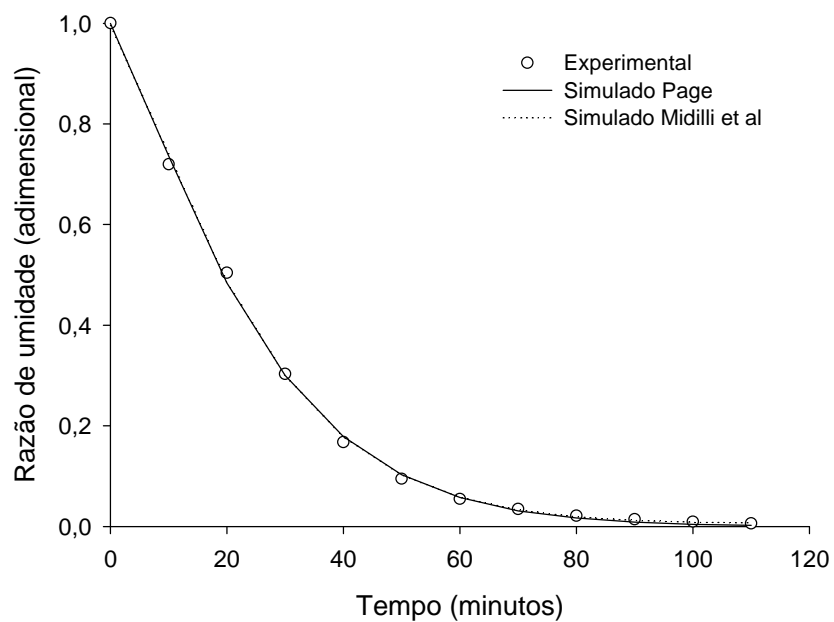


FIGURA 3. Curvas de secagem a 50 °C.

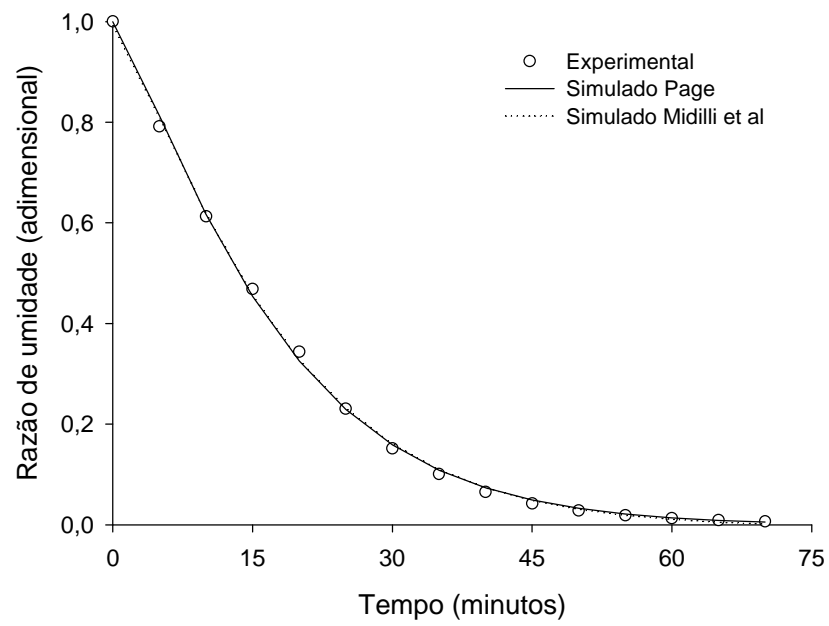


FIGURA 4. Curvas de secagem a 60 °C.

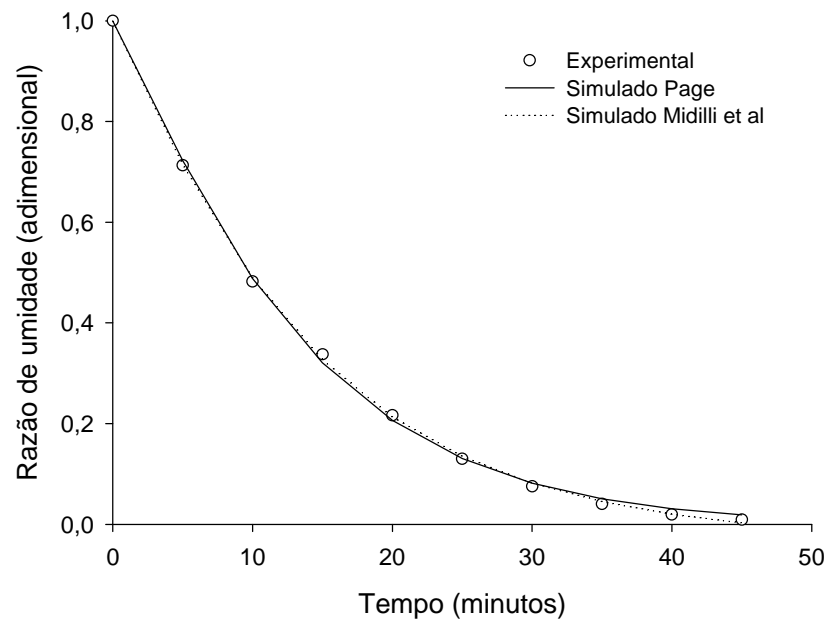


FIGURA 5. Curvas de secagem a 70 °C.

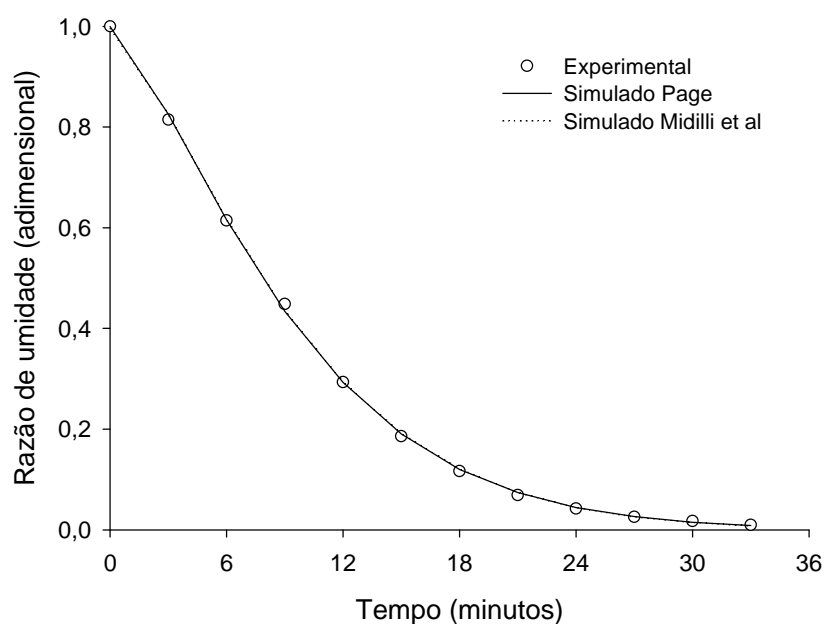


FIGURA 6. Curvas de secagem a 80 °C.

Observando os resultados das Figuras 2 a 6, verifica-se que o maior tempo de secagem foi quando se utilizou temperatura de 40 °C, comparativamente às temperaturas mais elevadas. Houve efeito decrescente no tempo de secagem com o aumento da temperatura do ar, como era de se esperar. Essa redução pode ser explicada pelo fato de que o aumento da temperatura do ar diminui sua umidade relativa, conseqüentemente, aumenta o seu potencial de secagem.

Verifica-se ainda que o tempo de secagem com ar a temperatura de 40 °C foi de aproximadamente 205 minutos. Com o aumento da temperatura de 40 °C para 50 °C, este tempo foi reduzido para 110 minutos (cerca de 50 %). Já quando a temperatura foi aumentada de 40 °C para 60 °C, este tempo foi de 70 minutos (redução de cerca de 30 %). Quando a temperatura de secagem foi aumentada de 40 °C para 70 °C, o tempo foi reduzido a 45 minutos (cerca de 25 %) e quando foi aumentada de 40 °C para 80 °C, este tempo foi de 33 minutos (reduzido a cerca de 15 %). O aumento na temperatura do ar de secagem teve como vantagem a otimização do processo, diminuindo o tempo de secagem e proporcionando um melhor aproveitamento do secador.

4. Conclusões

Nas condições em que foi realizado o experimento, pode-se concluir que:

- a) Os modelos de Page e Midilli et al. foram os que melhor representaram a secagem de erva-cidreira-brasileira;
- b) Os coeficientes de difusividade efetiva variaram entre $2,91 \times 10^{-12}$ e $11,71 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, na faixa de temperatura estudada;
- c) A energia de ativação para difusão da água foi de $31,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Referências Bibliográficas

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

ASAE STANDARDS. **Standards engineering practices data**. Adopted and published by: American Society of Agricultural Engineers, 2000. p.565-565.

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

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

BALLADIN, D.A. & HEADLEY, O. Evaluation of solar dried thyme (*Thymus vulgaris* L.) herbs. **Renewable Energy**, v. 17, p. 523-531, 1999.

BRUCE, D.M. Exposed-layer barley drying, three models fitted to new data up to 150 °C. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.32, p.337-348, 1985.

BUGGLE, V.; MING, L.C.; FURTADO, E.L.; ROCHA, S.F.R.; MARQUES, M.O.M. Influence of different drying temperatures on the amount of essential oils and citral content in *Cymbopogon citrates* (DC) Stapf. Poaceae. **Acta Horticulturae**, v.500, p.71-74, 1999.

CHARLES, D.J.; SIMON, J.E.; SHOCK, C.C.; FEIBERT, E.B.G.; SMITH, R.M. Effect of water stress and post-harvest handling on artemisinin content in the leaves of *Artemisia annua* L. In: Janick and J. E. Simon (eds.), **New Crops**. p. 628-631. Wiley, New York, 1993.

CORRÊA, P.C.; AFONSO-JÚNIOR, P.C.; MARTINS, P.M.; MELO, E.C.; RADÜNZ, L.L. Modelo matemático para representação da higroscopicidade de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.27, n.1, p. 8-15, 2002.

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

DOYMAZ, I. Convective air characteristics of thin layer carrots. **Journal of food Engineering**, n.61, p.359-364, 2004.

DOYMAZ, I. Drying behaviour of green beans. **Journal of food Engineering**, n.69, p.161-165, 2005b.

DOYMAZ, I. Drying characteristics and kinetics of okra. **Journal of food Engineering**, n.69, p.275-279, 2005a.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: Wiley series in probability and mathematical statistics, John Wiley & Sons, 1981. 709p.

GOMES, E.C.; MING, L.C.; MOREIRA, E.A.; MIGUEL, O.G. Constituintes do óleo esse-

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Kinetic modeling of quality deterioration in onions during drying and storage. **Journal of Food Engineering**, v.68, p.443-453, 2005.

KITIC, D.; VIOLLAS, P.E. Comparison of drying kinetic of soybeans in thin layer and fluidized beds. **Journal of food Technology**, v.19, p.399-408, 1984.

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

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

MARTINS, P.M. **Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf)**. Viçosa: UFV, 2000. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia. Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.

MATOS, F.J.A., MACHADO, M.I.L., CRAVEIRO, A.A. AND ALENCAR, J.W. The essential oil composition of two chemotypes of *Lippia alba* grown in Northeast Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v.8, n.6, p.695-698, 1996.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, 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**, v.66, p.513-518, 2005.

PAGE, G.E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. M.Sc. Thesis, Purdue University, Indiana, USA. 1949.

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

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

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

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

PASCUAL, E.M.; SLOWING, K.; CARRETERO, M.E.; VILLAR, A. Antiulcerogenic activity of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown (Verbenaceae) **II Farmaco**, n.56, p.501-504, 2001.

PINO, J.A.; LUIS, A.G.O.; PÉREZ, A.R.; JORGE, M.R.; BALUJA, R. Composición y propiedades antibacterianas del aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) n. e. Brown **Revista Cubana Farmácia**, v.30, n.1, P.1-7, 1997.

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*)**. Viçosa: UFV, 2004. 90p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola).

RADÜNZ, L.L.; MELO, E.C.; BERBERT, P.A.; BARBOSA, L.C.A.; ROCHA, R.P.; DE GRANDI, A.,M. Efeitos da temperatura do ar de secagem sobre a qualidade do óleo essencial de alecrim pimenta (*Lippia sidoides* Cham) **Revista Brasileira de Armazenamento**, V.27, n.2, p.09-13, 2002.

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

REHDER, V.L.G.; SARTORATTO, A; MAGALHÃES, P.M.; FIGUEIRA, G.M.; JÚNIOR, M.; LOURENÇO, C. Variação fenológica do teor de cumarina em *mikania laevigata* Schultz Bip., ex Baker. In: Workshop de Plantas Mediciniais de Botucatu, 1998, Botucatu. **Anais...** Botucatu: UNESP, 1998. p. 28.

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

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

VALE, T.G.; MATOS, F.J.A.; LIMA, T.C.M.; VIANA, G.S.B. Behavioral effects of essential oils from *Lippia alba* (Mill.) N.E. brown chemotypes **Journal of Ethnopharmacology**, v.167, n.1, p.127-133, 1999.

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

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

ZOGHBI, M.G.B.; ANDRADE, E.H.A.; SANTOS, A.S.; SILVA M.H.L.; MAIA, J.G.S. Essential oils of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br. Growing Wild in the Brazilian Amazon. **Flavour and Fragrance Journal**, v.13, p.47-48, 1998.

CAPÍTULO 2

Influência da temperatura do ar de secagem no teor e nos constituintes químicos do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira (*Lippia alba* (Mill) N. E. Brown)

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura do ar de secagem no teor e nos constituintes químicos do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira. Foram utilizadas plantas cultivadas em área experimental, colhidas entre 8 e 9 hs, com teor de água em torno a 85 % b.u. Logo após a colheita, seleção e desfolha, as folhas foram submetidas à secagem em secador de bandejas, com velocidade do ar de $0,29 \pm 0,03 \text{ m.s}^{-1}$, em seis tratamentos (ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C), realizando-se três testes de secagem por tratamento. Em cada teste utilizaram-se 0,4 kg de folhas, que foram colocadas na bandeja inferior do secador, em uma camada de 0,15 m de espessura, sendo secas até atingirem teor de água de 10 %b.u. Após a secagem, as folhas foram colocadas em embalagens de polietileno e armazenadas em câmara B.O.D., a 4 °C de temperatura, até o momento das análises químicas. Para a obtenção do óleo essencial, as folhas foram submetidas a hidrodestilação por 3 h, seguida de extração com pentano (3x50 mL), sendo o óleo essencial extraído analisado por cromatografia gasosa (GC-MS e GC-FID). Nas condições em que foi realizado o estudo pode-se concluir que: a) Os teores de óleo essencial não diferiram estatisticamente entre os tratamentos de secagem, mas diminuíram quando comparados ao da planta fresca; b) Com a secagem o teor de citral aumentou significativamente em relação à planta fresca e; c) Para a secagem de folhas de erva-cidreira-brasileira pode ser utilizada temperatura do ar de até 80 °C.

Palavras-chave: plantas medicinais, plantas aromáticas, princípio ativo, qualidade, rendimento, citral.

Influence of the drying air temperature on the contents and chemical components of the essential oil from the Brazilian lemon-scented verbena (*Lippia alba* (Mill) N. E. Brown)

Summary

This study was carried out to evaluate the effect of the drying air temperature on the content and chemical components of the essential oil from the Brazilian lemon-scented verbena. Plants cropped in the experimental area were harvested from 8 to 9 a.m. with a water content around 85% w.b. Soon after harvesting, the selection and defoliation were accomplished; then the leaves were taken to dry in a tray dryer at the air speed of $0.29 \pm 0.03 \text{ m.s}^{-1}$ under six treatments (environmental air and heated air at 40, 50, 60, 70 and 80 °C), by accomplishing three drying tests for each treatment. In each test, 0.4 kg leaves were placed at 0.15m-thickness layer in the lower tray of the dryer, and were dried until reaching a water content of 10% w.b. After drying, the leaves were arranged in polyethylene packages, and stored in B.O.D. chamber at 4 °C temperature until the accomplishment of the chemical analyses. For obtaining the essential oil, the leaves were submitted to hydrodistillation for 3 hours, followed by extraction with pentane (3x50 mL), then the extracted essential oil was analyzed by gas chromatography (GC-MS and GC-FID). Under the conditions this study was accomplished, it may be concluded that: a) The essential oil contents did not statistically differ among the drying treatments; however, they decreased in comparison to the fresh plant; b) Upon drying, the citral content was significantly increased, relative to the fresh plant; and c) For drying the leaves of the Brazilian lemon-scented verbena, the air temperature up to 80 °C may be used.

Keywords: medicinal plants, aromatic plants, active principle, quality, citral, productivity.

1. Introdução

A erva-cidreira-brasileira, também conhecida como cidreira-brava, falsa-melissa e alecrim-selvagem é uma planta pertencente à família Verbenaceae. É caracterizada como um arbusto de até um metro e meio de altura, de ramos finos, esbranquiçados e quebradiços, possuindo folhas opostas, elípticas, de largura variável, com bordos serrados e ápice agudo. Suas flores estão reunidas em inflorescências capituliformes de eixo curto, que se apresentam de dois tamanhos e são de cor róseo-violáceas (Gomes et al., 1993; Matos, 1996; Castro et al., 2002; Lorenzi & Matos, 2002). Extratos e infusões de suas folhas e flores são usados na medicina popular em diversos países para tratamento de resfriados, gripes, bronquites, tosses, asma, febre, problemas digestivos e hepáticos, sífilis, diarreias e disenterias (Pino et al., 1997; Vale et al., 1999; Pascual et al., 2001). Ações calmantes e espasmolíticas suaves comprovadas e atividades analgésicas, atribuídas, respectivamente, ao citral e ao mirceno presentes em seu óleo essencial, também são relatadas (Pino et al., 1997; Viana et al., 1998). Em estudos com cobaias, foram observados efeitos ansiolíticos, citostáticos, anticonvulsivantes e antiulcerogênicos (Vale et al., 1999; Vale et al., 2002; Zétola, 2002). Por ser desprovida de ações tóxicas, as infusões de erva-cidreira-brasileira podem ser consumidas em altas dosagens (Matos, 1998).

A composição química do óleo essencial da erva-cidreira-brasileira apresenta diversas variações atribuídas aos seus quimiotipos, sendo que, na literatura, são encontrados com maior frequência os quimiotipos contendo o citral, a carvona e o linalol como constituintes majoritários (Matos et al., 1996; Zoghbi et al., 1998; Lorenzi & Matos, 2002).

Outros aspectos a serem considerados e que influenciam na composição química do óleo essencial são a parte da planta usada na extração do óleo, o estágio de desenvolvimento da cultura, a sua localização geográfica, as características de solo

e clima e outras condições locais (Pino et al., 1997; Zoghbi et al., 1998; Castro et al., 2002; Stashenko et al., 2004).

A manutenção qualidade dos fitoterápicos tem início na identificação correta da espécie e continua no plantio, na colheita e no beneficiamento. Diversos fatores influenciam a qualidade final do produto, como variações climáticas, solo, época de colheita, características genéticas da planta, condições de secagem e tempo de armazenamento (Castro & Ferreira, 2001).

As plantas, imediatamente após a colheita, devem ser comercializadas, consumidas ou secas, objetivando-se minimizar as perdas dos princípios ativos, pois, a partir do momento da colheita, inicia-se um processo de degradação, devido ao aumento da atividade enzimática, que pode levar à degradação dos princípios ativos (Silva & Casali, 2000). Teores elevados de água nas partes vegetais, além de permitir a ação enzimática, também favorecem o desenvolvimento de microorganismos, comprometendo suas qualidades terapêuticas (Baritoux et al., 1992).

A necessidade de diminuição imediata do teor de água torna o processo de secagem uma etapa pós-colheita indispensável, pois, além de permitir a inibição da atividade enzimática e o desenvolvimento de microorganismos, pode facilitar o armazenamento e o transporte, contribuindo para regular a oferta e a comercialização das plantas (Baritoux et al., 1992; Venskutonis, 1997).

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de estudar os efeitos da temperatura do ar de secagem na qualidade dos princípios ativos de plantas medicinais. Entretanto, cada espécie apresenta respostas diferentes, para a mesma temperatura do ar de secagem (Balbaa et al., 1974; Müller & Mühlbauer, 1990; Deans & Svoboda, 1992; Baritoux et al., 1992; Hansen et al., 1993; Venskutonis, 1997; Reynolds, 1998; Buggle et al., 1999; Balladin & Headley, 1999; Martins, 2000; Rocha et al., 2000; Radünz et al., 2002; Radünz, 2004).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura do ar de secagem no teor e nos constituintes químicos do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira.

2. Material e Métodos

2.1. Cultivo, colheita e seleção

As plantas foram cultivadas no Viveiro de Plantas Ornamentais da Universidade Federal de Viçosa e colhidas entre 8 e 9 h da manhã, com teor de água em torno a 85 % b.u. A colheita foi realizada cortando-se a parte aérea da planta 5 cm acima do solo. Imediatamente após a colheita, as plantas foram submetidas às operações de desfolha e seleção, descartando as plantas doentes e atacadas por insetos e os materiais estranhos.

2.2. Determinação do teor de água

Foram utilizadas amostras 25 g, colocadas em estufa com circulação forçada de ar em temperatura de 103 ± 2 °C, onde permaneceram durante 24 h, conforme metodologia descrita pela Asae Standards (ASAE, 2000), para forrageiras e similares (plantas ou folhas). Determinou-se o teor de água antes e depois da secagem, sendo realizadas três repetições.

2.3. Secagem

As folhas foram submetidas ao processo de secagem, realizado no laboratório do Grupo de Pesquisa em Pré-Processamento de Plantas Medicinais, Aromáticas e Condimentares, localizado no Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa. Foi utilizado um secador de bandejas com fluxo de ar ascendente, dotado de queimador de gás liqüefeito de petróleo (glp) para aquecimento do ar de secagem, conforme descrito em Radünz (2004). A velocidade média do ar de secagem usada foi de $0,29 \pm 0,03$ m.s⁻¹. Os tratamentos de secagem foram ar ambiente e ar aquecido a 40, 50, 60, 70 e 80 °C, com variação de 1 °C, comparando-se os

tratamentos com a planta fresca (testemunha). Para cada teste de secagem, foram utilizadas aproximadamente 400 g de folhas, dispostas na bandeja inferior do secador, perfazendo uma camada de 15 cm de espessura, sendo realizados três repetições por tratamento.

As folhas foram secas até atingirem o teor de água de aproximadamente 10 % b.u. O momento de interromper o processo de secagem foi determinado através do cálculo da massa final a ser atingida.

Após a secagem, as amostras foram armazenadas em duas embalagens de polietileno, colocando-se uma dentro da outra, sendo as mesmas lacradas e armazenadas em câmara B.O.D., com temperatura de 4 °C, até o momento das análises.

2.4. Análises químicas

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos (LASA), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

2.4.1. Extração, separação, quantificação e armazenamento do óleo essencial

A extração do óleo essencial foi realizada usando-se aparelho Clevenger adaptado a um balão de 2 L., onde foi colocada a amostra juntamente com 1 L de água destilada. Para as folhas secas, foram utilizadas amostras de 10 g e para as folhas frescas (testemunha), amostras de 50 g. Com o objetivo de facilitar a extração, as folhas foram cortadas transversalmente a cada 1 cm. O tempo de extração foi de 180 min, contados a partir do momento da ebulição, o qual foi determinado através de testes preliminares. Durante a extração, foram coletadas alíquotas de aproximadamente 50 mL aos 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.

O óleo essencial foi extraído da fase aquosa usando pentano (3x de 50 mL) como solvente extrator. A fração orgânica obtida foi tratada com sulfato de magnésio anidro em excesso, para retirada total da água. A seguir, a solução foi filtrada e, em

seguida, concentrada em evaporador rotativo a 40 °C, até atingir quantidade suficiente para possibilitar a transferência para um frasco de 10 mL, sendo este colocado em banho-maria à temperatura de 40 °C, até atingir massa constante.

A quantificação do óleo essencial foi realizada através de pesagens em balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Após a quantificação, os recipientes com óleo essencial foram vedados com parafilme, envoltos em papel alumínio e armazenados em freezer, para posteriormente serem analisados.

2.4.2. Identificação e quantificação dos constituintes químicos do óleo essencial

A identificação dos constituintes químicos foi realizada empregando-se cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (GC-MS). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso modelo Shimadzu GC-17A acoplado ao espectrômetro de massas modelo Shimadzu GCMS-QP 5050A. A metodologia empregada para a identificação dos componentes foi a descrita por Adams (1995), sendo empregada coluna DB-5HT, da marca J & W Scientific®, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,32 mm, espessura do filme interno de 0,10 µm, e hélio como gás carreador. As condições de operação do cromatógrafo a gás foram as seguintes: pressão interna da coluna de 56,7 kPa, razão de split de 1:20, fluxo de gás na coluna de 1,0 mL.min⁻¹, velocidade linear do gás de 36,5 cm.s⁻¹, temperatura no injetor de 220 °C, temperatura no detector de 240 °C. A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 60 °C e permanecer por 1 min, após, um incremento de 3 °C por min até atingir 240 °C, quando novamente foi mantida por 30 min, totalizando o tempo de 91 min. O espectrômetro de massas foi programado para realizar leituras numa faixa de 29 a 400 *m/z*, em intervalos de 0,5 s, com energia de ionização de 70 eV e temperatura do detector de 240 °C. O volume de amostra injetado foi de 1 µL, em concentração de 10.000 ppm, utilizando como solvente o hexano. Somente as amostras obtidas da planta fresca foram injetadas, pois apresentavam os mesmos sinais dos demais tratamentos. Para a identificação dos

componentes dos óleos essenciais, além dos espectros de massas sugeridos pela biblioteca presente no aparelho, calcularam-se também os índices de Kovats (índice de retenção relativo).

Para o cálculo dos índices de Kovats, foi injetada no cromatógrafo uma mistura de hidrocarbonetos (C10 a C24), sendo que para cada constituinte do óleo essencial, foram utilizados os tempos de retenção do próprio constituinte e dos hidrocarbonetos, usando a equação descrita em Collins et al. (1997).

A quantificação dos componentes do óleo essencial foi realizada empregando-se cromatografia gasosa associada à detecção por ionização de chamas (GC-FID). O equipamento empregado foi um cromatógrafo gasoso modelo Shimadzu GC-17A acoplado ao detector por ionização de chamas, sendo usada coluna SPB-5, da marca Supelco[®], com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,25 μm , e nitrogênio como gás carreador. As condições de operação do equipamento foram pressão interna da coluna de 100 kPa, razão de split de 1:10, fluxo de gás na coluna de 1,33 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidade linear do gás de 31,80 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, temperaturas no injetor e detector de 250 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 60 $^{\circ}\text{C}$ e permanecer por 1 min, após, um incremento de 3 $^{\circ}\text{C}$ por min até atingir 240 $^{\circ}\text{C}$, totalizando o tempo de 61 min. O volume de amostra injetado foi de 1 μL , em concentração de 10.000 ppm e utilizando como solvente hexano. Para quantificar cada constituinte presente no óleo essencial, foram realizadas integrações das áreas geradas e calculadas pelo programa presente no próprio computador conectado ao GC-FID, sendo os resultados expressos em percentual proporcional de área. No GC-FID foram injetadas as amostras de todos os tratamentos e a identificação de cada componente foi feita comparando-se os tempos de retenção, os índices de Kovats e os cromatogramas gerados no GC-MS e no GC-FID.

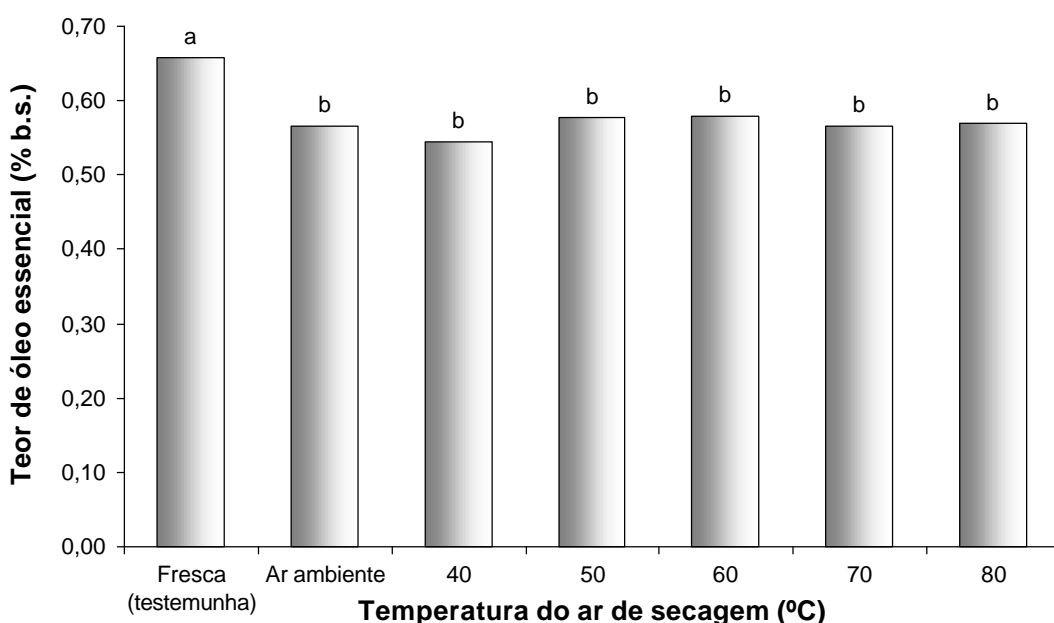
2.5. Delineamento experimental e análise estatística

O delineamento experimental utilizado foi o completamente casualizado, sendo realizados três testes de secagem para cada temperatura do ar. Para as análises

estatísticas, foram realizadas análises de variâncias, de desvios padrão e testes de comparações múltiplas de médias, usando o programa para análise estatística SAEG®, segundo procedimentos descritos em Ribeiro Junior (2001).

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1, são apresentados os resultados obtidos na análise de extração do óleo essencial.



Coefficiente de variação: 2,926 %; Desvio padrão: 0,3390

FIGURA 1. Teor de óleo essencial extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira submetidas à secagem em secador de bandejas com diferentes temperaturas do ar.

A partir dos resultados apresentados na Figura 1, verifica-se que, entre as temperaturas de secagem, não foram observadas diferenças significativas no teor de óleo essencial. Entretanto, quando comparados os tratamentos de secagem com a planta fresca, verificaram-se reduções entre 12,06 e 17,33 % no teor de óleo essencial. Essas reduções podem ser atribuídas à volatilização de parte do óleo essencial durante o processo de secagem. Segundo Gomes et al. (1993) e Ventrella (2000), o óleo essencial, nesta espécie, está localizado em tricomas secretores

presentes na epiderme foliar e também nos parênquimas paliçádico e lacunoso. Outros autores como Deans e Svoboda (1992), Venskutonis (1997), Buggle et al. (1999), Martins (2000), Rocha et al. (2000) e Radünz et al. (2002), trabalhando com outras espécies medicinais, também citam a influência da temperatura do ar de secagem no teor de óleo essencial, relatando que o aumento da temperatura do ar pode ocasionar a volatilização dos óleos essenciais.

Os teores de óleo essencial obtidos pelas extrações estão compatíveis com aqueles observados por pesquisadores que também avaliaram esta espécie, tais como Gomes et al. (1993), Matos et al. (1996), Pino et al. (1997), Zoghbi et al. (1998), Ventrella (2000), Lorenzo et al. (2001), Senatore e Rigano (2001), Stashenko et al. (2004) e Braga et al. (2005).

Na Tabela 1, são apresentados os resultados dos componentes químicos observados nas análises cromatográficas do óleo essencial extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira submetidas à secagem, sob diferentes temperaturas do ar.

TABELA 1. Composição química do óleo essencial extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira submetidas à secagem em secador de bandejas, com diferentes temperaturas do ar (valores expressos em percentual proporcional da área)¹

Sinal	Componentes do óleo	IK ²	Tratamentos de secagem						
			Planta fresca	Ar ambiente	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
1	Sabineno	977	--	--	--	--	--	--	--
2	oct-1-en-3-ol	981	1,78±0,21	0,44±0,26	0,98±0,44	1,11±0,19	1,09±0,16	0,76±0,1	0,84±0,40
3	6-metil-hept-5-em-2-ona	987	1,50±0,14	0,71±0,10	0,70±0,38	0,82±0,11	1,15±0,27	0,71±0,18	0,70±0,24
4	β-Mirceno	992	0,56±0,23	0,36±0,11	0,31±0,13	0,39±0,11	0,74±0,37	0,48±0,17	0,52±0,27
5	Octan-3-ol	994	--	--	--	--	--	--	--
6	p-Cimeno	1025	--	--	--	--	--	--	--
7	Hidrato de <i>cis</i> -sabineno	1068	0,50±0,05	0,63±0,09	0,54±0,08	0,59±0,02	0,63±0,04	0,53±0,10	0,52±0,11
8	Óxido de <i>cis</i> -linalol	1073	--	--	--	--	--	--	--
9	Óxido de <i>trans</i> -linalol	1087	--	--	--	--	--	--	--
10	Hidrato de <i>trans</i> -sabineno	1095	--	--	--	--	--	--	--
11	Linalol	1097	1,47±0,08	1,41±0,11	1,39±0,1	1,50±0,07	1,57±0,09	1,56±0,05	1,27±0,41
12	Terpinen-4-ol	1176	0,20±0,03	0,12±0,01	0,12±0,01	0,15±0,02	0,15±0,02	0,15±0,01	0,14±0,01
13	α-Terpineol	1188	--	--	--	--	--	--	--
14	Nerol	1228	2,57±0,17	0,58±0,03	0,54±0,06	0,70±0,07	0,61±0,09	0,58±0,03	0,60±0,08
15	Neral	1243	31,37±0,64	32,05±1,00	32,61±0,83	31,67±0,75	32,22±0,59	32,28±0,30	32,39±0,46
16	Geraniol	1256	7,59±0,99	3,63±0,53	3,72±0,43	4,21±0,50	4,31±0,70	4,48±0,37	4,40±0,30
17	Geranial	1273	44,37±1,39	51,04±1,15	51,39±0,43	50,56±0,97	49,76±1,44	49,79±0,82	49,93±0,42
18	Acetato de Geranila	1381	0,50±0,05	0,30±0,12	0,54±0,09	0,57±0,02	0,51±0,04	0,71±0,02	0,64±0,08
19	Metil eugenol	1399	0,20±0,03	0,20±0,04	0,20±0,03	0,21±0,03	0,17±0,01	0,19±0,01	0,18±0,01
20	<i>Trans</i> -Cariofileno	1418	1,18±0,80	0,23±0,18	0,32±0,05	0,47±0,48	0,56±0,15	0,44±0,12	0,64±0,22
21	<i>Trans</i> -Nerolidol	1561	0,18±0,04	0,16±0,01	0,15±0,04	0,14±0,02	0,14±0,04	0,17±0,03	0,17±0,02
22	Óxido de cariofileno	1581	0,87±0,30	0,76±0,12	0,78±0,1	1,01±0,29	0,89±0,18	0,99±0,10	1,18±0,12
Total identificado			94,83±1,33	92,61±3,23	94,28±1,44	94,07±1,97	94,49±2,03	93,82±1,39	94,10±1,12

¹Médias de três extrações independentes.

²Índices de Kovats calculados pelos tempos de retenção obtidos pelas análises no GC-MS.

--Quantidades traços.

De acordo com a Tabela 1, observa-se que os componentes majoritários do óleo essencial do quimiotipo de erva-cidreira-brasileira estudado foram neral (*Z*-citral) e geranial (*E*-citral), apresentando somados, teores maiores que 75 % do total. O terceiro componente de maior concentração foi o geraniol, apresentando teor aproximado de 7 %, seguido por outros componentes como o linalol (1,47 %) e o *trans*-cariofileno (1,18 %). Observa-se ainda que, em todos os tratamentos, o total de componentes identificados no óleo essencial foi superior a 92 %. A composição química do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira contendo elevados teores dos isômeros neral e geranial foi observada também nos estudos de Matos et al. (1996), Zoghbi et al. (1998) e Ventrella (2000).

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados dos testes de comparações múltiplas de médias, realizados para os principais componentes do óleo essencial de folhas de erva-cidreira-brasileira submetidas à secagem, com diferentes temperaturas do ar.

TABELA 2. Teor dos principais constituintes químico essencial de

convertendo-se em geranial, o que pode explicar também a diminuição do conteúdo de geraniol. Pode-se observar, ainda, que o conteúdo de nerol não diferiu significativamente entre os tratamentos de secagem, mas apresentou diminuição significativa quando comparado com a planta fresca. Esta diminuição pode ser atribuída à oxidação do nerol durante a secagem, convertendo-se em neral. Analisando-se o constituinte neral, percebe-se um leve aumento, embora não tenham sido observadas diferenças significativas entre os tratamentos de secagem e nem quando estes foram comparados à planta fresca.

Em estudos de secagem de diversas espécies, realizados por outros autores, também foram observadas modificações nos componentes dos óleos essenciais em função da secagem (Deans & Svoboda, 1992; Baritoux et al, 1992; Hansen et al, 1993; Venskutonis, 1997; Buggle et al, 1999; Martins, 2000; Radünz et al, 2002; Radünz, 2004).

4. Conclusões

Para as condições em que o experimento foi realizado, pode-se concluir que a temperatura do ar de secagem influenciou no teor e nos constituintes do óleo essencial:

- Os teores de óleo essencial extraídos das folhas secas a diferentes temperaturas não diferiram estatisticamente entre si, mas foram menores que o da planta fresca.
- A secagem provocou aumento significativo no teor de citral nas folhas, em relação à planta fresca.
- Pode-se recomendar temperaturas do ar de até 80 °C, para a secagem de folhas de erva-cidreira-brasileira, sem prejuízos à qualidade do óleo essencial.

5. Referências Bibliográficas

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by Gas Chromatography Mass Spectroscopy**. Carol Stream-Illinois, Allured Publishing Corporation, 1995. 469p.

ASAE STANDARDS. **Standards engineering practices data**. Adopted and published by: American Society of Agricultural Engineers, 2000. p.565-565.

BALLADIN, D.A. & HEADLEY, O. Evaluation of solar dried thyme (*Thymus vulgaris* L.) herbs. **Renewable Energy**, v. 17, p. 523-531, 1999.

BALBAA, S.I.; HILAL, S.H.; HAGGAG, M.Y. Effect of the use of different methods of drying of *Digitalis lanata* leaves on their quality and glicosidal content. **Planta Medica**, v. 26, p. 20-25, 1974.

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

BIASI, L. A.; COSTA, G. Propagação vegetativa de *Lippia alba* **Ciência Rural** v.33, n. 3, p.455-459, 2003.

BRAGA, M.E.M.; EHLERT, P.A.D.; MING, L.C.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction from *Lippia alba*: global yields, kinetic data, and extract chemical composition **Journal of Supercritical Fluids**, v.34, p.149-156, 2005.

BUGGLE, V.; MING, L.C.; FURTADO, E.L.; ROCHA, S.F.R.; MARQUES, M.O.M. Influence of different drying temperatures on the amount of essential oils and citral content in *Cymbopogon citrates* (DC) Stapf. Poaceae. **Acta Horticulturae**, n. 500, p. 71-74, 1999.

CASTRO, H.G.; FERREIRA, F.A. **Contribuição ao estudo das plantas medicinais: carqueja (*Baccharis genistelloides*)**. Viçosa –MG, UFV, DFT: SUPREMA Gráfica e Editora Ltda, 2001. 102p.

CASTRO, D.M.; MING, L.C.; MARQUES, M.O.M. Composição fitoquímica do óleo essencial de folhas de *Lippia alba* (Mill) N.E.Br. em diferentes épocas de colheita e partes do ramo. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.4, n.2, p.75-79, 2002.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas-SP: Unicamp, 1997. 279p..

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

GOMES, E.C.; MING, L.C.; MOREIRA, E.A.; MIGUEL, O.G. Constituintes do óleo essencial de *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br. (Verbenaceae). **Revista Brasileira de Farmácia**, v.74, n.2, p.29-32, 1993.

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

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. Nova Odessa-SP: Instituto Plantarum, 2002. 512p.

LORENZO, D.; PAZ, D.; DAVIES, P.; VILA, R.; CAÑIGUERAL, S.; DELLACASA, E. Composition of a new essential oil type of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown from Uruguay. **Flavour and Fragrance Journal**, v.16, p.356-359, 2001.

MARTINS, P.M. **Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf)**. Viçosa: UFV, 2000. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola).

MATOS, F.J.A. **Farmácias Vivas**. 3.ed. Fortaleza, UFC-CE, 1998. 219p.

MATOS, F.J.A. As ervas cidreiras do nordeste do Brasil. Estudo de três quimiotipos de *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br – Verbenaceae. **Revista Brasileira de Farmácia**, v.77, n.1, p.137-141, 1996.

MATOS, F.J.A., MACHADO, M.I.L., CRAVEIRO, A.A. AND ALENCAR, J.W. The essential oil composition of two chemotypes of *Lippia alba* grown in Northeast Brazil. **Journal of Essential Oil Research** v.8, n.6, p.695-698, 1996.

MÜLLER, J.; MÜHLBAUER, W. Effects of drying on the essential oil of *Chamomile recutita*. In: International Joint Symposium of Biology and Chemistry of Active Natural Substances, 1990, Bonn. **Anais...** Bonn, 1990. p. 155.

PASCUAL, E.M.; SLOWING, K.; CARRETERO, M.E.; VILLAR, A. Antiulcerogenic activity of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown (Verbenaceae) **II Farmaco** n.56, p.501-504, 2001.

PINO, J.A.; LUIS, A.G.O.; PÉREZ, A.R.; JORGE, M.R.; BALUJA, R. Composición y propiedades antibacterianas del aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) n. e. Brown **Revista Cubana Farmácia** v.30, n.1, P.1-7, 1997.

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*)**. Viçosa: UFV, 2004. 90p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola).

RADÜNZ, L.L.; MELO, E.C.; BERBERT, P.A.; BARBOSA, L.C.A.; ROCHA, R.P.; DE GRANDI, A.,M. Efeitos da temperatura do ar de secagem sobre a qualidade do óleo essencial de alecrim pimenta (*Lippia sidoides* Cham) **Revista Brasileira de Armazenamento** V.27, n.2, p. 09-13, 2002.

REYNOLDS, L.B. Effects of drying on chemical and physical characteristics of American ginseng (*Panax quinquefolius* L.). **Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants**, v. 6, n. 2, p. 9-21, 1998.

RIBEIRO JUNIOR, J. I. **Análises estatísticas no SAEG**. Editora Folha de Viçosa. Viçosa, 2001. 301p.

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

ROCHA, T.; LEBERT, A.; AUDOUIN, M.C. Effect of pretreatments and drying conditions on drying rate and colour retention of basil (*Ocimum basilicum*) **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**. v.26, p.456-463, 1993.

SENATORE, F.; RIGANO, D. Essential oil of two *Lippia* spp. (Verbenaceae) growing wild in Guatemala **Flavour and Fragrance Journal**, v.16, 169-171, 2001.

SILVA, F.; CASALI, V.W.D. **Plantas medicinais e aromáticas: Pós-colheita e óleos essenciais**. Viçosa –MG, UFV, DFT: Arte e Livros, 2000. 135p.

STASHENKO, E.E.; JARAMILLO, B.E.; MARTÍNEZ, J.R. Comparision of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity **Journal of Chromatography A**. v.125, n.1, p.93-103, 2004.

VALE, T.G.; FURTADO, E.C.; SANTOS-JÚNIOR, J.G.; VIANA, G.S.B. Central effects of citral, myrcene and limonene, constituents of essential oil chemotypes from *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown. **Phytomedicine**, v.9, p.709-714, 2002.

VALE, T.G.; MATOS, F.J.A.; LIMA, T.C.M.; VIANA, G.S.B. Behavioral effects of essential oils from *Lippia alba* (Mill.) N.E. brown chemotypes **Journal of Ethnopharmacology**, v.167, n.1, p.127-133, 1999.

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

VENTRELLA, M.C. **Produção de folhas, óleo essencial e anatomia foliar quantitativa de *Lippia alba* (Mill.) N.E. Br. (Verbenaceae) em diferentes níveis de sombreamento e épocas de colheita**. Botucatu-SP: UNESP, 2000. 86p. Tese (Doutorado em agronomia).

VIANA, G.S.B., VALE, T.G., RAO, V.S.N., MATOS, F.J.A. Analgesic and antiinflammatory effects of two chemotypes of *Lippia alba*: a comparative study. **Pharmaceutical Biology**, v.36, n.4, p.1-5, 1998.

ZÉTOLA, M. LIMA, T.C.M.; SONAGLIO, D.; GONZÁLES-ORTEGA, G.; LIMBERGER, R.P.; PETROVICK, P.R.; BASSANI, V.L. CNS activities of liquid and spray-dried extracts from *Lippia alba* - Verbenaceae (Brazilian *false melissa*) **Journal of Ethnopharmacology**, v.82, p.207-215, 2002.

ZOGHBI, M.G.B.; ANDRADE, E.H.A.; SANTOS, A.S.; SILVA M.H.L.; MAIA, J.G.S. Essential oils of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br. Growing Wild in the Brazilian Amazon. **Flavour and Fragrance Journal**, v.13, p.47-48, 1998.

CAPÍTULO 3

Avaliação do tempo de residência no campo, antes da secagem, sobre o teor e a composição química do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira

(*Lippia alba* (Mill) N.E. Brown) - Verbenaceae.

Resumo

A erva-cidreira-brasileira tem sido usada popularmente por suas propriedades terapêuticas, sendo essas propriedades atribuídas ao seu óleo essencial. Com o objetivo de avaliar os efeitos do tempo de residência no campo, antes da secagem, sobre o teor e a composição química do óleo essencial, plantas cultivadas em área experimental, colhidas entre 7 e 8 h, com teor de água em torno a 80 %b.u. foram submetidas a tempos de residência no campo, ao sol e à sombra. Foram usados 0,75 kg de ramos por repetição, que depois de cortados com tamanho máximo de 0,35 m foram colocados em bandejas plásticas de 0,38x0,28x0,09 cm (CxLxA) em camada de 0,15 m de espessura. Em seguida, as bandejas foram pesadas e colocadas ao sol e à sombra, e, depois de decorridos os tempos de 90, 180, 270, 360, 450 e 540 min foram retiradas para avaliações do teor de água e dos óleos essenciais. O teor de água foi determinado pelo método gravimétrico. O óleo essencial foi obtido por hidrodestilação (2 h) seguido de extração com pentano. Em seguida o óleo essencial foi analisado por cromatografia gasosa no GC-MS e no GC-FID. De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que: a) O teor de óleo essencial extraído não foi influenciado pelo tempo de residência no campo, antes da secagem; b) O conteúdo de citral diminuiu e o conteúdo de β -Mirceno aumentou durante a residência no campo, antes da secagem, sendo esses efeitos mais acentuados nas plantas mantidas sob o sol.

Palavras-chave: plantas medicinais, plantas aromáticas, princípio ativo, qualidade, citral.

Evaluating the residence time in field before drying upon the content and chemical composition of the essential oil from the Brazilian lemon-scented verbena (*Lippia alba* (Mill) N.E. Brown) - Verbenaceae

Summary

The Brazilian lemon-scented verbena has been popularly used because their therapeutic properties that are attributed to its essential oil. This study was carried out to evaluate the effects of residence time in field before drying upon the content and chemical composition of the essential oil. The plants cropped in the Ornamental Plants Nursery pertaining to Universidade Federal de Viçosa were harvested between 7 and 8 a.m. with a water content around 80% w.b., and were subjected to residence times in the field, to both the sun and shadow. An amount of 0.75 kg branches were used by replication, and placed at 0.15m-thick layers on plastic trays measuring 0.38 x 0.28 x 0.09 cm (LxWxH). Soon after, the trays were weighted and taken to either the sun and shadow. After the times of 90, 180, 270, 360, 450 and 540 minutes, they were removed for evaluating the contents of the water and essential oils. The water content was determined by the gravimetric method. The essential oil was obtained by hydrodistillation (2 h), following the extraction with pentane. Then, the essential oil was analyzed by gas chromatography in both GC-MS and GC-FID. According to the results, the following conclusions may be drawn: a) The content of the extracted essential oil was not affected by the residence time in field before drying; b) The citral content was decreased and the content of β -myrcene was increased during the residence in the field before drying, and these effects were more accentuated in those plants kept under the sun.

Keywords: medicinal plants, aromatic plants, active principle, quality, citral.

1. Introdução

A *Lippia alba* (Mill) N. E. Brown, também conhecida como erva-cidreira-brasileira, cidreira-de-arbusto, falsa-melissa, entre outros nomes, tem sido usada popularmente por suas propriedades analgésicas, sudoríferas, antiespasmódicas, estomáquicas, emenagogas e antimicrobianas. A composição química de seu óleo essencial tem sido relatada por diferentes autores, apresentando variações quanto aos componentes majoritários, variações essas atribuídas a seus diferentes quimiotipos (Gomes et al, 1993, Matos et al, 1996; Pino, et al, 1997; Pascual, 2001, Senatore & Rigano, 2001, Martins, 2002).

A maior parte dos metabólitos secundários responsáveis pelas atividades terapêuticas das plantas pode ser alterada tanto por fatores ambientais como por procedimentos após a colheita (Charles et al, 1993). Informações a respeito da natureza e intensidade dos processos que ocorrem após a colheita em plantas medicinais e aromáticas ainda são insuficientes (Böttcher & Günther, 1995; Fennell et al., 2004).

O manejo adequado das etapas de colheita, beneficiamento e armazenagem podem evitar perdas e contribuir para a preservação das propriedades do produto. Portanto, a colheita deve ser realizada no momento adequado, de preferência com o tempo seco e após a evaporação do orvalho (Wachowics & Carvalho, 2002).

A perda de água após a colheita é o fator que determinará, em grande parte, as perdas quantitativas e qualitativas na planta, ocorrendo a aceleração da deterioração pelo aumento de algumas reações predominantemente catabólicas (Finger & Vieira, 1997; Kays, 1997).

Segundo Cantwell e Reid (1993), a respiração, a transpiração, o amadurecimento e a senescência são as principais atividades pós-colheita que ocorrem em plantas e que podem resultar em mudanças nas características internas e externas de qualidade. Cunha (1998) atribui como causa de deterioração em produtos recém-colhidos, as alterações fisiológicas, a perda de água, os danos mecânicos nos

tecidos e a invasão de microrganismos, processos esses influenciados pela temperatura.

Logo após a colheita, as plantas devem ser imediatamente transportadas para o local de processamento, para evitar sua degradação, pois o metabolismo não cessa quando as partes colhidas são separadas da planta, levando a processos biológicos de deterioração, como atividade bacteriana, transformações enzimáticas, auto-oxidação e escurecimentos não enzimáticos. Estes processos podem ser minimizados, reduzindo-se o conteúdo de água significativamente. Durante a colheita e o transporte, o material deve ser protegido do sol para evitar o início da fermentação, o que acelera o processo de degradação (Wachowics & Carvalho, 2002).

Manter as plantas no campo depois de colhidas é uma prática utilizada por diversos produtores, pois permite que a colheita realizada durante todo o dia possa ser transportada e secada de uma só vez. Além disso, proporciona uma diminuição no teor de água, facilitando o processo de secagem. Entretanto, podem ocorrer perdas no conteúdo de óleo essencial ou modificações na sua constituição química, comprometendo suas propriedades terapêuticas. De acordo com Martins (2000), a secagem ao sol, para muitas plantas medicinais e aromáticas é totalmente desaconselhada, visto que o processo de fotodecomposição pode ocorrer intensamente, degradando os componentes químicos e causando alterações de cor, sabor e aroma.

Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho, avaliar a influência do tempo de residência no campo, antes da secagem, sobre o teor e os constituintes químicos do óleo essencial de folhas de erva-cidreira-brasileira.

2. Material e Métodos

2.1. Cultivo, colheita e seleção

As plantas utilizadas neste estudo foram cultivadas no Viveiro de Plantas Ornamentais da Universidade Federal de Viçosa e colhidas entre 7 e 8 h da manhã, com teor de água em torno a 80 % b.u. A colheita foi realizada cortando-se a parte aérea da planta 5 cm acima do solo. Imediatamente após a colheita, foram eliminados os ramos doentes e atacados por insetos, bem como os materiais estranhos.

2.2. Caracterização inicial do produto

A fim de determinar as características iniciais do produto, imediatamente após a colheita, foram separadas amostras para as análises do óleo essencial e para a determinação do teor de água.

Para as análises do óleo essencial, foram separadas quatro amostras de 50 g cada, que foram acondicionadas em duas embalagens de polietileno, colocando-se uma dentro da outra, que depois de lacradas, foram armazenadas em freezer, com temperatura de -20 ± 2 °C até o momento das análises.

Para a determinação do teor de água, utilizou-se o método gravimétrico, conforme metodologia descrita pela Asae Standards (ASAE, 2000), para forrageiras e similares (plantas ou folhas), usando-se amostras de 25 g, colocadas em estufa, com circulação forçada de ar em temperatura de 103 ± 2 °C, onde permaneceram por 24 h, sendo realizadas três repetições.

2.3. Residência no campo

O experimento foi realizado em novembro de 2004, nas instalações do Grupo de Pesquisa em Pré-Processamento de Plantas Mediciniais, Aromáticas e Condimentares, localizadas no Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (DEA-UFV).

Logo depois da seleção, os ramos foram cortados com tamanho máximo de 35 cm e acondicionados em bandejas plásticas de 38x28x9 cm (comprimento, largura e

altura), colocando-se aproximadamente 750 gramas de produto por bandeja, com uma camada de aproximadamente 15 cm de altura. Em seguida, as bandejas foram pesadas e colocadas ao sol e à sombra, com o intuito de realizar a residência no campo, sendo preparadas 18 bandejas para cada tratamento (sol e sombra).

Depois de decorridos os intervalos de tempo de 90, 180, 270, 360, 450 e 540 minutos, foram retiradas três bandejas por tratamento, que foram pesadas e seguiram para a etapa de separação, onde se separavam as folhas das demais partes do ramo. Imediatamente após a separação, retiraram-se amostras de folhas, para se determinar o teor de água pelo método gravimétrico e para as análises do óleo essencial. Para as análises do óleo essencial, foram pesadas 4 amostras de 50 g, que foram embaladas e armazenadas conforme descrito anteriormente.

Para o acompanhamento do teor de água durante o armazenamento no campo, foram utilizadas como referência as bandejas que permaneceram até o final do processo (540 min). Essas bandejas foram pesadas em intervalos de 90 min, verificando-se a perda de massa e calculando-se o teor de água.

O monitoramento da temperatura e da umidade relativa do ar ambiente, tanto ao sol quanto à sombra, foi feito utilizando termo-higrógrafo colocado a uma distância de 1,5 m das bandejas e a 1,0 m do chão. A temperatura no interior da massa de produto foi medida com termômetro de mercúrio.

2.4. Análises do óleo essencial

As análises do óleo essencial foram realizadas no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos (LASA), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (DEQ-UFV).

2.4.1. Extração, separação, quantificação e armazenamento do óleo essencial

A extração do óleo essencial foi realizada usando-se aparelho Clevenger adaptado a um balão de 2 L, onde foi colocada a amostra de 50 g juntamente com 1 L de água destilada. Com o objetivo de facilitar a extração, as folhas foram cortadas

transversalmente a cada 1 cm. O tempo de extração, determinado através de testes preliminares, foi de 120 min, contados a partir do momento da ebulição. Durante a extração foram coletadas alíquotas aos 15, 30, 60, 90 e 120 min.

O óleo essencial foi extraído da fase aquosa usando pentano (3x de 50 mL) como solvente extrator. A fração orgânica obtida foi tratada com sulfato de magnésio anidro em excesso, para retirada total da água. A seguir, a solução foi filtrada e, em seguida, concentrada em evaporador rotativo a 40 °C, até atingir quantidade suficiente para possibilitar a transferência para um frasco de 10 mL, sendo este colocado em banho-maria à temperatura de 40 °C, até atingir massa constante.

A quantificação do óleo essencial foi realizada através de pesagens em balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Após a quantificação, os recipientes contendo o óleo essencial foram vedados com parafilme, envoltos em papel alumínio e armazenados em freezer, para posteriormente serem analisados.

2.4.2. Identificação e quantificação dos constituintes químicos do óleo essencial

A identificação dos constituintes químicos foi realizada empregando-se cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (GC-MS). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso modelo Shimadzu GC-17A acoplado ao espectrômetro de massas modelo Shimadzu GCMS-QP 5050A. A metodologia empregada para a identificação dos componentes foi a descrita em Adams (1995), sendo empregada coluna DB-5HT, da marca J & W Scientific®, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,32 mm, espessura do filme interno de 0,10 µm, e hélio como gás carreador. As condições de operação do cromatógrafo a gás foram as seguintes: pressão interna da coluna de 56,7 kPa, razão de split de 1:20, fluxo de gás na coluna de 1,0 mL.min⁻¹, velocidade linear do gás de 36,5 cm.s⁻¹, temperatura no injetor de 220 °C, temperatura no detector de 240 °C. A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 60 °C e permanecer por 1 min, após, um incremento de 3 °C por min, até atingir 240 °C, quando novamente foi mantida por

30 min, totalizando o tempo de 91 min. O espectrômetro de massas foi programado para realizar leituras numa faixa de 29 a 400 m/z , em intervalos de 0,5 s, com energia de ionização de 70 eV e temperatura do detector de 240 °C. O volume de amostra injetado foi de 1 μL , em concentração de 10.000 ppm, utilizando como solvente o hexano. Somente as amostras obtidas da planta fresca foram injetadas, pois apresentavam os mesmos sinais dos demais tratamentos. Para a identificação dos componentes dos óleos essenciais, além dos espectros de massas sugeridos pela biblioteca presente no aparelho, calcularam-se também os índices de Kovats (índice de retenção relativo).

Para o cálculo dos índices de Kovats, foi injetada no cromatógrafo uma mistura de hidrocarbonetos (C10 a C24), sendo que para cada constituinte do óleo essencial, foram utilizados os tempos de retenção do próprio constituinte e dos hidrocarbonetos, usando a equação descrita em Collins et al. (1997).

A quantificação dos componentes do óleo essencial foi realizada empregando-se cromatografia gasosa associada à detecção por ionização de chamas (GC-FID). O equipamento empregado foi um cromatógrafo gasoso modelo Shimadzu GC-17A acoplado ao detector por ionização de chamas, sendo usada coluna SPB-5, da marca Supelco®, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,25 μm , e nitrogênio como gás carreador. As condições de operação do equipamento foram: pressão interna da coluna de 100 kPa, razão de split de 1:10, fluxo de gás na coluna de 1,33 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidade linear do gás de 31,80 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, temperaturas no injetor e detector de 250 °C. A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 60 °C e permanecer por 1 min, após, um incremento de 3 °C por min, até atingir 240 °C, totalizando o tempo de 61 min. O volume de amostra injetado foi de 1 μL , em concentração de 10.000 ppm e utilizando como solvente hexano. Para quantificar cada constituinte presente no óleo essencial, foram realizadas integrações das áreas geradas e calculadas pelo programa presente no próprio computador conectado ao GC-FID, sendo os resultados expressos em percentual proporcional de

área. No GC-FID, foram injetadas as amostras de todos os tratamentos e a identificação de cada componente foi feita comparando-se os tempos de retenção, os índices de Kovats e os cromatogramas gerados no GC-MS e no GC-FID.

2.5. Delineamento experimental e análises estatísticas

O experimento foi conduzido sob um esquema fatorial (2x7), sendo dois níveis para a forma (ao sol e à sombra) e sete níveis para o tempo (0, 90, 180, 270, 360, 450 e 540 min) de residência no campo, sendo realizadas três repetições para cada combinação. Para a análise dos dados, foram realizadas análises de regressão linear, usando o programa EXCEL®, segundo procedimento descrito por Ribeiro Júnior (2004).

3. Resultados e Discussão

Nas Figuras 1 e 2, estão representados os resultados de temperatura e umidade relativa do ar ambiente e temperatura do ar no interior da massa de produto, durante a residência no campo.

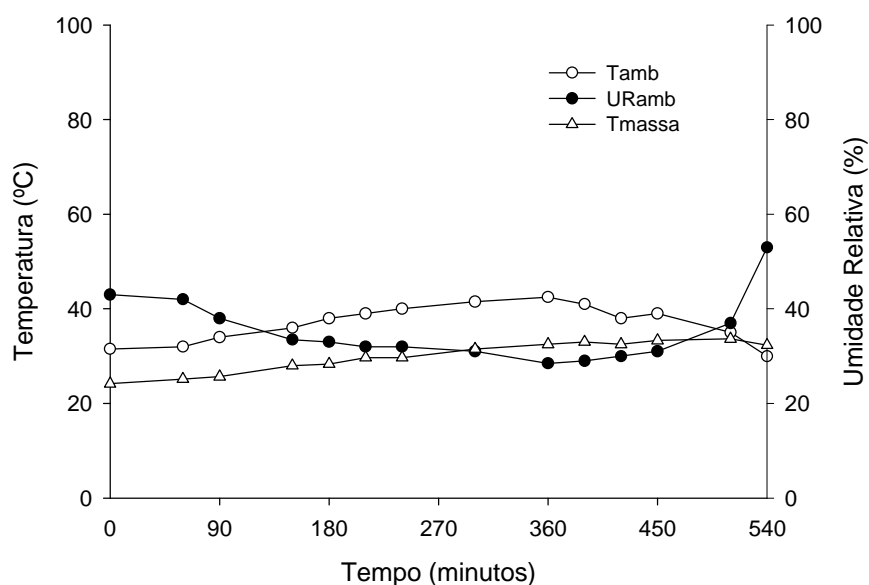


FIGURA 1. Temperatura e umidade relativa do ar ambiente e temperatura do ar no interior da massa do produto, durante a residência no campo ao sol.

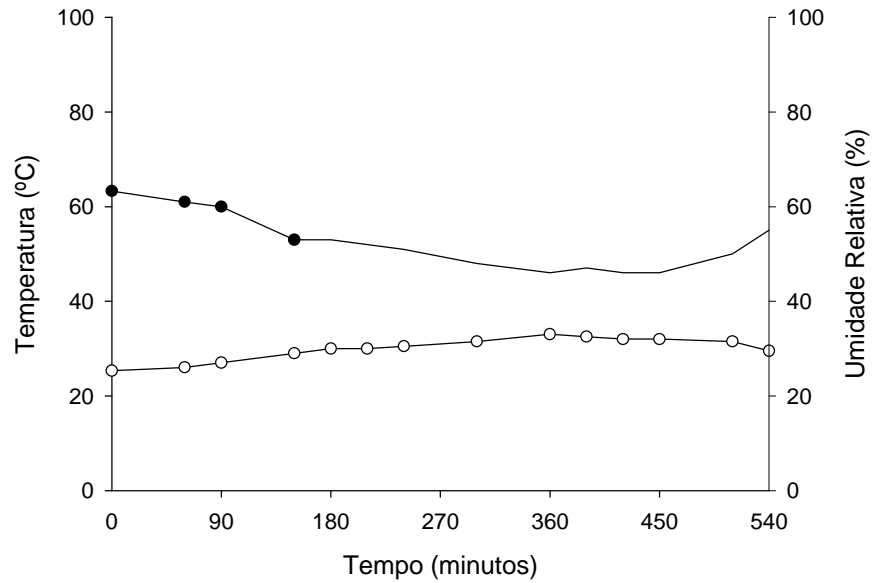


FIGURA 2. Temperatura e umidade relativa do ar ambiente e temperatura do ar no interior da massa do produto, durante a residência no campo à sombra.

Na Figura 3, são apresentados os resultados do teor de água da parte aérea de erva-cidreira-brasileira, durante a residência no campo.

FIGURA 3. Teor de água (% b.u.) da parte aérea de erva-cidreira-brasileira *Lippia alba* (Mill) N.E. Brown, durante a residência no campo, antes da secagem.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, pode-se observar que, durante a residência no campo o teor de água apresentou queda linear nos dois tratamentos. Foi observado, como esperado, maior perda de água, quando as plantas foram mantidas sob o sol. Essa maior perda de água das plantas ao sol em relação às que permaneceram na sombra, se explica pela incidência direta dos raios solares nas folhas, implicando em maiores valores de temperatura com menores valores de umidade relativa (Figuras 1 e 2), o que ocasiona maiores taxas de evaporação de água. Verifica-se ainda que, tanto ao sol quanto à sombra, a temperatura no interior da massa de produto foi menor que a temperatura ambiente, não sendo observado aquecimento no interior da massa de produto. Isto se deve ao fato que o calor produzido pela respiração é liberado imediatamente no ambiente, pois a camada de produto era fina (15 cm).

Na Figura 4, estão representados os resultados do teor de óleo essencial extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira, submetidas à residência no campo ao sol e à sombra.

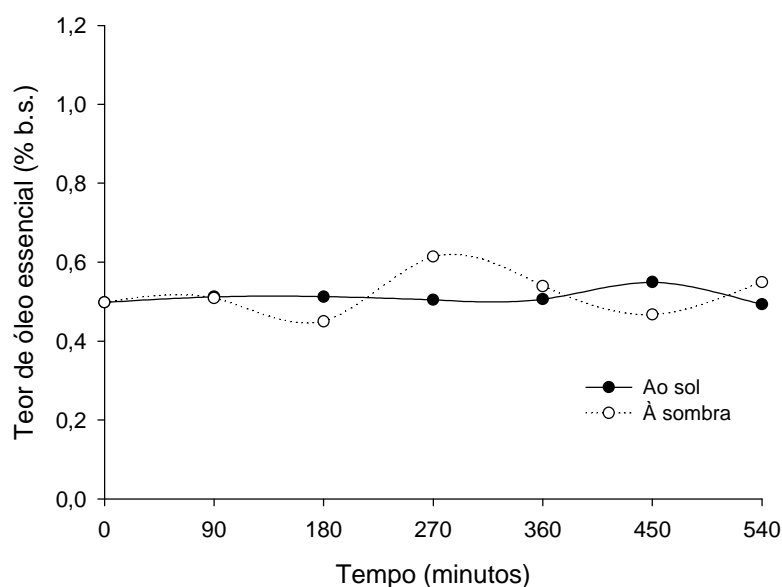


FIGURA 4. Teor de óleo essencial (% b.u.) extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira *Lippia alba* (Mill) N.E. Brown, submetidas à residência no campo, antes da secagem.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 4, observa-se pequena variação no teor de óleo essencial durante a residência no campo, tanto para as plantas mantidas ao sol quanto para as mantidas à sombra. Essa variação não apresenta uma tendência definida, impossibilitando o ajuste de um modelo matemático para este fenômeno. Entretanto, podem-se observar valores muito próximos no teor de óleo essencial no início e ao final do período de residência no campo.

Nas Figuras 5 e 6, estão representados os resultados do citral e do β -mirceno, obtidos das análises cromatográficas realizadas no GC-MS e no GC-FID do óleo essencial extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira, submetidas à residência no campo ao sol e à sombra. Foram realizadas análises estatísticas somente para o citral (neral+geranial) e para o β -mirceno, porque estes componentes são os que têm atividades terapêuticas comprovadas. Entretanto, ainda foram identificados e quantificados outros 20 componentes no óleo essencial, sendo estes: sabineno, oct-1-en-3-ol, 6-metil-hept-5-en-2-ona, octan-3-ol, p-cimeno, hidrato de *cis*-sabineno, óxido de *cis*-linalol, óxido de *trans*-linalol, hidrato de *trans*-sabineno, linalol, terpinen-4-ol, α -terpineol, nerol, geraniol, piperitone, acetato de geranila, metil eugenol, *trans*-cariofileno, *trans*-nerolidol e óxido de cariofileno.

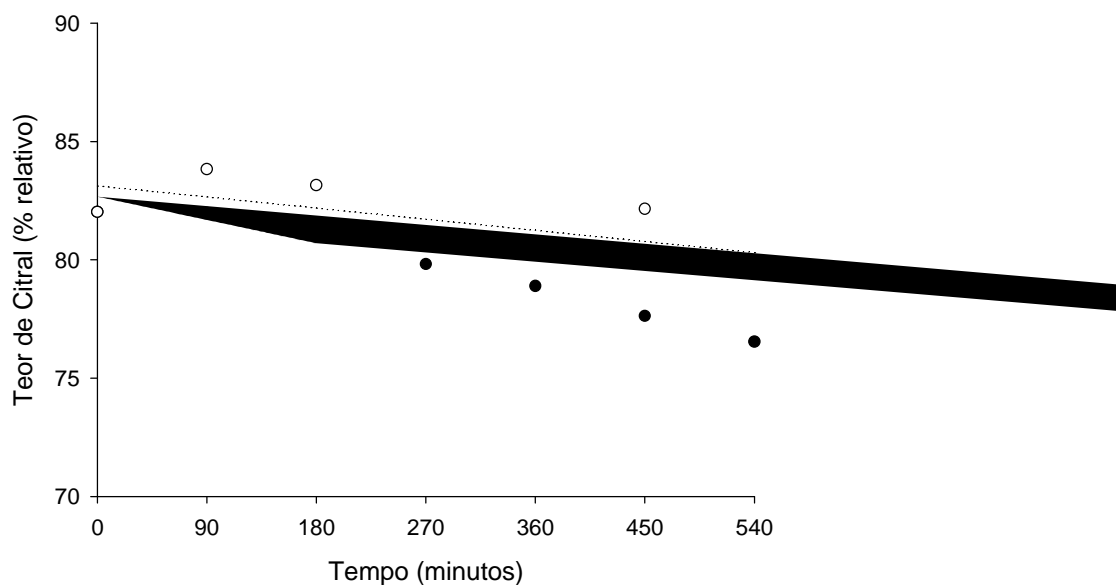


FIGURA 5. Conteúdo de Citral (Neral+Geranial) no óleo essencial extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira *Lippia alba* (Mill) N.E. Brown, submetidas à residência no campo, antes da secagem.

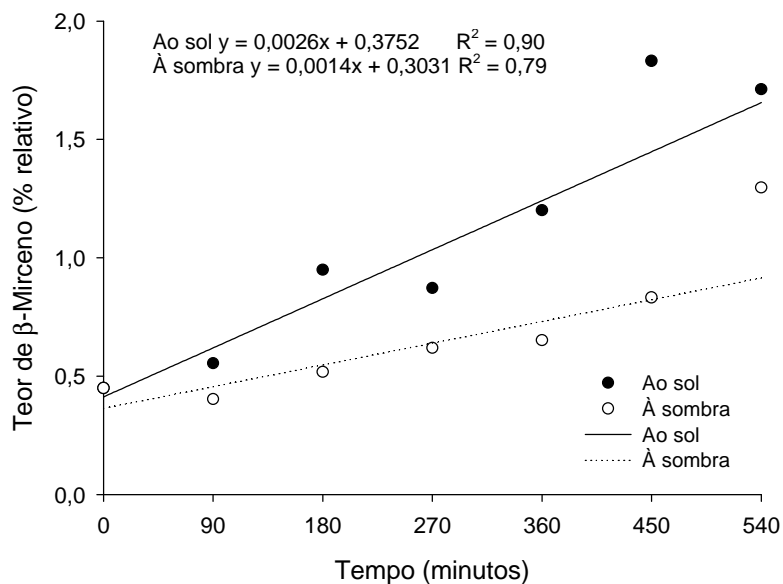


FIGURA 6. Conteúdo de β-mirceno no óleo essencial extraído de folhas de erva-cidreira-brasileira *Lippia alba* (Mill) N.E. Brown, submetidas à residência no campo, antes da secagem.

Observando-se os resultados apresentados na Figura 5, pode-se verificar que o conteúdo de citral (componente majoritário) apresentou tendência a diminuir durante a residência no campo. Essa diminuição foi de aproximadamente 7 % nas plantas sob o sol e 3 % nas plantas mantidas na sombra.

Observando-se os resultados da Figura 6, verifica-se que o conteúdo de β -mirceno aumentou durante o período de residência. Esse aumento foi de aproximadamente 4 vezes nas plantas mantidas ao sol e 3 vezes nas mantidas à sombra.

Devido ao ponto de ebulição do citral (229 °C) ser maior que o do β -mirceno (167 °C), a diminuição do conteúdo de citral não se explica pela sua volatilização. Essa diminuição deve ter ocorrido devido à oxidação do citral. O aumento do β -mirceno pode ser explicado pela sua concentração.

Segundo Martins (2000) e Simões et al. (2003), os fenômenos que estão diretamente ligados à perda dos princípios ativos e alterações de cor, odor e sabor são a degradação enzimática e a foto-decomposição.

Alguns pesquisadores têm realizado trabalhos com o intuito de estudar os fenômenos pós-colheita em plantas medicinais, aromáticas e condimentares, tendo observado, em relação aos princípios ativos, resultados diferentes para cada espécie. Em estudo realizado por Böttcher et al. (1999), com manjerona (*Majorana hortensis* Moench), armazenada por 72 h, no escuro, em condições controladas de temperatura e umidade relativa (10 °C-98 %, 20 °C-95 % e 30 °C-92 a 98 %), observou-se aumento no teor de óleo essencial, atribuindo esse aumento à síntese pós-colheita. Já em estudo realizado com flores de camomila (*Matricaria recutita* L.), armazenadas no escuro, com umidade de colheita e em temperaturas de 10, 20 e 30 °C, pelo período de 90 h, Böttcher et al. (2001) observaram decréscimo no teor de óleo essencial de 20 % para as flores armazenadas a 10 e a 20 °C e de 17 % para as armazenadas a 30 °C. Já ao testarem os mesmos tratamentos de temperatura e umidade relativa com quatro tempos de armazenamento (4, 10, 20 e 80 h após a colheita) para a erva-de-

são-joão (*Hypericum perforatum* L.), Böttcher et al. (2003) observaram que, tanto os níveis de hipericin como os de flavonóides mantiveram-se constantes durante as 80 h de armazenamento. Laughlin (2002), trabalhando com artemísia (*Artemisia annua* L.), submeteu as plantas recém colhidas ao armazenamento no campo por 1, 7 e 21 dias e não observou diferenças nos níveis de artemisinin e de ácido artemisínico.

Os resultados apresentados neste trabalho são um primeiro passo no estudo pós-colheita para a erva-cidreira-brasileira, visto que para esta espécie não foram encontradas informações na literatura. As modificações ocorridas no óleo essencial mostram que, para esta espécie, a residência no campo por até nove horas não influenciou no teor de óleo essencial, mas a composição química do óleo essencial apresentou variações, ocorrendo diminuição do componente principal (cital), permitindo concluir que períodos maiores de residência no campo, antes da secagem, podem causar maiores decréscimos no conteúdo de citral e conseqüentemente diminuição ou perda das atividades terapêuticas desta planta.

4. Conclusões

- O teor de óleo essencial extraído das folhas de erva-cidreira-brasileira não foi influenciado pelo tempo de residência no campo, antes da secagem, tanto para as plantas mantidas ao sol quanto para as mantidas à sombra;

- O conteúdo de citral diminuiu e o de β -mirceno aumentou durante a residência no campo, antes da secagem, sendo esses efeitos mais acentuados nas plantas mantidas ao sol, para ambos os componentes.

5. Referências Bibliográficas

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by Gas Chromatography Mass Spectroscopy**. Carol Stream-Illinois, Allured Publishing Corporation, 1995. 469p.

ANDRADE, F.M.C.; CASALI, V.W.D. **Plantas medicinais e aromáticas: Relação com o ambiente, colheita e metabolismo secundário**. Viçosa –MG, UFV, DFT: Arte e Livros, 1999. 139p.

ASAE STANDARDS. **Standards engineering practices data**. Adopted and published by: American Society of Agricultural Engineers, 2000.

BÖTTCHER, H.; GÜNTHER, I.; Nachernteverhalten und Nacherntephysiologie von Arznei- und Gewürzpflanzen. **Herba Germanica**, Vol.3, p.47-66, 1995.

BÖTTCHER, H.; GÜNTHER, I.; FRANKE, R.; WARNSTORFF, K. Physiological postharvest responses of *Matricaria recutita* L. flowers. **Postharvest Biology and Technology**, v. 22, p. 39-51, 2001.

BÖTTCHER, H.; GÜNTHER, I.; KABELITZ, L. Physiological postharvest responses of Common Saint-John's wort herbs (*Hypericum perforatum* L.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 29, p. 342-350, 2003.

BÖTTCHER, H.; GÜNTHER, I.; BAUERMANN, U. Physiological postharvest responses of marjoram (*Majorana hortensis* Moench). **Postharvest Biology and Technology**, v. 15, p. 41-52, 1999.

CANTWELL, M.J; REID, M.S. Postharvest physiology and handling of fresh culinary herbs. **J. Herbs, Spices Med. Plants**. Vol.1, p.83-127, 1993.

CHARLES, D.J.; SIMON, J.E.; SHOCK, C.C.; FEIBERT, E.B.G.; SMITH, R.M. Effect of water stress and post-harvest handling on artemisinin content in the leaves of *Artemisia annua* L. In: Janick and J. E. Simon (eds.), **New Crops**. p. 628-631. Wiley, New York, 1993.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas-SP: Unicamp, 1997. 279p..

CUNHA, J.C. **Manejo pós-colheita de folhas de cinco espécies ornamentais: ave-do-paráíso (*Strelitzia reginae*), samambaia-paulista (*Nephrolepis pectinata*), costela-de-adão (*Mostera deliciosa*), samambaia-rabo-de-peixe (*Nephrolepis biserrata*) e palmeira-rápis (*Rhapis excelsa*)** Viçosa: UFV, 1988, 90p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 1988.

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

FINGER, F.L.; VIEIRA, G. **Controle da perda pós-colheita de água em produtos hortícolas**. Viçosa: UFV, 1997, 29p.

KAYS, S.J. **Postharvest Physiology of perishable Plant Products**. Exon Press, Athens GA, 1997, 532p.

GOMES, E.C.; MING, L.C.; MOREIRA, E.A.; MIGUEL, O.G. Constituintes do óleo essencial de *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br. (Verbenaceae). **Revista Brasileira de Farmácia**, v.74, n.2, p.29-32, 1993.

LAUGHLIN, J.C. Post-harvest drying treatment effects on anti-malarial constituents of *Artemisia annua* L. **Acta Horticulturae**, n.576, p.315-320, 2002

MARTINS, P.M. **Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf)**. Viçosa: UFV, 2000. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola).

MARTINS, E.R.; CASTRO, D.M.; CASTELLANI, D.C.; DIAS, J.E. **Plantas medicinais**. Viçosa, UFV-MG, 2002. 220p.

MATOS, F.J.A., MACHADO, M.I.L., CRAVEIRO, A.A. AND ALENCAR, J.W. The essential oil composition of two chemotypes of *Lippia alba* grown in Northeast Brazil. **Journal of Essential Oil Research** v.8, n.6, p.695-698, 1996.

PASCUAL, E.M.; SLOWING, K.; CARRETERO, M.E.; VILLAR, A. Antiulcerogenic activity of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown (Verbenaceae) **II Farmaco** n.56, p.501-504, 2001.

PINO, J.A.; LUIS, A.G.O.; PÉREZ, A.R.; JORGE, M.R.; BALUJA, R. Composición y propiedades antibacterianas del aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) n. e. Brown **Revista Cubana Farmácia** v.30, n.1, 1997.

RIBEIRO JUNIOR, J. I. **Análises estatísticas no EXCEL: guia prático**. Editora UFV. Viçosa, 2004. 251p.

SENATORE, F.; RIGANO, D. Essential oil of two *Lippia* spp. (Verbenaceae) growing wild in Guatemala **Flavour and Fragrance Journal**, v.16, 169-171, 2001.

SIMÕES, C.M.O et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5.ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/Editora UFSC, 2003. p.43-74.

WACHOVICS, C.M. & CARVALHO, R.I.N. **Fisiologia Vegetal: produção e pós-colheita**. Curitiba-PR: Editora Universitária Champinat, 2002. 424p.

CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos estudos realizados, pode-se concluir que:

- Os modelos de Page e Midilli et al. foram os que representaram melhor a secagem de erva-cidreira-brasileira;
- Os coeficientes de difusividade efetiva variaram entre $2,91 \times 10^{-12}$ e $11,71 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, na faixa de temperatura estudada;
- A energia de ativação para difusão da água foi de $31,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Os teores de óleo essencial extraídos das folhas secas a diferentes temperaturas do ar não diferiram estatisticamente entre si, mas foram menores que o da planta fresca;
- A secagem provocou aumento significativo no teor de citral nas folhas, em relação à planta fresca;
- Folhas de erva-cidreira-brasileira podem ser secas com temperatura do ar de secagem de até $80 \text{ }^\circ\text{C}$, sem prejuízos à qualidade do óleo essencial;
- O teor de óleo essencial extraído das folhas não foi influenciado pelo tempo de residência no campo, antes da secagem, tanto para as plantas mantidas ao sol quanto para as mantidas à sombra;
- O conteúdo de citral diminuiu e o de β -mirceno aumentou durante a residência no campo, antes da secagem, sendo esses efeitos mais acentuados nas plantas mantidas ao sol, para ambos os componentes.