



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração em Engenharia de Processos

**INFLUÊNCIA DA SECAGEM NO RENDIMENTO E NA
COMPOSIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE**
Eucalyptus citriodora

Autor: Nazareno de Pina Braga

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

Co-orientador: Prof. Dr. José Otávio Brito

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química, área de Concentração
em Engenharia de Processos.

Campinas – SP
Julho - 2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	B73i
V	EX
TOMBO BC/	51702
PROC.	16-83762
C	☐
D	☒
PREÇO	88 11 00
DATA	27-12-82
Nº CPD	

CM00176932-2

18 10 271552

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

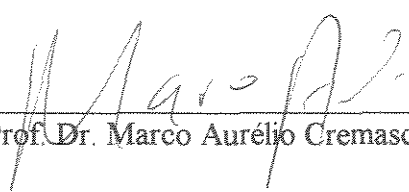
B73i Braga, Nazareno de Pina
Influência da secagem no rendimento e na composição
do óleo essencial das folhas de *Eucalyptus citriodora* /
Nazareno de Pina Braga.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Marco Aurélio Cremasco e José Otávio
Brito.

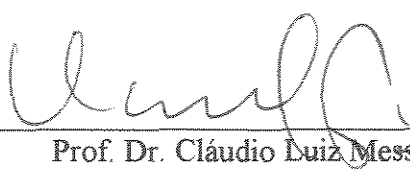
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Secagem. 2. Eucalipto. 3. Essências e óleos
essenciais. 4. Análise cromatográfica. 5. Cromatografia
de gás. 6. Destilação. 7. Separação (Tecnologia). I.
Cremasco, Marco Aurélio. II. Brito, José Otávio. III
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

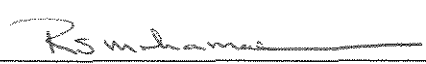
Dissertação de Mestrado defendida por **Nazareno de Pina Braga** e aprovada em 31 de Julho de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco



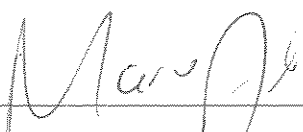
Prof. Dr. Cláudio Luiz Messias



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

112257426

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Nazareno de Pina Braga e aprovada pela comissão julgadora em 31/07/2002.



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

A Deus!!!

...Em particular aos meus pais,
Geraldo e Joana, meus irmãos,
Alexandre, Roberta, Renata,
Fernanda e Rosalina e ao meu
filho Filipe.

A Kiki com todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho, e em especial:

Aos Professores Doutores Marco Aurélio Cremasco e José Otávio Brito pela orientação ética e profissional, paciência e incentivo.

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, através da Área de Concentração em Engenharia de Processos, pela oportunidade e infra-estrutura oferecida ao trabalho.

Ao DEQ/UFPa pelo apoio e em especial ao Professor Célio Augusto Gomes de Souza que de alguma forma me apoiou e incentivou durante esta etapa de minha vida.

À Técnica de laboratório Maria Regina Buck pelo constante apoio nas análises cromatográficas que foram realizadas no Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” em Piracicaba/SP.

Aos funcionários da Estação Experimental de Ciências Florestais de Itatinga pelo apoio na coleta das amostras de folhas de *Eucalyptus citriodora* para os ensaios experimentais.

Ao “seu” Levi pela ajuda como equipamento, ao “seu” Alexandre com a ajuda na parte elétrica e ao Celso pela ajuda na realização das análises físicas e térmicas com a matéria-prima.

À todos os colegas da FEQ e em especial aos amigos Francisléo, Álvaro, Wágner, Uiram, Gêssie e Giselle pelos momentos de descontração e alegria.

Aos integrantes da banca examinadora pelas inestimáveis sugestões e pela correção do texto, que certamente, muito contribuíram para ajudar-me.

A CNPq pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de estudos.

A FAPESP pelo apoio na ajuda financeira na compra dos equipamentos utilizados neste trabalho.

A todos que contribuíram de alguma forma a este trabalho, por menor que tenha sido.

Muito obrigado!!!

SUMÁRIO

Sumário	i
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xxii
Capítulo 1- Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	4
2.1 Óleos essenciais	4
2.2 Eucaliptos	5
2.3 <i>Eucalyptus citriodora</i>	6
2.4. Extração de óleos essenciais.	9
2.4.1 Classificação dos óleos essenciais	10
2.4.2 Obtenção de óleos essenciais	11
2.5. Propriedades termodinâmicas de compostos voláteis	14
2.6. Análise de óleos essenciais	16

2.7 Secagem	17
2.7.1 Cinética de Secagem	18
2.7.2 Secagem de biomateriais	21
2.7.3 Secagem em leito fixo	22
2.8 Planejamento Fatorial	25
Capítulo 3: Materiais e métodos	27
3.1 Materiais	27
3.1.1 Caracterização física das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i>	28
3.1.2. Propriedades térmicas das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i>	31
3.2. Método de estimação da pressão de vapor dos constituintes do óleo essencial nas temperaturas usadas durante o processo de secagem	32
3.3. Equipamentos utilizados na secagem	32
3.4. Equipamentos utilizados na extração do óleo essencial	35
3.5. Equipamento utilizado na análise cromatográfica	36
3.6. Procedimento experimental para caracterização física das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> e de seu óleo essencial	36
3.7. Método de estimativa da pressão de vapor dos constituintes do óleo essencial nas temperaturas de usadas durante o processo de secagem	40

3.8. Determinação da velocidade do ar de secagem	40
3.9. Colocação do material no leito de secagem	41
3.10. Cálculo da área de secagem	41
3.11. Construção das curvas de secagem e taxa de secagem	42
3.12. Procedimento experimental na extração do óleo essencial	42
3.13. Procedimento experimental de secagem das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i>	43
3.14. Procedimento experimental de análise do óleo essencial	44
3.15. Medidas experimentais e resultados esperados	44
3.16. Análise estatística	45
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	47
4.1 – Caracterização física e térmica da matéria prima	47
4.1.1 – Resultados da caracterização física e térmica	47
4.2 – Análise da cinética de secagem para as folhas de <i>E. citriodora</i> (ensaio de 1 a 12)	48
4.2.1. Análise dos efeitos da temperatura do ar e tempo de secagem no rendimento em óleo essencial, teores de citronelal, citronelol e isopulegol, umidade final e temperatura final das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> (ensaio de 1 a 12)	55

4.3. Resultados da análise estatística	60
4.3.1 – Análise da secagem com base na metodologia de superfície de resposta	60
Capítulo 5 – Conclusões e sugestões	74
5.1 – Conclusões	74
5.2 – Sugestões	76
Apêndice A	77
Apêndice B	98
Apêndice C	119
Anexo	140
Referências Bibliográficas	146

RESUMO

Eucalyptus citriodora é uma árvore que apresenta múltiplos usos, podendo sua madeira ser utilizada na indústria de papel e de suas folhas, extrair um óleo essencial de fácil colocação no mercado. Esta espécie fornece um óleo essencial, de odor extremamente agradável, rico em citronelal (70-85%), aldeído que pode ser usado diretamente como inseticida e bactericida, bem como, pode ser utilizado na síntese de fármacos e na indústria de perfumaria. Os produtos de transformação a partir do citronelal têm apreciável valor comercial, como: artemisinina e hidroxycitronelal. Entretanto, um dos problemas que afetam o processamento associado à extração do óleo essencial contido nas folhas, diz respeito ao conteúdo de umidade nelas presente, pois o excesso de água ocasiona o ataque de fungos e, conseqüentemente, a perda das propriedades inerentes ao óleo. Em tal situação, recomenda-se a secagem das folhas, a qual é realizada, normalmente, expondo-as a ação solar. Porém, durante a secagem, etapa que antecede a extração, podem ocorrer problemas como a diminuição do rendimento do óleo essencial e alteração no teor de seu componente principal. Neste trabalho são realizados ensaios experimentais com o objetivo de verificar a influência das variáveis do processo de secagem: temperatura do ar de secagem (60, 70 e 80 °C), carga de material (150; 200 e 250 g), velocidade do ar de secagem (4,26; 6,05 e 7,43 cm/s) e tempo de secagem (30, 60 e 90 min). Foi verificado que teor de citronelal adimensional pode ser estimado por modelo polinomial de primeira ordem, como função da velocidade do ar de secagem, tempo de secagem e pela combinação binária da temperatura e tempo de secagem, e velocidade e tempo de secagem. Além disso, o rendimento em óleo essencial e a temperatura final das folhas não foram influenciados pelas variáveis do processo de secagem utilizadas neste trabalho. Finalmente, o secador convectivo de leito fixo utilizado neste trabalho produziu um rendimento maior de óleo essencial com teores de citronelal competitivos a níveis de mercado.

Palavras-chave: secagem em leito fixo, óleo essencial, *Eucalyptus citriodora*.

ABSTRACT

Eucalyptus citriodora is a tree that presents multiple uses, being able its wood to be used in the paper industry and of its leaves, to extract an essential oil of easy placement in the market. This species supplies an essential oil, of extremely pleasant scent, rich in citronellal (70-85%), aldehyde that can be used directly as insecticide and bactericide, as well as, it can be used in the drug synthesis and in the perfumery industry. Both transformation products starting from the citronellal have appreciable commercial value, as: artemisinin and hidroxicitronellal. However, one of the problems that affect the processing associated to the extraction of the essential oil contained in the leaves, it concerns the humidity content in them present, because water excess cause the attack of microorganisms and, consequently, the loss of the inherent properties to the oil. In such situation, the drying of the leaves is recommended, which is accomplished, usually, exposing them the solar action. However, during the drying, stage that precedes the extraction, they can happen problems as the decrease of the yield in essential oil and alteration in the content of your principal component. In this work are accomplished experimental tests with the objective of verifying of the variables of the drying process: drying air temperature (60, 70 and 80 °C), material load (150, 200 e 250 g), drying air speed (4,25; 6,05 and 7,43 cm/s) and drying time (30, 60 and 90 min). It was verified that adimensionless citronellal content can be estimated by a first polinomial model, as function of the drying temperature and air drying velocity and the binary combination of the drying temperature and time, and drying velocity and time. Moreover, the essential oil yield wasn't influenced by the conditions used in this work. Finally, the fixed bed convective dryer has carried to a larger oil yield with citronellal content commercially competitive.

Key-words: fixed-bed drying, essential oil, *Eucalyptus citriodora*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Flores e folhas típicas do <i>Eucalyptus citriodora</i> .	7
Figura 2.2	Plantação de <i>Eucalyptus citriodora</i> na Estação Experimental de Itatinga, SP.	9
Figura 2.3	Glândulas de óleo na superfície da folha de <i>Eucalyptus citriodora</i> .	9
Figura 2.4	Sistema de extração Clevenger.	13
Figura 2.5	Curva típica de secagem.	19
Figura 2.6	Curva típica de taxa de secagem (W versus X).	19
Figura 2.7	Curva típica de taxa de secagem (W versus t).	20
Figura 2.8	Sistema de secagem em leito fixo.	25
Figura 2.9	Câmara de secagem em leito fixo.	25
Figura 3.1	Dimensões das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> utilizadas no trabalho (média).	27
Figura 3.2	Dimensões do secador de leito fixo.	28
Figura 3.3	Esquema de um picnômetro automático a gás.	29
Figura 3.4	Penetrômetro e seus componentes.	30

Figura 3.5	Penetrômetro com uma amostra porosa após a intrusão de mercúrio.	30
Figura 3.6	Detalhe fotográfico do sistema de secagem em leito fixo.	33
Figura 3.7	Estufa e balança semi-analítica utilizada na determinação do teor de umidade inicial.	33
Figura 3.8	Sistema de secagem utilizado neste trabalho.	34
Figura 3.9	Detalhe fotográfico do sistema de extração de óleo essencial de <i>Eucalyptus citriodora</i> .	35
Figura 3.10	Sistema de extração tipo Clevenger.	36
Figura 3.11	Esquema do leito de secagem.	41
Figura 4.1	Cinética de secagem das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> para os ensaios de 1 a 6.	48
Figura 4.2	Curva da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios de 1 a 6.	49
Figura 4.3	Curva da cinética de secagem para diferentes tempos de secagem para os ensaios de 7 a 10.	50
Figura 4.4	Curvas da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios de 7 a 10.	50
Figura 4.5	Influência da carga sobre a cinética de secagem das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> para os ensaios 3 e 11.	51

Figura 4.6	Curvas da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios 3 e 11.	52
Figura 4.7	Influência da velocidade do ar de secagem na cinética de secagem das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> para os ensaios 2 e 12.	53
Figura 4.8	Curvas da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios 2 e 12.	53
Figura 4.9	Rendimento do óleo essencial em função da temperatura do ar de secagem.	56
Figura 4.10	Rendimento em óleo essencial em função do tempo de secagem ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_0 = 100\text{ g}$, $v = 7,43\text{ cm/s}$).	56
Figura 4.11	Teores adimensionais de citronelal, citronelol e isopulegol em função da temperatura do ar de secagem.	57
Figura 4.12	Teores adimensionais de citronelal, citronelol e isopulegol em função do tempo de secagem.	58
Figura 4.13	Teores adimensionais de citronelal, citronelol e isopulegol em função do rendimento em óleo essencial.	59
Figura 4.14	Influência da temperatura do ar de secagem no teor de umidade adimensional nas folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> .	59
Figura 4.15	Influência da temperatura do ar de secagem na temperatura das folhas de <i>Eucalyptus citriodora</i> .	60
Figura 4.16	Reprodutibilidade das curvas de secagem no ponto central do	

	planejamento estatístico.	63
Figura 4.17	Gráfico de probabilidade normal dos efeitos estimados para o teor de citrônella adimensional.	65
Figura 4.18	Gráfico de barras dos efeitos estimados e combinados para a resposta teor de citrônella adimensional.	66
Figura 4.19	Comparação entre o modelo e os dados experimentais.	67
Figura 4.20	Superfície de resposta para o teor de citrônella adimensional em função de X_3 e X_4 .	68
Figura 4.21	Curvas de nível para o teor de citrônella adimensional em função de X_3 e X_4 .	69
Figura A1.1	Curva de secagem (corrida 13).	78
Figura A1.2	Curva de taxa de secagem (corrida 13).	79
Figura A1.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 13).	79
Figura A2.1	Curva de secagem (corrida 14).	80
Figura A2.2	Curva de taxa de secagem (corrida 14).	81
Figura A2.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 14).	81
Figura A3.1	Curva de secagem (corrida 15).	82
Figura A3.2	Curva de taxa de secagem (corrida 15).	83

Figura A3.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 15).	83
Figura A4.1	Curva de secagem (corrida 16).	84
Figura A4.2	Curva de taxa de secagem (corrida 16).	85
Figura A4.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 16).	85
Figura A5.1	Curva de secagem (corrida 17).	86
Figura A5.2	Curva de taxa de secagem (corrida 17).	87
Figura A5.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 17).	87
Figura A6.1	Curva de secagem (corrida 18).	88
Figura A6.2	Curva de taxa de secagem (corrida 18).	89
Figura A6.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 18).	89
Figura A7.1	Curva de secagem (corrida 19).	90
Figura A7.2	Curva de taxa de secagem (corrida 7).	91
Figura A7.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 7).	91
Figura A8.1	Curva de secagem (corrida 8).	92
Figura A8.2	Curva de taxa de secagem (corrida 8).	93
Figura A8.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 8).	93

Figura A9.1	Curva de secagem (corrida 9).	94
Figura A9.2	Curva de taxa de secagem (corrida 9).	95
Figura A9.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 9).	95
Figura A10.1	Curva de secagem (corrida 10).	96
Figura A10.2	Curva de taxa de secagem (corrida 10).	97
Figura A10.3	Curva de taxa de secagem em função do tempo (corrida 10).	97
Figura B1	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 13).	99
Figura B2	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 13).	100
Figura B3	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 14).	101
Figura B4	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 14).	102
Figura B5	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 15).	103
Figura B6	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 15).	104
Figura B7	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 16).	105

Figura B8	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 16).	106
Figura B9	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 17).	107
Figura B10	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 17).	108
Figura B11	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 18).	109
Figura B12	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 18).	110
Figura B13	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 19).	111
Figura B14	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 19).	112
Figura B15	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 20).	113
Figura B16	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 20).	114
Figura B17	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 21).	115
Figura B18	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 21).	116

Figura B19	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 22).	117
Figura B20	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> antes da secagem em leito fixo (extração 2, para corrida 22).	118
Figura C1	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 13).	120
Figura C2	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 13).	121
Figura C3	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 14).	122
Figura C4	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 14).	123
Figura C5	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 15).	124
Figura C6	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 15).	125
Figura C7	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 16).	126
Figura C8	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 16).	127
Figura C9	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 17).	128

Figura C10	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 17).	129
Figura C11	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 18).	130
Figura C12	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 18).	131
Figura C13	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 19).	132
Figura C14	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 19).	133
Figura C15	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 20).	134
Figura C16	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 20).	135
Figura C17	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 21).	136
Figura C18	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 21).	137
Figura C19	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 22).	138
Figura C20	Cromatograma do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 22).	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Rendimento em óleo essencial, constituinte principal de espécies de <i>Eucaliptos</i> e sua utilização.	6
Tabela 2.2	Principais constituintes do óleo essencial de <i>Eucalyptus citriodora</i> e suas propriedades físico-químicas.	8
Tabela 2.3	Monoterpenos e sesquiterpenos.	15
Tabela 2.4	Análise de vários métodos de secagem sobre a perda de compostos aromáticos.	22
Tabela 3.1	Constantes para a estimativa de C_p (faixa de aplicação: 0 – 100 °C).	31
Tabela 3.2	Constantes para a estimativa de λ_p (faixa de aplicação: 0 – 100 °C).	31
Tabela 3.3	Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento da metodologia de superfície de resposta.	45
Tabela 3.4	Matriz de experimentos.	46
Tabela 4.1	Propriedades físicas de folhas de <i>E. citriodora</i> utilizadas neste trabalho.	47
Tabela 4.2	Propriedades do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> .	47
Tabela 4.3	Pressão de vapor dos constituintes principais do óleo essencial de <i>Eucalyptus citriodora</i> (Equação de Antoine-Grain).	48
Tabela 4.4	Coefficiente dos modelos ajustados para o teor de umidade das folhas de <i>E. citriodora</i> para os períodos à taxa de secagem	

	constante e decrescente.	54
Tabela 4.5	Resultados obtidos e variáveis utilizadas nos ensaios de 1 a 12.	54
Tabela 4.6	Matriz de experimentos e resultados da metodologia de superfícies de resposta.	61
Tabela 4.7	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{X}$.	62
Tabela 4.8	Análise de variância para a resposta $\bar{X}$.	62
Tabela 4.9	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{C}_{al}$.	64
Tabela 4.10	Análise de variância para a resposta $\bar{C}_{al}$.	65
Tabela 4.11	Coeficientes de regressão para resposta $\bar{C}_{al}$.	67
Tabela 4.12	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{R}_d$.	70
Tabela 4.13	Análise de variância para a resposta $\bar{R}_d$.	70
Tabela 4.14	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{C}_{ol}$.	71
Tabela 4.15	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{C}_{is}$.	72
Tabela 4.16	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta T_f .	72
Tabela 4.17	Ajuste do conteúdo de umidade das folhas de <i>E. citriodora</i> como tempo, para os períodos à taxa de secagem constante e decrescente, utilizando as equações da reta e de Page.	73
Tabela A1	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 13).	78

Tabela A2	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 14).	80
Tabela A3	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 15).	82
Tabela A4	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 16).	84
Tabela A5	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 17).	86
Tabela A6	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 18).	88
Tabela A7	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 19).	90
Tabela A8	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 20).	92
Tabela A9	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 21).	94
Tabela A10	Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 22).	96
Tabela B1	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 13, extração 1 – antes da secagem).	99
Tabela B2	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 13, extração 2 – antes da secagem).	100
Tabela B3	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 14, extração 1 – antes da secagem).	101
Tabela B4	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 14 – extração 2 – antes da secagem).	102
Tabela B5	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 15, extração 1 – antes da secagem).	103

Tabela B6	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 15, extração 2 – antes da secagem).	104
Tabela B7	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 16, extração 1 – antes da secagem).	105
Tabela B8	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 16, extração 2 – antes da secagem).	106
Tabela B9	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 17, extração 1 – antes da secagem).	107
Tabela B10	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 17, extração 2 – antes da secagem).	108
Tabela B11	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 18, extração 1 – antes da secagem).	109
Tabela B12	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 18, extração 2 – antes da secagem).	110
Tabela B13	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 19, extração 1 – antes da secagem).	111
Tabela B14	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 19 – extração 2 – antes da secagem).	112
Tabela B15	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 20, extração 1 – antes da secagem).	113
Tabela B16	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 20, extração 2 – antes da secagem).	114

Tabela B17	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 21, extração 1 – antes da secagem).	115
Tabela B18	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 21, extração 2 – antes da secagem).	116
Tabela B19	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 22, extração 1 – antes da secagem).	117
Tabela B20	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 22, extração 2 – antes da secagem).	118
Tabela C1	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 13, extração 1 – pós-secagem).	120
Tabela C2	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 13, extração 2 – pós- secagem).	121
Tabela C3	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 14, extração 1 – pós-secagem).	122
Tabela C4	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 14, extração 2 – pós- secagem).	123
Tabela C5	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 15, extração 1 – pós-secagem).	124
Tabela C6	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 15, extração 2 – pós- secagem).	125
Tabela C7	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 16, extração 1 – pós-secagem).	126

Tabela C8	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 16, extração 2 – pós- secagem).	127
Tabela C9	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 17, extração 1 – pós-secagem).	128
Tabela C10	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 17 – extração 2 – pós- secagem).	129
Tabela C11	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 18, extração 1 – pós-secagem).	130
Tabela C12	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 18, extração 2 – pós- secagem).	131
Tabela C13	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 19, extração 1 – pós-secagem).	132
Tabela C14	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 19, extração 2 – pós- secagem).	133
Tabela C15	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 20, extração 1 – pós-secagem).	134
Tabela C16	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 20, extração 2 – pós- secagem).	135
Tabela C17	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 21, extração 1 – pós-secagem).	136
Tabela C18	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 21, extração 2 – pós- secagem).	137

Tabela C19	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 10, extração 1 – pós-secagem).	138
Tabela C20	Composição química do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> (corrida 10 – extração 2 – pós- secagem).	139

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

a – constante da equação de Page, equação 3.12;

A – área do leito de secagem transversal ao fluxo de ar, L^2 ;

b – constante da equação de Page, equação 3.12;

$\bar{C}$ - teor dos componentes no óleo essencial de *E. citriodora*, adimensional;

c_p – calor específico;

d – constante da equação de Page, equação 3.13;

n – constante da equação de Page, equação 3.13;

$\bar{R}_d$ - rendimento em óleo essencial, adimensional;

R_d – rendimento em óleo essencial em base úmida, %;

T – temperatura, t

t – tempo de secagem, T ;

v – velocidade do ar de secagem, $L \cdot T^{-1}$;

W – taxa de secagem, $M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$;

W_0 – massa inicial de folhas de *Eucalyptus citriodora*, M ;

X – teor de umidade do material, $M \cdot M^{-1}$

$\bar{X}$ - teor de umidade adimensional, adimensional;

X_1, X_2, X_3, X_4 – variáveis codificadas do planejamento experimental;

$X(t)$ – teor de umidade em função do tempo, %b.s;

LETRAS GREGAS

ΔH - calor latente, $F \cdot M^{-1}$

κ – constante da equação de Page, equação 3.13, adimensional;

ρ - massa específica, ML^{-3} ;

λ - condutividade térmica, $MLt^{-1}T^{-3}$;

SUBSCRITOS

al – citrônella;

bu – base úmida;

bs – base seca;

cr- crítico;

e – equilíbrio

ff – folhas frescas;

fs - folhas secas;

is – isopulegol;

L – leite;

ol – citrônella;

r – razão;

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os óleos voláteis são líquidos voláteis, refringentes, de odor característico que podem ser encontrados em várias partes de plantas: folhas, cascas e frutos (ANDRADE e GOMES, 2000). Existem plantas que possuem, principalmente em suas folhas, óleos essenciais que podem ser utilizados em diversos ramos da indústria: alimentícia e farmacêutica. Uma grande quantidade de plantas são usadas com fins medicinais mas, em muitos casos, o próprio óleo volátil é utilizado como medicamento. De modo análogo, muitas plantas são pulverizadas e empregadas como especiarias e condimentos (anis, cravo-da-índia, noz-moscada). Além dos usos farmacêuticos, os óleos voláteis são empregados como aromatizantes de alimentos, bem como matéria prima de perfumes e cosméticos.

Os eucaliptos possuem mais de 600 espécies, sendo que cada espécie produz um óleo de composição química e de constituintes completamente diferentes. Porém, um óleo de eucalipto de mesma espécie é geralmente constante em seus constituintes e composição química.

Os eucaliptos são fontes de madeira e embora as folhas de todas as espécies contenham algum óleo de eucalipto, apenas 20 espécies têm óleo suficiente, de valor comercial, para ser explorado e destas somente 10 contam por quase toda a produção mundial.

O óleo de eucalipto pode ser agrupado de acordo com seu uso, dentro de três classes: óleos com propósitos medicinais, como *Eucalyptus globulos*, industriais, como *E. dives* variedade felandrene, e de perfumaria, como *E. citriodora*. Óleos de perfumaria contam com somente uma pequena fração do uso total entre essas três classes citadas acima enquanto que os óleos medicinais e industriais são usados em iguais proporções (BOLAND e BROPHY, 1991). O óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, que contém como constituinte principal o *citronelal*, é indispensável na fabricação de alguns produtos: cremes dentais, desinfetantes, antibactericida, repelentes, perfumes, entre outras.

No Brasil, o *Eucalyptus citriodora* está adaptado a diversas regiões, sendo amplamente cultivado para a produção de madeira, e em alguns locais, para a extração de óleo essencial (ANDRADE, 1991; ARAÚJO, 1993). A produção deste óleo, em 1995, foi estimada em 1000 toneladas anuais, sendo que 90% dessa quantia foi destinada à

exportação (SILVEIRA e BRITO, 1995), mostrando com isso que o Brasil tem grande participação no mercado mundial desse produto, que no início dos anos 90 era estimado em 5000 toneladas ao ano (COPPEN e HONE, 1992). Atualmente, apesar de não existirem dados concretos, estima-se que a produção nacional esteja entre 500 e 1000 toneladas por ano (SILVEIRA e BRITO, 1995), fazendo com que o Brasil seja o 2º maior produtor mundial de óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, a China é a 1º maior produtor. A obtenção de princípios ativos vegetais está deixando de ser extrativista e assumindo caráter produtivo (VARGAS et al., 2000), obrigando com isso a otimização de etapas de processamento das plantas e extração de seus constituintes químicos.

A destilação do óleo essencial das folhas verdes do *Eucalyptus citriodora* possibilita, a baixo custo, a obtenção de um produto que, ao que tudo indica, é de fácil colocação no mercado consumidor, sendo uma técnica que pode ser implementada por pequenos produtores rurais (ANDRADE e GOMES, 2000). A obtenção desse óleo é comumente obtida por destilação a arraste de vapor. A destilação alcança rendimentos de óleo essencial elevado quando ocorre a diminuição do conteúdo de umidade inicial por meio da secagem de suas folhas, mas se esta etapa não for bem controlada pelas variáveis do processo: temperatura do ar de secagem, carga de material, velocidade do ar de secagem, tempo de secagem, pode ocorrer perdas no rendimento e no teor de seu constituinte principal, citronelal.

O processo de secagem é recomendado para a maioria das espécies medicinais, aromáticas e condimentares pois é muito importante para estabilização do metabolismo da planta, imobilizando a ação enzimática degradadora dos princípios ativos existentes (CORRÊA Jr. et al., 2000; HEWRTWIG, 1991). Por exemplo, foi verificado que a obtenção do óleo essencial de galhos e folhas de pimenta longa, através da extração por arraste a vapor era mais bem efetuada após redução do seu conteúdo de umidade inicial, por meio das variáveis, temperatura do ar de secagem, velocidade do ar de secagem e tempo de secagem, que o teor de umidade superior a 30 %b.u ocasiona formação de emulsão tornando difícil o processo de separação entre óleo e água, resultando consequentemente, num baixo rendimento em óleo (MAIA e SILVA, 1995). Para a obtenção do óleo essencial das folhas de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf) submetidas aos tratamentos de secagem, em que foram avaliadas a temperatura (40 °C, 50 °C e 60 °C) e velocidade do ar (0,5 m/s e 1,0 m/s) de secagem, verificou-se que a temperatura do ar de secagem influenciou de forma positiva a extração do óleo essencial, havendo um aumento no

rendimento de óleo essencial de 21% em relação ao produto fresco em função do aumento da temperatura. O teor de do componente principal deste óleo essencial (citral) houve aumento de 5% em seu teor a 40 °C, em relação produto fresco. Para as temperaturas de 50 °C e 60 °C constatarem-se perdas no teor de citral de 3,5% e 12%, respectivamente. Tendo em vistas os trabalhos mencionados acima, a secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* em secador de leito fixo poderá ser uma alternativa viável para reduzir o teor de umidade do material até um valor adequado para obtenção de um maior rendimento de óleo essencial sem alterar sua composição química.

A partir da secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* em secador de leito fixo, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Verificar a influência das variáveis do processo de secagem em leito fixo, temperatura de secagem, velocidade do ar de secagem, carga de material e tempo de duração da secagem, no rendimento e na composição do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*;
- Verificar a influência, individual e/ou combinada, das variáveis operacionais temperatura do ar de secagem, velocidade do ar de secagem, carga de material e tempo de secagem nos teores finais de umidade, temperatura final do material, teores relativos de citronelal, citronelol e isopulegol;
- Com base na metodologia de superfície de resposta, desenvolver a otimização estatística do processo de secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* em leito fixo, em função das variáveis estatisticamente para as respostas, rendimento em óleo essencial, umidade final, temperatura final, teores dos constituintes do óleo essencial.
- Quantificar a eficiência do secador em função do rendimento em óleo essencial.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos essenciais

Os óleos essenciais são líquidos voláteis, refringentes, de odor característico. Eles se acumulam em certos tecidos no interior das células vegetais ou de reservatórios de essência, sob a epiderme dos pêlos das glândulas ou nos espaços intracelulares (BOLAND e BROPHY, 1991). São extraídos de plantas frescas ou secas mediante destilação por vapor de água, extração pura ou simples ou outras técnicas (por pressão, por absorção de gorduras ou por extração utilizando-se fluido supercrítico). São chamados óleos voláteis, etéreos ou essenciais devido seus componentes químicos evaporarem quando expostos ao ar em temperatura ambiente (GUENTHER, 1972). Os compostos voláteis provenientes de plantas estão atraindo a atenção do homem desde a antiguidade com princípios aromáticos ou espécies de grande complexidade em sua composição. O estudo dos óleos essenciais como matérias primas básica para indústria de fragrância e alimentícia, tem se transformado em uma das áreas de investigação e desenvolvimento mais importante para muitos países (BOLAND e BROPHY, 1991).

Os componentes químicos dos óleos voláteis podem ser divididos em duas classes, com base na sua biossíntese de origem: derivados dos terpenóides, formados pela via do ácido mevalônico-acetato e compostos aromáticos pela via do ácido chiquímico-fenil propanóide (BOLAND e BROPHY, 1991). Possuem odores próprios, alto índice de refração e a maioria são opticamente ativos. Via de regra, os óleos voláteis são imiscíveis em água, mas solúveis em éter, álcool e na maioria dos orgânicos. Do ponto de vista químico, um óleo essencial é uma mistura heterogênea e complexa, possuindo de 50 a 300 constituintes voláteis distribuídos principalmente entre: terpenóides (mono e sesquiterpenos), lignóides (derivados alil e propenil), hidrocarbonetos, fenóis, éteres, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois a ácidos (FARIA, 1998; ARAÚJO, 1999).

O Brasil possui tradição no cultivo de certas plantas aromáticas e na produção de óleos essenciais. Isso vem proporcionando importante divisa de exportações sendo

crescente a absorção desses produtos pelas grandes indústrias da área de alimentos, fármacos, perfumes e cosméticos, inseticidas, detergentes e desinfetantes.

2.2. Eucaliptos

Mais de 600 espécies de árvores e arbustos aromáticos perenes pertencem ao gênero Eucalipto que é nativo na Austrália (PENFOLD e WILLIS, 1961). O eucalipto foi introduzido, com muito sucesso, na Europa, Argélia, Índia, México, E. U. A., América Central e do Sul. Os eucaliptos estão entre as plantas de mais rápido crescimento e as árvores mais altas do mundo. Os ramos crescem com rapidez e podem atingir mais de 4 metros em um ano. Existem espécies cujas árvores registram alturas superiores a 100 m.

Algumas espécies de eucaliptos podem ser cultivados em terras secas; ou em terras úmidas; alagadiças; em condições de proximidade do mar; outras são indicadas para terras pouco férteis; ou de boa fertilidade; ou ainda para solos arenosos. São extensivamente empregadas, por seu rápido crescimento e porte, para formar quebra-ventos ou em arborizações rodoviárias. Grandes quantidades de pés são cortadas anualmente para fornecer postes e mourões de cerca. Há qualidades indicadas como produtoras de madeiras para marcenaria, para construções e para lenha (GUENTHER, 1972).

Os eucaliptos são ricos em óleos voláteis, com mais de 40 tipos diferentes registrados. Os mais comuns são: cineol (eucaliptol), um composto terpênico com odor típico do eucalipto; citronelal, com aroma de limão; piperonal, um aldeído fenólico com odor de menta; e pineno, de odor semelhante ao de aguarrás (BOLAND e BROPHY, 1991). A composição química de eucaliptos, variações das espécies, teor dos constituintes e faixa de rendimento em óleo são mostrados na Tabela 1, bem como da sua utilização dependendo de seu constituinte principal na composição do óleo essencial. O óleo de eucalipto tem emprego em perfumaria e cosmética. Os usos médicos do eucalipto e seus produtos se relacionam com as propriedades antissépticas e estimulantes de que são dotados (PENFOLD e WILLIS, 1961).

Os eucaliptos foram introduzidos no Brasil em 1910 por Navarro de Andrade. O primeiro Código Florestal brasileiro (1934), incentivava o plantio de florestas homogêneas, em detrimento das heterogêneas primitivas, derrubadas em grande parte para o plantio de

eucaliptos. No entanto, há informações que eucaliptos da espécie *E. saligna*, foram introduzidos no Horto Florestal da Cantareira (São Paulo) em 1896.

Tabela 2.1 – Rendimento em óleo essencial, constituinte principal de espécies de eucaliptos e sua utilização (BOLAND e BROPHY, 1991).

Espécies	Constituinte principal do óleo e teor (%)	Rendimento do óleo em base úmida (%)
Óleos medicinais		
<i>E. camaldulensis</i>	cineol (10-90)	0,3-2,8
<i>E. cineorifolia</i>	cineol (40-90)	Ca. 2,0
<i>E. dives</i> (variedade cineol)	cineol (60-75)	3,0-6,0
<i>E. dumosa</i>	cineol (33-70)	1,0-2,0
<i>E. elaeofora</i> (= <i>E. goniocalyx</i>)	cineol (60-80)	1,5-2,5
<i>E. globulus</i>	cineol (60-85)	0,7-2,4
<i>E. leucoxylon</i>	cineol (65-75)	0,8-2,5
<i>E. oleosa</i>	cineol (45-52)	1,0-2,1
<i>E. polybractea</i>	cineol (60-93)	0,7-5,0
<i>E. radiata</i> subsp. <i>Radiata</i> (variedade cineol)	cineol (65-75)	2,5-3,5
<i>E. sideroxylon</i>	cineol (60-75)	0,5-2,5
<i>E. smithii</i>	cineol (70-80)	1,0-2,2
<i>E. tereticornis</i>	cineol (45)	0,9-1,0
<i>E. viridis</i>	cineol (70-80)	1,0-1,5
Óleos industriais		
<i>E. dives</i> (variedade felandrene)	felandrene (60-80)	1,5-5,0
<i>E. dives</i> (variedade piperitone)	piperitone (40-56)	3,0-6,5
<i>E. elata</i> (variedade piperitone)	piperitone (40-55)	2,5-5,0
<i>E. radiata</i> subsp. <i>radiata</i> (variedade felandrene)	felandrene (35-40)	3,0-4,5
Óleos de perfumaria e aromas		
<i>E. citriodora</i> (variedade citronelal)	citronelal (65-80)	0,5-2,0
<i>E. macarthurii</i> (óleo das folhas)	acetato de geranila (60-70)	0,2-1,0
<i>E. macarthurii</i> (óleo da casca)	acetato de geranila (60-68)	0,1-0,4
<i>E. stageriana</i>	citral (a+b) (16-40)	1,2-1,5
<i>E. olida</i> (syn. <i>E. aff. Campanulata</i>)	e-metil cinamato (95)	1,6-6,1

2.3. *Eucalyptus citriodora*

Pertence a família Mirtaceae e ao sub-gênero *Corymbia*; também é conhecido como “Lemon scented gum”, caracterizada por apresentar porte médio. Sua madeira

apresenta alta densidade ($0,99 \text{ g/cm}^3$) e sua árvore é indicada para plantios, visando usos múltiplos, como: carvão vegetal, matéria-prima para produção de celulose, serrarias (PENFOLD e WILLIS, 1961; DORAN, 1991). As flores do *Eucalyptus citriodora* são pequenas e geralmente brancas, conforme mostra Figura 2.1.

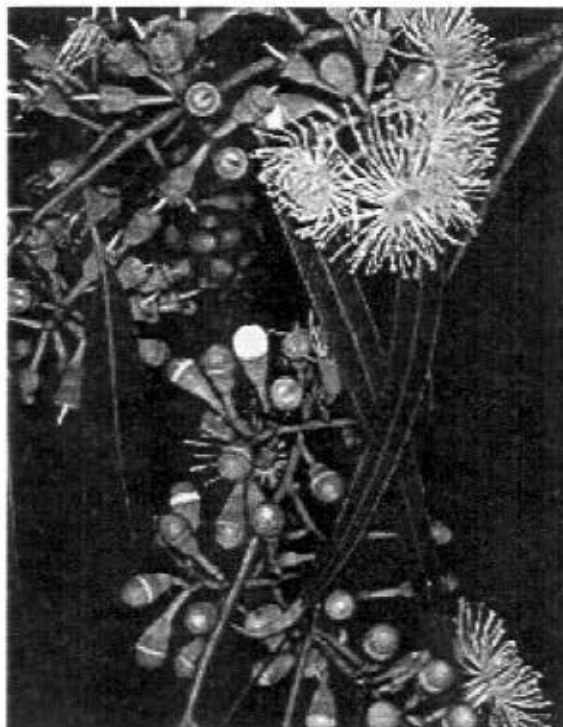


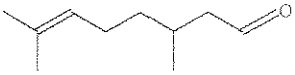
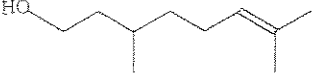
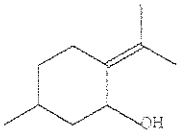
Figura 2.1 – Flores e folhas típicas do *Eucalyptus citriodora* (BOLAND e BROPHY, 1991).

O produto da destilação das folhas de *Eucalyptus citriodora*, de odor extremamente agradável, conhecido por citronelal, é um insumo de grande demanda no mercado, entrando na composição de produtos como aromatizantes, perfumes, desodorizantes, desinfetantes, cêras, sachês, inseticidas (ANDRADE e GOMES, 2000).

O *Eucalyptus citriodora* é a principal espécie explorada no Brasil e sua produção está concentrada nos estados de São Paulo e Minas Gerais (VITTI e BRITO, 1995). Atualmente o Brasil é o 2º maior produtor mundial de óleo essencial de *E. citriodora*.

A seguir estão as estruturas dos principais constituintes do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* e algumas propriedades físicas, conforme mostra Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Principais constituintes do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* e suas propriedades físico-químicas (BOLAND e BROPHY, 1991).

	citronelal	citronelol	isopulegol
Estrutura			
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₈ O	C ₁₀ H ₂₀ O	C ₁₀ H ₁₈ O
Massa molecular	154,25	156,27	154,25
Ponto de ebulição	206,5 °C	221,5 °C	220 °C
Ponto de fulgor	78 °C	79 °C	78 °C
Densidade	0,856	0,857	0,911
Concentrações típicas	65 – 80%	4,0 – 5,0%	2,5 – 3,5%
Sinônimos	3,7-Dimetil-6-octenal; (R)-(+)-citronelal; Rodinal	3,7-Dimetil-6-octen-1-ol; Levo-citronelol; Dimetiloct-6-en-1-ol;	1-metil-4-sopropenil ciclohexan-3-ol; pment-8-en-3-ol.

O *Eucalyptus citriodora* (eucalipto limão), espécie estudada neste trabalho, é uma árvore esbelta com casca áspera e pulverulenta de coloração branca (às vezes rosa ou vermelha), folhas juvenis lanceoladas (BOLAND e BROPHY, 1991). A Figura 2.2 mostra a árvore de *Eucalyptus citriodora*.

Somente as folhas possuem forte aroma de limão. Pode-se observar na Figura 2.3, que as glândulas de óleo tomam toda a superfície da folha de *Eucalyptus citriodora* (BOLAND e BROPHY, 1991).

A folhas de *E. citriodora* é extremamente aromática e efetiva contra algumas infecções bacterianas e fúngicas. São usadas externamente para caspa, herpes, candidíase, infecções causadas por *Staphylococcus aureus* (como furúnculos, impetigo e septicemia), e como em inalação para febres, asma e laringite. É a fonte mais rica e econômica conhecida de citronelal, usada em perfumaria, detergente e repelentes de insetos (GUENTHER, 1972).

É ainda utilizado como matéria prima na síntese de um poderoso antimalárico, a artemisinina (XIANG-XING et al., 1986).



Figura 2.2– Plantação de *Eucalyptus citriodora* na Estação Experimental de Itatinga, SP.

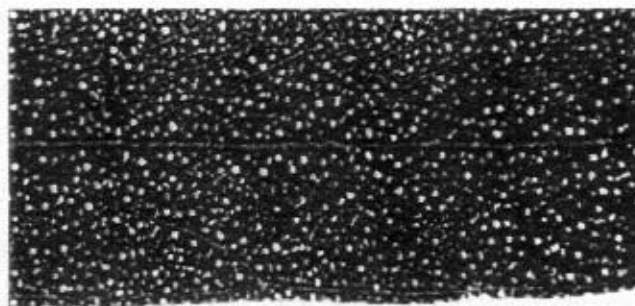


Figura 2.3 – Glândulas de óleo na superfície da folha de *Eucalyptus citriodora* (BOLAND e BROPHY, 1991).

2.4. Extração de óleos essenciais

Os óleos essenciais de origem vegetal podem ser obtidos por diferentes métodos, dentre os quais destaca-se a destilação, com seus diversos tipos, em função do modo de

contato da água com a matéria prima: com vapor, “seco” ou “vivo” e úmido; com água; coação; com vapor d’água.

As maiores dos óleos essenciais extraídos de plantas podem ser obtidos por extração utilizando arraste com vapor d’água (80% dos óleos essenciais), comumente denominada de destilação por arraste a vapor (GUENTHER, 1972; GEANKOPLIS, 1993). O processo de extração por arraste a vapor é muito utilizado devido seus altos rendimentos e pelo seu baixo custo na produção do óleo essencial.

Os óleos essenciais podem estar contidos em várias partes das plantas: flores, folhas frutos, sementes, cascas do caule, madeira do tronco e nas raízes. Os óleos essenciais geralmente são misturas complexas com mais de 100 componentes que podem ter a seguinte natureza química:

- compostos alifáticos de baixa massa molecular (alcanos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos),
- monoterpenos,
- sesquiterpenos,
- fenilpropanos.

2.4.1. Classificação dos óleos essenciais

Os óleos essenciais podem ser classificados com base em diferentes critérios: consistência (viscosidade), origem e natureza química dos componentes majoritários.

De acordo com sua **consistência**, os óleos essenciais se classificam em essências fluidas, bálsamos e oleoresinas. As essências fluidas são líquidos voláteis a temperatura ambiente. Os bálsamos são de consistência mais espessa, são pouco voláteis e propensos a sofrer reações de polimerização, são exemplos o bálsamo de copaíba e o bálsamo do Peru. As oleoresinas têm o aroma das plantas em forma concentrada e são tipicamente líquidos muito viscosos ou substâncias semi-sólidas (oleoresinas, que são misturas de resinas e óleos essenciais) (GUENTHER, 1972).

De acordo com sua **origem**, os óleos essenciais se classificam como naturais, artificiais e sintéticos. Os naturais são obtidos diretamente da planta e não sofrem modificações físicas nem químicas posteriores, devido ao seu rendimento ser baixo, o seu valor econômico é muito caro. Os artificiais são obtidos através de processos de enriquecimento da mesma essência com um ou vários de seus componentes, por exemplo, a

mistura de essências de rosa, gerânio e jasmim enriquecido com linalol, ou a essência de anis enriquecida com anetol. Os óleos essenciais sintéticos como seu nome o indica são os produzidos pela combinação de seus componentes os quais são a maioria das vezes produzidos por processos de síntese química. Estes são econômicos e muito utilizados como aromatizantes (essências de baunilha, limão, laranja, etc) (GUENTHER, 1972), devido a dificuldade de encontrar esses compostos em sua forma natural.

Do ponto de vista químico e apesar de sua composição complexa, os óleos essenciais podem ser classificados de acordo com os componentes majoritários. Portanto, os óleos essenciais ricos em monoterpenos denominam-se monoterpenóides (por exemplo: alfavaca e salvia). Os ricos em sesquiterpenos são os óleos essenciais sesquiterpenóides (por exemplo: copaíba, pino, juniper). Os ricos em fenilpropanos são os óleos essenciais fenilpropanóides (por exemplo: cravo, canela, anis). Mesmo que esta classificação seja muito geral ela é útil para estudar alguns aspectos fitoquímicos dos monoterpenos, os sesquiterpenos e os fenilpropanos, no entanto existem classificações mais complexas que tem em conta outros aspectos químicos (GUENTHER, 1972).

2.4.2. Obtenção de óleos essenciais

A grande maioria dos óleos essenciais é obtida por arraste com vapor d'água ou, no sentido mais amplo, por hidrodestilação.

O processo de separação conhecido como destilação é usualmente definido como a separação de componentes de uma mistura de dois ou mais líquidos, em virtude da diferença em suas pressões de vapor a uma dada temperatura (HOLLAND, 1975; GEANKOPLIS, 1993). De acordo com GUENTHER (1972) dois tipos gerais de destilação são considerados na indústria de óleos essenciais:

- Destilação de misturas de líquidos imiscíveis, formando duas fases. Na prática, isto se utiliza para a retificação e fracionamento de óleos essenciais com vapor, e, o que é mais importante, para o isolamento do óleo volátil proveniente da planta aromática com vapor d'água.
- Destilação de líquidos, completamente miscíveis, formando somente uma única fase. Praticamente é aplicada para a retificação e separação de um óleo essencial em várias frações (destilação fracionada), sem o uso de vapor.

O princípio básico do processo de separação utilizado para a obtenção de óleos essenciais, comumente citado na literatura específica, considera que o vapor d'água penetra nos tecidos das plantas e promove o arraste dos óleos essenciais por difusão através dos tecidos e a vaporização de todas as substâncias voláteis.

Entretanto existem diferentes métodos de obtenção de óleos essenciais e extratos aromáticos que podem ser resumidos da seguinte forma: pressão mecânica, destilação com vapor d'água, extração com solventes voláteis, enfleuragem e com fluidos supercríticos.

Na **pressão mecânica**, o material vegetal é pressionado mecanicamente para liberar o óleo e este é coletado e filtrado. Este método é utilizado para o caso de óleos essenciais de cítricos.

Na **destilação por arraste com vapor d'água**, a amostra vegetal, geralmente fresca e cortada em pedaços pequenos, é disposta em um recipiente fechado e submetida a uma corrente de vapor d'água, a essência assim arrastada é posteriormente condensada, coletada e separada da fração aquosa. Esta técnica é muito utilizada especialmente para essências fluidas, especialmente às utilizadas para perfumaria. Este método é utilizado a nível industrial, devido a seu alto rendimento, a pureza do óleo obtido e porque não requer tecnologia sofisticada. Outro método é de **destilação com vapor ou coobação**, na qual a matéria prima é posta em contato direto com a água em ebulição, podendo estar completamente imersa ou não, em função de sua densidade e quantidade utilizada em cada batelada. Se a água destilada retorna ao sistema, em vez de ser desperdiçada, este método recebe a denominação de coobação. Este procedimento é particularmente de interesse, quando são gerados grandes volumes de água destilada, os quais podem ainda conter quantidades apreciáveis de alguns componentes de óleos essenciais já que, em muitos casos, essas substâncias são parcialmente hidrossolúveis (COSTA, 1999). Dessa forma, minimiza-se as perdas e mantém-se o volume de água constante. A seguir pode-se observar conforme mostra Figura 2.4, um destilador tipo clewenger utilizado na destilação por coobação.

No método de **extração com solventes voláteis**, o material vegetal (geralmente flores) é posto em contato com uma graxa. A essência é solubilizada na graxa que atua como veículo extrator. Obtém-se inicialmente uma mistura de óleo essencial e graxa a qual é separada posteriormente por outros meios físico-químicos. Em geral, recorre-se ao agregado quente de álcool a mistura e seu posterior resfriamento para separar a graxa (insolúvel) e o extrato aromático. Esta técnica é empregada para a obtenção de essências

florais (rosa, jasmim, etc), por seu baixo rendimento e a difícil separação do óleo extraído faz-se custosa (GUENTHER, 1972).

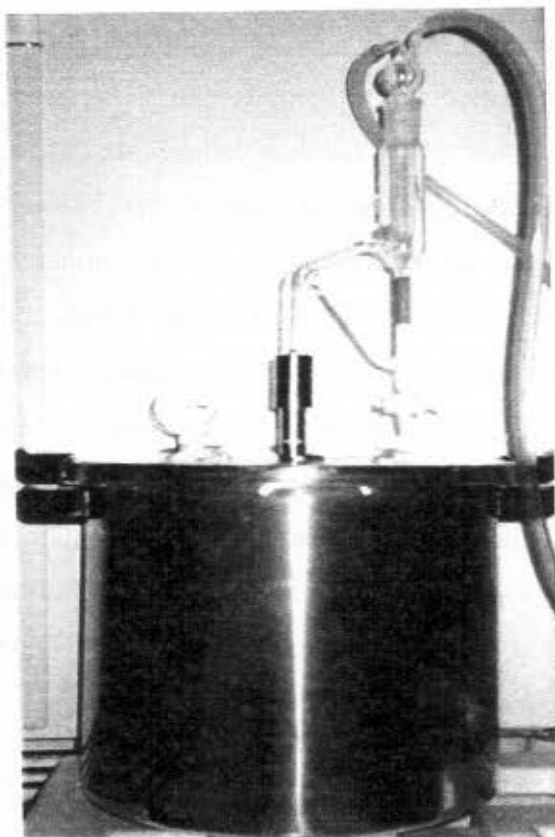


Figura 2.4 - Sistema de extração Clevenger (GUENTHER, 1972).

O método de **extração com fluido supercrítico** é de desenvolvimento mais recente. O material vegetal cortado em pequenos pedaços, triturado ou moído, se empacota em uma câmara de aço inoxidável e faz-se circular através da amostra um fluido no estado supercrítico (por exemplo CO_2), as essências são assim solubilizadas e arrastadas e o fluido supercrítico, que atua como solvente extrator, elimina-se por descompressão progressiva até alcançar a pressão e temperatura ambiente, e finalmente obtém-se uma essência cujo grau de pureza depende das condições de extração. Mesmo que apresente várias vantagens como rendimento alto, é ecologicamente compatível, pois o solvente é eliminado facilmente e inclusive pode-se reciclá-lo, e as baixas temperaturas utilizadas para a extração não mudam quimicamente os componentes do óleo essencial, no entanto o equipamento requerido é

relativamente custoso, já que se requer bombas de alta pressão e sistemas de extração também resistentes a altas pressões (GEANKOPLIS, 1993; COULSON e RICHARDSON, 1983; HOLLAND, 1975).

2.5. Propriedades termodinâmicas de compostos voláteis

Em sistemas aquosos, as propriedades termodinâmicas de componentes orgânicos voláteis, principalmente monoterpenos e sesquiterpenos, presentes em óleos essenciais, podem explicar seu comportamento de equilíbrio de fase. Medidas e predição de dados que se referem a estas propriedades tem recebido especial atenção em anos recentes pois eles são importantes na construção de equipamentos e processos nas indústrias química e de alimentos, ou na área ambiental (ESPINOSA DÍAS et al., 1999).

Uma das mais importantes propriedades físico-químicas no estudo da volatilização de moléculas puras (compostos aromáticos) é sua pressão de vapor. Assim, os estudos executados sobre o equilíbrio líquido-vapor têm freqüentemente correlacionado estes fatores para variações de parâmetros, constantes que representam mais particularmente o comportamento de volatilização e de retenção de compostos aromáticos (NAWAR et al., 1971; LANGOURIEUX et al., 1995; Le THANH et al., 1992). Pressões de vapor tem sido medido para muitos compostos, embora não para compostos aromáticos que tem estruturas moleculares bastante incomuns (BOMBEN et al., 1973).

Como o valor experimental de pressão de vapor não é sempre disponível na literatura e como experimentos são relativamente difíceis e caros, métodos confiáveis para estimar pressão de vapor de compostos orgânicos voláteis são de importância crescente como uma ferramenta na predição da pressão de vapor em diferentes meios. Numerosas equações e correlações são apresentadas na literatura (GRAIN, 1990; REID et al., 1987), apesar disso algumas diferenças entre as diferentes pressões de vapor calculadas são freqüentemente obtidas. Isto pode ser um limite no uso de pressão de vapor para determinar outras propriedades termodinâmicas como volatilidade e coeficiente de atividade (ESPINOSA DÍAS et al., 1999).

- Métodos de estimativa da pressão de vapor

Um largo número de métodos de estimação de pressão de vapor estão disponíveis na literatura. Como não há um modelo especialmente construído para compostos

aromáticos, existem alguns métodos que são muito utilizados em estudos ambientais. Na verdade, compostos aromáticos são compostos orgânicos voláteis com muitas de suas moléculas de interesse na ciência ambiental (ESPINOSA DÍAS et al., 1990). Alguns dos métodos de estimativa usam modelos de contribuição de grupo no cálculo de parâmetros físico-químicos, como pressão e temperatura crítica, e em todos os casos somente poucos dados experimentais são requeridos. Estes modelos são: Antoine-Grain (GRAIN, 1990) e Grain (LYMAN, 1985). Uma breve discussão de cada método é dado no Anexo A.

- Monoterpenos e sesquiterpenos

Os monoterpenos e sesquiterpenos são terpenos de 10 a 15 átomos de carbonos derivados biossinteticamente de geranilpirofosfato (GPP) e farnesilpirofosfato (GPF) respectivamente. A Tabela 2.3 mostra exemplos de monoterpenos e sesquiterpenos naturais. De acordo com sua estrutura eles se classificam segundo o número de ciclos como acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, etc.

Tabela 2.3 – Monoterpenos e sesquiterpenos

Monoterpenos			Sesquiterpenos			
acíclicos	monocíclicos	Bicíclicos	acíclicos	monocíclicos	Bicíclicos	tricíclicos
mirceno	1,8-cineol	α -pineno	nerolidol	humuleno	β -cariofileno	aromandreno
geraniol	α -elandreno	β -pineno	farnesol	-	α -eudesmol	globulol
geranial	α -terpineol	Canfeno	-	-	β -eudesmol	espatulenol
neral	piperitol	Borneol	-	-	γ -eudesmol	-
linalol	d-limoneno	Sabineno	-	-	biciclogermacreno	-
citronelal	p-cimeno	3-careno	-	-		-
citronelol	α -terpineno	Trans-pinocarveol	-	-	-	-
-	β -terpineno	-	-	-	-	-

2.6. Análise de óleos essenciais

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa lugar de destaque devido a sua facilidade para efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como, por exemplo, a espectrofotometria ou a espectrometria de massa (COLLINS, 1997). O desenvolvimento da cromatografia de gás de alta resolução permitiu que os compostos voláteis de misturas complexas pudessem ser separados rapidamente e com precisão (COSTA, 1999).

Como se mencionou anteriormente, a maioria de monoterpenos e sesquiterpenos se encontram presentes nos óleos essenciais de diversas plantas (BROPHY e BOLAND, 1991). A partir disto é possível fazer seu isolamento e caracterização mediante a utilização de um ou vários métodos cromatográficos tais como a cromatografia em coluna, em camada delgada e HPLC. Para as cromatografias em coluna e camada delgada utiliza-se amplamente a sílica-gel como fase estacionária. Como fase móvel empregam-se solventes apolares puros ou misturados. No entanto, atualmente utilizam-se técnicas de separação mais eficientes e rápidas como a cromatografia líquida de alta eficiência HPLC, e a cromatografia gasosa (GC), assim também como combinações “on-line” GC-MS, GC-FID, HPLC-GC-MS (COLLINS, 1997).

Devido ao desenvolvimento recente de colunas capilares de alta resolução pode-se analisar misturas complexas presentes em óleos essenciais, e identificar os componentes a partir dos tempos de retenção através dos denominados índices de retenção de Kovátz (IK). Estes valores são característicos para cada componente e existem bases de dados com os índices de muitos componentes de óleos essenciais. Os IK são determinados tanto em colunas cromatográficas polares (por exemplo Carbowax 20M) e apolares (por exemplo SE-52, DB-5) (COLLINS, 1997).

Adicionalmente, a técnica acoplada cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS), permite obter os espectros de massa de cada componente com o qual se obtém a massa molecular e informação estrutural. Assim mesmo, existem bases de dados com os espectros de massa de muitos componentes, pelo qual o índice de Kovátz (determinado em colunas de diferentes polaridades) e o espectro de massa são critérios para a atribuição química de muitos componentes de óleos essenciais, não só monoterpenos mas sim também outros tipos de substâncias características destes óleos (COLLINS, 1997).

2.7. Secagem

A secagem é definida como uma operação adotada para eliminar água ou outro líquido que cobre a superfície e/ou está inserido no interior de um material, por evaporação, com transferência simultânea de calor e massa (NONHEBEL & MOSS, 1971; KEEY, 1972; KEEY, 1978; STRUMILLO & KUDRA, 1986). É necessário fornecer calor para evaporar a umidade do produto e um sorvedor para remover o vapor d'água formado na superfície do produto a ser seco (STRUMILLO & KUDRA, 1986).

Quando um sólido é seco, dois processos fundamentais e simultâneos ocorrem são: transferência de calor para evaporar o líquido e transferência de massa da umidade interna e do líquido evaporado. Os fatores que regem a intensidade de cada um desses processos são os que determinam a velocidade do processo de secagem. SHERWOOD (1929), descreve os mecanismos gerais da secagem como:

- Evaporação do líquido na superfície do material; pequena resistência a difusão interna de líquido comparada à resistência para remover o vapor da superfície.
- Evaporação na superfície do material, grande resistência à difusão interna de líquido comparada a resistência para promover o vapor da superfície.
- Evaporação no interior do material; grande resistência à difusão interna de líquido comparada à resistência total para promover o vapor.

Nas operações industriais de secagem o fornecimento de calor pode ser por convecção, ou condução, ou radiação, ou pela combinação desses mecanismos. Entretanto, independente do mecanismo, o calor é fornecido, primeiro, para a superfície externa e, em seguida, para o seu interior. A única exceção é o processo de secagem por microondas, em que o calor é gerado no interior do material e, conseqüentemente, acarreta temperatura mais elevada no interior até a sua superfície (COSTA, 1999). O método de secagem influencia a quantidade dos constituintes voláteis contidos no óleo essencial.

A transferência de massa na secagem se dá com a umidade na forma líquida ou vapor, ou nos dois estados dentro do material, e como vapor a partir da superfície úmida para o ambiente. Os gradientes de concentração de umidade dependem do mecanismo de migração (transferência de massa) do fluido dentro do material (KEEY, 1978; PERRY e CHILTON, 1963).

2.7.1. Cinética de Secagem

Os fatores que governam a velocidade dos fenômenos de transferência determinam a taxa de secagem, tais como pressão de vapor d'água no material e no ar de secagem, temperatura e velocidade do ar, velocidade de difusão da água no material, espessura e superfície exposta à secagem (NONHEBEL e MOSS, 1971; STRUMILLO e KUDRA, 1986). Para se verificar a influência das condições externas do processo de secagem deve-se então recorrer à experiência (ensaios experimentais), com o material na forma apropriada e para determinadas condições de processo e obter dados relacionados aos teores de umidade do material e ao tempo de secagem (COSTA, 1999). A partir dos dados obtidos nos ensaios experimentais, podem ser construídas curvas de secagem que são representações gráficas do teor de umidade em função do tempo e curvas de taxa de secagem.

Com os valores obtidos da perda de massa do material úmido com o tempo, durante o processo em condições constantes, pode-se estimar os teores de umidade em base seca ($X\%bs$) e a taxa de secagem em base seca pelas equações 2.1 e 2.2, respectivamente.

$$X_{bs} = \left(\frac{m - m_{fs}}{m_{fs}} \right) \quad (2.1)$$

$$W = - \frac{m_{fs}}{A} \frac{dX}{dt} \quad (2.2)$$

onde m representa a perda média da massa de material durante o processo de secagem, m_{fs} a massa de folhas secas, $X(\%b.s)$ o teor de umidade em base seca, A a área superficial do corpo exposta ao fluxo de ar e W a taxa de secagem.

Fazendo-se a representação gráfica dos valores experimentais de $X(\%b.s)$ em função do tempo, obtém-se uma curva típica, conforme Figura 2.5 que representa o caso geral quando um material inicialmente perde umidade por evaporação de superfícies saturadas e, após isso, por evaporação da umidade no seu interior que pode ocorrer por um ou mais mecanismos citados anteriormente.

Com a derivação numérica dos dados da curva de secagem (Figura 2.5) obtém-se as figuras 2.6 e 2.7, que indicam a variação do fluxo, “taxa” ou “velocidade de secagem” em função do teor de umidade e tempo de secagem, respectivamente.

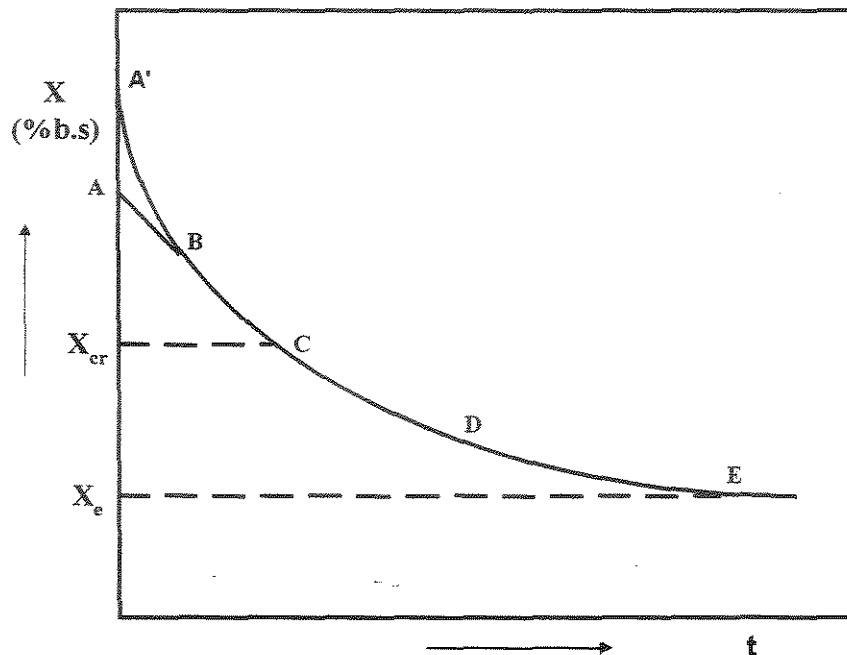


Figura 2.5 - Curva de secagem típica (PERRY e CHILTON, 1973).

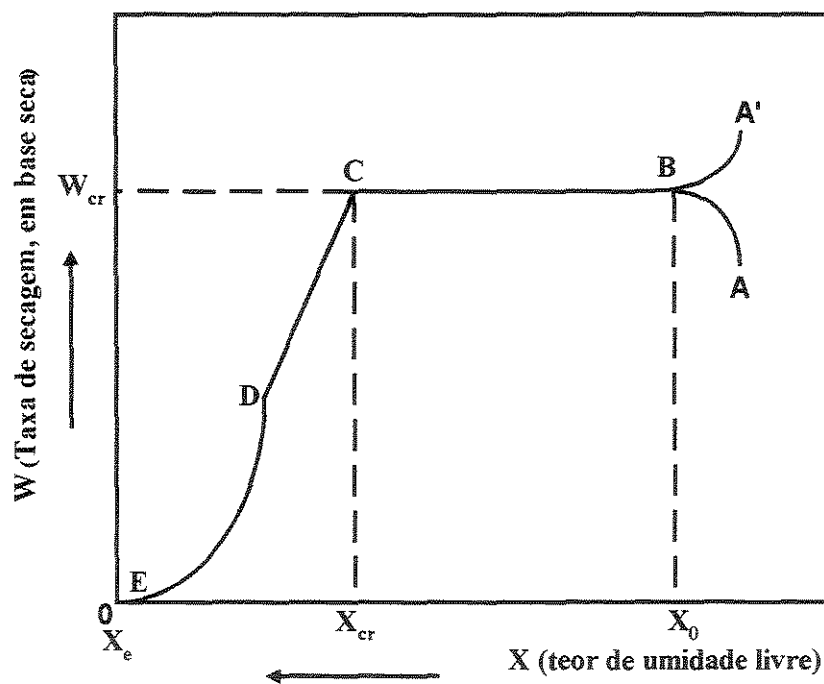


Figura 2.6 – Curva da taxa de secagem (PERRY e CHILTON, 1973).

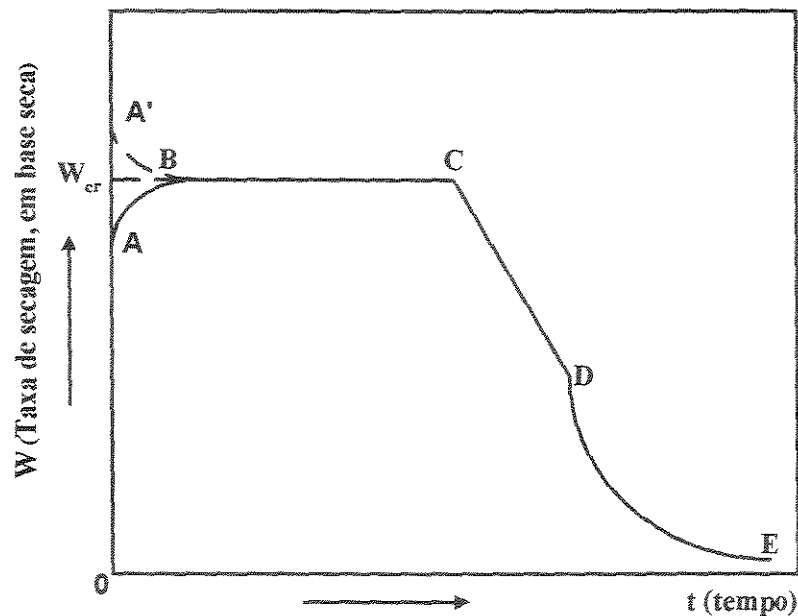


Figura 2.7 – Curva da taxa de secagem em função do tempo (PERRY e CHILTON, 1973).

As curvas de secagem e taxa de secagem (Figuras 2.5, 2.6 e 2.7) indicam que o processo não se comporta de modo uniforme e contínuo, com um único mecanismo controlando todas as suas fases. Nessas curvas, os segmentos AB e A'B são termos representativos do período de indução do material, onde pode ocorrer o aquecimento ou resfriamento, no caso do material estar inicialmente com temperatura menor ou maior que a temperatura do bulbo úmido do ar de entrada no secador, respectivamente. Os segmentos BC, CD e DE representam, respectivamente os períodos de velocidade constante, e o primeiro e segundo períodos de velocidade decrescente. O ponto C, onde o período da velocidade constante termina e a velocidade de secagem começa a diminuir, é correspondente ao teor de umidade crítica do material (X_{cr}). Quando toda a superfície exposta do material se encontra inteiramente insaturada de líquida, indicada pelo ponto D, tem início a última etapa do ciclo do processo de secagem, onde o movimento interno da umidade é o mecanismo controlante. No ponto E, a taxa de secagem é praticamente nula e o material atinge sua umidade de equilíbrio (X_e), que o menor teor de umidade que o material pode alcançar, nas condições operacionais a que está sendo submetido.

2.7.2. Secagem de biomateriais

A razão principal para se realizar a secagem de biomateriais é a de manter a qualidade do produto, com a conservação de suas propriedades físico-químicas pelo abaixamento da concentração de água, para teores que não exerça papel biológico, isto é, para que não favoreça a perda de qualidade do material, inibindo dessa forma agentes de deterioração, principalmente microorganismos e para reduzir a massa do produto e o custo de transporte (BELGHIT et al., 2000).

A secagem artificial de produtos naturais, como os agrícolas, é impulsionada pela crescente produção e pelas vantagens inerentes a esse tipo de técnica, principalmente a possibilidade de controle efetivo do processo e a não dependência das condições climáticas locais. Embora o custo da secagem artificial seja elevado em relação a natural, a artificial tem prevalecido devido às vantagens técnicas e econômicas (LIMA, 1997; OLSEN, 1998).

As matérias primas fornecedoras de óleos essenciais passam por alguns tratamentos prévios, antes de serem submetidos aos processos de extração, os quais podem causar perdas consideráveis a seus constituintes voláteis de interesse. Esses pré-tratamentos incluem geralmente a cominuição (exceto em flores, folhas e pequenas partes não fibrosas), armazenagem e secagem do material aromático, que devem ser cuidadosamente efetuados, de modo a assegurar a maior eficiência possível na obtenção dos óleos essenciais (COSTA, 1999). Compostos voláteis são muito sensíveis ao processo de secagem. O efeito da secagem sobre a composição de constituintes de várias plantas aromáticas e vegetais tem sido sujeito de numerosos estudos, que mostram que as mudanças na concentração de compostos voláteis dependem de vários fatores, como o método de secagem e parâmetros que são características do produto sujeito a secagem (VENSKUTONIS, 1996).

Em trabalho recente, foi estudado o efeito da secagem por convecção a 50 °C, “freeze-drying” e secagem natural de *Thymus vulgaris* L., e concluiu-se que os dois primeiros métodos não afetaram a composição do óleo essencial, enquanto que no último método verificou-se perdas significativas de seu constituinte principal, timol (KOLLER et al., 1995).

HUOPALAHTI et al., (1985) encontraram que a redução de constituintes voláteis após a secagem de Dill (*Anethum graveoles* L.), uma popular planta aromática da Finlândia que é muito utilizada como flavorizantes na indústria de alimentos, foi significativa (1,7 a

3,9 vezes no caso de “secagem por congelamento”, e de 6,7 a 11,2 vezes no caso de secagem convectiva), conforme mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Análise de vários métodos de secagem sobre a perda de compostos aromáticos (HUOPALAHTI et al., 1985).

Folhas de Dill (aneto)	Conteúdo de umidade (%)	Temperatura de secagem (°C)	Quantidade total de compostos aromáticos (mg/kg de material seco)	Quantidade relativa dos compostos aromáticos (%)
Fresca	89,7	-	3259	100,0
Ar seco	11,1	25	489	15,0
Ar seco	10,2	40	290	9,0
Ar seco	11,8	50	366	11,2
Secagem por congelamento I	2,2	-30	825	25,3
Secagem por congelamento II	16,0	-30	1879	57,6

Outro efeito que a secagem pode ocasionar nas plantas é a mudança nas propriedades físico-químicas. Isto ocorre com mais frequência no processamento de materiais com altos teores de umidade quando frescos, tais como folhas, flores e raízes. Outras alterações decorrentes quando se trabalha com material fresco ou seco, é o aparecimento de materiais resinosos, colorações e odores diferentes, resíduos não voláteis, além de variações (decréscimo) na solubilidade, formação de novos compostos voláteis e polimerizações ocasionadas por oxidação ou por mecanismos ainda não completamente esclarecidos (GUENTHER, 1972).

2.7.3. Secagem em leito fixo

Na secagem de biomateriais, como sementes de cereais, pode-se empregar o secador tipo leito de jorro (LIMA, 1997; OLSEN, 1998). Contudo, seja qual for o secador, este bem como as condições de secagem (temperatura e vazão do agente de secagem e

carga de material), devem ser bem projetados de modo a não comprometer o produto final (seco). Existem diversos tipos de secadores, os quais são utilizados dependendo do método de transferência de calor para o material úmido, ou das características de manipulação e das propriedades físicas do material. O primeiro método de classificação revela diferenças nos modelos e operações dos secadores, enquanto que o segundo método é mais útil na escolha de um grupo de secadores para a consideração preliminar de um dado problema de secagem (PERRY e CHILTON, 1973).

Os secadores podem ser classificados segundo método de transferência de calor, como: secadores por contato direto e indireto.

Nos secadores por contato direto, as características operacionais gerais são:

- Contato direto do ar aquecido com o material, para aquecê-lo e remover o vapor;
- As temperaturas do ar de secagem abaixo do ponto de ebulição da água (100 °C), o teor de umidade no ar de secagem influencia a taxa de secagem e o teor de umidade final no material;
- Nas temperaturas do ar acima do ponto de ebulição normal da água, o teor de umidade no ar de secagem tem apenas pequeno efeito retardador sobre a taxa de secagem e o teor final de umidade;
- Na secagem a baixa temperatura (20 a 50 °C), a desumidificação do ar de secagem pode ser necessária quando a umidade atmosférica for excessivamente elevada.

Nos secadores por contato indireto, a diferença existente com os secadores diretos é quanto à transferência de calor e à remoção da umidade do material.

- O calor transferido ao material úmido é por meio de uma parede sólida, usualmente metálica;
- Os secadores indiretos são convenientes para secar sob pressão reduzida e em atmosferas inertes, com o objetivo de permitir a recuperação de solventes e impedir a ocorrência de misturas explosivas ou a oxidação de materiais que se decompõe com facilidade;
- Os secadores por contato indireto que usam fluidos como meio de aquecimento são, em geral, econômicos do ponto de vista do consumo de calor, pois fornecem-no apenas de acordo com a demanda do material que está sendo seco.

A escolha do secador deve seguir alguns critérios, que levam em conta:

- Manipulação do material úmido e o produto seco;
- Níveis sobre o custo e o desempenho;
- Ensaio de secagem, pois estes determinarão as condições operacionais ótimas e as características do produto;
- A partir dos ensaios preliminares e do custo do equipamento é que se deve escolher o secador apropriado.

O secador tipo leito fixo, equipamento utilizado neste trabalho e que se encaixa na classificação de secadores por contato direto, é um dos sistemas de contato sólido-fluido de concepção mais simples na área de sistemas particulados e um dos mais utilizados na indústria química, seja como reator de leito catalítico, como adsorvedor, trocador de calor e secador, principalmente de produtos agrícolas (FARIA, 1998).

O equipamento na secagem de sólidos em leito fixo consiste essencialmente de um aquecedor do agente de secagem, normalmente ar, e um soprador para forçar o escoamento desse ar através do leito de secagem. São secadores onde o material permanece estático durante a secagem. Pelo fato de o material permanecer estático durante a secagem é recomendado adaptar um direcionador de fluxo para uniformização durante a secagem. A principal desvantagem deste secador é o gradiente de umidade do material, pois o produto que se encontra mais próximo a entrada do ar de secagem, torna-se mais seco e aquecido.

Para controlar estes fatores é necessário determinar os efeitos das condições de secagem sobre a mudança do conteúdo de umidade e na temperatura do produto. Por isso é necessário construir equipamentos que forneçam um maior controle nas temperaturas utilizadas na secagem; em sua fluidodinâmica, que pode desfavorecer a secagem uniforme e no controle das perdas de umidade do material, por meio de dispositivos auxiliares ao sistema de secagem.

Normalmente o equipamento é dotado de instrumentação capaz de indicar e controlar a vazão e a temperatura do ar, como também de indicar a umidade de entrada e saída do secador.

Nas Figuras 2.8 e 2.9 estão esquematizados, respectivamente, o sistema e a câmara de secagem em leito fixo, em escala de laboratório, utilizado por SILVA (1991) na secagem

de urucum, os quais contém os elementos essenciais para a indicação, alteração e controle das variáveis operacionais inerentes ao processo de secagem.

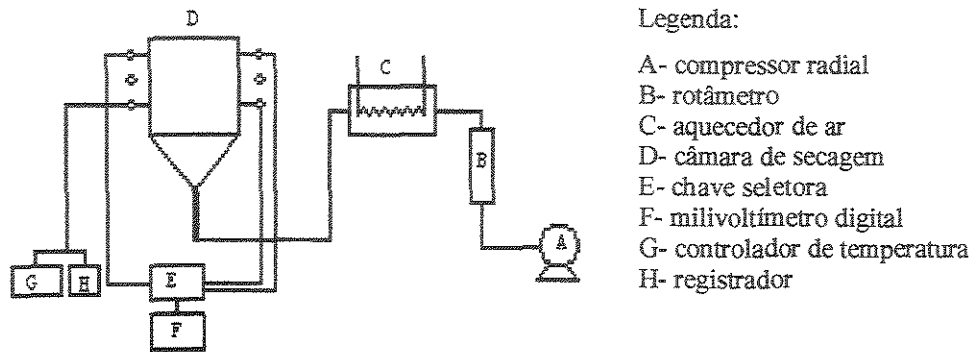


Figura 2.8 – Sistema de secagem em leito fixo (SILVA, 1991).

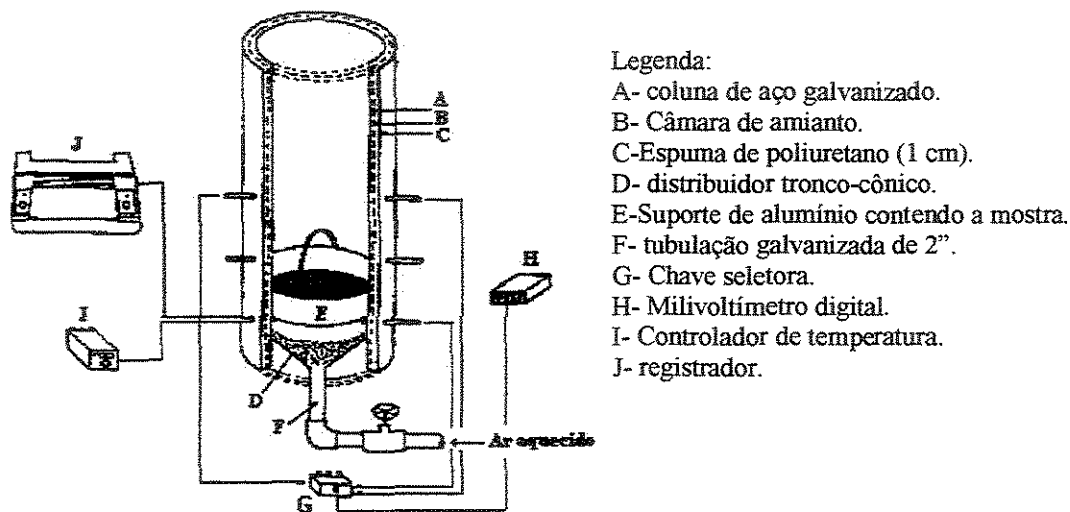


Figura 2.9 – Câmara de secagem em leito fixo (SILVA, 1991).

2.8. Planejamento Fatorial

Um experimento constitui-se numa série de testes nos quais são realizadas propositalmente variações nos parâmetros de controle do processo ou de uma operação industrial, com o objetivo de observar e identificar as variações nas respostas. Através dos experimentos estatisticamente planejados, pode-se determinar: 1) quais as variáveis do processo são mais influentes no (s) parâmetro (s) de resposta de interesse, o qual se constitui na variável dependente ou item de controle; 2) os níveis de ajuste das variáveis do

processo, de modo que a variabilidade dos parâmetros de resposta seja mínima; 3) os níveis de ajuste das variáveis influentes, de modo que o valor do resultado seja próximo do valor nominal; 4) os níveis de ajuste das variáveis influentes na resposta, de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido (CARPINETTI, 1996).

O planejamento fatorial é utilizado neste trabalho na etapa de análise dos dados para se concluir sobre a existência ou não de diferenças significativas no valor da variável resposta para as diferentes condições de teste.

Os métodos estatísticos são muito úteis para a solução de problemas que envolvam um grande número de ensaios experimentais, como no caso dos processos com produtos naturais. Isto se deve a inerente complexidade desses produtos, face a necessidade de se estudar um número grande de variáveis simultaneamente (COSTA, 1999).

O emprego dos métodos estatísticos objetiva alcançar soluções otimizadas dos problemas experimentais, e vem se tornando cada vez mais frequentes em trabalhos envolvendo produtos naturais (MUDAHAR et al., 1989; ANDRADE, 1998; COSTA e FARIA, 1998).

Os experimentos fatoriais são especialmente utilizados quando se deseja estudar o efeito na variável de resposta, da combinação de vários fatores de controle. Um caso de projeto fatorial é o 2^k , onde k representa o número de variáveis, ou fatores, e o 2 o número de níveis, ou valores e qualidade que estas k podem assumir (BARROS NETO et al., 1995).

A seguir, será apresentada a metodologia experimental a ser utilizada na secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora*, extração e análise cromatográfica do óleo essencial, determinação das propriedades físicas das folhas e óleo essencial e as propriedades térmicas das folhas. Com os resultados obtidos na secagem, extração e análise cromatográfica do óleo essencial será discutido a influência da cinética de secagem na composição e no rendimento do óleo essencial, o qual é o principal objetivo deste trabalho.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de secagem de folhas de *Eucalyptus citriodora*, bem como as extrações do óleo essencial e caracterização das folhas foram desenvolvidos no Laboratório de Processos em Meios Porosos (LPMP) do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Já a análise cromatográfica gasosa do óleo essencial foi realizada no Laboratório de Ciências Florestais da ESALQ/USP/Piracicaba. Trata-se da primeira dissertação de mestrado, sobre o tema, secagem de planta aromática e extração de seu óleo essencial no LPMP/DTF/FEQ/Unicamp.

3.1. Materiais

O material em estudo, consiste de folhas verdes de *Eucalyptus citriodora*, (provenientes da Estação Experimental de Ciências Florestais de Itatinga). Tais espécies, têm 6 anos de idade e são originariamente provenientes do norte da Austrália (Queensland), região que apresenta um maior rendimento e melhor qualidade de óleo essencial (VITTI e BRITO, 1999).

As características físicas das folhas podem ser melhor visualizadas conforme mostra Figura 3.1. Enquanto que as dimensões do secador utilizado neste trabalho pode ser visualizado na Figura 3.2.

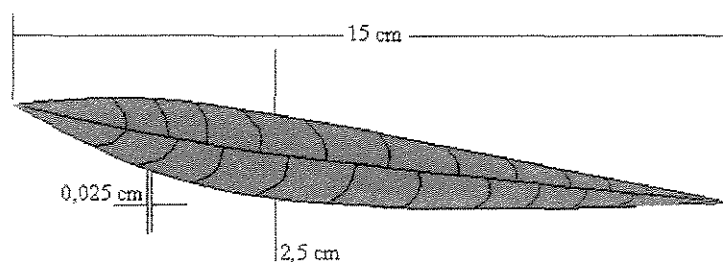


Figura 3.1 – Dimensões das folhas de *Eucalyptus citriodora* utilizadas no trabalho (valor médio).

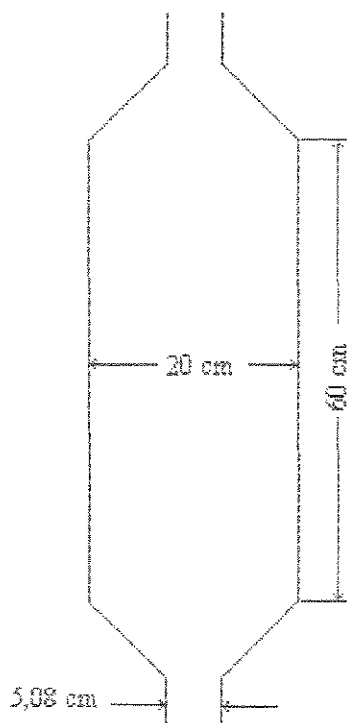


Figura 3.2 – Dimensões do secador de leito fixo.

3.1.1. Equipamentos utilizados na caracterização física das folhas de *Eucalyptus citriodora* e de seu óleo essencial.

O conhecimento das propriedades físicas das folhas do *Eucalyptus citriodora* e de seu óleo essencial são de grande importância não somente para o estudo deste material, como também para a modelagem de processos industriais, como a secagem e a extração. As propriedades físicas a serem determinadas foram: porosidade e densidade das folhas, e densidade e viscosidade do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*.

a) Picnômetro automático a gás:

O picnômetro a gás, utilizado neste trabalho, é o *AccuPyc 1330*, fabricado pela Micromeritics Instrument Corp. Esse picnômetro é automático, sendo utilizado para medir o volume de amostras, que será posteriormente convertido em massa específica. Segundo o fabricante, a faixa de utilização do equipamento está entre amostras de volume que variam de 0,5 a 100 cm³ (BETIOLI, 2001).

O volume da amostra é calculado a partir da variação de pressão de um gás quando este expande de uma câmara contendo a amostra para uma câmara vazia, onde ambas as câmaras possuem volumes diferentes e previamente fixados (WEBB e ORR, 1997). A Figura 3.3 mostra o esquema de um picnômetro automático a gás.

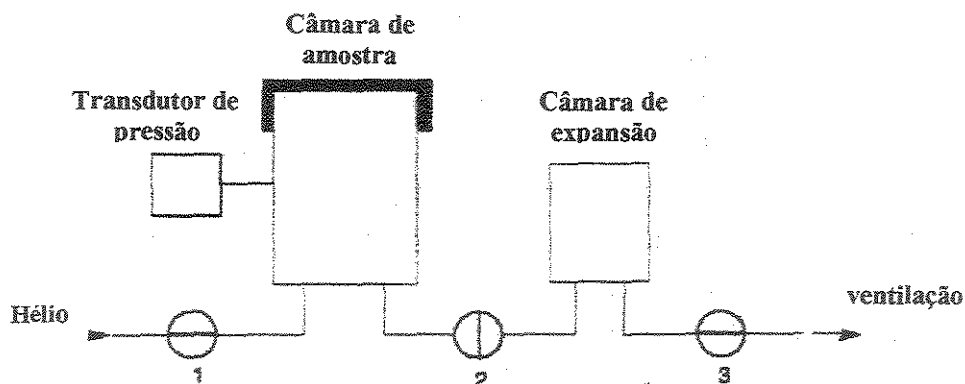


Figura 3.3 - Esquema de um picnômetro automático a gás.

b) Porosímetro de mercúrio:

O porosímetro de mercúrio utilizado nas análises é o *AutoPore III 9400*, produzido pela Micromeritics Instrument Corp. tendo capacidade de atingir pressões de até 207 MPa (30.000 psia), trabalhando numa faixa de poros com diâmetro entre 0,006 e 360 μm (Micromeritics, 1998). O equipamento é parcialmente automatizado, possuindo um compartimento para análise de alta pressão (13 a 30.000 psia) e dois compartimentos para a análise de baixa pressão (0 a 50 psia). Os “vasos” de baixa pressão servem principalmente para evacuação de gases e preparação da amostra.

Para que estes requisitos sejam executados e tenha-se início a análise, faz-se necessário o uso de um penetrômetro, representado na Figura 3.4.

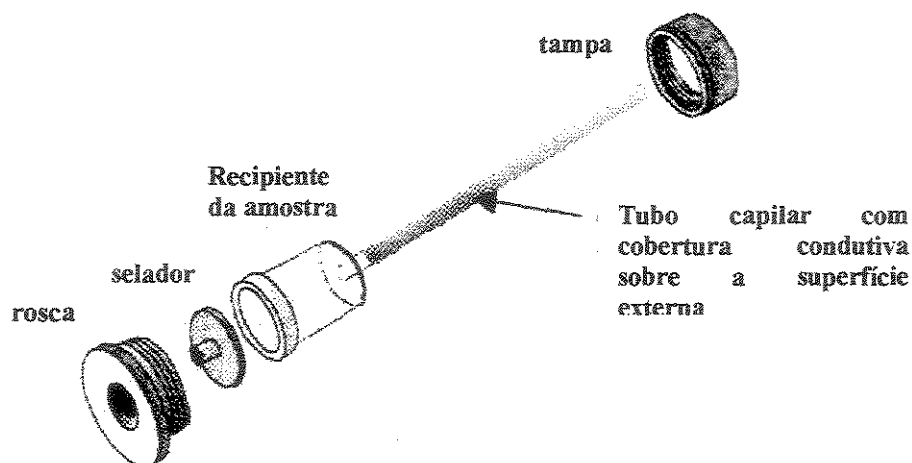


Figura 3.4 - Penetrômetro e seus componentes.

Valores de massa específica absoluta e volumosa (“densidade Bulk”) são também derivados de testes com mercúrio. O entendimento dos cálculos destes valores requer o conhecimento de uma importante peça do porosímetro de mercúrio, chamada penetrômetro. Este consiste de um capilar conectado a um compartimento maior que receberá a amostra, Figura 3.5. Todo o corpo do penetrômetro é de vidro, sendo que o capilar é recoberto por uma tinta metálica. O compartimento contendo a amostra, bem como o corpo do capilar são preenchidos com mercúrio sob baixa pressão. A penetração do mercúrio dentro dos poros é monitorada através do nível de mercúrio na haste do capilar conforme o aumento de pressão.

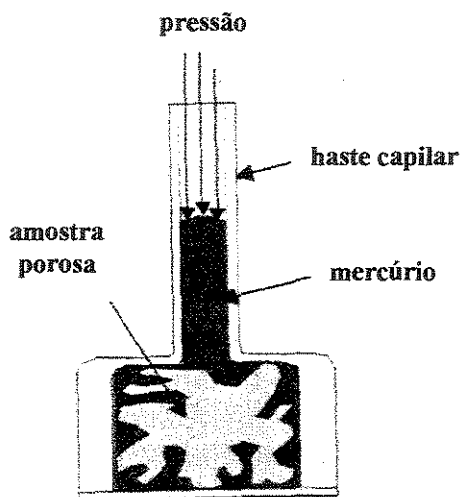


Figura 3.5 - Penetrômetro com uma amostra porosa após a intrusão do mercúrio.

c) Picnometria

Para a análise da densidade foi utilizado o método de picnometria, no qual foi usado um picnômetro graduado de 25 mL.

d) Equipamento utilizado na determinação da viscosidade dinâmica

Para a análise da viscosidade cinemática do óleo essencial foi utilizado um viscosímetro capilar da marca Fisherbrand, volume de 350 mL, produzido pela Fisher Scientific, Pittsburgh, USA.

3.1.2. Equipamento utilizado para determinação das propriedades térmicas das folhas de *Eucalyptus citriodora*

As propriedades térmicas das folhas de *Eucalyptus citriodora*: capacidade calorífica e condutividade térmica, encontram-se no trabalho de BETIOLI (2001). Tais características foram obtidas no equipamento DSC-50 da Shimadzu. Essas propriedades podem, respectivamente, serem expressas por meio das seguintes correlações:

Capacidade calorífica: $C_p = \sum_{j=0}^n a_j T^j$ em J/kg.°C, sendo a temperatura T em °C.

Condutividade térmica: $\lambda_p = \sum_{j=0}^n a_j T^j$ em W/m.°C, sendo a temperatura T em °C.

As constantes estão apresentadas na Tabela 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Constantes para a estimativa de C_p (faixa de aplicação: 0 a 100°C).

	$a_0 \times 10^{-2}$	$a_1 \times 10^{-2}$	a_2	$a_3 \times 10^2$	$a_4 \times 10^4$	$a_5 \times 10^8$
C_p	102,774	-13,8985	90,3766	-236,341	273,8	-11196,4

Tabela 3.2 - Constantes para a estimativa de λ_p (faixa de aplicação: 0 a 100°C).

	a_0	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10^6$	$a_4 \times 10^8$	$a_5 \times 10^{12}$
λ_p	0,20558	-3,363	32,5	-105,161	141,857	-6583,23

3.2. Método de estimativa da pressão de vapor dos constituintes do óleo essencial nas temperaturas de usadas durante o processo de secagem

Para o cálculo dessa propriedade termodinâmica foi utilizada a Equação de Antoine-Grain, conforme Anexo A. Para o cálculo da pressão é necessária a temperatura de ebulição do componente.

3.3. Equipamentos utilizados na secagem

O processo de secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* é realizado em um sistema isolado com lã de rocha e alumínio corrugado, do qual faz parte um secador do tipo leito fixo. Este equipamento consiste de um soprador centrífugo com controle de vazão de ar por uma tubulação acoplada ao soprador. O aquecimento do agente de secagem dá-se por meio de quatro resistências de 400W. Adaptado a esta unidade, encontra-se o sistema de aquisição de dados (Aquisitor de Dados AQDADOS LYNX CAD 12/32), que tem o objetivo de coletar os dados de temperatura de bulbo úmido e bulbo seco ao longo tempo.

A massa de material úmido (folhas de *Eucalyptus citriodora*) a ser utilizada no secador é pesada em uma balança semi-analítica, marca C&F, com precisão de 0,1g. Já a massa de material que será utilizada para a determinação da umidade (folhas de *Eucalyptus citriodora*) é medida em uma balança analítica, marca BG400 Gehaka (precisão 0,001 g).

O acompanhamento da remoção de umidade ao longo do tempo é feito por meio da perda de massa das folhas de *Eucalyptus citriodora*, a qual é monitorada por uma balança semi-analítica marca Gehaka, com uma precisão de 0,01g, que é disposta sobre o secador e acoplada a um cesto e este contido no interior da câmara de secagem.

Tanto na entrada quanto na saída do secador existem psicrômetros de dupla mecha, aos quais está acoplada uma bomba a vácuo de modo a garantir que a velocidade no interior dos psicrômetros sejam superior a 3 m/s, propiciando dessa forma, a aplicabilidade da teoria do bulbo úmido e, conseqüentemente, a determinação das umidades do ar na entrada e na saída do secador.

As temperaturas são medidas no leito de secagem com sensores tipo T ligados a um aquisitor de dados acoplados a um microcomputador, com software aquisitor de dados AQDADOS LYNX CAD 12/32. A massa de sólido seco, após a secagem, necessário ao cálculo dos teores de umidade e de taxa de secagem em base seca, é determinada

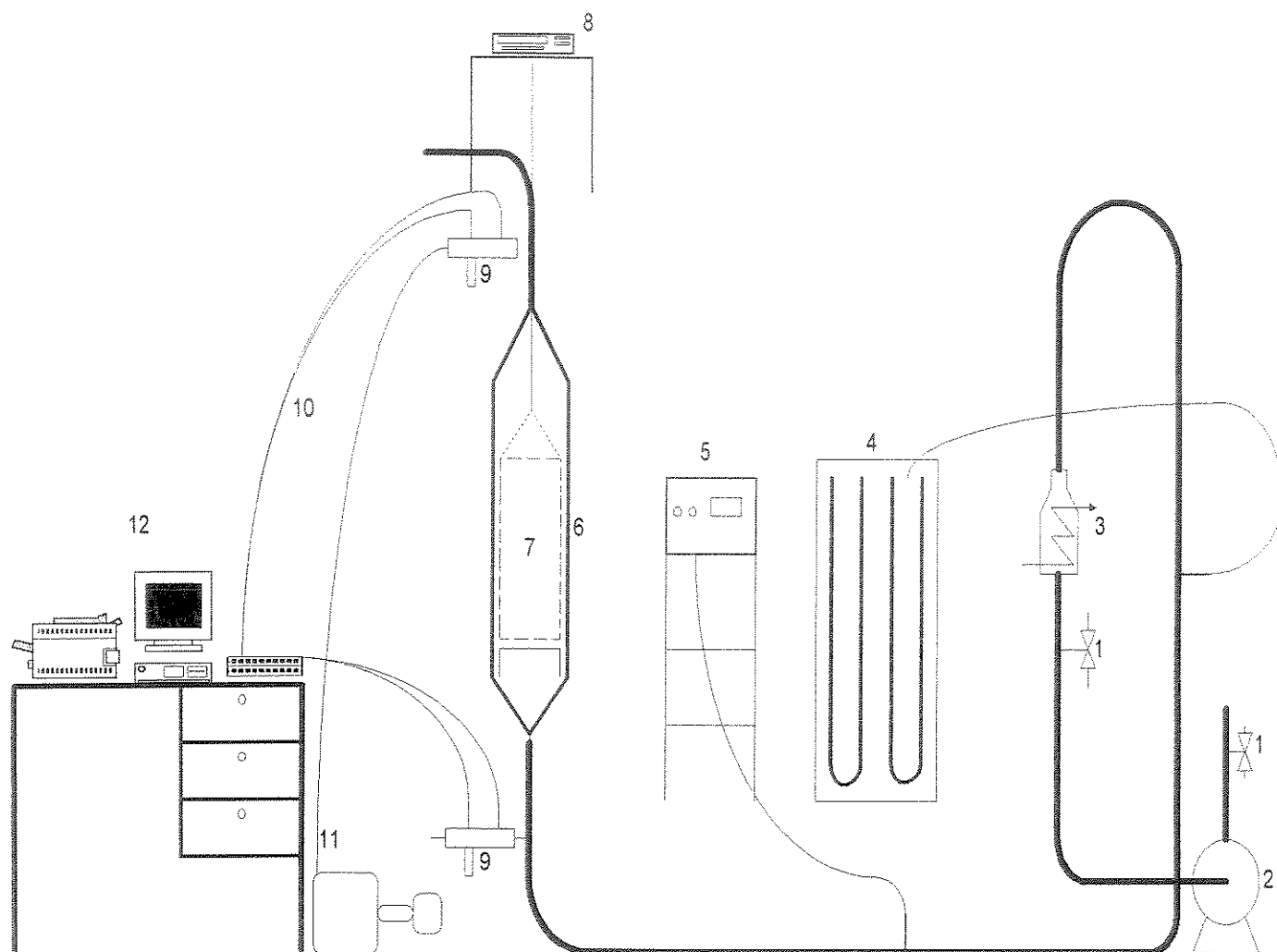
diretamente em estufa com circulação de ar forçada, a 105 ± 1 °C por 24 horas. O secador de leito fixo utilizado neste trabalho é ilustrado na Figura 3.6. A Figura 3.7 mostra a estufa e a balança semi-analítica que foram utilizadas para determinação do teor de umidade do material. Na Figura 3.8 pode ser visualizado o esquema do sistema de secagem.



Figura 3.6 – Detalhe fotográfico do sistema de secagem em leito fixo.



Figura 3.7 – Estufa e balança semi-analítica utilizada na determinação do teor de umidade inicial.



- 1- Válvulas de controle de vazão do ar de secagem.
- 2- Compressor.
- 3- Sistema de aquecimento do ar de secagem.
- 4- Manômetro para tomada da velocidade do ar de secagem.
- 5- Painel de controle da temperatura do ar de secagem.

- 6- Secador de leito fixo.
- 7- Leito do secador.
- 8- Balança semi-analítica para medida da perda de massa.
- 9- Psicrômetros.
- 10- Termopares tipo J.
- 11- Bomba de vácuo.
- 12- Sistema de aquisição de dados.

Figura 3.8 - Sistema de secagem utilizado neste trabalho.

3.4. Equipamentos utilizados na extração do óleo essencial

A extração é efetuada por coobação em um destilador tipo Clevenger MA553 com capacidade de 250 mL com potência de 2kW, do fabricante MARCONI. A massa de folhas de *Eucalyptus citriodora* é pesada em balança analítica, marca BG400 Gehaka, com precisão de 0,001g. A água de resfriamento necessária à condensação, advém de um banho ultratermostático microprocessado com circulador, da marca Quimis, modelo 214M2. Este banho mantém a água 5 °C. Após a etapa de extração é utilizado uma centrífuga Centríbio, modelo 80-2B com uma rotação de 750 rpm para separação em duas fases (água e óleo essencial). Para a remoção da fase oleosa foi utilizado uma seringa de vidro e para armazenagem, frascos de polietileno de 2,0 mL. O óleo essencial armazenado nos frascos de polietileno foram acondicionados em uma geladeira na temperatura de 5 °C. Os equipamentos utilizados nesta etapa estão ilustrados na Figura 3.9, que consiste de unidade de refrigeração, extrator clevenger, centrífuga e unidades de armazenamento do óleo essencial.

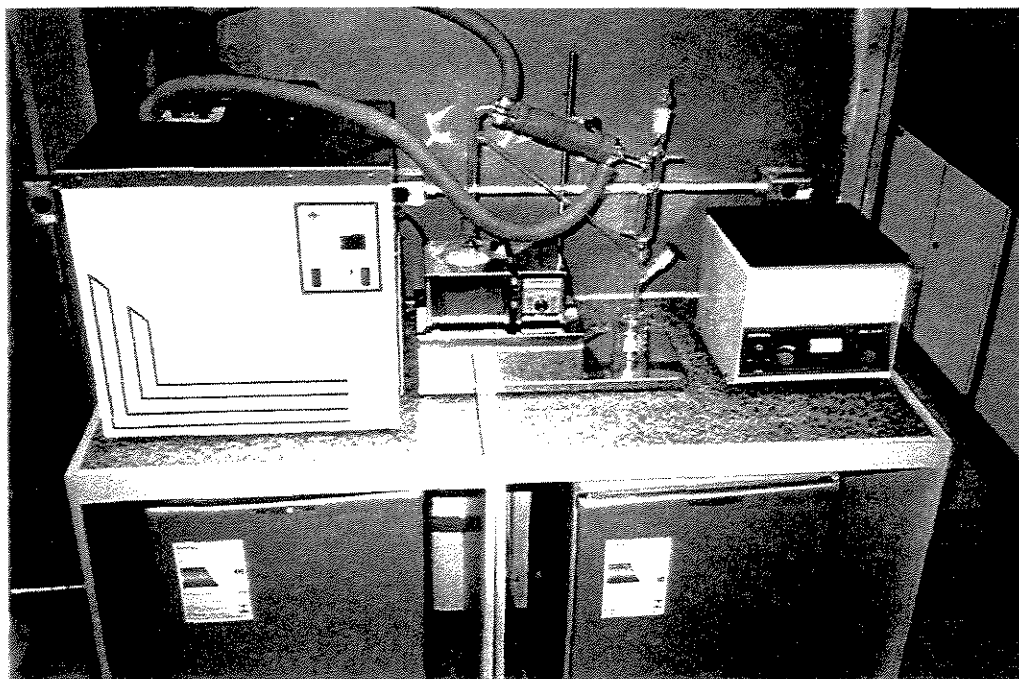
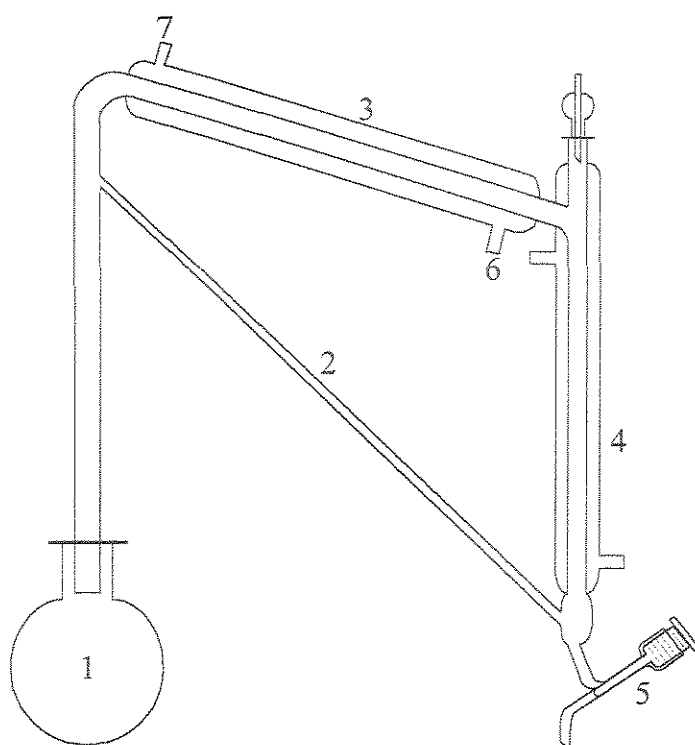


Figura 3.9 – Detalhe fotográfico do sistema de extração de óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*.



Legenda:

- 1- Balão de 250 mL contendo água e folhas de *Eucalyptus citriodora*.
- 2- Retorno da água para o balão.
- 3- Condensador.
- 4- Reservatório de óleo essencial e água.
- 5- Dispositivo de separação das fases óleo essencial e água.
- 6- Entrada da água gelada.
- 7- Saída da água gelada.

Figura 3.10 – Sistema de extração tipo Clevenger.

3.5. Equipamento utilizado na análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo gasoso da marca HP5890 II, em coluna capilar HP-20M (Carbovax 20M) com 50 metros de comprimento, visando a determinação das frações dos componentes principais contido no óleo essencial. O detector utilizado neste equipamento é detector de ionização de chama (FID). O óleo essencial foi injetado por microseringa e os resultados foram obtidos em impressora HP.

3.6. Procedimento experimental para caracterização física das folhas de *Eucalyptus citriodora* e de seu óleo essencial.

a) Determinação da massa específica

Inicialmente trata-se da calibração do picnômetro a gás, que deve ser realizada periodicamente. Como tem-se que estabelecer dois volumes a serem utilizados pelo

aparelho, o da câmara de amostra e o da câmara de expansão (vide Figura 3.3, respectivamente: “câmara de amostra” e “câmara de expansão”), necessita-se de dois passos na calibração. O primeiro é feito com a câmara de amostra vazia e no segundo, coloca-se duas esferas de aço com volume conhecido na câmara de amostra.

A calibração do picnômetro a gás fornece os volumes da câmara de amostra (V_C) e da câmara de expansão (V_X). O aparelho automaticamente fecha as válvulas e mantém as duas câmaras à pressão atmosférica e a uma mesma temperatura. Abre-se a válvula 1 e o gás hélio invade a câmara de amostra. Fecha-se a válvula 1 e tem-se a pressão P_1 . Abre-se a válvula 2 permitindo-se que o gás se expanda para a câmara de expansão, dando a nova pressão P_2 . A relação que segue abaixo é derivada da lei do gás ideal:

$$P_1 V_C = P_2 (V_C + V_X) \quad (3.1)$$

Depois disso o aparelho pede-se para que se coloque as duas esferas de aço, que representam o volume conhecido V_K , na câmara de amostra. Repetindo-se o procedimento anterior, tem-se a relação:

$$P_3 (V_C - V_K) = P_4 (V_C - V_K + V_X) \quad (3.2)$$

onde P_3 e P_4 representam respectivamente a pressão antes e depois da abertura da válvula 2.

Resolvendo-se a equação 3.1 para V_X , temos:

$$V_X = V_C \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) \quad (3.3)$$

Substituindo a equação 3.3 na equação 3.2 e isolando V_C , temos:

$$V_C = \frac{V_K (P_3 - P_4)}{(P_3 - P_4) - (P_1 - P_2) \left(\frac{P_4}{P_2} \right)} \quad (3.4)$$

As equações 3.3 e 3.4 juntas estabelecem respectivamente os volumes da câmara de amostra e da câmara de expansão.

A determinação do volume de uma amostra desconhecida segue o mesmo princípio: a amostra é colocada no picnômetro, a pressão é estabilizada na câmara que

contém a amostra, depois abre-se a válvula de expansão (válvula 2) e mede-se uma segunda pressão. A relação equivalente à equação 3.2 é a seguinte:

$$P_5 \cdot (V_C - V_S) = P_6 \cdot (V_C - V_S + V_X) \quad (3.5)$$

em que V_S é o volume da amostra;

P_5 e P_6 são as pressões respectivamente antes e depois da abertura da válvula de expansão.

Resolvendo-se a equação 3.5 para V_S , obtém-se:

$$V_S = V_C - \frac{V_X \cdot \frac{P_6}{P_5}}{1 - \frac{P_6}{P_5}} \quad (3.6)$$

As pressões P_5 e P_6 são medidas automaticamente pelo picnômetro enquanto os, volumes V_C e V_X foram obtidos na calibração.

A massa específica absoluta da amostra é calculada pelo picnômetro automático a gás *AccuPyc 1330* a partir da equação (WEBB e ORR, 1997):

$$\rho_a = \frac{W_s}{V_S} \quad (3.7)$$

onde W_s corresponde à massa da amostra seca.

Após a análise, retira-se a amostra do recipiente metálico e faz-se a limpeza deste. A amostra analisada poderá ser reaproveitada para outros fins. Os resultados são dispostos na tela do equipamento e poderão ser impressos caso exista uma impressora a ele conectada.

b) Determinação da porosidade e tamanho de poros das folhas de *Eucalyptus citriodora*

A determinação da massa específica volumosa (“densidade Bulk”) consiste em medir o volume total da amostra antes que esta seja preenchida pelo mercúrio (WEBB e ORR, 1997). Dividindo-se a massa da amostra por este volume tem-se o valor em questão. Isso significa que o volume de amostra desejado é obtido subtraindo-se do volume do penetrômetro vazio o volume do mercúrio que preenche o espaço não ocupado pela

amostra. A determinação do volume preenchido pelo mercúrio, requer, a priori, a distinção de algumas medidas, as quais são:

W_p - massa do penetrômetro vazio;

W_s - massa da amostra;

W - massa total (penetrômetro + amostra + mercúrio);

W_{Hg} - massa de mercúrio;

O volume de mercúrio no penetrômetro é dado por:

$$V_{Hg} = \frac{W_{Hg}}{\rho_{Hg}} = \frac{W - W_p - W_s}{\rho_{Hg}} \quad (3.8)$$

Se V_p é o volume do penetrômetro vazio, V_{sb} o volume contendo os poros das partículas e os espaços entre elas, então a massa específica volumosa (“densidade Bulk”) da amostra, ρ_{sb} , é dada por:

$$\rho_{sb} = \frac{W_s}{V_p - V_{Hg}} \quad (3.9)$$

O volume absoluto da amostra V_{sa} é obtido subtraindo-se o volume total de intrusão do mercúrio nos poros desta, medido a alta pressão, do volume V_{sb} (WEBB e ORR, 1997). Dividindo-se a massa da amostra por este valor, tem-se a massa específica absoluta ρ_{sa} :

$$\rho_{sa} = \frac{W_s}{V_{sb} - V} \quad (3.10)$$

Finalmente, tem-se que a porcentagem de porosidade do material decorre de (WEBB e ORR, 1997):

$$\% \text{ porosidade} = \left(1 - \frac{\rho_{sb}}{\rho_{sa}} \right) \cdot 100 \quad (3.11)$$

c) Picnometria

Para a análise da densidade foi utilizado o método de picnometria, no qual foi usado um picnômetro graduado de 25 mL.

A medida é efetuada da seguinte maneira:

- Primeiramente o picnômetro vazio é pesado;
- Depois o picnômetro é preenchido com água para medir o volume que será utilizado na medida da densidade;
- Logo após essa etapa, o picnômetro é seco e agora é preenchido com o óleo essencial até o volume preenchido pela água na etapa anterior. O picnômetro preenchido com o óleo essencial é pesado para medir a massa de óleo essencial.

Tendo a massa de óleo essencial e o volume que essa massa ocupa, podemos então calcular a densidade ou massa específica do óleo essencial.

d) Determinação da viscosidade dinâmica

Primeiramente, o viscosímetro capilar preenchido com óleo essencial foi imerso em um banho a 20 °C durante 10 minutos. Após este intervalo era efetuada a medida, onde o óleo essencial é succionado acima de dois meniscos. Após isso, o óleo essencial escoava sob o efeito da gravidade e atravessa pelos dois meniscos em um dado intervalo de tempo. O tempo obtido é então multiplicado por uma constante para se obter a viscosidade cinemática. A constante utilizada foi $0,4560 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (cSt/s) a 40 °C, de acordo com manual do fabricante do viscosímetro (Fisher Scientific, Pittsburgh, USA).

3.7. Método de estimativa da pressão de vapor dos constituintes do óleo essencial nas temperaturas de usadas durante o processo de secagem

Para o cálculo dessa propriedade termodinâmica foi utilizada a Equação de Antoine-Grain, conforme Anexo A. Para o cálculo da pressão é necessária a temperatura de ebulição do componente.

3.8. Determinação da velocidade do ar de secagem

A velocidade do ar de secagem é medida através de um tubo de Pitot, onde se mede o desnível manométrico em um painel com tubo em U contendo o fluido manométrico água.

3.9. Colocação do material no leito de secagem

Após o ar de secagem adquirir a temperatura desejada na secagem, o material é colocado no leito de secagem paralelamente ao fluxo de ar de secagem para facilitar a passagem do mesmo.

3.10. Cálculo da área de secagem

Para este cálculo considera-se a área lateral do leito cilíndrico mais as áreas circulares de entrada e saída perpendiculares ao fluxo de ar, em função do raio interno do leito, conforme a equação 3.12:

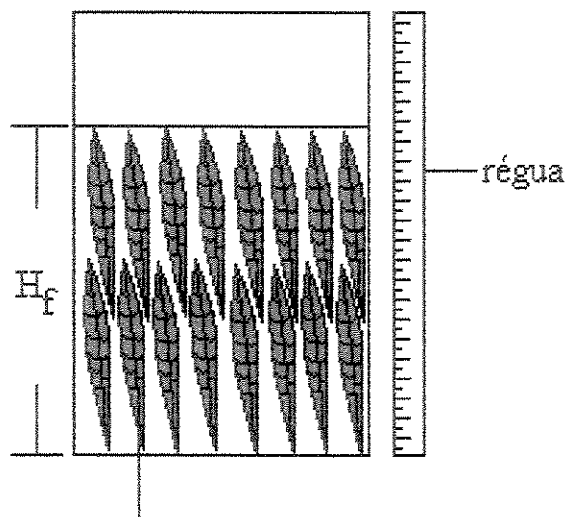
$$A = 2\pi r^2 + 2\pi rH_f \quad (3.12)$$

em que:

r = raio do leito

H_f = altura do leito de secagem de folhas de *Eucalyptus citriodora*.

O resultado da equação 3.12 é utilizado no cálculo das taxas de secagem na equação 2.2. A altura do leito foi medida para as massas de 0,150; 0,200 e 0,250 kg de folhas frescas de acordo com o planejamento experimental, com o auxílio de uma régua, conforme mostra Figura 3.11.



folhas de *Eucalyptus citriodora*

Figura 3.11 – Esquema do leito de secagem.

3.11. Construção das curvas de secagem e taxa de secagem

As curvas são obtidas a partir dos dados experimentais de perda de massa em função do tempo, utilizando as seguintes equações 3.13 e 3.14.

Para a determinação das curvas de taxas de secagem (taxa de secagem em função do teor de umidade e taxa de secagem em função do tempo) foi obtida a partir da equação 2.2. A quantificação da derivada $\left(\frac{dX}{dt}\right)$ é obtida a partir das equações da reta (3.13) e de Page (1949) (3.14). Essas duas equações correspondem, respectivamente, aos dois períodos de secagem: período de secagem constante (equação da reta, BC) e período de secagem decrescente (equação de Page, trecho CDE), conforme mostra as Figuras 2.5 e 2.6.

$$X = a + bt \quad (3.13)$$

$$X = \kappa \cdot e^{-nt^d} \quad (3.14)$$

Nestas equações, a, b, κ , n, d são constantes obtidas no ajuste dos modelos.

3.12. Procedimento experimental na extração do óleo essencial

Primeiramente se pesou uma massa de 30g de folhas de *Eucalyptus citriodora* que foi colocada juntamente com 120 mL de água destilada num balão de fundo redondo. Em seguida foi ligado o sistema de aquecimento e logo após a água começar a evaporar, começou-se a contar o tempo de extração que foi de 1h em todos os ensaios, devido neste intervalo a quantidade óleo essencial extraído não se alterar no extrator. O óleo essencial obtido foi então separado em um frasco de polietileno e submetido em seguida a uma centrifugação por 10 min para separação da água residual que posteriormente foi retirada por uma seringa de vidro. O óleo essencial obtido foi armazenado em um frasco de polietileno e acondicionado em refrigerador a 5 °C. Para separação dos compostos do óleo essencial foi utilizado um cromatógrafo gasoso. Para o cálculo do rendimento em

óleo essencial, primeiramente pesava-se o frasco de polietileno vazio e depois o frasco contendo o óleo essencial.

O rendimento em óleo essencial, expressa em base úmida (folhas frescas), é calculado de acordo com a equação 3.15:

$$Rd(\%b.u) = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{ff}} \times 100 \quad (3.15)$$

em que:

m_{ff} - massa de folhas frescas

$m_{\text{óleo}}$ - massa de óleo essencial

Para cálculo do rendimento em óleo essencial, expressa em base seca (folhas secas), é calculado de acordo com a equação 3.16:

$$Rd(\%b.s) = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{fs}} \times 100 \quad (3.16)$$

em que:

m_{fs} - massa de folhas secas

Este cálculo é realizado para efeito de comparação e melhor visualização dos resultados, na qual considera-se a folha fresca isenta de umidade.

3.13. Procedimento experimental de secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora*

Inicialmente ajusta-se a temperatura do ar de secagem por meio das resistências, a quais foram monitoradas por um termopar posto na linha de alimentação do ar, bem como por meio dos psicrômetros de dupla mecha. Espera-se atingir o regime permanente no leito de secagem por um tempo de uma hora, que foi o suficiente, tendo em vista que não se constatou variação significativa na temperatura dos psicrômetros na entrada e saída do leito de secagem. Atingido o regime estacionário, as folhas são dispostas horizontalmente em um cesto no leito de secagem. Na Tabela 3.4 estão as variáveis utilizadas no planejamento experimental e seus respectivos níveis (ensaios de 13 a 22), enquanto que

para os ensaios 1 a 12 foram utilizadas temperaturas de 35 a 60 °C, massa de material de 100 e 200 g, velocidade do ar de 4,25 e 7,43 cm/s, e tempo de secagem de 15 a 60 min. Estes ensaios foram utilizados como base para a escolha dos níveis utilizados na análise estatística. A perda de massa é monitorada por uma balança semi-analítica, da marca Gehaka, com uma precisão de 0,01g. Estabelece-se um intervalo de tempo de 5 min para a leitura da perda de massa. No início de cada ensaio coleta-se amostras para determinação da umidade inicial das folhas pelo método da estufa.

3.14. Procedimento experimental de análise do óleo essencial

Antes e depois da secagem foram realizadas extrações com as folhas frescas e secas, respectivamente, para a determinação do rendimento do óleo essencial e, após análise cromatográfica, dos teores dos componentes principais do óleo essencial. Esses teores de citrônella, citrônello e isopulegolo foram determinados em um cromatógrafo gasoso da marca HP5890 II, em coluna capilar HP-20M (Carbovax 20M) com 50 metros de comprimento. O aquecimento foi de 6 °C/minuto, iniciando em 75 °C e finalizando aos 210 °C. O gás de arraste, hélio, é injetado num fluxo de 1mL/minuto. O volume de óleo utilizado para análise foi de 0,5 microlitros. O tempo de duração de cada análise é de 28,5 minutos. O rendimento é expresso pela razão entre a massa de óleo destilado pela massa de folhas frescas, ou seja antes de serem submetidas à secagem. A este rendimento, denominou-se no presente trabalho, como base úmida. Para efeito de comparação e melhor visualização dos resultados foram determinados rendimentos em base seca, na qual se considera as folhas frescas isentas de umidade.

3.15. Medidas experimentais e resultados esperados

A coleta dos dados experimentais possibilita o acompanhamento da perda de massa ao longo tempo. Esses dados são representados pela curva de secagem e a partir da derivação desta curva obtém-se a curva da taxa de secagem, conforme mostrado nas Figuras 2.5, 2.6 e 2.7. Esses dados permitem calcular e determinar a quantidade de água evaporada e tempo de secagem, que podem causar mudanças no rendimento e na composição química do óleo essencial. A influência dessas variáveis do processo de secagem sobre o rendimento, composição química do óleo essencial, teor de umidade final e temperatura final das folhas de *Eucalyptus citriodora* foram analisadas a partir do

planejamento experimental adotado neste trabalho e da análise das curvas de cinética de secagem.

3.16. Análise estatística

Com o objetivo de se obter modelos estatísticos capazes de prever adequadamente os conteúdos finais de umidade, teores adimensionais de citronelal ($\bar{C}_{al}$), citronelol ($\bar{C}_{ol}$), isopulegol ($\bar{C}_{is}$), teor de umidade final (X_f), rendimento adimensional em óleo essencial das folhas de *Eucalyptus citriodora* ($\bar{Rd}$), e temperatura final das folhas (T_f) em função das variáveis mais significativas para o processo de secagem em leito fixo, foi desenvolvido um planejamento estatístico com base na metodologia de superfície de resposta tomando-se como variáveis de entrada a temperatura e velocidade do ar de secagem, carga de material e tempo de secagem. Na Tabela 3.3 estão representadas as variáveis e os respectivos níveis utilizados na otimização da secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* em leito fixo.

Tabela 3.3 – Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento da metodologia de superfície de resposta.

Variáveis originais (notação)	Variáveis codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura do ar (T_a)	X_1	°C	60	70	80
Carga de material (W_0)	X_2	kg	0,15	0,20	0,25
Velocidade do ar (v_a)	X_3	cm/s	4,25	6,05	7,43
Tempo (t)	X_4	min	30	60	90

É um planejamento fatorial fracionário (2^{k-1} , onde k é o número de variáveis) com ponto central. O teor citronelal adimensional e do rendimento adimensional em óleo essencial foram calculados pela razão da média dos valores pós-secagem e a média dos valores antes da secagem, pois os ensaios de extração foram realizados em duplicata.

Foram realizadas 10 corridas experimentais de forma aleatória (8 ensaios experimentais mais 2 no ponto central), com objetivo de minimizar o erro. A matriz de

experimentos original, com os valores das variáveis de resposta estão sumarizadas na Tabela 3.4.

Os níveis escolhidos para carga de material nesta análise estatística foram de acordo com a capacidade do leito de secagem e quantidade de material coletado na Estação Experimental de Ciências Florestais de Itatinga. Para a temperatura do ar e tempo de secagem foram escolhidos níveis acima dos quais não houve alteração do teor de citronelal (60 °C e 60 min, respectivamente), de acordo ensaios de 1 a 12. Os níveis da velocidade do ar de secagem foi utilizada conforme capacidade do soprador e devido as características do leito de secagem ser de leito fixo.

Tabela 3.4 – Matriz de experimentos.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	$\bar{C}_{al}$	$\bar{C}_{ol}$	$\bar{C}_{is}$	$\bar{Rd}$	$\bar{X}$ (%bs)	T _f (°C)
13	+	+	+	+	$\bar{C}_{al\ 1}$	$\bar{C}_{ol\ 1}$	$\bar{C}_{is\ 1}$	$\bar{Rd\ 1}$	$\bar{X}_1$	T _{f1}
14	-	+	+	-	$\bar{C}_{al\ 2}$	$\bar{C}_{ol\ 2}$	$\bar{C}_{is\ 2}$	$\bar{Rd\ 2}$	$\bar{X}_2$	T _{f2}
15	+	-	+	-	$\bar{C}_{al\ 3}$	$\bar{C}_{ol\ 3}$	$\bar{C}_{is\ 3}$	$\bar{Rd\ 3}$	$\bar{X}_3$	T _{f3}
16	-	-	+	+	$\bar{C}_{al\ 4}$	$\bar{C}_{ol\ 4}$	$\bar{C}_{is\ 4}$	$\bar{Rd\ 4}$	$\bar{X}_4$	T _{f4}
17	+	+	-	-	$\bar{C}_{al\ 5}$	$\bar{C}_{ol\ 5}$	$\bar{C}_{is\ 5}$	$\bar{Rd\ 5}$	$\bar{X}_5$	T _{f5}
18	-	+	-	+	$\bar{C}_{al\ 6}$	$\bar{C}_{ol\ 6}$	$\bar{C}_{is\ 6}$	$\bar{Rd\ 6}$	$\bar{X}_6$	T _{f6}
19	+	-	-	+	$\bar{C}_{al\ 7}$	$\bar{C}_{ol\ 7}$	$\bar{C}_{is\ 7}$	$\bar{Rd\ 7}$	$\bar{X}_7$	T _{f7}
20	-	-	-	-	$\bar{C}_{al\ 8}$	$\bar{C}_{ol\ 8}$	$\bar{C}_{is\ 8}$	$\bar{Rd\ 8}$	$\bar{X}_8$	T _{f8}
21	0	0	0	0	$\bar{C}_{al\ 9}$	$\bar{C}_{ol\ 9}$	$\bar{C}_{is\ 9}$	$\bar{Rd\ 9}$	$\bar{X}_9$	T _{f9}
22	0	0	0	0	$\bar{C}_{al\ 10}$	$\bar{C}_{ol\ 10}$	$\bar{C}_{is\ 10}$	$\bar{Rd\ 10}$	$\bar{X}_{10}$	T _{f10}

em que:

X₁, X₂, X₃, X₄ – variáveis codificadas;

$\bar{X}$ - teor de umidade adimensional.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado as análises da influência da temperatura do ar de secagem, velocidade do ar de secagem, carga inicial de material e tempo de secagem no rendimento e na composição química do óleo essencial, teor de umidade final e temperatura final das folhas de *Eucalyptus citriodora*. Depois será realizada uma análise estatística destas variáveis anteriormente mencionadas, para verificar a influência das mesmas, no rendimento de óleo essencial, composição do óleo essencial, umidade final das folhas e temperatura final das folhas.

4.1. Caracterização física e térmica da matéria prima

4.1.1. Resultados da caracterização física e térmica

Os resultados dos ensaios para a determinação de propriedades físicas das folhas e do óleo essencial são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas de folhas de *E. citriodora* utilizadas neste trabalho.

Umidade média (%bs)	Massa Específica (g/cm ³)	Diâmetro de poro* (Å)	Porosidade* (%)
113	1,7318	1408	41,88

* Estas medidas foram obtidas pelo método de porosimetria de mercúrio.

Tabela 4.2 – Propriedades do óleo essencial de *E. citriodora*.

Propriedade	Valor	Método Utilizado	Referência
Densidade (g/cm ³)	0,8627	Picnometria	KEEY (1992)
Viscosidade dinâmica (cP)	2,1243	Viscosímetro cinemático	**

** Esta medida foi determinada no Laboratório de Processos em Meios Porosos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Tabela 4.3 – Pressão de vapor dos constituintes principais do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* (Equação de Antoine-Grain).

Temperatura (° C)	Pressão de vapor (Pa)		
	citronelal	isopulegol	Citronelol
60	450,19	428,46	249,16
70	783,15	747,11	445,87
80	1309,52	1251,94	765,06

4.2. Análise da cinética de secagem para as folhas de *E. citriodora* (ensaios de 1 a 12).

Influência da temperatura na cinética de secagem

Para este estudo foram realizados 6 ensaios experimentais (ensaios 1 a 6) variando a temperatura de 35 a 60 °C, mantendo fixo a carga inicial de material (100 g), velocidade do ar de secagem (7,43 cm/s) e tempo de secagem (60 min). A Figura 4.1 apresenta os resultados experimentais para as curvas da cinética de secagem que é expressa em teor de umidade adimensional pelo tempo, enquanto que a Figura 4.2 mostra as curvas da taxa de secagem, onde se podem notar os dois períodos de secagem.

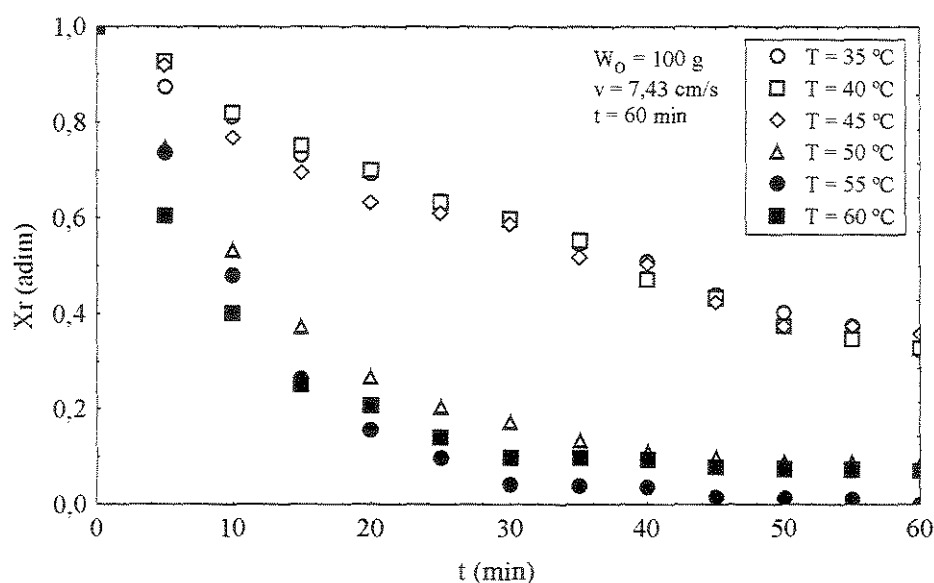
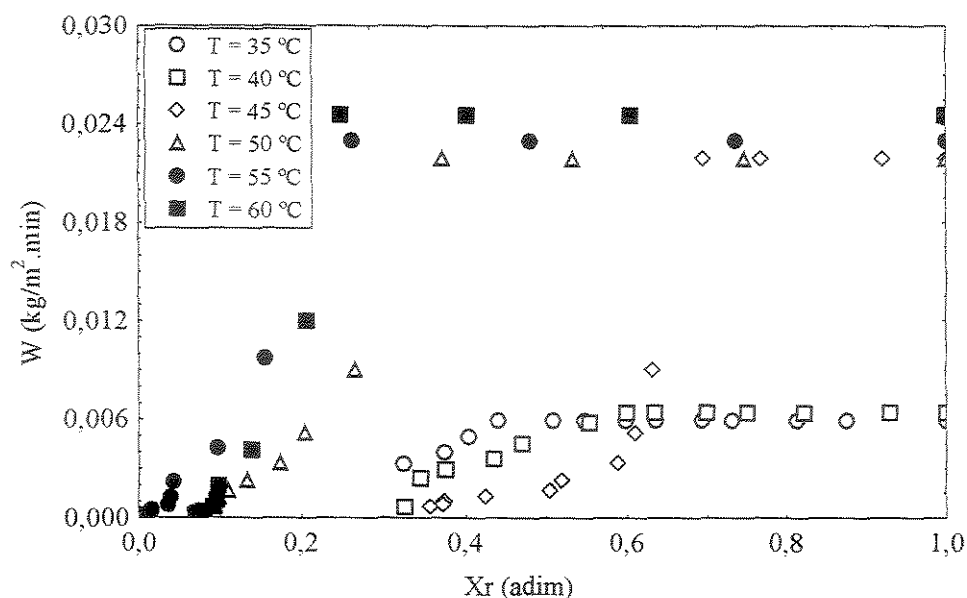


Figura 4.1 - Cinética de secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* para os ensaios de 1 a 6.



4.2 – Curva da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios de 1 a 6.

O tempo de secagem encontra-se na abscissa enquanto que o teor de umidade adimensional está apresentado na ordenada. Nota-se que as curvas a 35, 40 e 45°C estão praticamente sobrepostas, o mesmo acontecendo com as curvas de 50, 55 e 60°C. Isto pode ser explicado pelas diferentes umidades iniciais do material foliar. Pode-se observar ainda que nas curvas de 50, 55 e 60 °C o tempo de secagem necessário é praticamente duas vezes menor do que para as temperaturas de 35, 40 e 45 °C. Isto indica um dispêndio adicional de energia, além da necessária à vaporização da água, o que pode ocasionar perdas de constituintes no óleo essencial contido nos bolsões das folhas de *Eucalyptus citriodora*. A temperatura de 60 °C seria neste caso a melhor temperatura, pois não ocasionaria alterações na composição do óleo essencial e não utilizaria energia desnecessária para efetuar a secagem.

Influência do tempo de secagem sobre a cinética de secagem

Para este estudo foram realizados 4 ensaios experimentais (ensaios 7 a 10) variando o tempo de secagem em 15, 30, 45 e 60 minutos. Na Figura 4.3 pode-se verificar a influência do tempo de secagem na remoção de umidade contida no material. Verifica-se que o tempo necessário para efetuar a secagem é aproximadamente de 30 minutos, nas

condições usadas nestes ensaios. E pode-se observar que para o tempo de 1h, remoção de umidade foi total da umidade, influenciando com isso num alto rendimento em óleo essencial mas sem mudança no teor de citronelal, conforme mostra a Tabela 4.5.

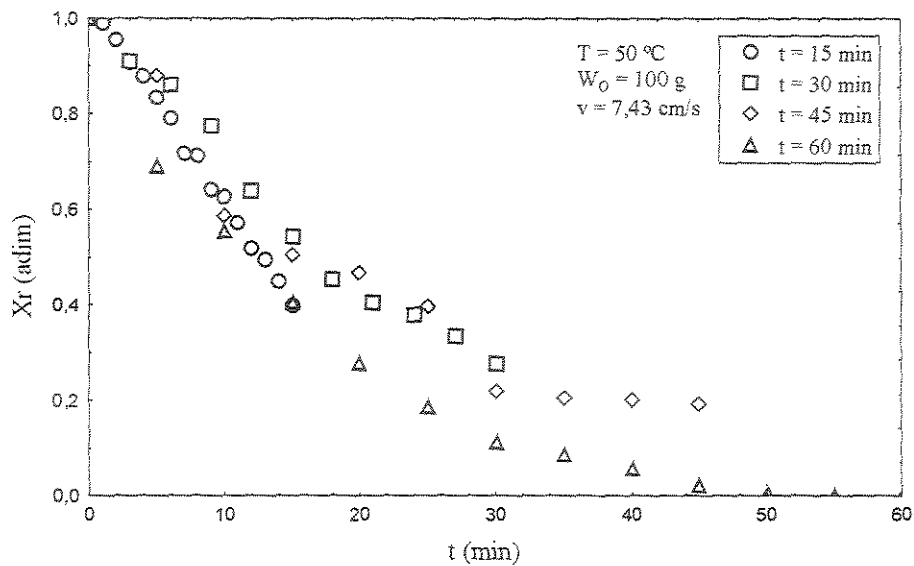


Figura 4.3 – Curva da cinética de secagem para diferentes tempos de secagem para os ensaios de 7 a 10.

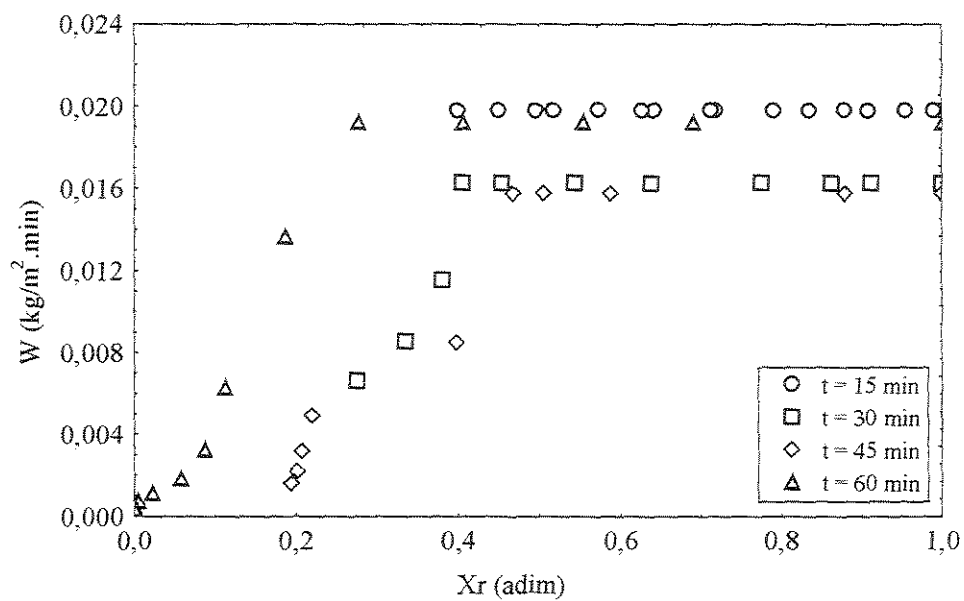


Figura 4.4 – Curvas da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios de 7 a 10.

Observa-se também que quanto maior o tempo de secagem os períodos se tornam mais distintos entre si, conforme mostra a Figura 4.4.

Influência da carga inicial de material sobre a cinética de secagem

Para o estudo da influência da carga inicial de material sobre a cinética de secagem foram realizados 2 ensaios experimentais (ensaios 4 e 11) variando a carga de 100 g para 200 g mantendo a temperatura do ar de secagem, velocidade do ar de secagem, tempo de secagem, em 40 °C; 7,43 cm/s e 60 min, respectivamente.

Observando-se a Figura 4.5, nota-se que a carga tem uma pequena influência sobre a cinética de secagem, mas quando se constrói as curvas de taxa de secagem (Figura 4.6), observa-se claramente a diferença. Isso ocorre devido o leito possuir maior carga a ser seca, dificultando com isso a passagem de ar quente, ocasionado uma remoção de umidade um pouco menor em relação ao leito com carga menor.

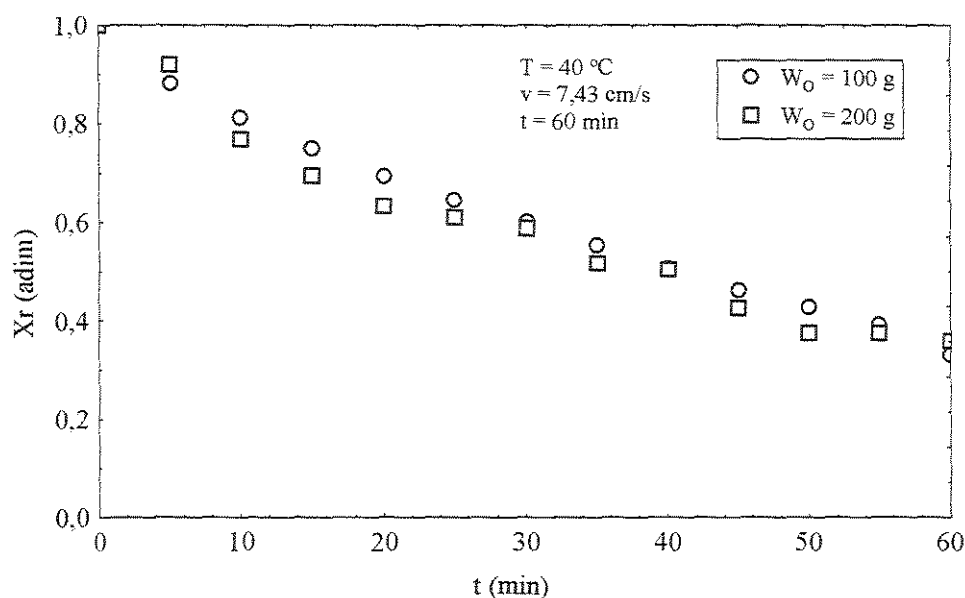


Figura 4.5 – Influência da carga sobre a cinética de secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* para os ensaios 3 e 11.

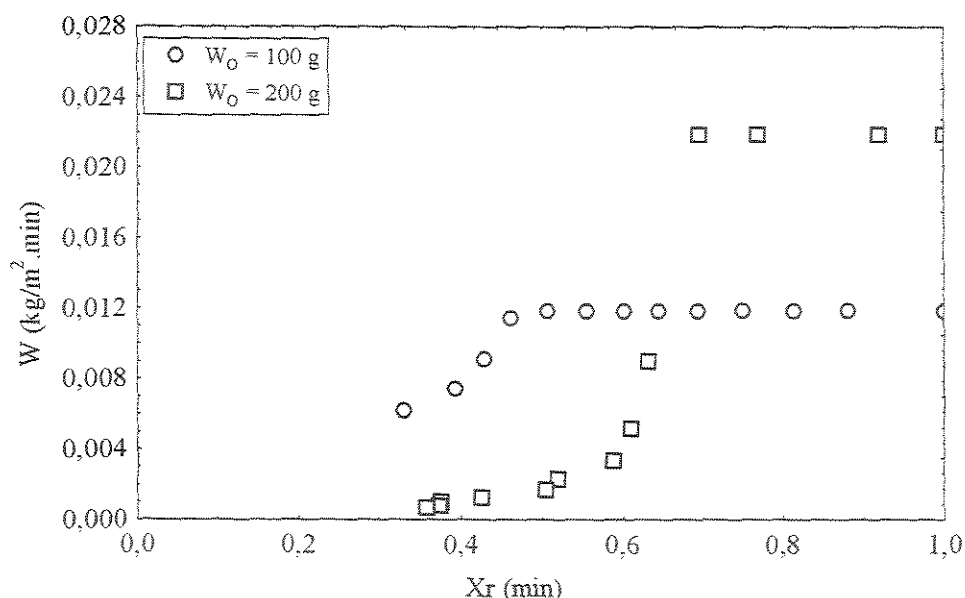


Figura 4.6 – Curvas da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios 3 e 11.

Influência da velocidade do ar de secagem sobre a cinética de secagem

Observa-se uma pequena influência para velocidade do ar na cinética de secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora*. Para verificar a influência da velocidade do ar foram realizados 2 ensaios experimentais (ensaios 2 e 12) variando a velocidade de 4,25 cm/s para 7,43 cm/s, mantendo constante a carga inicial de material (100 g), temperatura do ar de secagem (40 °C) e tempo de secagem (60 min). Observa-se pela Figura 4.7 que a influência da velocidade do ar de secagem na taxa de remoção da umidade do material é pequena. Essa observação pode ser notada na Figura 4.8.

Na Tabela 4.4 estão os valores das constantes e dos coeficientes de correlação R^2 , obtidos nos ajustes linear e não linear (modelo de Page) para o teor de umidade das folhas de *E. citriodora* com o tempo, nos períodos de taxa de secagem à taxa de secagem constante e decrescente obtidos nos ensaios de 1 a 12. Observa-se pelos valores de R^2 um bom ajuste desses modelos aos pontos experimentais.

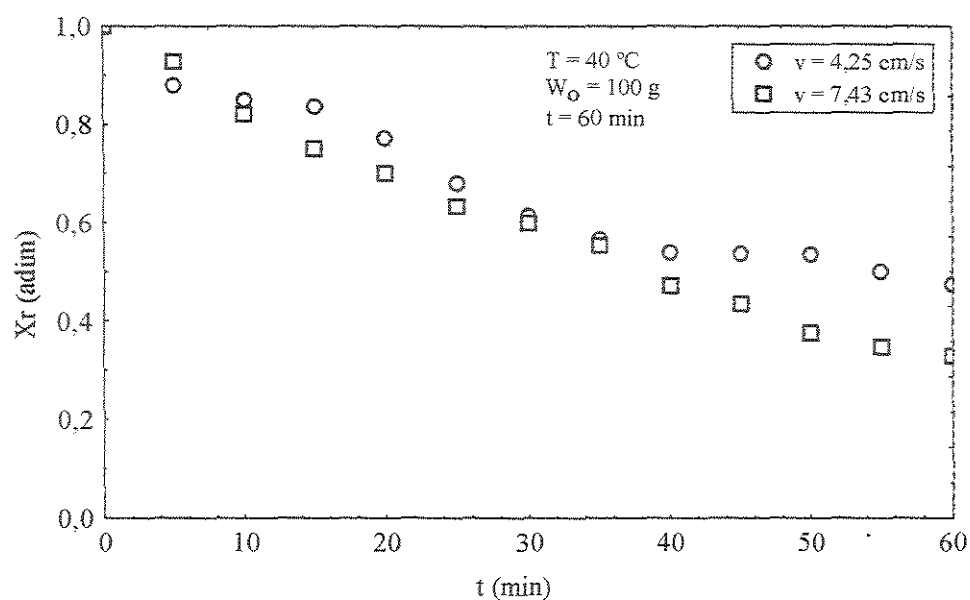


Figura 4.7 – Influência da velocidade do ar de secagem na cinética de secagem das folhas de *Eucalyptus citriodora* para os ensaios 2 e 12.

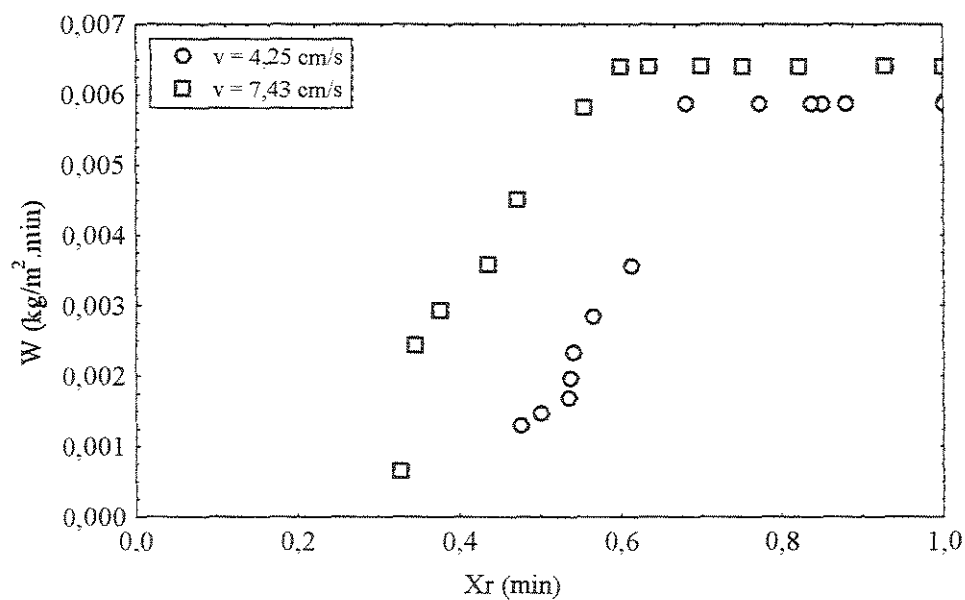


Figura 4.8 – Curvas da taxa de secagem em função do teor de umidade adimensional para os ensaios 2 e 12.

Tabela 4.4 – Coeficiente dos modelos ajustados para o teor de umidade das folhas de *E. citriodora* para os períodos à taxa de secagem constante e decrescente.

Ensaio	X=a+b.t			X=c.exp(-k.t ⁿ)			
	a	b	R	c	k	n	R
1	0,9402	-0,0114	0,9750	0,00006	-14,8371	-0,1320	0,9590
2	0,9724	-0,0128	0,9765	0,00404	-10,1862	-0,2059	0,9847
3	1,0054	-0,0213	0,9811	0,07406	-4,54132	-0,2446	0,8828
4	0,9778	-0,0419	0,9904	0,00079	-11,2545	-0,2193	0,9916
5	0,9898	-0,0493	0,9980	9,17.10 ⁻¹⁴	-37,3021	-0,0937	0,9795
6	0,9331	-0,0491	0,9500	0,0617	-347,818	-1,8879	0,9886
7	1,0293	-0,0415	0,9954	-	-	-	-
8	1,0125	-0,0299	0,9894	0,00006	-16,4951	-0,1271	0,9752
9	1,0091	-0,0355	0,9539	0,04313	-18,0788	-0,6728	0,9090
10	0,9319	-0,0346	0,9626	1,09.10 ⁻¹⁶	-47,0493	-0,0909	0,9530
11	0,9483	-0,0116	0,9756	8,02.10 ⁻⁸	-20,2566	-0,0689	0,9434
12	0,9736	-0,0110	0,9333	0,05496	-3,83716	-0,1381	0,9233

Tabela 4.5 – Resultados obtidos e variáveis utilizadas nos ensaios de 1 a 12.

Ensaio	T (°C)	W ₀ (kg)	v (cm/s)	t (min)	$\bar{C}_{al}$	$\bar{C}_{ol}$	$\bar{C}_{is}$	$\bar{R}_d$	$\bar{X}$	T _f (°C)
1	35	0,100	7,43	60	1,0070	0,8592	1,0603	0,98	0,59	31,3
2	40	0,100	7,43	60	0,9958	0,9028	1,0367	1,99	0,52	35,0
3	45	0,100	7,43	60	1,0054	0,8511	1,0223	2,11	0,45	36,5
4	50	0,100	7,43	60	0,9908	0,9157	1,2250	2,19	0,46	45,8
5	55	0,100	7,43	60	1,0027	0,9212	1,0789	2,12	0,40	37,2
6	60	0,100	7,43	60	1,0169	0,9373	1,2664	2,52	0,40	52,1
7	50	0,100	7,43	15	0,9862	0,9050	1,1057	2,05	0,50	34,2
8	50	0,100	7,43	30	0,9811	0,9802	1,3371	1,73	0,62	37,2
9	50	0,100	7,43	45	0,9974	0,9170	1,1055	1,79	0,36	36,0
10	50	0,100	7,43	60	1,0330	0,8955	0,9825	1,84	0,45	43,2
11	40	0,200	7,43	60	1,0064	0,8727	1,0374	1,13	0,54	35,0
12	40	0,100	4,25	60	1,0075	0,9618	0,8491	1,61	0,66	36,8

4.2.1. Análise dos efeitos da temperatura do ar e tempo de secagem no rendimento em óleo essencial, teores de citronelal, citrionelol e isopulegol, umidade final e temperatura final das folhas de *Eucalyptus citriodora* (ensaios 1 a 12).

Para a análise dos efeitos da temperatura do ar e tempo de secagem foram necessários supor definições para um melhor entendimento dos resultados obtidos.

Rendimento em óleo essencial

O rendimento utilizado neste trabalho é o rendimento em base úmida que é expresso pela razão entre a massa de óleo destilado e a massa de folhas frescas antes de serem submetidas à secagem, conforme Equação 4.1. Para efeito de comparação dos resultados, foi determinado, o rendimento em base seca, no qual se supõe as folhas frescas isentas de umidade, conforme Equação 4.2.

$$Rd_{bu}(\%) = \frac{\text{massa de óleo extraído}}{\text{massa de folhas úmidas}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$Rd_{bs}(\%) = \frac{\text{massa de óleo extraído}}{\text{massa isenta de umidade}} \times 100 \quad (4.2)$$

Verifica-se, por meio da inspeção da Figura 4.9, que o rendimento em base úmida, aumenta em média, duas vezes em relação ao inicial, para temperaturas do ar de secagem entre 40°C e 60°C. Nesta figura também pode ser visualizado o rendimento do óleo essencial em base seca, que para os ensaios realizados neste trabalho são maiores, devido supor-se que toda água foi eliminada das folhas de *Eucalyptus citriodora*.

Mediante a Figura 4.10, observa-se que o tempo de secagem influenciou no rendimento em óleo essencial. Verifica-se que o rendimento teve um aumento de 2 vezes em relação ao rendimento em óleo essencial com as folhas frescas. Para esta avaliação foi mantida constante a velocidade de ar de secagem (v) em 6,7 cm/s, carga inicial de material (W_0) em 100 g e tempo de secagem (t) em 60 minutos.

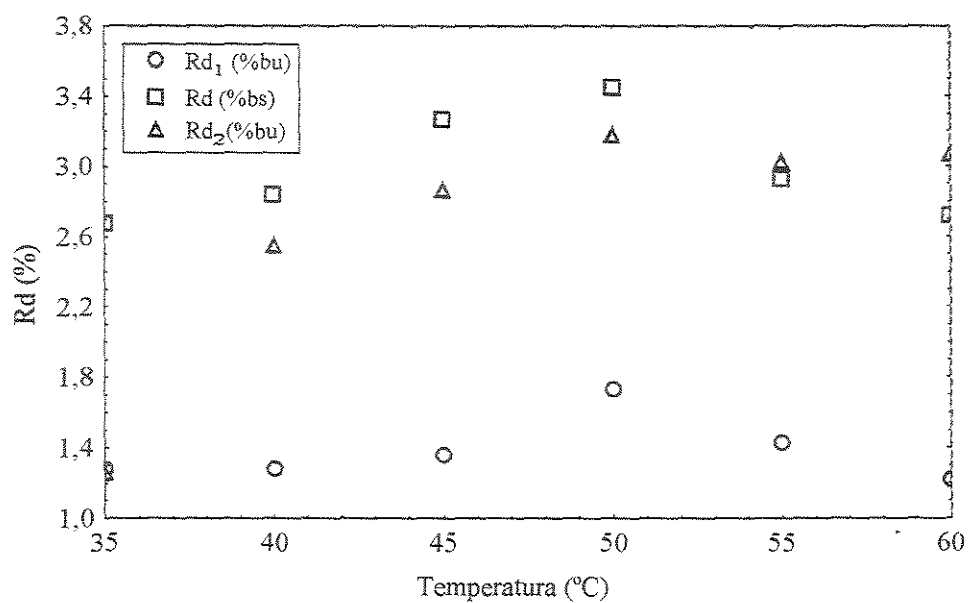


Figura 4.9 - Rendimento do óleo essencial em função da temperatura do ar de secagem.

1- valor obtido antes da secagem; 2- valor obtido após a secagem.

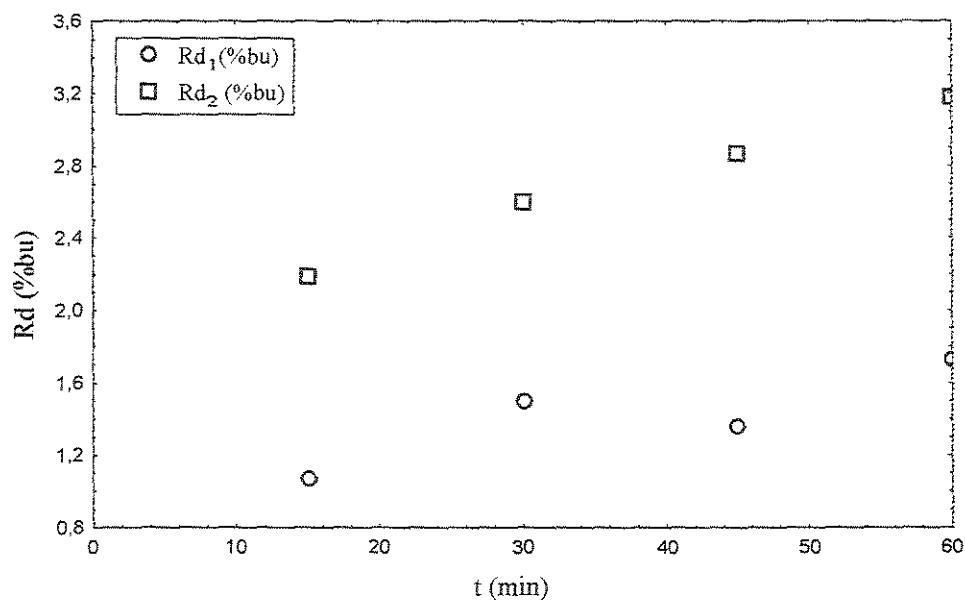


Figura 4.10 – Rendimento em óleo essencial em função do tempo de secagem ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,

$W_0 = 100\text{ g}$, $v = 7,43\text{ cm/s}$).

1 - valor obtido antes da secagem; 2 - valor obtido após a secagem.

Teores de citronelal, citranelol e isopulegol

Neste estudo também houve a necessidade de se criar equações para facilitar o entendimento dos resultados obtidos. Para isso foi feito a adimensionalização dos teores dos constituintes do óleo essencial: citronelal, citranelol e isopulegol. As adimensionalizações para os teores de citronelal, citranelol e isopulegol foram calculados de acordo com as Equações 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$\overline{C}_{al} = \frac{C_{al2}(\%)}{C_{al1}(\%)} \quad (4.3)$$

$$\overline{C}_{ol} = \frac{C_{ol2}(\%)}{C_{ol1}(\%)} \quad (4.4)$$

$$\overline{C}_{is} = \frac{C_{is2}(\%)}{C_{is1}(\%)} \quad (4.5)$$

Os subscritos 1 e 2 correspondem aos teores obtidos antes e depois da secagem por cromatografia gasosa, respectivamente.

A Figura 4.11 refere-se a influência da temperatura nos teores adimensionais de citronelal, citranelol e isopulegol em função da temperatura do ar de secagem.

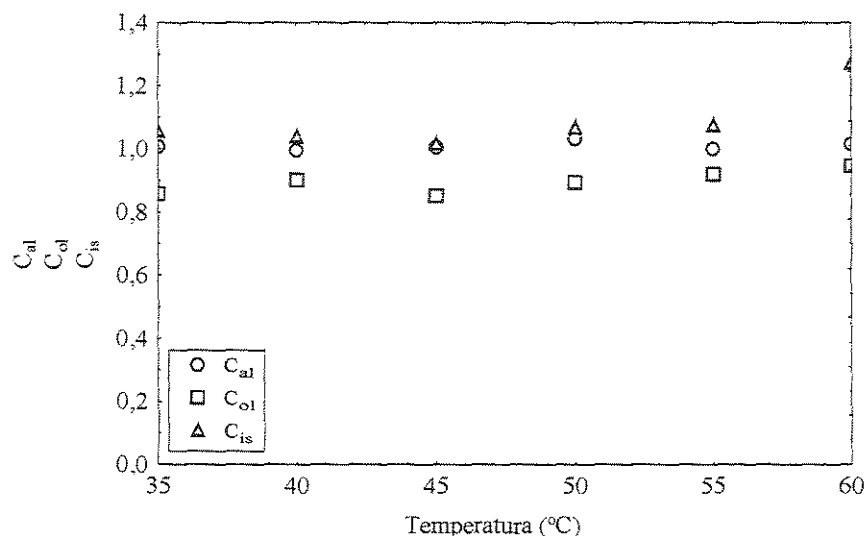


Figura 4.11 - Teores adimensionais de citronelal, citranelol e isopulegol em função da temperatura do ar de secagem.

A Figura 4.12 apresentada a seguir mostra os resultados para os teores adimensionais de citronelal, citronelol e isopulegol em função do tempo de secagem.

Nota-se nas Figuras 4.11 e 4.12 que ocorre perdas constantes nos teores de citronelol e isopulegol, não ocorrendo o mesmo fato para o teor de citronelal. Isso pode ser explicado devido as diferentes pressões de vapor dos compostos que ocasionam a volatilidade para os compostos de menor pressão de vapor (citronelol e isopulegol). Uma outra explicação é devido aos monoterpenos, classe em que citronelal, citronelol e isopulegol pertencem, serem vulneráveis à degradação, que pode ter sido ocasionado na etapa de secagem ou de destilação do óleo essencial.

A Figura 4.13 refere-se a influência do aumento do rendimento em óleo essencial final em função dos teores adimensionais de citronelal, citronelol e isopulegol variando a temperatura de secagem. Nota-se que o teor de citronelal não sofreu alteração em seu teor, enquanto que os teores de citronelol e isopulegol sofreram alterações. A perda no teor de citronelol diminui com o acréscimo no rendimento e temperatura do ar de secagem e o teor de isopulegol aumentou com o aumento do rendimento e temperatura do ar de secagem.

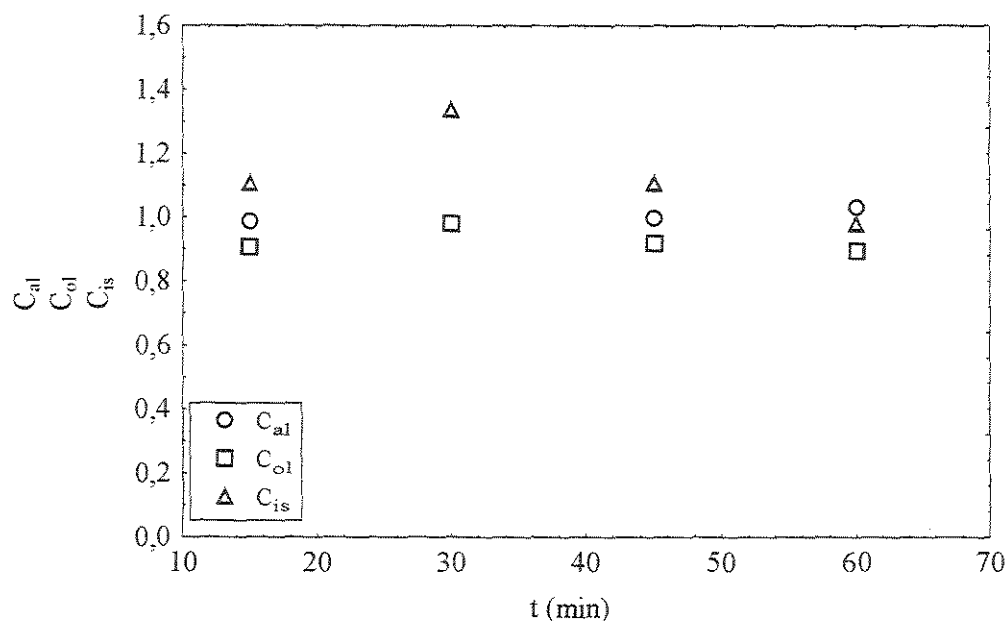


Figura 4.12 – Teores adimensionais de citronelal, citronelol e isopulegol em função do tempo de secagem.

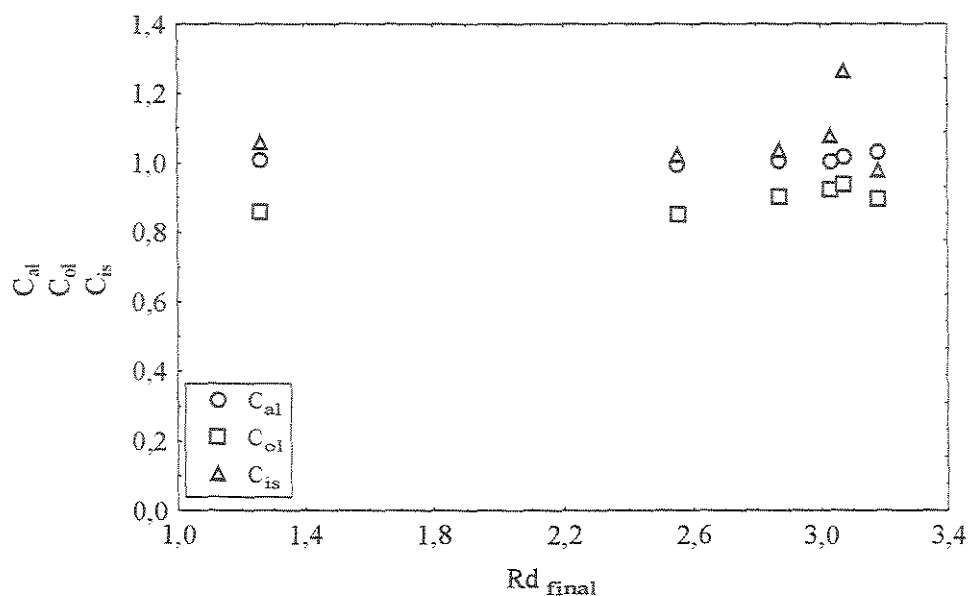


Figura 4.13 - Teores adimensionais de citronelal, citronelol e isopulegol em função do rendimento em óleo essencial.

Umidade final das folhas de *Eucalyptus citriodora*

Observa-se pela Figura 4.14 que a remoção de umidade final aumenta com o aumento da temperatura. Isto é resultado do aumento da taxa de secagem devido o aumento da temperatura. Nota-se também pela inspeção da Figura 4.14 que a temperatura ótima para remoção de umidade é 50 °C, pois acima desta a temperatura do ar de secagem não tem mais influência significativa.

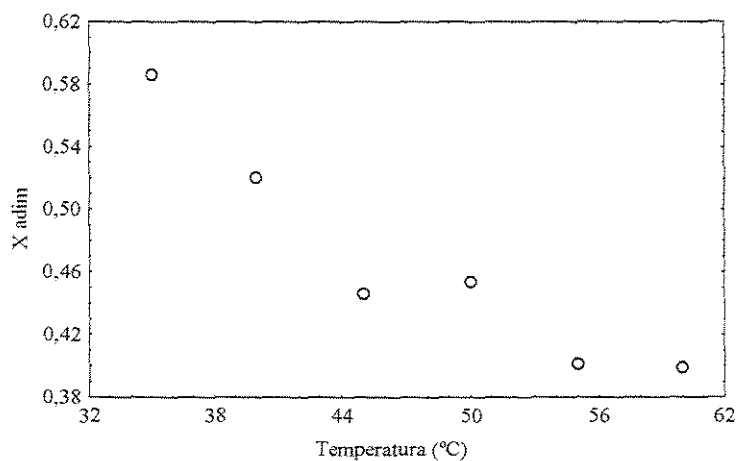


Figura 4.14 – Influência da temperatura do ar de secagem no teor de umidade adimensional nas folhas de *Eucalyptus citriodora*.

Temperatura final das folhas de *Eucalyptus citriodora*

Pode-se observar pela Figura 4.15 que a temperatura final das folhas aumenta com o aumento da temperatura do ar de secagem. Devido as folhas de *Eucalyptus citriodora* apresentarem bolsões em sua superfície contendo óleo essencial. Com o aumento da temperatura, os compostos voláteis contidos no óleo essencial vaporizam e recebem um fluxo maior de energia à temperatura de ebulição destes voláteis, ou seja, apresenta uma maior capacidade calorífica. Nota-se pela Tabela 4.5 que o aumento da temperatura final das folhas de *Eucalyptus citriodora* não influenciou na mudança do teor de citrônella.

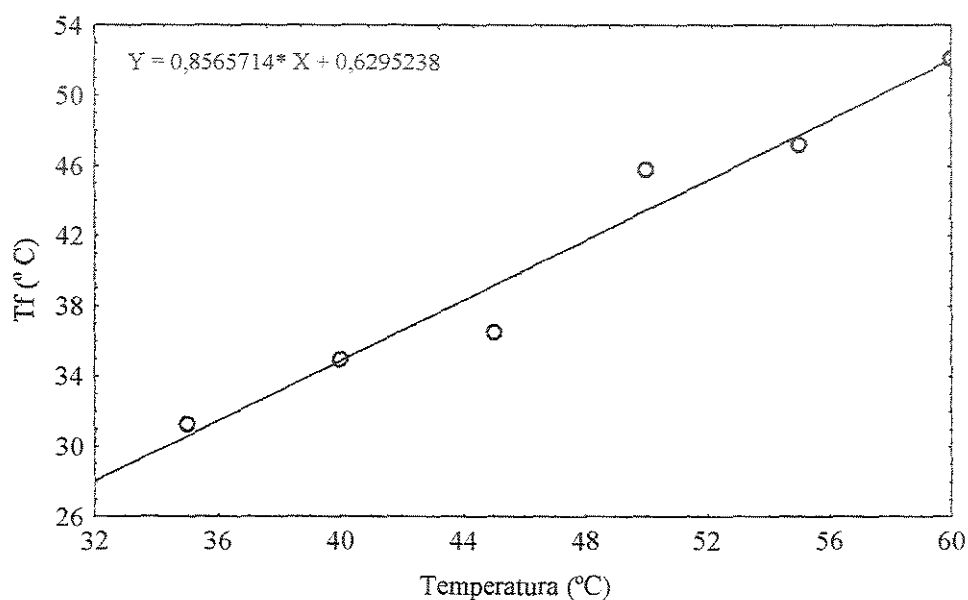


Figura 4.15 – Influência da temperatura do ar de secagem na temperatura das folhas de *Eucalyptus citriodora*.

4.3. Resultados da análise estatística

4.3.1. Análise da secagem com base na metodologia de superfície de resposta

Na Tabela 4.6 estão apresentadas as variáveis originais e codificadas, e seus respectivos níveis, com os valores das respostas obtidas na otimização do processo de secagem de folhas de *E. citriodora*, conforme o planejamento estatístico adotado neste trabalho. A matriz de experimentos consta de 8 corridas iniciais e 2 corridas no ponto central. As corridas foram realizadas em duplicata.

Tabela 4.6 – Matriz de experimentos e resultados da metodologia de superfícies de resposta

Ensaio	Variáveis codificadas				Variáveis originais				Variáveis de resposta					
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	T (°C)	W ₀ (kg)	v (cm/s)	t (min)	$\bar{C}_{al}$	$\bar{C}_{ol}$	$\bar{C}_{is}$	$\bar{R}_d$	$\bar{X}$	T _f (°C)
13	+	+	+	+	80	0,250	7,43	90	0,972	0,891	1,377	2,41	0,75	64,0
14	+	+	-	-	80	0,250	4,25	30	1,043	0,902	1,132	1,47	0,65	40,3
15	+	-	+	-	80	0,150	7,43	30	1,009	0,900	1,475	1,97	0,69	47,5
16	+	-	-	+	80	0,150	4,25	90	0,958	0,915	1,569	1,51	0,71	67,7
17	-	+	+	-	60	0,250	7,43	30	0,972	0,896	1,380	1,34	0,69	40,2
18	-	+	-	+	60	0,250	4,25	90	0,989	0,899	1,042	1,21	0,79	34,5
19	-	-	+	+	60	0,150	7,43	90	0,969	0,843	1,367	1,72	0,70	52,5
20	-	-	-	-	60	0,150	4,25	30	1,016	0,941	1,239	1,60	0,75	39,3
21	0	0	0	0	70	0,200	6,05	60	0,998	0,828	1,160	2,08	0,64	62,8
22	0	0	0	0	70	0,200	6,05	60	0,989	0,640	0,946	1,98	0,68	67,1

Com os resultados obtidos a partir da matriz de experimentos, realizou-se a análise estatística com o auxílio do aplicativo Statistica for Windows® 5.1, StatSoft Inc., 1996, com o qual obteve-se os valores dos efeitos estimados para cada variável e suas interações e respectivos desvios padrões, conforme indicado na Tabela 4.6.

Análise estatística da umidade adimensional através da metodologia de superfície de resposta

Os resultados obtidos com base na Tabela 4.6 estão sumarizados na Tabela 4.7 e 4.8, as quais apresentam os efeitos estimados e a análise de variância, respectivamente. A análise dessas tabelas indica que as variáveis de entrada X₁ (T), X₂ (W₀), X₃ (v) e X₄ (t), bem como suas combinações, não apresentaram influência significativa na resposta teor de umidade adimensional ($\bar{X}$), para o nível de confiança 95%. Dessa forma, mesmo para uma variação no teor de umidade adimensional de 0,64 a 0,79 (Tabela 4.6), observou-se que os

efeitos das variáveis operacionais de entrada, dentro dos limites utilizados neste trabalho, não foram estatisticamente significativos para a variável de resposta $\bar{X}$ (X_f/X_0 .)

Tabela 4.7 – Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{X}$.

Efeitos	Valores estimados +/- erro
T	-0,0275 +/- 0,0369
W_0	0,0118 +/- 0,0369
v	-0,0184 +/- 0,0369
t	0,0433 +/- 0,0369
T. W_0	-0,0073 +/- 0,0369
T.v	0,0542 +/- 0,0369
T.t	0,0204 +/- 0,0369
Grande média	0,7054 +/- 0,0369

Tabela 4.8 – Análise de variância para a resposta $\bar{X}$.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Probabilidade
T	0,0015	1	0,0015	1,8910	0,4003
W_0	0,0003	1	0,0003	0,3460	0,6615
v	0,0007	1	0,0007	0,8493	0,5260
t	0,0037	1	0,0037	4,6846	0,2755
T. W_0	0,0001	1	0,0001	0,1318	0,7783
T.v	0,0059	1	0,0059	7,3658	0,2247
T.t	0,0008	1	0,0008	1,0468	0,4927
Falta de ajuste	0,0046	1	0,0046	5,8057	0,2504
Erro puro	0,0008	2	0,0008	-	-
Total (correlação)	0,0185	9	-	-	-

$R^2=0,7057$

Nota-se pela Tabela 4.7 que os efeitos estimados e suas respectivas combinações são numericamente menores do que o erro. Isso indica que os efeitos estimados e as respectivas combinações não devem ser considerados como influentes nessa resposta, e a não significância estatística dos demais efeitos é verificada com base na análise de variância (Tabela 4.8), onde é confirmado pelos valores da coluna de probabilidade, constatando-se a aceitação da hipótese nula para todas variáveis de entrada e suas combinações.

O fato de todas as variáveis individuais e combinadas não apresentarem influência na resposta teor de umidade adimensional $\bar{X} (X_r/X_0)$, impossibilita a disponibilização de um modelo estatístico que prediga esta resposta. No entanto, este fato não deve ser atribuído a erros experimentais, visto que os valores obtidos para esta resposta com as corridas referentes ao ponto central (corridas 21 e 22) mostram uma pequena variabilidade na resposta, o que caracteriza boa precisão na medida experimental (curvas de secagem). As curvas apresentadas na Figura 4.16 mostram os perfis de X_r versus o tempo de secagem, obtido experimentalmente para as repetições no ponto central do planejamento estatístico. Verifica-se desta forma a boa reprodutibilidade obtida nos ensaios, o que enfatiza a boa capacidade que o secador de leito fixo apresenta para a obtenção dos dados cinéticos de secagem.

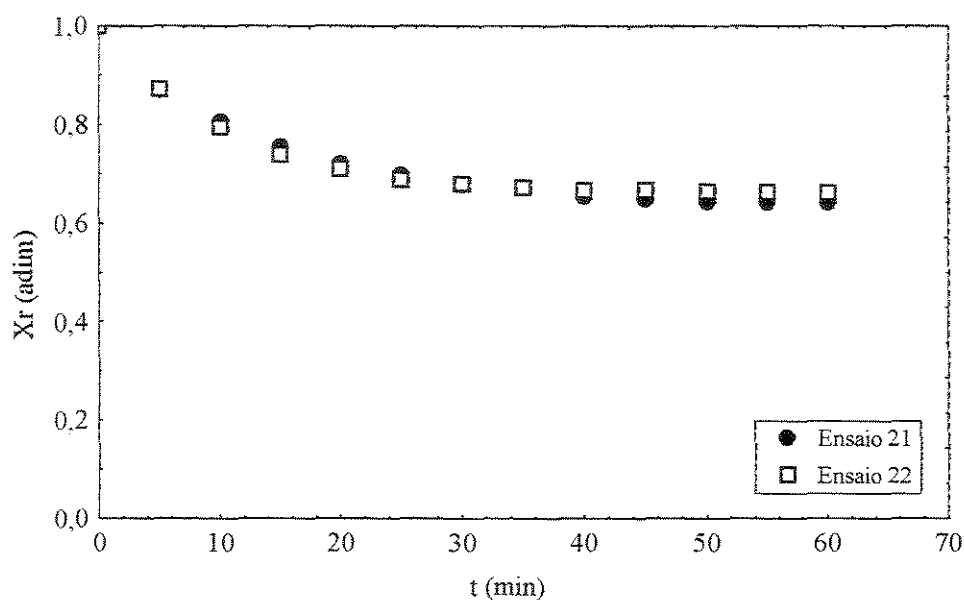


Figura 4.16 – Reprodutibilidade das curvas de secagem no ponto central do planejamento estatístico.

Análise estatística do teor de citronelal adimensional $\bar{C}_{al}$ por meio da metodologia de superfície de resposta

Pelo exame dos dados apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10, observa-se que as variáveis isoladas v e t (velocidade do ar e tempo de secagem) e as combinações X_1X_2 (TW_0) e X_1X_4 (Tt) demonstram influência estatística para a variável de resposta teor de citronelal adimensional $\bar{C}_{al}$ (C_f/C_i) para 95% de confiança.

Os resultados da Tabela 4.8 e da Figura 4.17 mostram um valor negativo para as variáveis v (velocidade do ar de secagem) e t (tempo de secagem), isto demonstra que ao elevar o valor destes parâmetros do nível mais baixo (-1) para o nível mais alto (+1), proposto para o planejamento, ocasiona uma redução na variável de resposta teor de citronelal adimensional. Dessa forma, há necessidade de se analisar mais detalhadamente tais resultados, visto que para a secagem das folhas de *E. citriodora* foi evidenciada a necessidade de se maximizar a temperatura do ar de secagem e o tempo de secagem para obter-se resultados satisfatórios.

Tabela 4.9 – Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{C}_{al}$ (C_f/C_i).

Efeitos	Valores estimados +/- erro
T	0,0089 +/- 0,0036
W_0	0,0060 +/- 0,0036
v	-0,0209 +/- 0,0036
t	-0,0378 +/- 0,0036
T. W_0	0,0185 +/- 0,0036
T. v	0,0109 +/- 0,0036
T. t	0,0228 +/- 0,0036
Grande média	0,9916 +/- 0,0016

Tabela 4.10 – Análise de variância para a resposta $\bar{C}_{al}$ (C_f/C_i).

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Probabilidade
T	0,0002	1	0,0001	6,0863	0,1324
W_0	0,0001	1	0,0002	2,7377	0,2398
v	0,0009	1	0,0009	33,3893	0,0287
t	0,0029	1	0,0029	109,0895	0,0090
T. W_0	0,0007	1	0,0007	26,0391	0,0363
T. v	0,0002	1	0,0002	9,1399	0,0942
T. t	0,0010	1	0,0010	39,6651	0,0243
Falta de ajuste	0,0000	1	0,0000	0,2678	0,6960
Erro puro	0,0001	2	0,0000	-	-
Total (correlação)	0,0060	9	-	-	-

 $R^2=0,9912$

Visando confirmar a influência das variáveis v e t e das combinações binárias T. W_0 e T. t é feito o gráfico de probabilidade normal dos efeitos estimados (Figura 4.17).

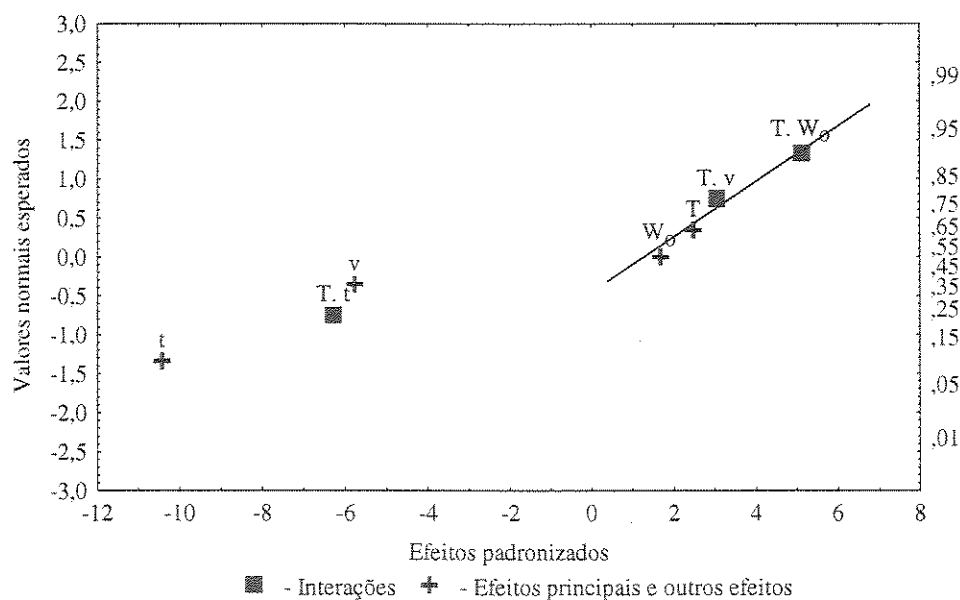


Figura 4.17 – Gráfico de probabilidade normal dos efeitos estimados para o teor de citronelal adimensional.

A Figura 4.18 não somente confirma as afirmações descritas anteriormente para as variáveis influentes na resposta teor de citronelal adimensional, como também mostra o comportamento das variáveis isoladas e suas interações, em que é possível observar a tendência que cada uma apresenta quando se muda o nível destas variáveis do valor mais baixo para o valor mais alto.

Observa-se, com base na Tabela 4.10, que não há falta de ajuste para o modelo, pois o F calculado (igual a 0,2678) é menor que o valor da razão F , tabelado ao nível de 95% de confiança, $F_{5,5}=5,05$, indicando que o modelo quadrático proposto representa com boa precisão os dados experimentais.

Desta forma, com base nas variáveis mais influentes observadas na análise acima, é proposto um modelo estatístico para o teor de citronelal adimensional em óleo essencial de *E. citriodora*, descrito pela equação 4.6, em função das variáveis codificadas que apresentam significância para o ajuste proposto, segundo os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 4.11.

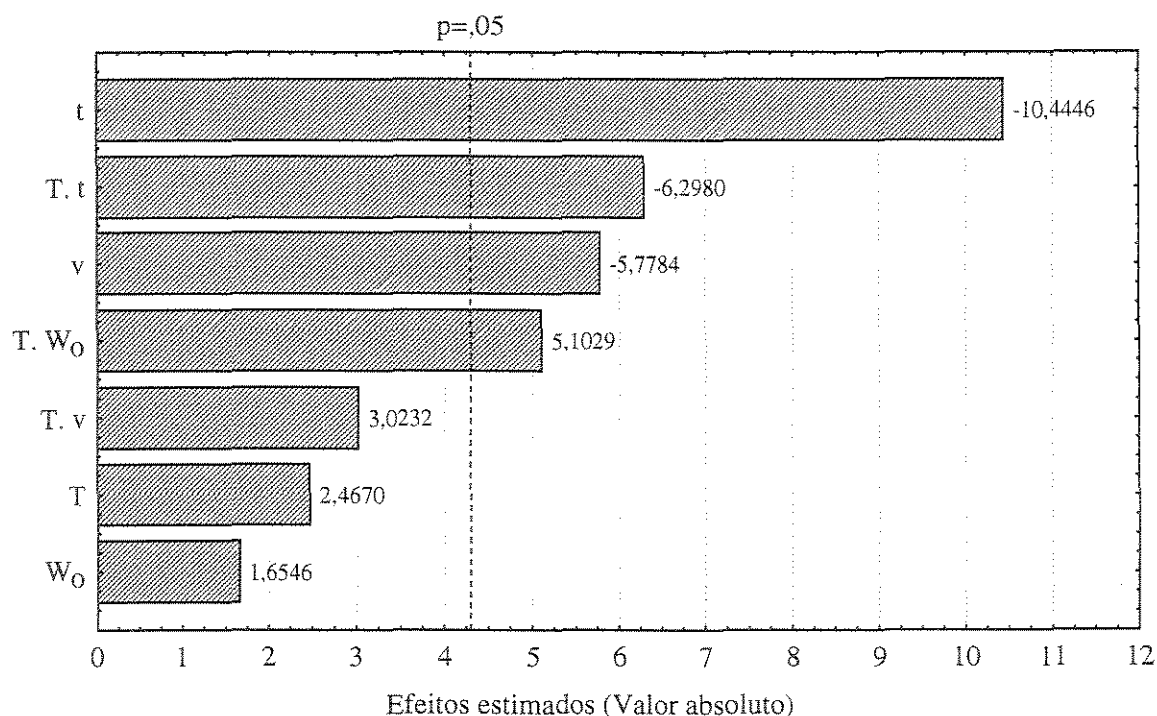


Figura 4.18 – Gráfico de barras dos efeitos estimados e combinados para a resposta teor de citronelal adimensional ($\bar{C}_{al}$).

Tabela 4.11 – Coeficientes de regressão para resposta $\bar{C}_{al}$ (C_f/C_i).

Parâmetros	Coeficientes
Constante	0,9916
T	0,0045
W_0	0,0030
V	-0,0104
t	-0,0189
T. W_0	0,0092
T. v	0,0055
T. t	-0,0114

$$\bar{C}_{al} = 0,9916 - 0,0104 \times v - 0,0189 \times t + 0,0092 T.W_0 - 0,0114 T.t \quad (4.6)$$

A Figura 4.19 representa a distribuição aleatória dos resíduos, e mostra a ausência de um comportamento tendencioso, indicando que o modelo descreve adequadamente os dados experimentais nas condições estudada neste trabalho, não havendo portanto qualquer inconsistência entre estes valores e os valores calculados.

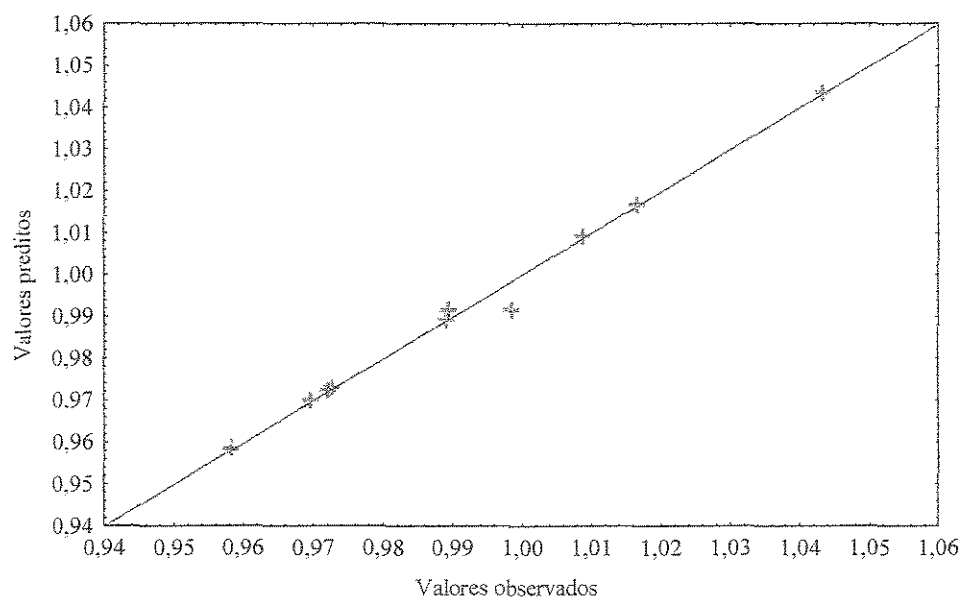


Figura 4.19 – Comparação entre o modelo e os dados experimentais.

A Figura 4.20 representa a superfície de resposta para a variável em função das variáveis codificadas (t e v), utilizando-se o aplicativo Statistica®. Nesta superfície, a resposta é colocada no eixo z e as duas variáveis de interesse nos eixos x e y , mantendo-se as outras duas no ponto central, ou seja, atribuindo-lhes o valor zero.

Observa-se, pelo exame da Figura 4.18 e da Tabela 4.9, que a variável t (tempo de secagem) é a que apresenta uma maior influência na variável de resposta. Isto se deve ao menor valor obtido do parâmetro Pr , o que indica uma maior probabilidade desta variável ser estatisticamente a mais influente (Tabela 4.10).

Analisando as curvas de nível ilustrada na Figura 4.21, comprova-se que o ponto ideal ($\bar{C}_{al} = 1,0$) para a secagem das folhas de *E. citriodora*, é obtido minimizando a velocidade do ar de secagem e o tempo de secagem, mantendo-se a temperatura do ar de secagem e a carga de material próximo do ponto central.

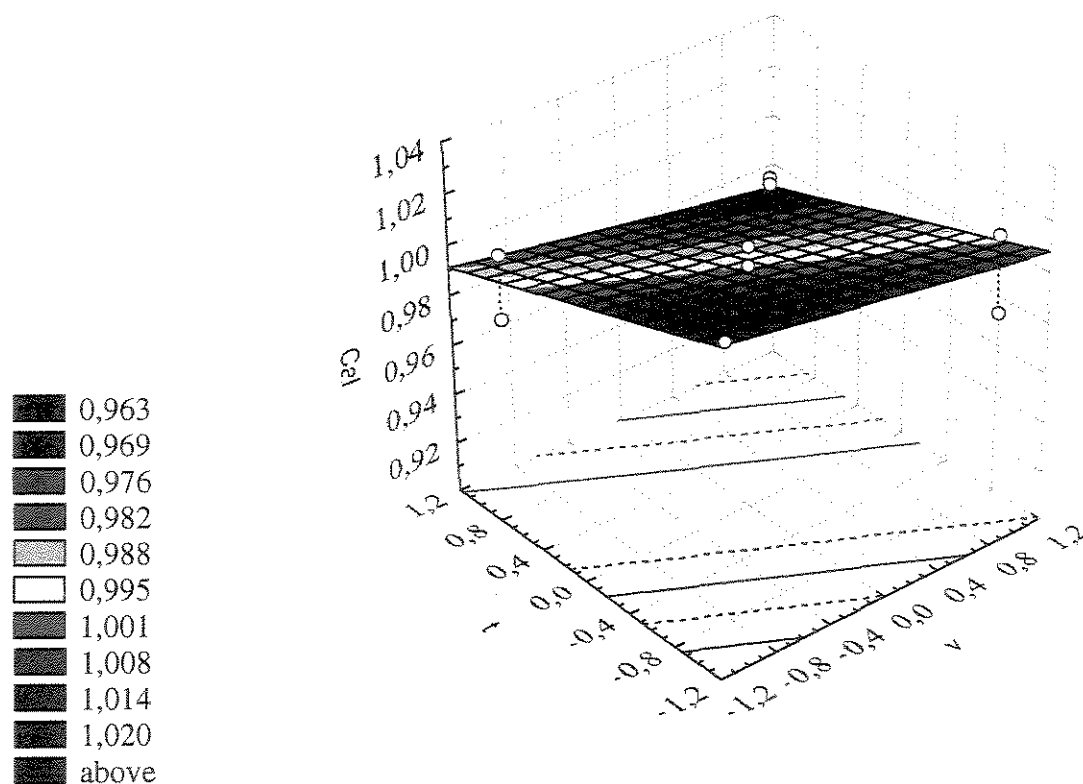


Figura 4.20 – Superfície de resposta para o teor de citronelal adimensional em função de v e t .

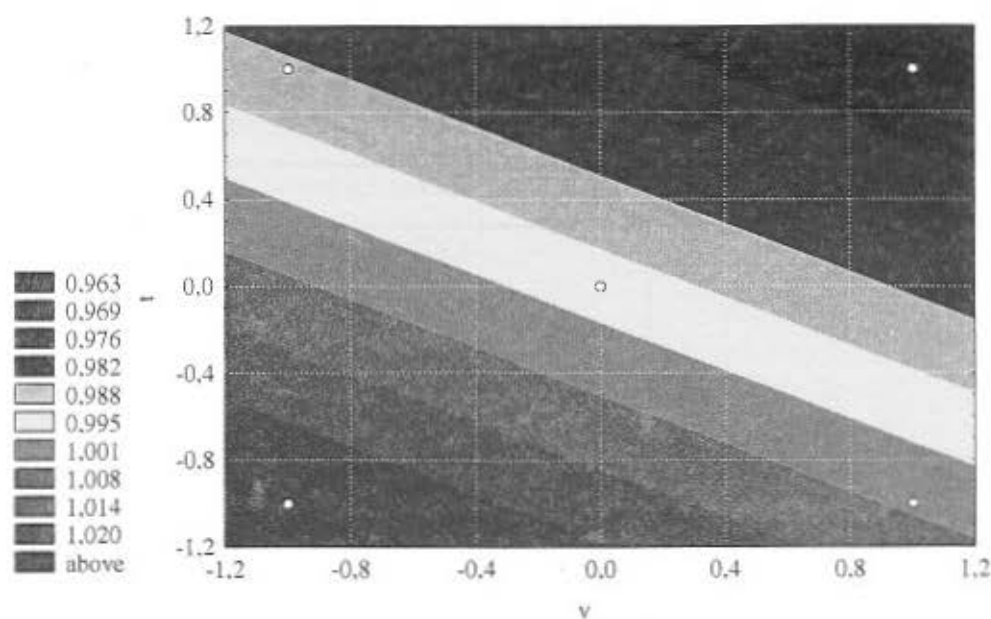


Figura 4.21 – Curvas de nível para o teor de citronelal adimensional em função de v e t .

Análise estatística do rendimento adimensional em óleo essencial das folhas de *E. citriodora* pela metodologia de superfície de resposta

Os resultados obtidos com base na Tabela 4.5, estão sumarizados na Tabela 4.12 e 4.13, as quais apresentam os efeitos estimados e a análise de variância, respectivamente. A análise dessas tabelas indica que as variáveis de entrada X_1 (T), X_2 (W_0), X_3 (v) e X_4 (t), bem como suas combinações, não apresentaram influência significativa na resposta teor de umidade adimensional $\bar{R}_d$ (R_d/R_i), para o nível de confiança 95%. Dessa forma, mesmo para uma variação no rendimento adimensional de 1,21 a 2,41 (Tabela 4.6), observou-se que os efeitos das variáveis operacionais de entrada (T , W_0 , v e t), dentro dos limites utilizados neste trabalho, não foram estatisticamente significativos para a variável de resposta $\bar{R}_d$.

Verifica-se na Tabela 4.12 que os efeitos estimados para a maioria das variáveis e suas respectivas combinações são suplantados numericamente pelo erro, indicando que os mesmos não devem ser considerados como influentes nessa resposta, e a não significância estatística dos demais efeitos é verificada com base na análise de variância (Tabela 4.13),

onde é confirmado pelos valores da coluna de probabilidade, constatando-se a aceitação da hipótese nula para todas variáveis de entrada e suas combinações.

Tabela 4.12 – Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{R}_d$.

Efeitos	Valores estimados +/- erro
T	0,3777 +/- 0,2356
W ₀	-0,0873 +/- 0,2356
V	0,4056 +/- 0,2356
T	0,1124 +/- 0,2356
T. W ₀	0,2295 +/- 0,2356
T. v	0,2824 +/- 0,2356
T. t	0,1150 +/- 0,2356
Grande média	1,7315 +/- 0,1054

Tabela 4.13 – Análise de variância para a resposta $\bar{R}_d$.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F	Probabilidade
T	0,2853	1	0,2853	2,5697	0,2501
W ₀	0,0152	1	0,0152	0,1371	0,7467
v	0,3290	1	0,3290	2,9630	0,2273
t	0,0253	1	0,0253	0,2277	0,6803
T. W ₀	0,1745	1	0,1745	1,5718	0,3366
T. v	0,1596	1	0,1596	1,4370	0,3534
T. t	0,0265	1	0,0264	0,2384	0,6737
Falta de ajuste	0,0046	1	0,0046	5,8057	0,2504
Erro puro	0,2221	2	0,1110	-	-
Total (correlação)	1,2375	9	-	-	-

$R^2=0,82054$

O fato de todas as variáveis individuais e combinadas não apresentarem influência na resposta teor de umidade adimensional $\bar{R}_d$, impossibilita a disponibilização de um modelo estatístico que prediga esta resposta.

Análise estatística dos teores de citrionelol e isopulegol adimensional em óleo essencial e da temperatura final das folhas de *E. citriodora* através da metodologia de superfície de resposta.

Os resultados a seguir estão sumarizados na Tabela 4.6 e segue o mesmo comportamento das respostas $\bar{R}_d$ e $\bar{X}$, onde os efeitos estimados bem como as combinações desses efeitos não apresentaram influência significativa nas respectivas respostas: teor de citrionelol e isopulegol adimensional e na temperatura final das folhas de *Eucalyptus citriodora* para o nível de significância de 95%, conforme se pode verificar nas Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16, os erros são maiores que os efeitos estimados para cada variável de resposta, indicando assim a não influência desses efeitos nas variáveis de resposta.

Tabela 4.14 - Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{C}_{ol}$.

Efeitos	Valores estimados +/- erro
T	0,0073 +/- 0,1234
W_0	-0,0026 +/- 0,1234
V	-0,0319 +/- 0,1234
T	-0,0231 +/- 0,1234
T. W_0	-0,0082 +/- 0,1234
T. v	0,0187 +/- 0,1234
T. t	0,0248 +/- 0,1234
Grande média	0,8655 +/- 0,1234

Tabela 4.15 - Estimativa dos efeitos para a variável de resposta $\bar{C}_{is}$.

Efeitos	Valores estimados +/- erro
T	0,1312 +/- 0,1864
W_0	-0,1798 +/- 0,1864
V	0,1546 +/- 0,1864
T	0,0322 +/- 0,1864
T. W_0	-0,0873 +/- 0,1864
T. v	0,0787 +/- 0,1864
T. t	0,1373 +/- 0,1864
Grande média	1,2688 +/- 0,1864

Tabela 4.16 - Estimativa dos efeitos para a variável de resposta T_f .

Efeitos	Valores estimados +/- erro
T	0,1312 +/- 0,1864
W_0	-0,1798 +/- 0,1864
V	0,1546 +/- 0,1864
T	0,0322 +/- 0,1864
T. W_0	-0,0873 +/- 0,1864
T. v	0,0787 +/- 0,1864
T. t	0,1373 +/- 0,1864
Grande média	1,2688 +/- 0,1864

Pode-se observar pela análise estatística que as variáveis de entrada, bem como suas combinações exerceu influência significativa somente na variável de resposta teor de citronelal. Isto não significa que as variáveis de entrada não exerceram influência sobre as outras variáveis de respostas (teores de citronelol e isopulegol, umidade final das folhas, rendimento em óleo essencial e temperatura final das folhas). A seguir pela análise da cinética de secagem dos testes preliminares e dos ensaios para planejamento experimental é possível visualizar a influência das variáveis de entrada sobre as variáveis de resposta mencionadas anteriormente.

Os valores das constantes e dos coeficientes de correlação, R, obtidos nos ajustes linear e não linear (modelo de Page) para o teor de umidade das folhas de *E. citriodora* com o tempo, nos períodos de taxa de secagem à taxa de secagem constante e decrescente obtidos nos ensaios de 13 a 22, estão indicados na Tabela 4.17. Pela análise dos valores de R constata-se um bom ajuste desses modelos aos pontos experimentais.

Tabela 4.17 – Ajuste do conteúdo de umidade das folhas de *E. citriodora* como tempo, para os períodos à taxa de secagem constante e decrescente, utilizando as equações da reta e de Page.

Ensaio	X=a+b.t			X=c.exp(-k.t ⁿ)			
	a	b	R	c	k	n	R
13	1,0789	-0,0256	0,9754	0,6222	-0,9992	-0,4923	0,9849
14	1,1103	-0,0204	0,9991	0,0022	-6,5502	-0,0359	0,9982
15	1,0399	-0,0155	0,9819	0,0016	-6,6237	-0,0204	0,9981
16	1,1474	-0,0225	0,9812	0,6696	-1,9199	-0,7229	0,9966
17	0,9824	-0,0145	0,9378	0,6788	-1,1163	-0,7276	0,9944
18	1,0878	-0,0167	0,9855	0,7835	-4,2280	-1,3794	0,9530
19	1,0772	-0,0101	0,9566	0,0039	-5,7452	-0,0125	0,9003
20	1,2553	-0,0244	0,9894	0,8506	-9,1391	-1,6112	0,9972
21	1,1686	-0,0062	0,9515	0,8632	-3104,86	-3,0984	0,9932
22	1,0546	-0,0197	0,9822	0,0012	-6,9692	-0,0252	0,9990

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu verificar que a secagem de folhas de *Eucalyptus citriodora* em leito fixo aumentou 2,5 vezes o rendimento em óleo essencial sem alterar o teor de seu componente principal citronelal sob as condições de secagem realizadas neste trabalho. Os resultados obtidos estão de acordo com os trabalhos de COSTA (1999) e MARTINS (2000), onde foi verificado um aumento do rendimento em óleo essencial com a remoção da umidade do material, mas os resultados nestes trabalhos citados anteriormente foram obtidos abaixo da temperatura de 50 °C em virtude das perdas na composição do óleo essencial. Outras conclusões a respeito da influência do processo de secagem de folhas de *Eucalyptus citriodora*, nas condições operacionais neste trabalho estão mencionadas a seguir:

- A secagem é aconselhada para um aumento do rendimento em óleo essencial, entretanto a temperatura do ar de secagem não deve ser superior a 60 °C, pois ocasiona perdas no teor do componente principal citronelal.
- O secador utilizado neste trabalho proporcionou rendimentos altos que está ligado diretamente a remoção de umidade das folhas de *Eucalyptus citriodora*.
- Através da análise estatística foi possível identificar as variáveis individuais e combinadas da secagem de folhas de *E. citriodora*, que apresentaram influência nas variáveis de resposta de interesse para o processo de secagem.
- A influência combinada da temperatura do ar de secagem e do tempo de secagem também ocasionou perdas no teor de citronelal, citronelol e isopulegol devido a um aumento da volatilidade desses compostos.
- Com o aumento da temperatura de secagem de 35 a 60 °C houve um aumento no rendimento em óleo essencial, enquanto que o teor de citronelal, constituinte de maior valor

no óleo não sofreu alteração. Dentro dessa mesma faixa de temperatura houve perdas no teor de citrônolol de 15% enquanto que o teor de isopulegol aumentou 34%.

- Para temperaturas de 80 °C e velocidades de 7,43 cm/s, houve um aumento na taxa de remoção de umidade do material.
- O secador utilizado neste trabalho mostrou-se adequado para a obtenção dos dados de secagem das folhas de *E. citriodora*, favorecendo com isso uma boa reprodutibilidade nas corridas experimentais, conforme dados em replicata obtidos no ponto central do planejamento estatístico.
- O modelo polinomial de primeira ordem descreve com precisão o processo de secagem, quantificando os efeitos das variáveis operacionais T , W_0 , v e t no teor adimensional de citrônolol contido no óleo essencial sob as condições realizadas neste trabalho, podendo se representado, por variáveis codificadas, por:

$$\bar{C}_{al} = 0,9916 - 0,0104 \times v - 0,0189 \times t + 0,0092 \times T \times W_0 - 0,0114 \times T \times t$$

- Os teores de citrônolol obtidos neste trabalho ficaram em níveis aceitáveis para comercialização até 60 °C, pois acima desta temperatura houve perdas desse constituinte.
- Para o planejamento experimental, a variável de resposta rendimento adimensional em óleo essencial não foi influenciada por nenhuma variável. Isto se deve ao fato de que em todas as corridas experimentais o conteúdo de umidade retirado das folhas foi constante. A retirada de umidade é diretamente proporcional ao aumento do rendimento em óleo essencial.
- Com base na análise das curvas de nível para a variável de resposta teor de citrônolol adimensional, mantendo-se a temperatura do ar de secagem e carga de material constante no ponto central, foi possível identificar uma região ótima de trabalho para as variáveis de entrada v e t , a qual propicia um conteúdo de citrônolol adimensional próximo de 1,0.
- As maiores perdas no teor de citrônolol foram ocasionadas a altas temperaturas (80 °C) e baixas velocidades do ar de secagem (4,25 cm/s) e tempos longos de secagem (90 min).
- Com base nas referências bibliográficas estudadas, as perdas de constituintes voláteis não são unicamente ocasionadas pela secagem, mas também pelo método de extração empregado.

5.2 – SUGESTÕES

Para dar continuidade ao estudo do processo de otimização de secagem de folhas de *E. citriodora*, sugere-se:

- Analisar a eficiência da secagem na pré-purificação do óleo essencial contido nas folhas.
- Propor um sistema de recuperação de constituintes do óleo essencial que possam vir a ser perdidos durante o processo de secagem.
- Fazer o levantamento das isotermas de sorção para as folhas de *Eucalyptus citriodora*, com o objetivo de obter informações sobre acondicionamento.
- Fazer um levantamento detalhado dos dados de pressão de vapor desses constituintes do óleo essencial nos processos de extração e secagem.
- Verificar a influência de outros métodos de extração do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* na sua composição.
- Analisar a concentração dos teores dos componentes do óleo essencial na água de descarte na extração por coobação e em outros métodos de extração em que utiliza a água como agente de extração.

APÊNDICE A

Corridas experimentais de secagem de folhas frescas de *E. citriodora*

Tabela A1 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 13).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² .min)	Wr (adim)	Xr (adim)
150,00	0	109,93	0,0671	1,0000	1,0000
118,59	3	97,96	0,0671	1,0000	0,8911
100,16	6	90,94	0,0671	1,0000	0,8273
88,95	9	86,67	0,0671	1,0000	0,7884
79,76	12	83,17	0,0264	0,3934	0,7566
75,49	15	81,54	0,0183	0,2735	0,7418
70,61	18	79,68	0,0137	0,2037	0,7248
63,61	21	77,01	0,0107	0,1590	0,7006
61,45	24	76,19	0,0086	0,1284	0,6931
60,58	27	75,86	0,0071	0,1065	0,6901
59,47	30	75,44	0,0060	0,0901	0,6862

$m_{fs} = 0,049 \text{ kg}$

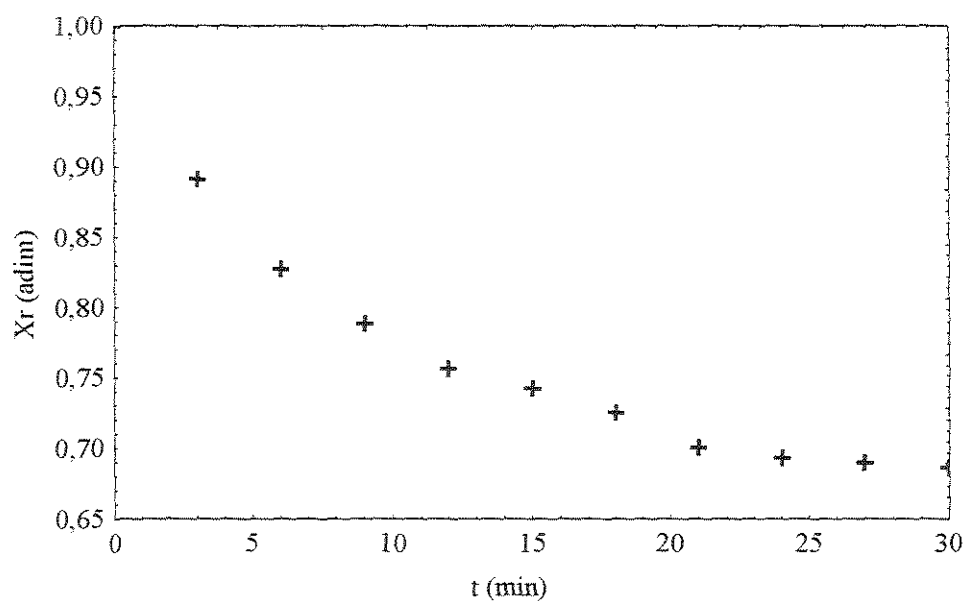


Figura A1.1 – Curva de secagem.

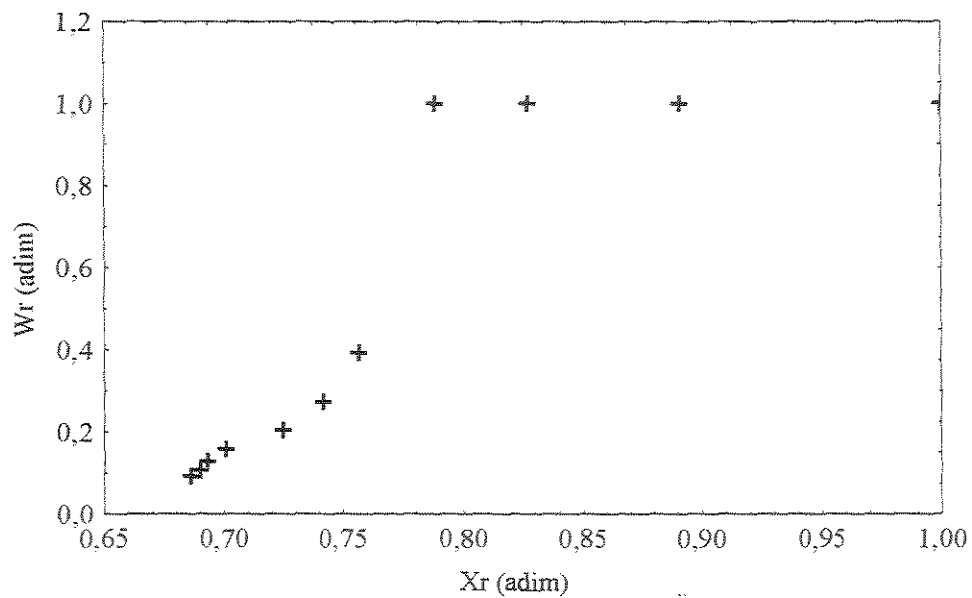


Figura A1.2 – Curva de taxa de secagem.

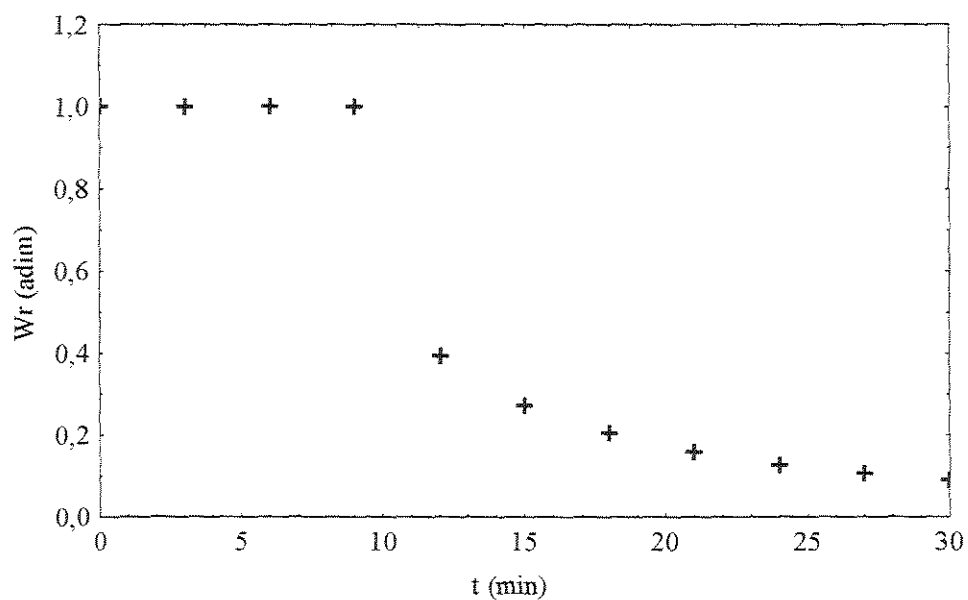


Figura A1.3 – Curva de secagem em função do tempo.

Tabela A2 - Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 14).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² .min)	Wr (adim)	Xr (adim)
250,00	0	111,03	0,0457	1,0000	1,0000
231,50	3	105,13	0,0457	1,0000	0,9468
210,07	6	98,29	0,0457	1,0000	0,8852
193,11	9	92,88	0,0457	1,0000	0,8365
179,39	12	88,50	0,0357	0,7804	0,7971
168,23	15	84,94	0,0270	0,5904	0,7650
158,50	18	81,83	0,0215	0,4702	0,7370
149,13	21	78,84	0,0177	0,3879	0,7101
143,63	24	77,09	0,0150	0,3284	0,6943
136,50	27	74,81	0,0130	0,2836	0,6738
129,93	30	72,72	0,0114	0,2488	0,6549

$m_{fs} = 0,118 \text{ kg}$

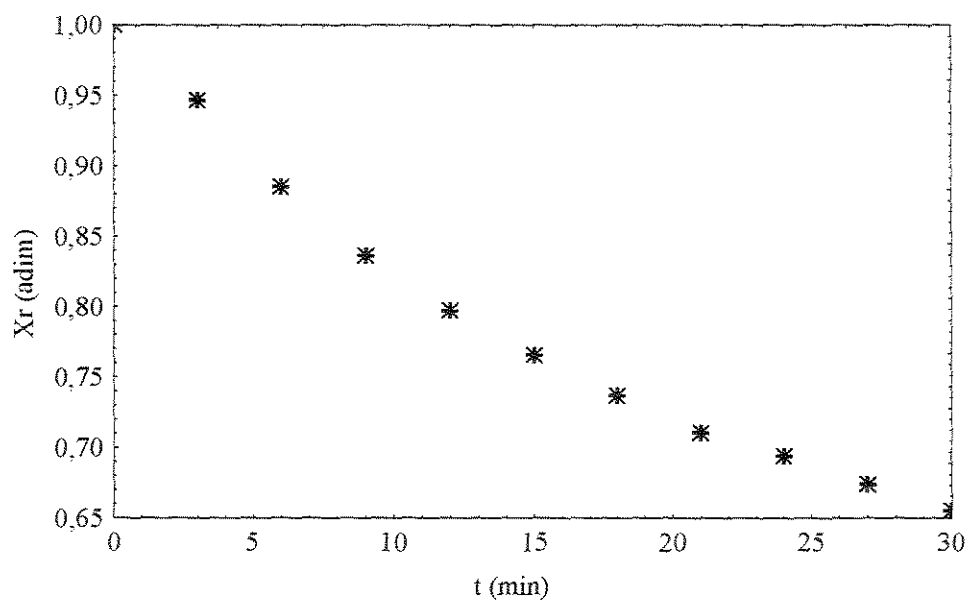


Figura A2.1 – Curva de secagem.

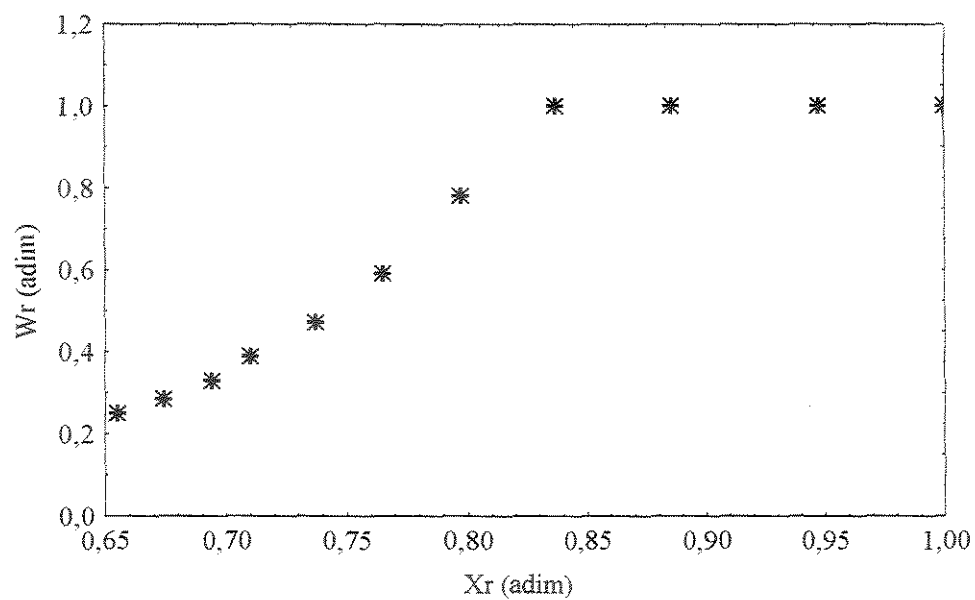


Figura A2.2 – Curva de taxa de secagem.

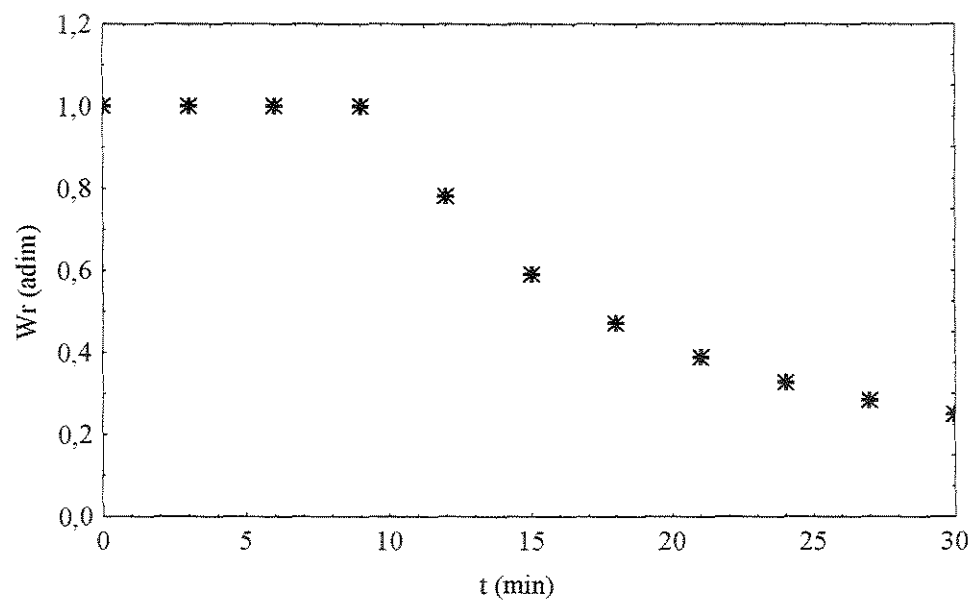


Figura A2.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A3 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 15).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² .min)	Wr (adim)	Xr (adim)
150,00	0	105,08	0,0422	1,0000	1,0000
130,83	3	98,05	0,0422	1,0000	0,9331
120,07	6	94,10	0,0422	1,0000	0,8956
111,43	9	90,93	0,0422	1,0000	0,8654
103,68	12	88,09	0,0257	0,6102	0,8384
96,60	15	85,50	0,0199	0,4722	0,8137
91,75	18	83,72	0,0162	0,3830	0,7967
87,12	21	82,02	0,0135	0,3209	0,7806
83,49	24	80,69	0,0116	0,2754	0,7679
80,07	27	79,43	0,0102	0,2406	0,7560
77,02	30	78,32	0,0090	0,2132	0,7453

$m_{fs} = 0,073 \text{ kg}$

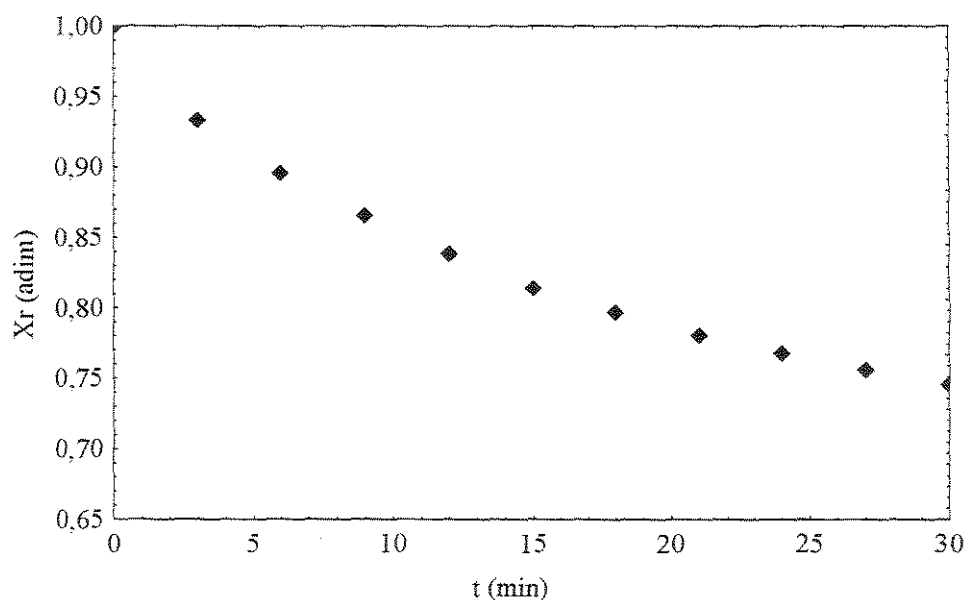


Figura A3.1 – Curva de secagem.

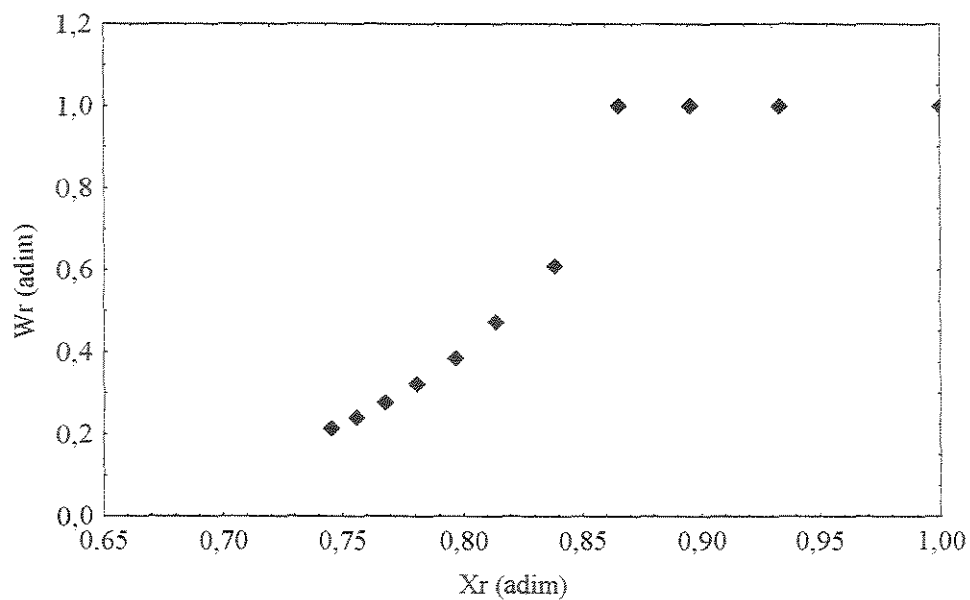


Figura A3.2 – Curva de taxa de secagem.

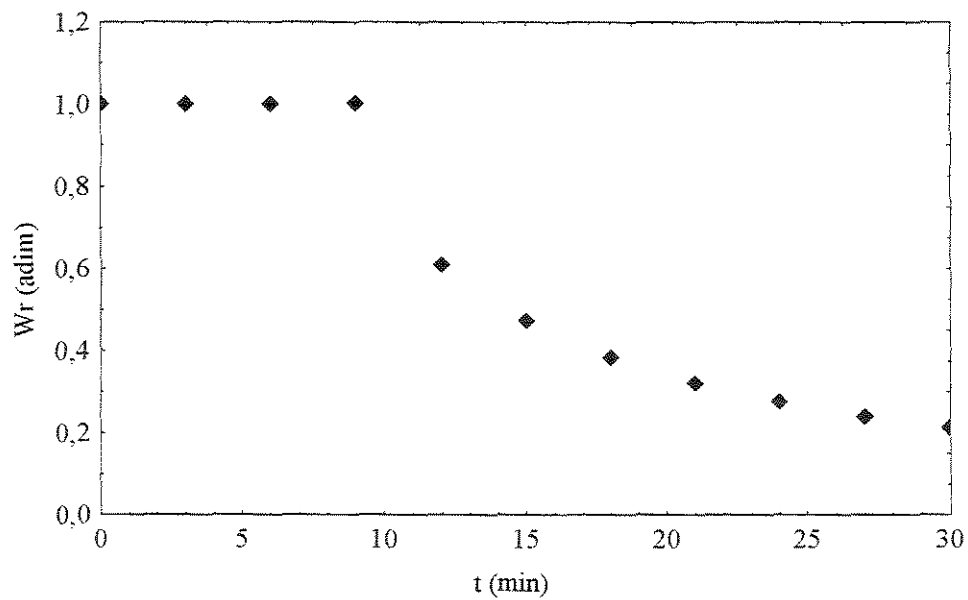


Figura A3.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A4 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 16).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² ,min)	Wr (adim)	Xr (adim)
200,00	0	116,02	0,0486	1,0000	1,0000
157,65	5	100,95	0,0486	1,0000	0,8701
136,82	10	93,54	0,0486	1,0000	0,8062
120,31	15	87,66	0,0248	0,5102	0,7556
109,11	20	83,67	0,0144	0,2954	0,7212
101,50	25	80,97	0,0095	0,1946	0,6979
95,51	30	78,83	0,0068	0,1389	0,6795
93,22	35	78,02	0,0051	0,1047	0,6725
87,43	40	75,96	0,0040	0,0821	0,6547
85,38	45	75,23	0,0032	0,0663	0,6484
84,10	50	74,77	0,0027	0,0548	0,6445
83,43	55	74,53	0,0022	0,0461	0,6424
83,40	60	74,52	0,0019	0,0394	0,6423

$m_{fs} = 0,093 \text{ kg}$

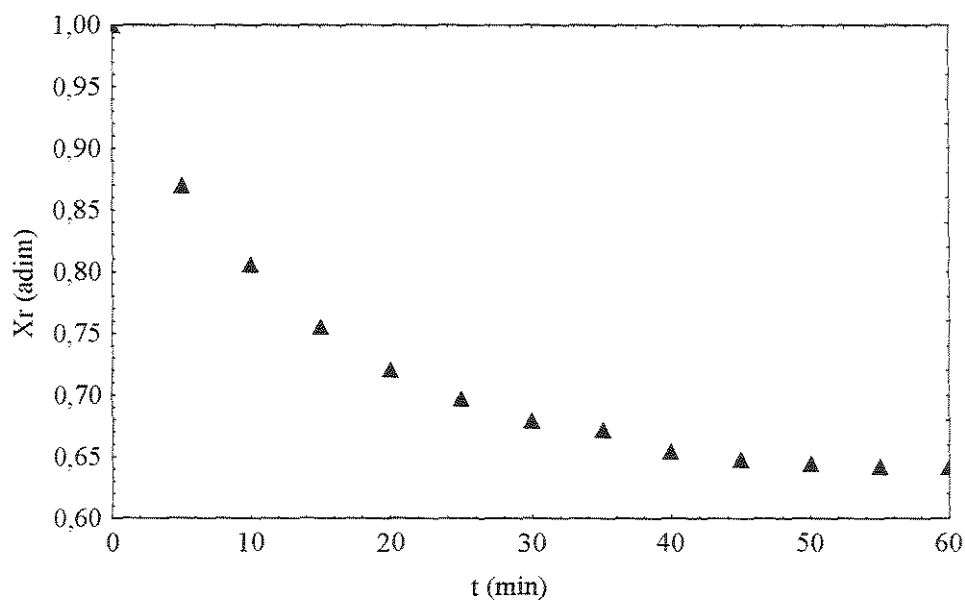


Figura A4.1 – Curva de secagem.

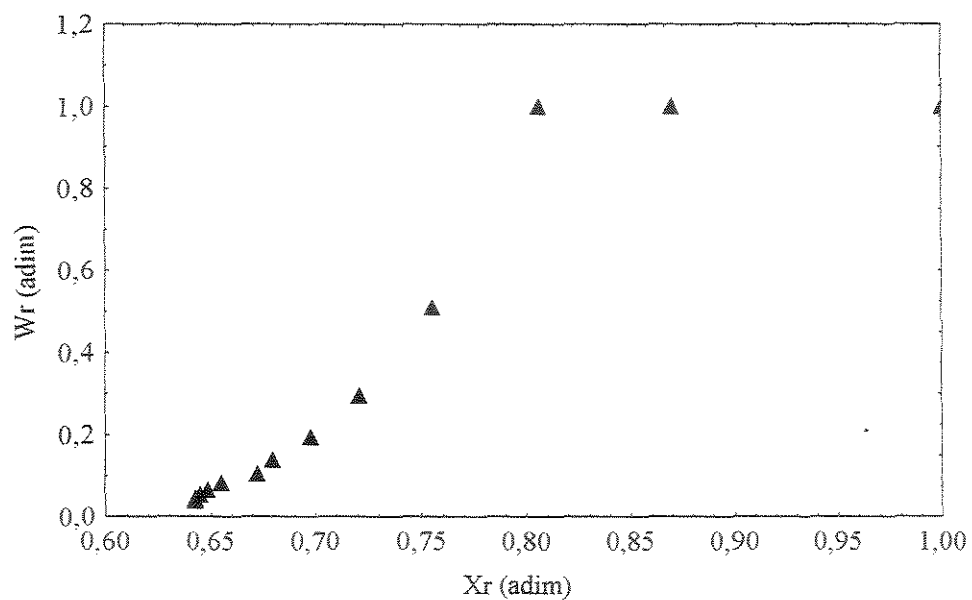


Figura A4.2 – Curva de taxa de secagem.

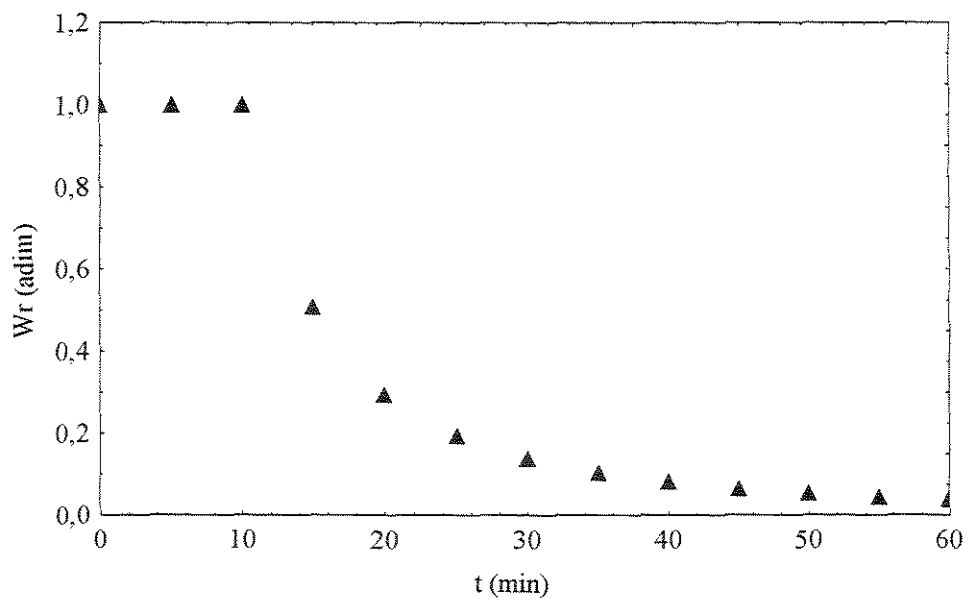


Figura A4.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A5 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 17).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² .min)	Wr (adim)	Xr (adim)
150,00	0	101,51	0,0403	1,0000	1,0000
109,61	5	86,95	0,0403	1,0000	0,8566
95,80	10	81,97	0,0403	1,0000	0,8075
87,42	15	78,95	0,0403	1,0000	0,7778
82,15	20	77,05	0,0098	0,2434	0,7590
77,72	25	75,45	0,0065	0,1624	0,7433
75,28	30	74,57	0,0047	0,1170	0,7346
74,43	35	74,27	0,0036	0,0887	0,7316
70,69	40	72,92	0,0028	0,0699	0,7183
69,67	45	72,55	0,0023	0,0567	0,7147
69,32	50	72,42	0,0019	0,0470	0,7135
68,45	55	72,11	0,0016	0,0397	0,7104
67,97	60	71,94	0,0014	0,0340	0,7087
67,05	65	71,61	0,0012	0,0295	0,7054
66,68	70	71,47	0,0010	0,0259	0,7041
66,60	75	71,44	0,0009	0,0229	0,7038
66,16	80	71,28	0,0008	0,0205	0,7023
65,40	85	71,01	0,0007	0,0184	0,6996
64,25	90	70,60	0,0007	0,0166	0,6955

$m_{fs} = 0,074 \text{ kg}$

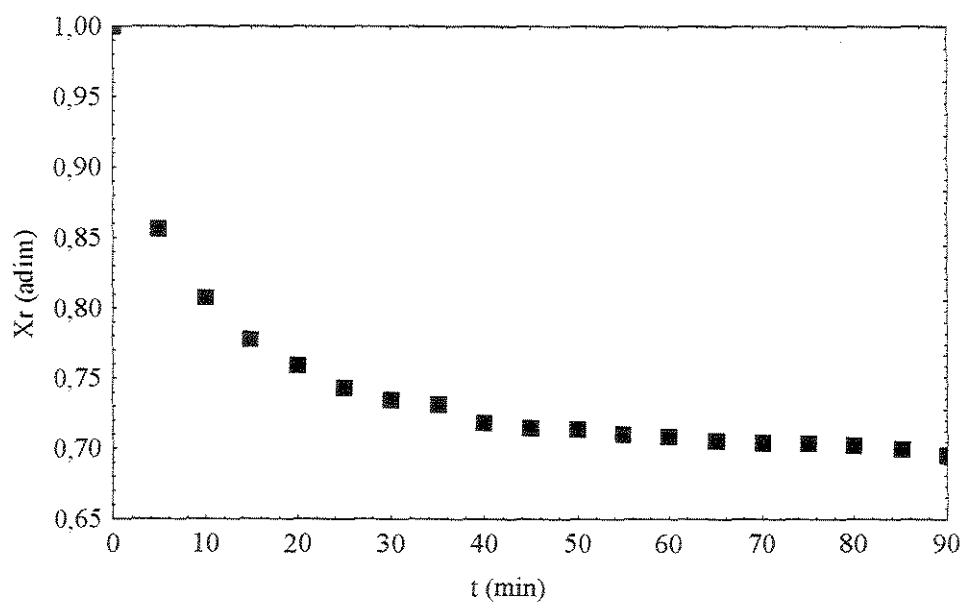


Figura A5.1 – Curva de secagem.

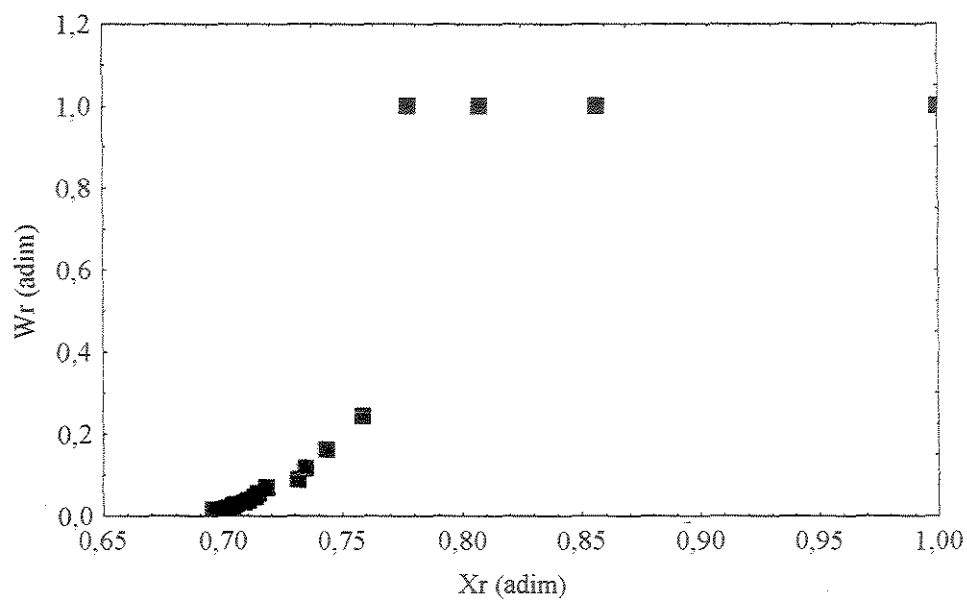


Figura A5.2 – Curva de taxa de secagem.

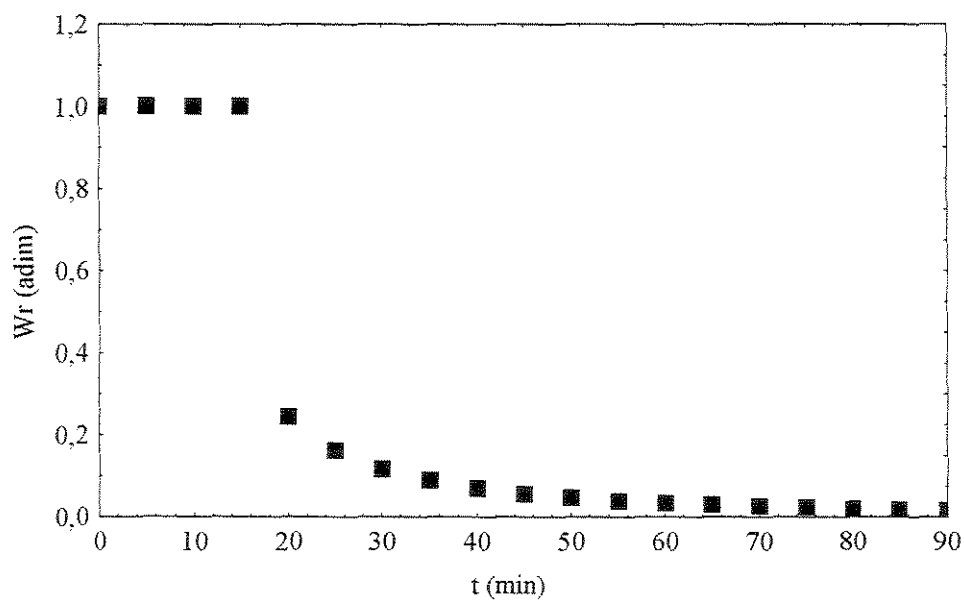


Figura A5.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A6 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 18).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² .min)	Wr (adim)	Xr (adim)
150,00	0	109,61	0,0443	1,0000	1,0000
121,29	5	98,77	0,0443	1,0000	0,9011
105,76	10	92,90	0,0443	1,0000	0,8476
90,67	15	87,21	0,0213	0,4812	0,7956
79,84	20	83,11	0,0104	0,2348	0,7583
75,85	25	81,61	0,0060	0,1356	0,7445
74,49	30	81,09	0,0038	0,0869	0,7398
73,87	35	80,86	0,0026	0,0598	0,7377
73,34	40	80,66	0,0019	0,0433	0,7359
73,30	45	80,64	0,0014	0,0326	0,7357
73,17	50	80,60	0,0011	0,0253	0,7353
72,93	55	80,51	0,0009	0,0201	0,7344
72,89	60	80,49	0,0007	0,0163	0,7343
72,30	65	80,27	0,0006	0,0135	0,7323
69,06	70	79,04	0,0005	0,0113	0,7211
68,14	75	78,70	0,0004	0,0096	0,7179
67,56	80	78,48	0,0004	0,0082	0,7159
67,12	85	78,31	0,0003	0,0071	0,7144
67,03	90	78,28	0,0003	0,0062	0,7141

$m_{fs} = 0,072 \text{ kg}$

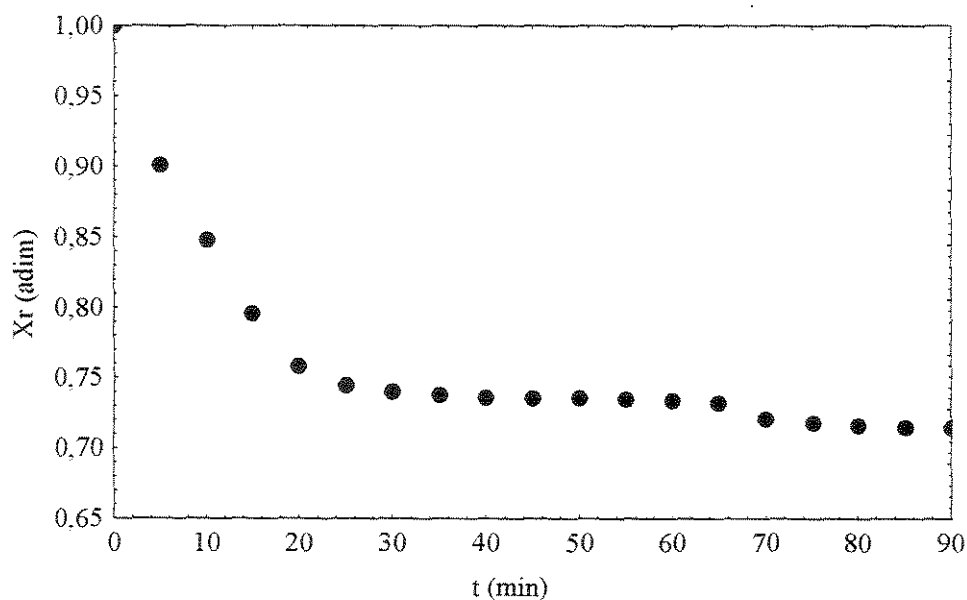


Figura A6.1 – Curva de secagem.

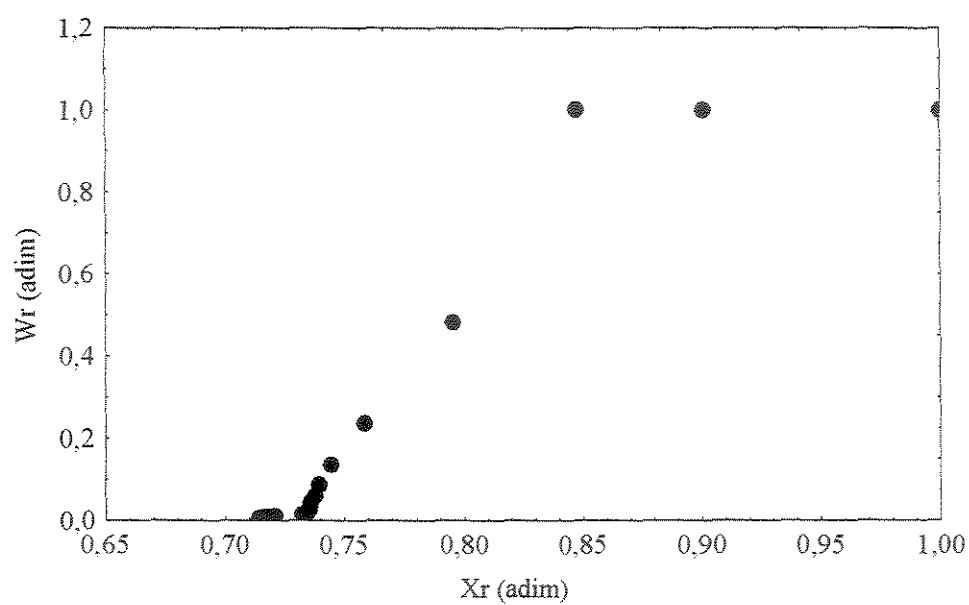


Figura A6.2 – Curva de taxa de secagem .

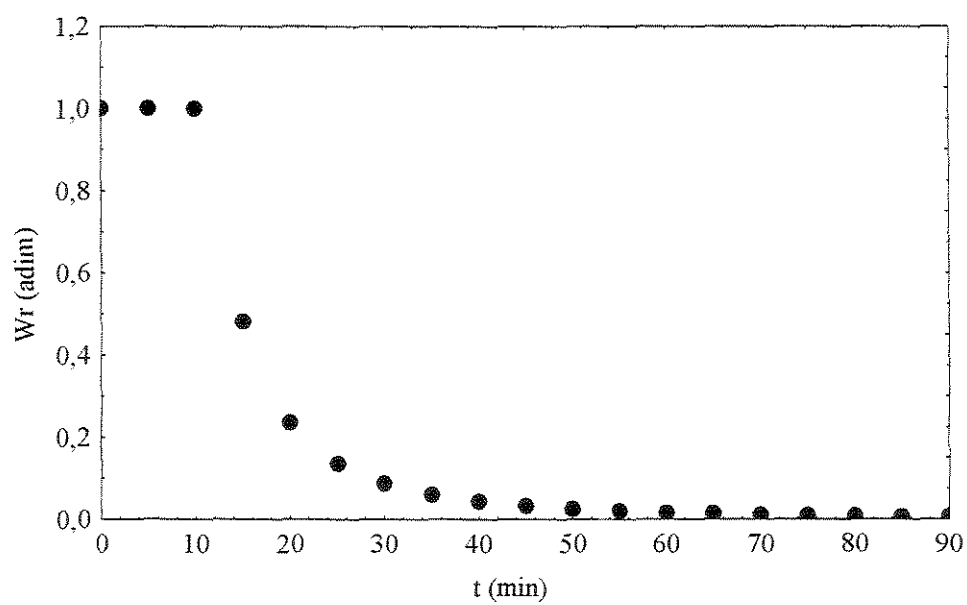


Figura A6.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A7 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 19).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² .min)	W _r (adim)	X _r (adim)
250,00	0	108,61	0,0225	1,0000	1,0000
225,92	5	100,89	0,0225	1,0000	0,8150
218,47	10	98,51	0,0225	1,0000	0,7578
212,27	20	96,52	0,0088	0,3927	0,7101
206,80	30	94,77	0,0057	0,2533	0,6681
205,11	40	94,23	0,0042	0,1856	0,6551
202,62	50	93,43	0,0033	0,1458	0,6360
199,12	60	92,31	0,0027	0,1197	0,6091
195,19	70	91,05	0,0023	0,1014	0,5789
185,78	80	88,03	0,0020	0,0877	0,5066
177,86	90	85,49	0,0017	0,0773	0,4458

$m_{fs} = 0,120 \text{ kg}$

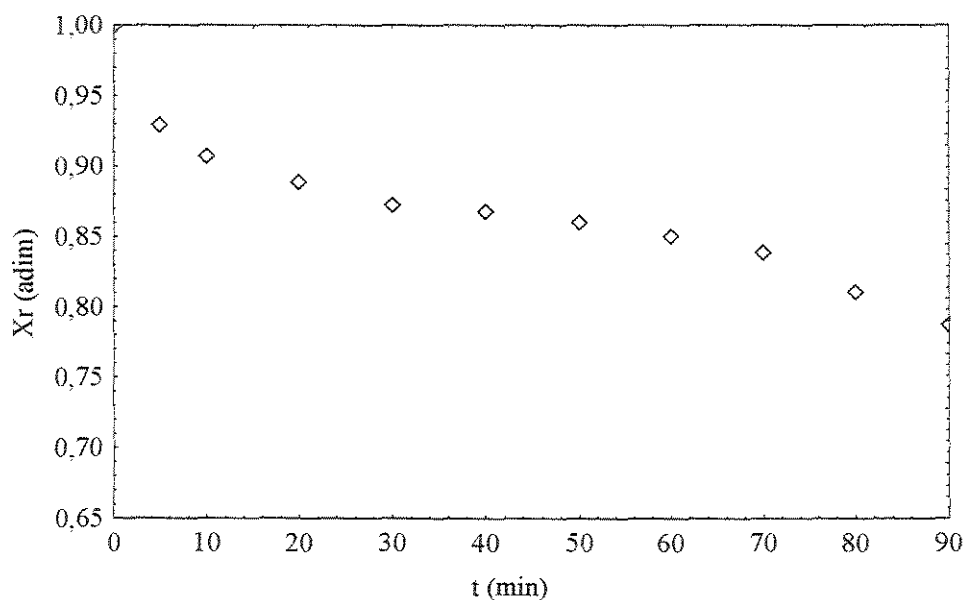


Figura A7.1 – Curva de secagem.

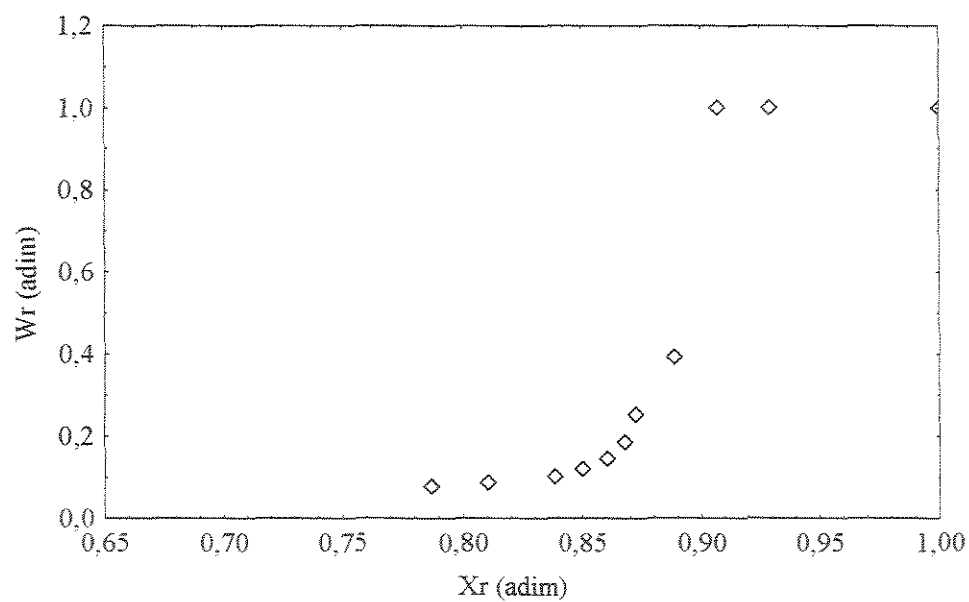


Figura A7.2 – Curva de taxa de secagem.

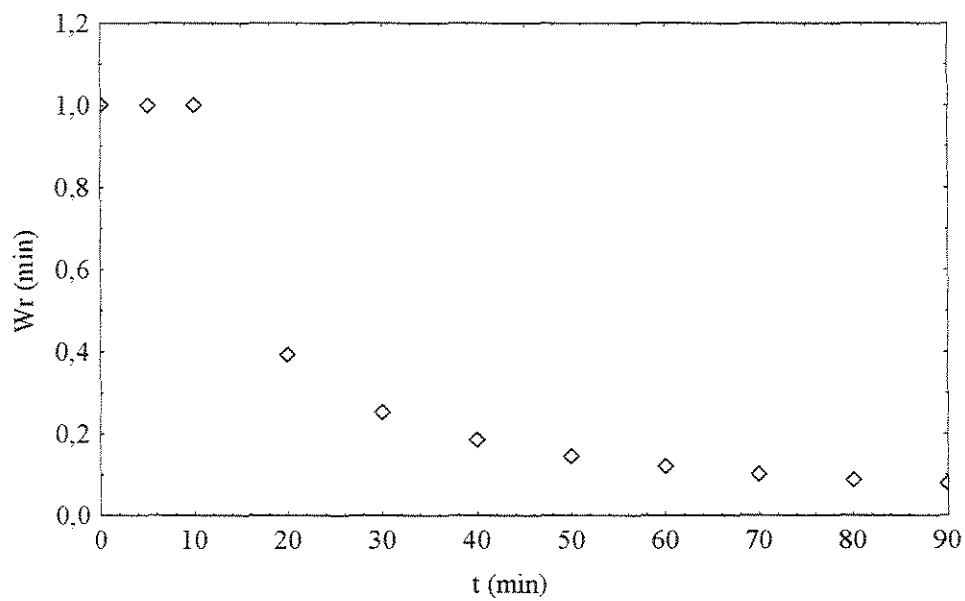


Figura A7.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A8 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 20).

Massa (g)	t (min)	X (%obs)	W (kg/m ² .min)	Wr (adim)	Xr (adim)
200,00	0	126,56	0,0504	1,0000	1,0000
158,90	5	111,23	0,0504	1,0000	0,8789
134,40	10	102,13	0,0504	1,0000	0,8069
116,40	15	95,42	0,0246	0,4890	0,7539
107,10	20	91,95	0,0111	0,2210	0,7265
100,20	25	89,36	0,0061	0,1207	0,7060
97,60	30	88,42	0,0037	0,0740	0,6986
95,10	35	87,46	0,0025	0,0491	0,6910
93,30	40	86,79	0,0017	0,0344	0,6857
93,00	45	86,68	0,0013	0,0252	0,6849
92,60	50	86,53	0,0010	0,0191	0,6837
92,20	55	86,40	0,0007	0,0148	0,6826
92,10	60	86,36	0,0006	0,0118	0,6823

$m_{fs} = 0,095 \text{ kg}$

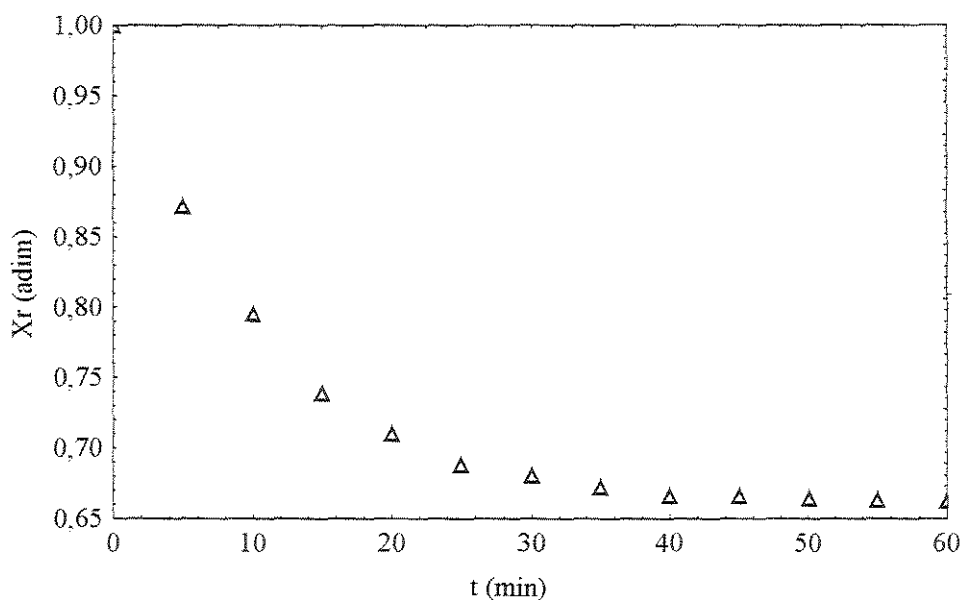


Figura A8.1 – Curva de secagem.

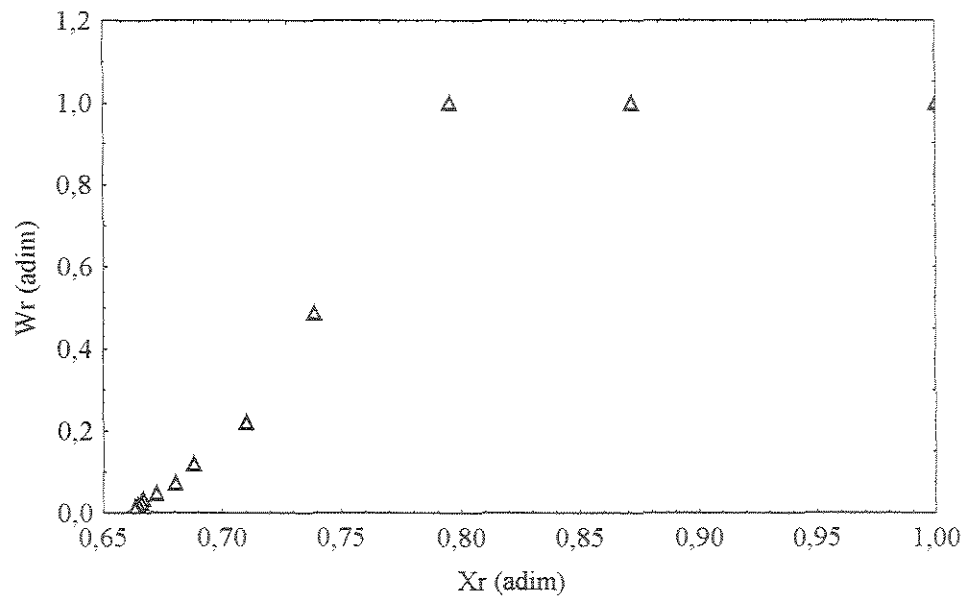


Figura A8.2 – Curva de taxa de secagem.

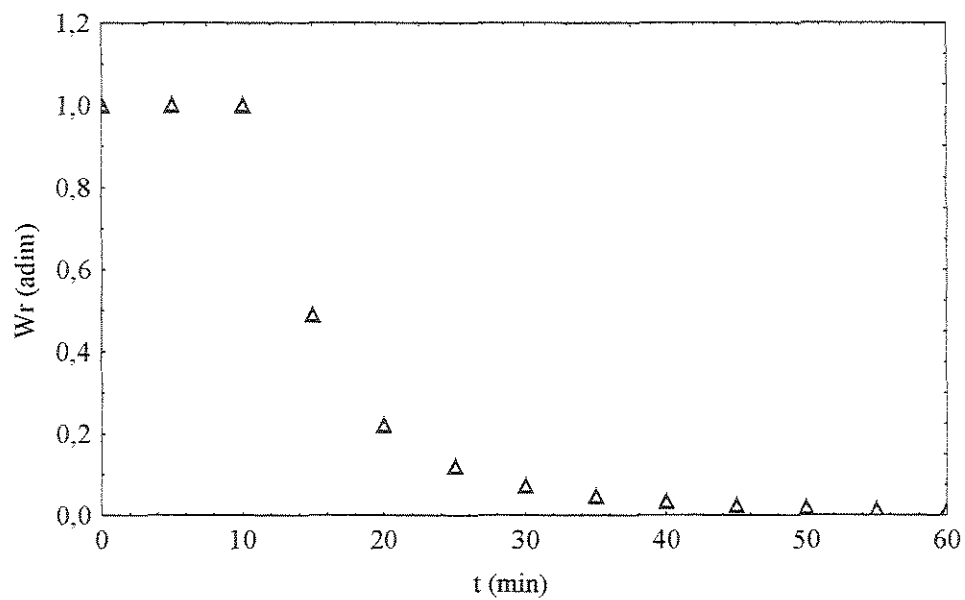


Figura A8.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A9 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 21).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² .min)	Wr (adim)	Xr (adim)
250,00	0	114,57	0,0125	1,0000	1,0000
244,07	5	112,45	0,0125	1,0000	0,9816
239,65	10	110,88	0,0125	1,0000	0,9678
236,36	15	109,71	0,0125	1,0000	0,9576
233,66	20	108,74	0,0125	1,0000	0,9492
216,31	25	102,56	0,0125	1,0000	0,8952
199,26	30	96,48	0,0125	1,0000	0,8421
187,64	35	92,34	0,0125	1,0000	0,8060
179,32	40	89,38	0,0047	0,3750	0,7801
176,11	45	88,23	0,0029	0,2291	0,7701
174,55	50	87,68	0,0018	0,1478	0,7653
173,77	55	87,40	0,0012	0,0996	0,7628
173,47	60	87,29	0,0009	0,0695	0,7619
172,92	65	87,09	0,0006	0,0499	0,7602
172,43	70	86,92	0,0005	0,0368	0,7587
171,95	75	86,75	0,0003	0,0277	0,7572
171,77	80	86,68	0,0003	0,0213	0,7566
171,34	85	86,53	0,0002	0,0166	0,7553
171,07	90	86,44	0,0002	0,0131	0,7544

$m_{fs} = 0,118 \text{ kg}$

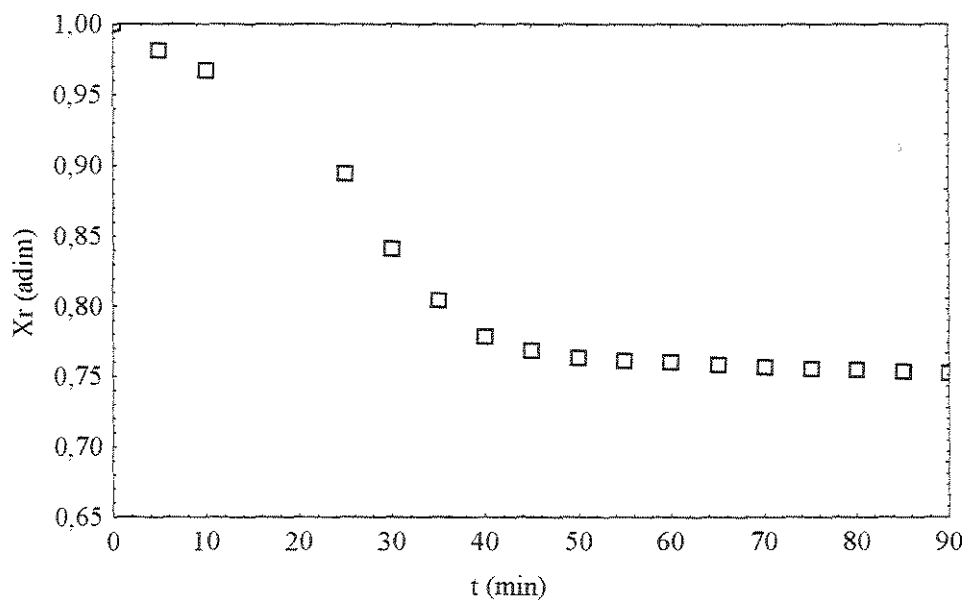


Figura A9.1 – Curva de secagem.

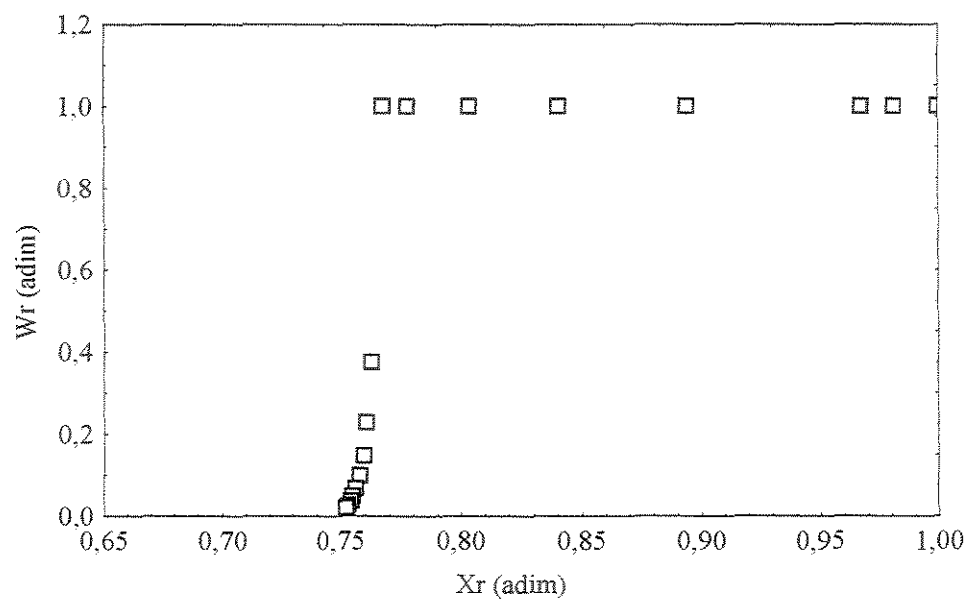


Figura A9.2 – Curva de taxa de secagem.

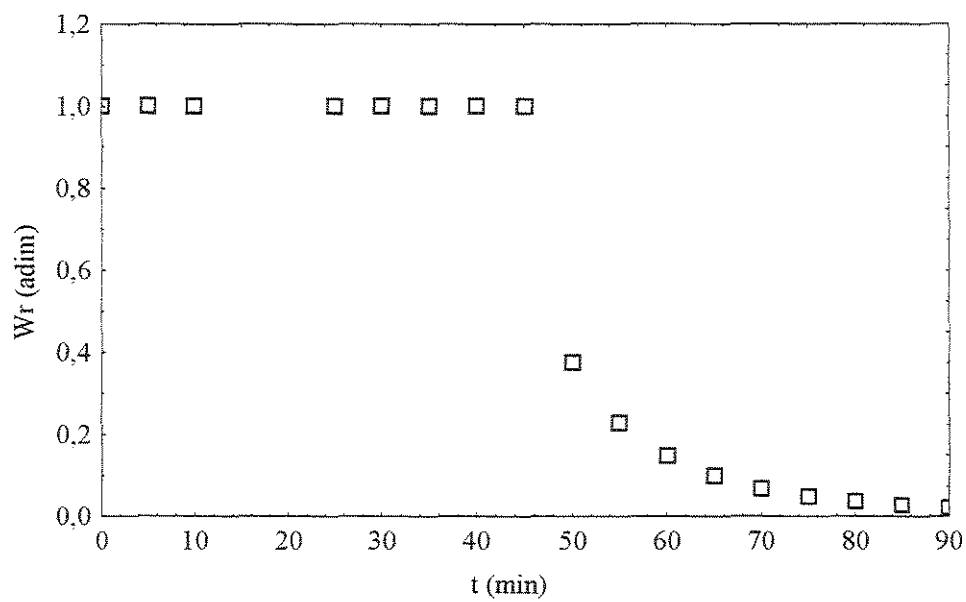


Figura A9.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

Tabela A10 – Condições experimentais da secagem em leito fixo (corrida 22).

Massa (g)	t (min)	X (%bs)	W (kg/m ² ,min)	W _r (adim)	X _r (adim)
150,00	0	105,08	0,0422	1,0000	1,0000
130,83	3	98,05	0,0422	1,0000	0,9331
120,07	6	94,10	0,0422	1,0000	0,8956
111,43	9	90,93	0,0422	1,0000	0,8654
103,68	12	88,09	0,0257	0,6102	0,8384
96,60	15	85,50	0,0199	0,4722	0,8137
91,75	18	83,72	0,0162	0,3830	0,7967
87,12	21	82,02	0,0135	0,3209	0,7806
83,49	24	80,69	0,0116	0,2754	0,7679
80,07	27	79,43	0,0102	0,2406	0,7560
77,02	30	78,32	0,0090	0,2132	0,7453

$m_{fs} = 0,121 \text{ kg}$

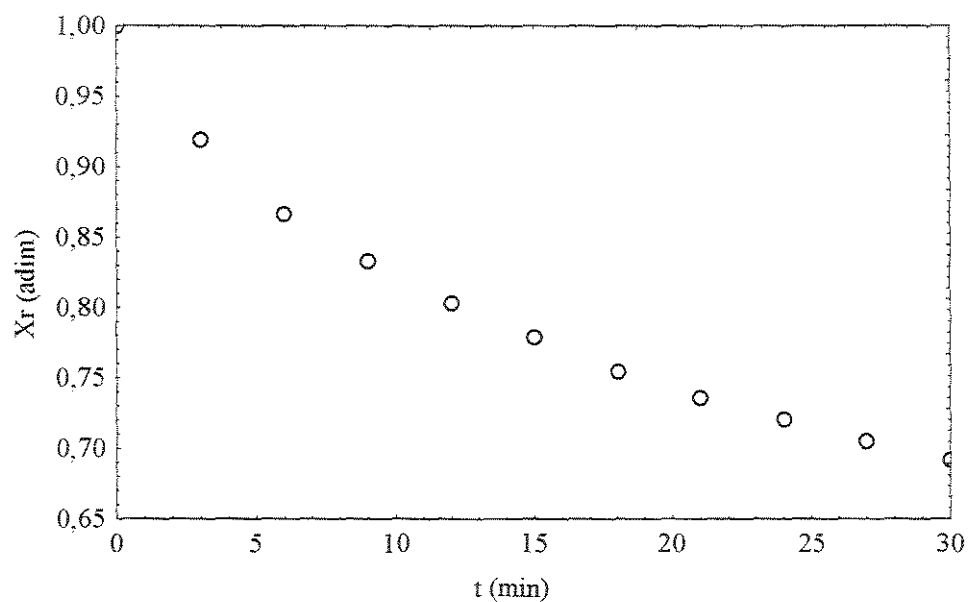


Figura A10.1 – Curva de secagem.

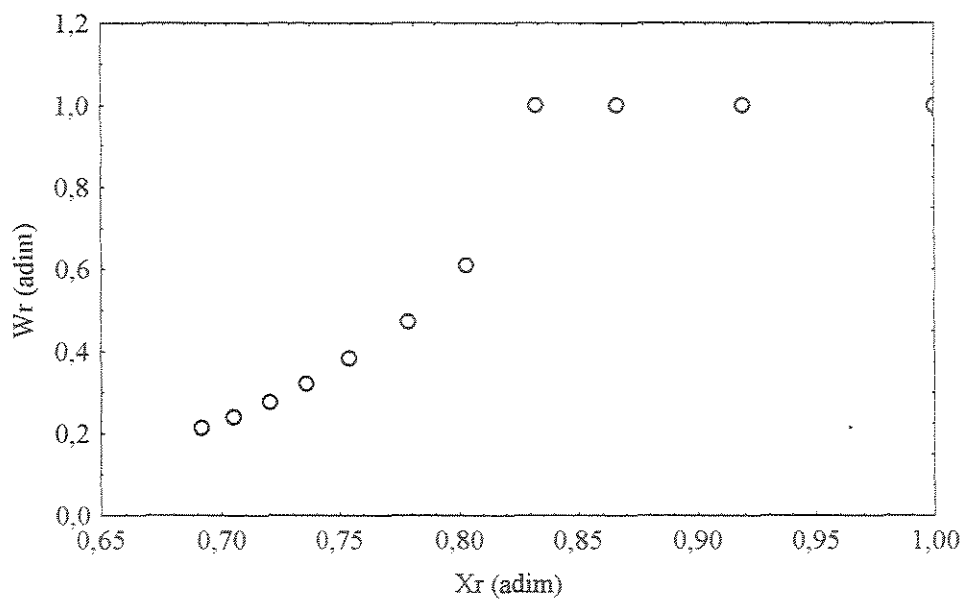


Figura A10.2 – Curva de taxa de secagem.

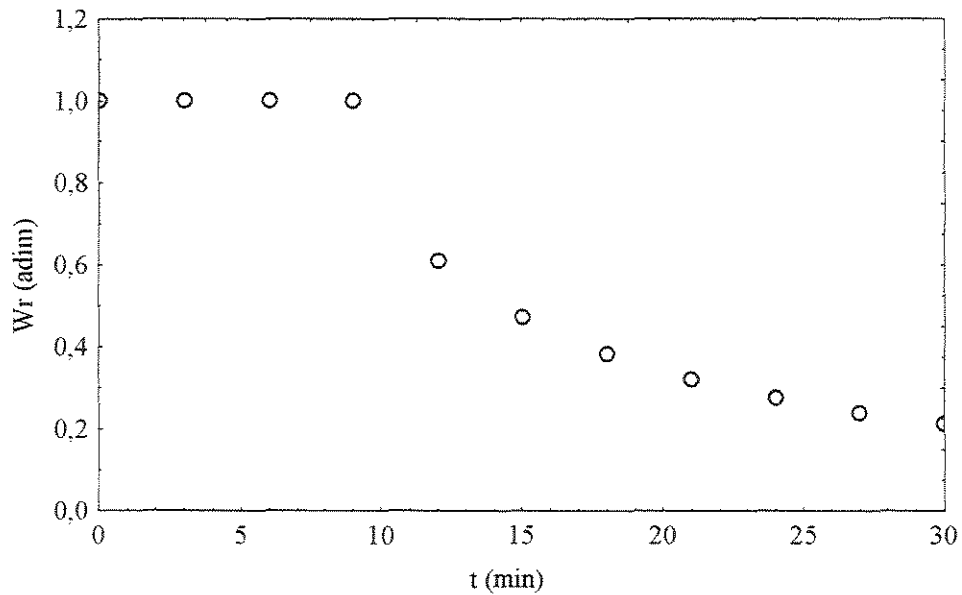


Figura A10.3 – Curva de taxa de secagem em função do tempo.

APÊNDICE B

Análises cromatográficas do óleo essencial de folhas de *Eucalyptus citriodora*
(folhas frescas)

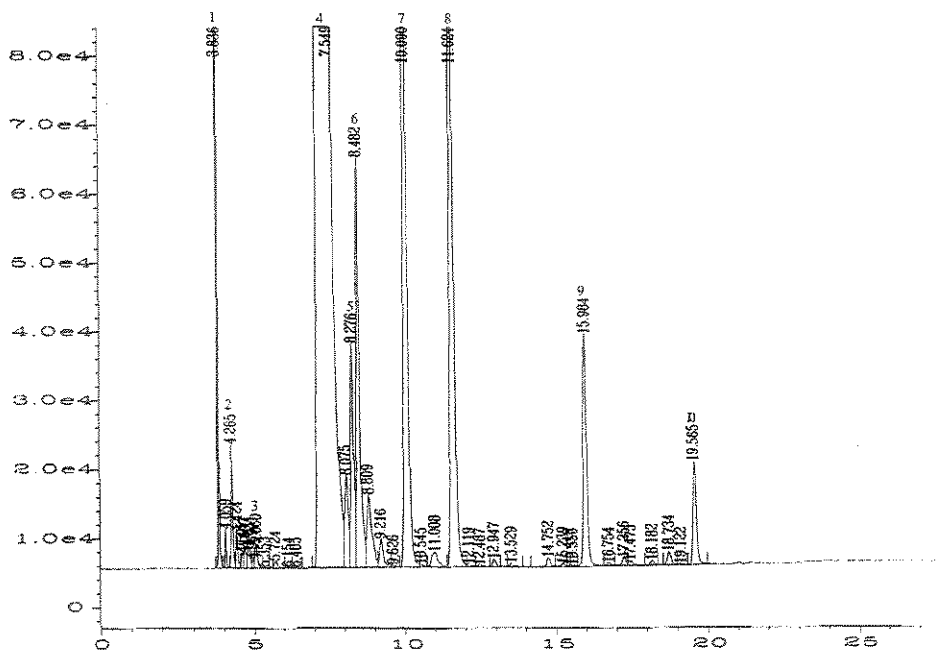


Figura B1 – Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1, para corrida 13).

Tabela B1 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 13, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	1,74
2	C2	4,27	0,33
3	C3	4,42	0,10
4	citronelal	7,55	80,74
5	C5	8,28	1,12
6	isopulegol	8,42	2,25
7	C7	10,10	4,81
8	citronelol	11,62	4,64
9	C9	15,98	1,28
10	C10	19,57	0,58

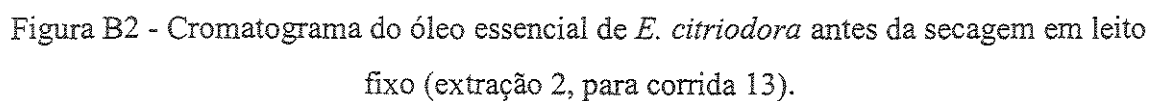


Tabela B2 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 13, extração 2 - antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	1,03
2	C2	4,26	0,35
3	C3	4,42	0,10
4	citronelal	7,53	82,04
5	C5	8,26	0,89
6	isopulegol	8,47	1,86
7	C7	10,10	5,31
8	citronelol	11,61	4,46
9	C9	15,98	1,34
10	C10	19,56	0,49

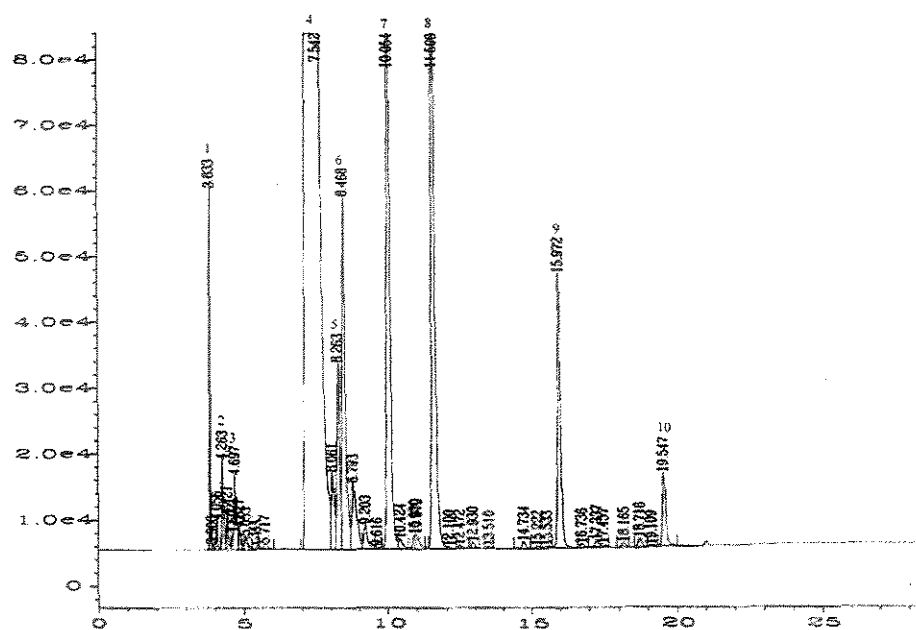


Figura B3 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 14).

Tabela B3 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 14, extração 1-antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	0,52
2	C2	4,26	0,28
3	C3	4,42	0,11
4	citronelal	7,54	83,7
5	C5	8,26	1,01
6	isopulegol	8,47	2,09
7	C7	10,05	3,59
8	citronelol	11,60	4,07
9	C9	15,97	1,62
10	C10	19,55	0,46

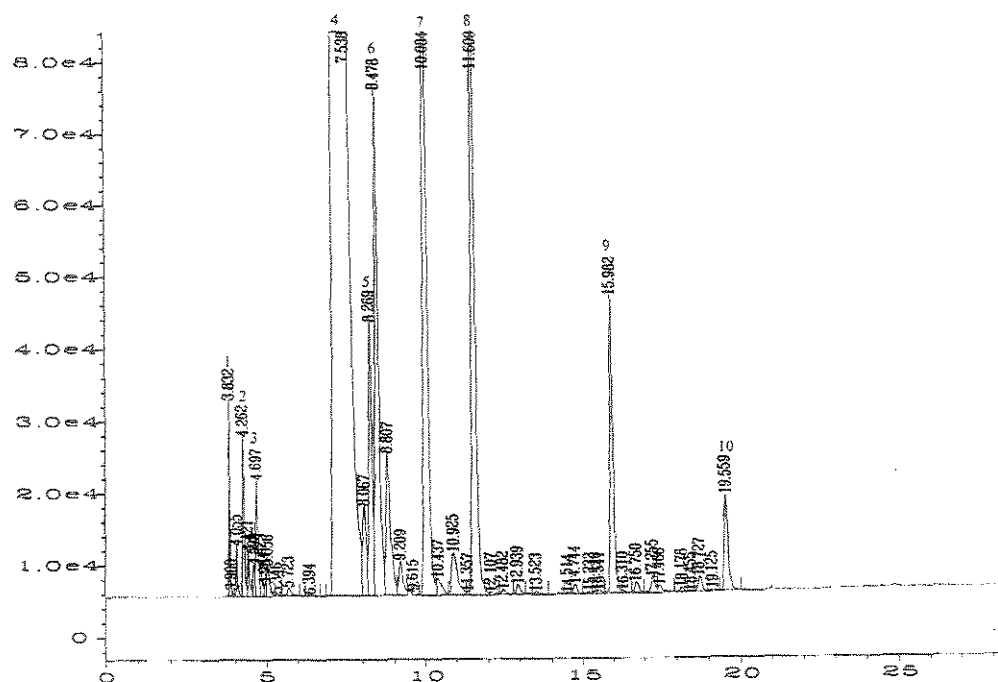


Figura B4 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 14).

Tabela B4 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 14, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	0,46
2	C2	4,26	0,41
3	C3	4,41	0,13
4	citronelal	7,52	80,10
5	C5	8,25	1,32
6	isopulegol	8,45	2,67
7	C7	10,06	4,90
8	citronelol	11,58	4,15
9	C9	15,95	1,54
10	C10	19,53	0,51

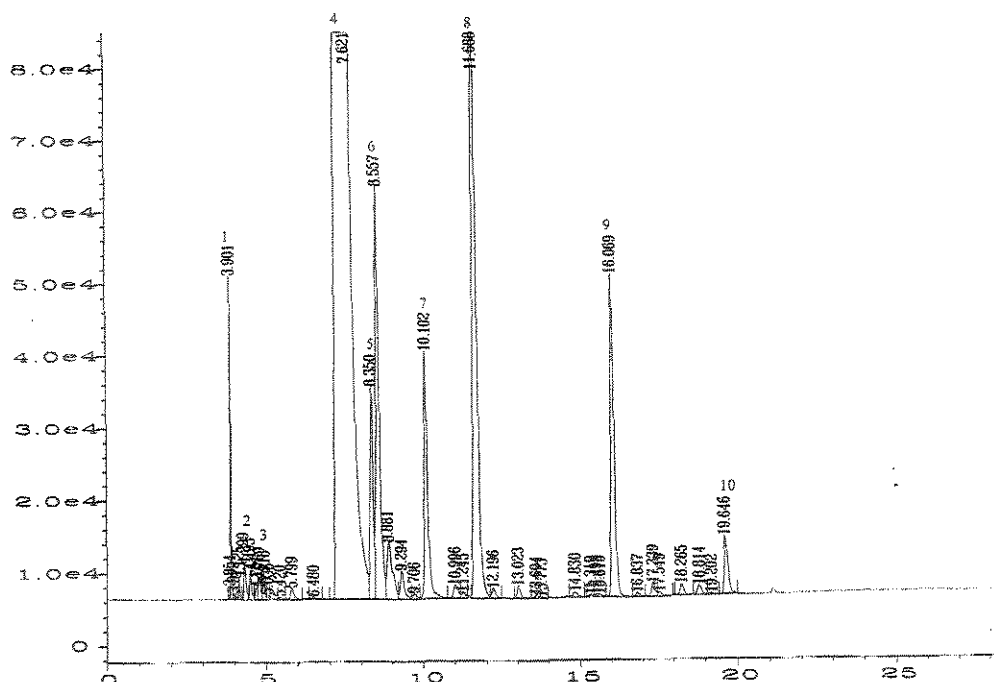


Figura B5 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 15).

Tabela B5 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 15, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,85	0,44
2	C2	4,30	0,13
3	C3	4,49	0,09
4	citronelal	7,62	86,13
5	C5	8,35	1,13
6	isopulegol	8,56	2,36
7	C7	10,10	1,39
8	citronelol	11,69	4,29
9	C9	16,09	1,84
10	C10	19,64	0,35

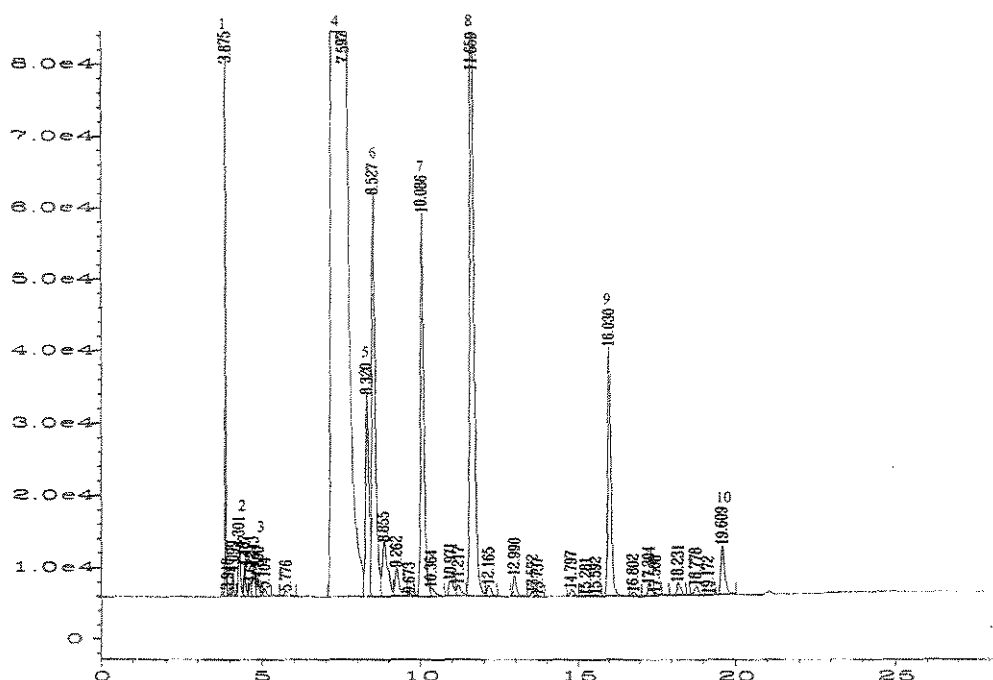


Figura B6 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 15).

Tabela B6 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 15, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,88	0,72
2	C2	4,30	0,18
3	C3	4,47	0,09
4	citronelal	7,60	86,10
5	C5	8,32	1,03
6	isopulegol	8,53	2,21
7	C7	10,09	2,03
8	citronelol	11,66	4,15
9	C9	16,03	1,39
10	C10	19,61	0,29

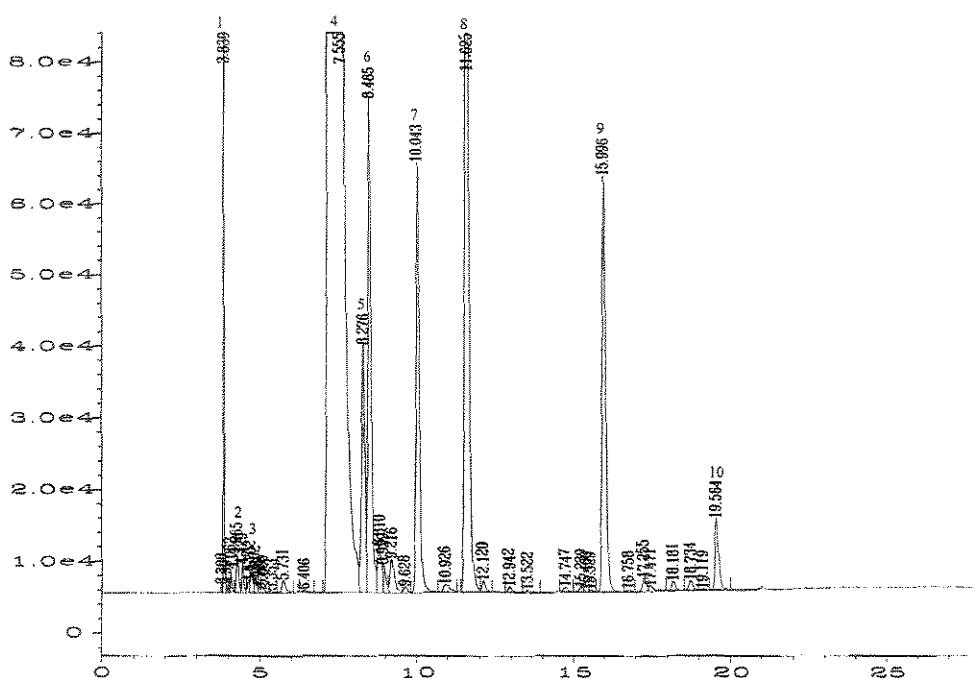


Figura B7 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 16).

Tabela B7 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 16, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	1,13
2	C2	4,27	0,13
3	C3	4,43	0,08
4	citronelal	7,56	83,48
5	C5	8,28	1,20
6	isopulegol	8,49	2,58
7	C7	10,04	2,20
8	citronelol	11,63	5,01
9	C9	16,00	2,19
10	C10	19,56	0,39

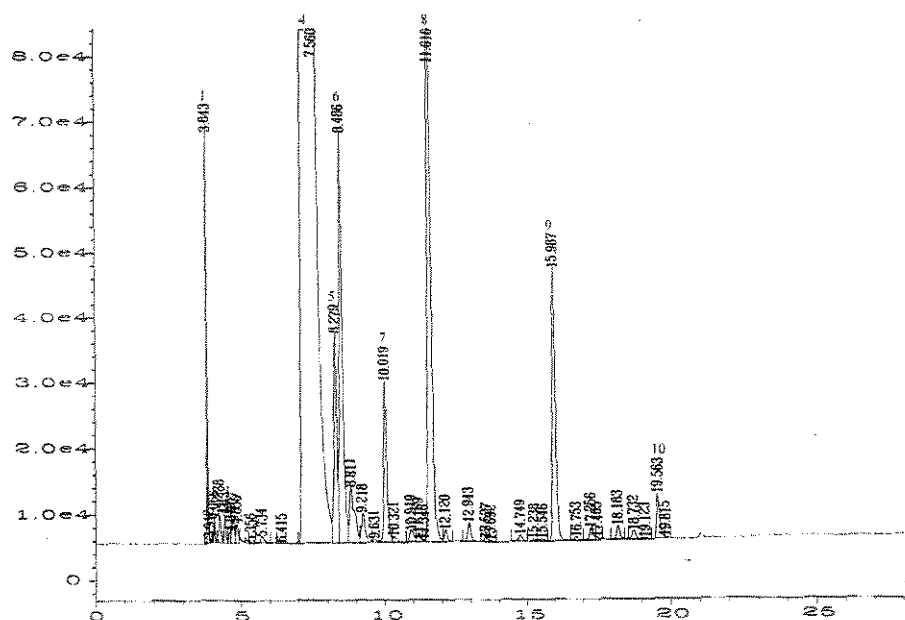


Figura B8 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 16).

Tabela B8 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 16, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,82	0,59
2	C2	4,24	0,12
3	C3	4,43	0,08
4	citronelal	7,56	86,70
5	C5	8,28	1,14
6	isopulegol	8,49	2,38
7	C7	10,02	0,91
8	citronelol	11,62	4,34
9	C9	15,99	1,60
10	C10	19,55	0,27

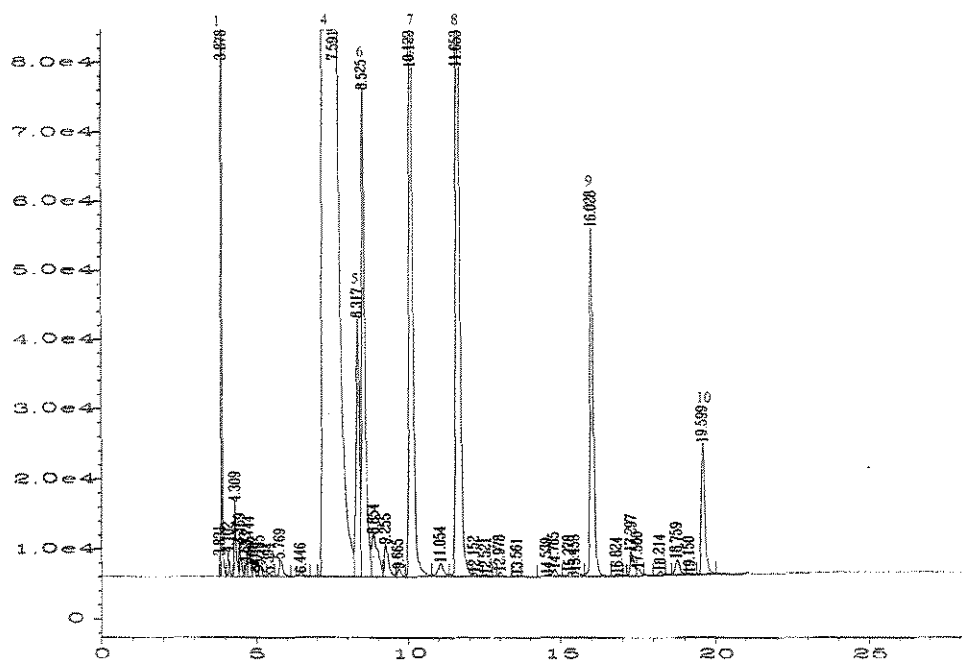


Figura B9 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 17).

Tabela B9 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 17, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,88	1,99
2	C2	4,31	0,22
3	C3	4,47	0,09
4	citronelal	7,59	80,56
5	C5	8,32	1,27
6	isopulegol	8,53	2,67
7	C7	10,22	4,40
8	citronelol	11,65	4,36
9	C9	16,03	1,92
10	C10	19,60	0,73

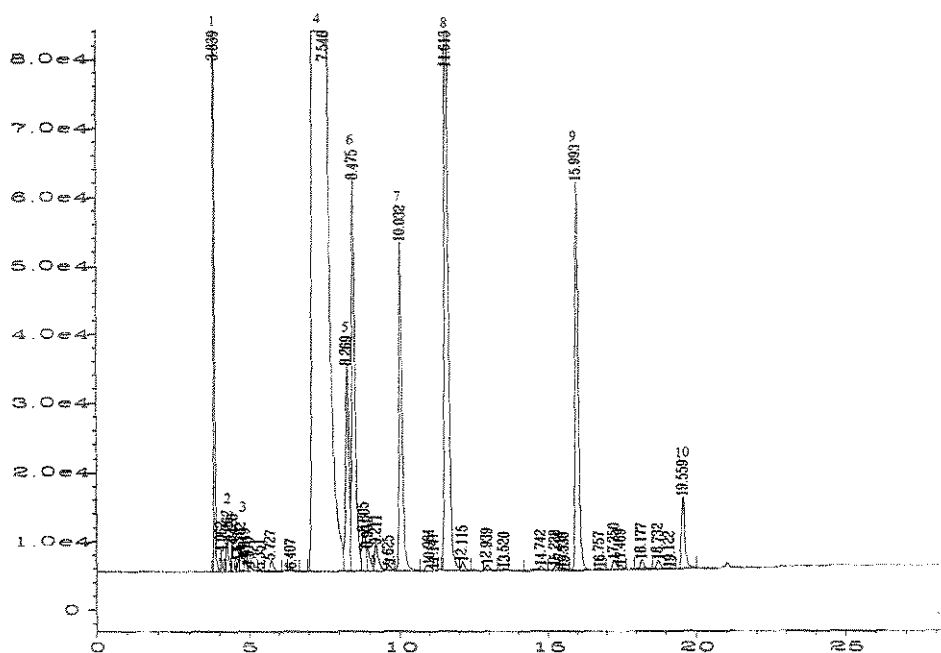


Figura B10 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 17).

Tabela B10 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 17, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	3,35
2	C2	4,26	0,12
3	C3	4,43	0,08
4	citronelal	7,54	82,87
5	C5	8,27	1,06
6	isopulegol	8,48	2,21
7	C7	10,03	1,78
8	citronelol	11,61	4,51
9	C9	15,99	2,20
10	C10	19,56	0,42

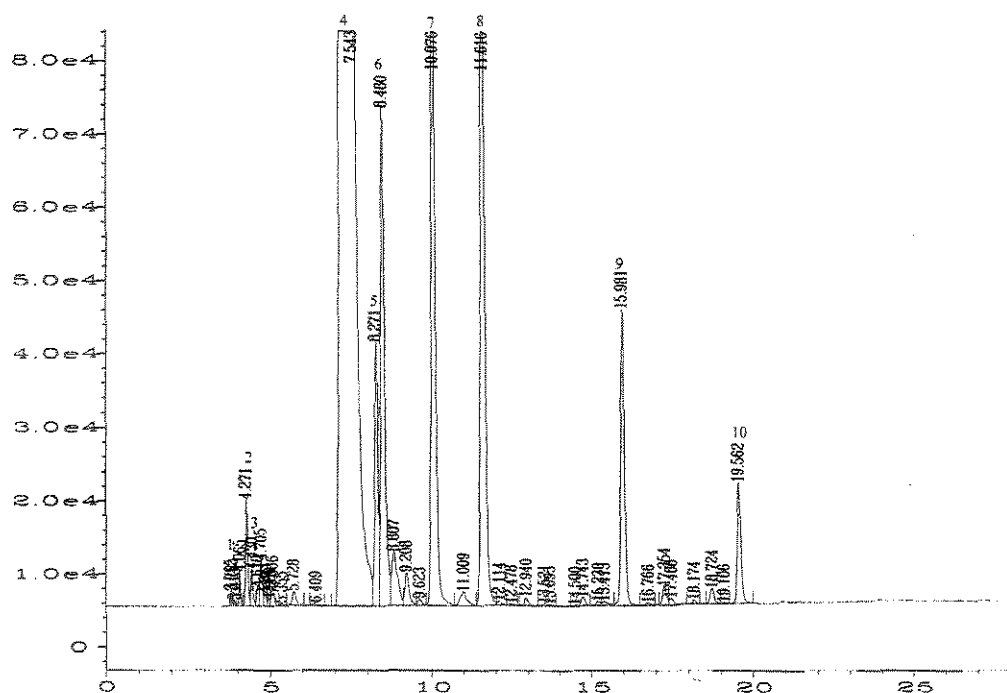


Figura B11 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 18).

Tabela B11 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 18, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	0,02
2	C2	4,27	0,30
3	C3	4,43	0,11
4	citronelal	7,54	82,30
5	C5	8,27	1,28
6	isopulegol	8,48	2,63
7	C7	10,08	4,43
8	citronelol	11,62	4,80
9	C9	15,98	1,33
10	C10	19,56	0,66

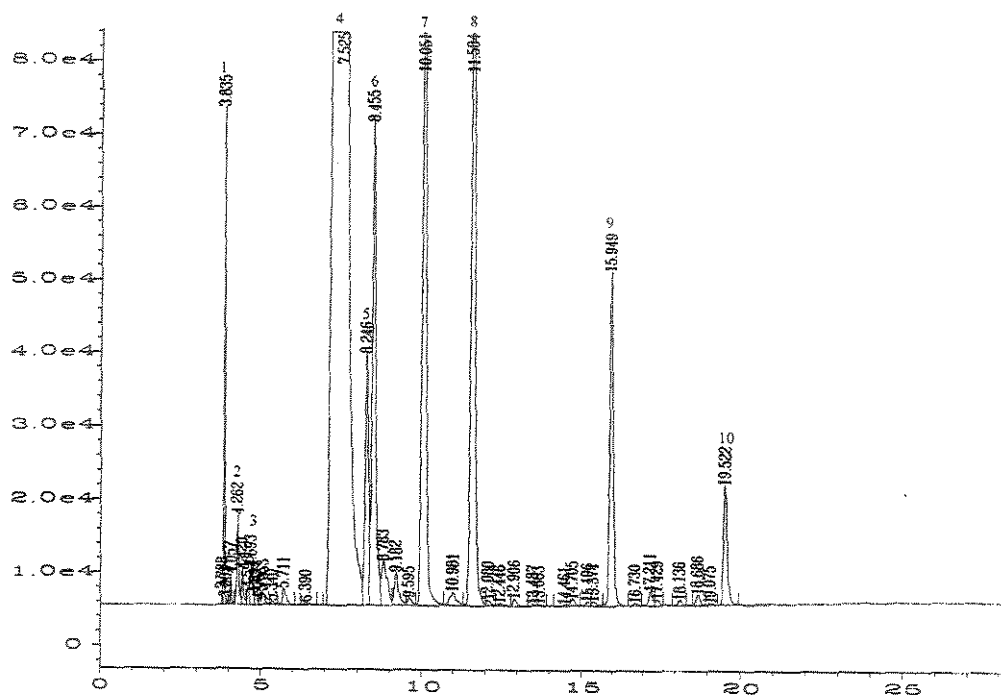


Figura B12 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 18).

Tabela B12 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 18, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	0,62
2	C2	4,26	0,26
3	C3	4,42	0,10
4	citronelal	7,53	82,10
5	C5	8,25	1,21
6	isopulegol	8,46	2,56
7	C7	10,05	4,36
8	citronelol	11,58	4,62
9	C9	15,95	1,76
10	C10	19,52	0,64

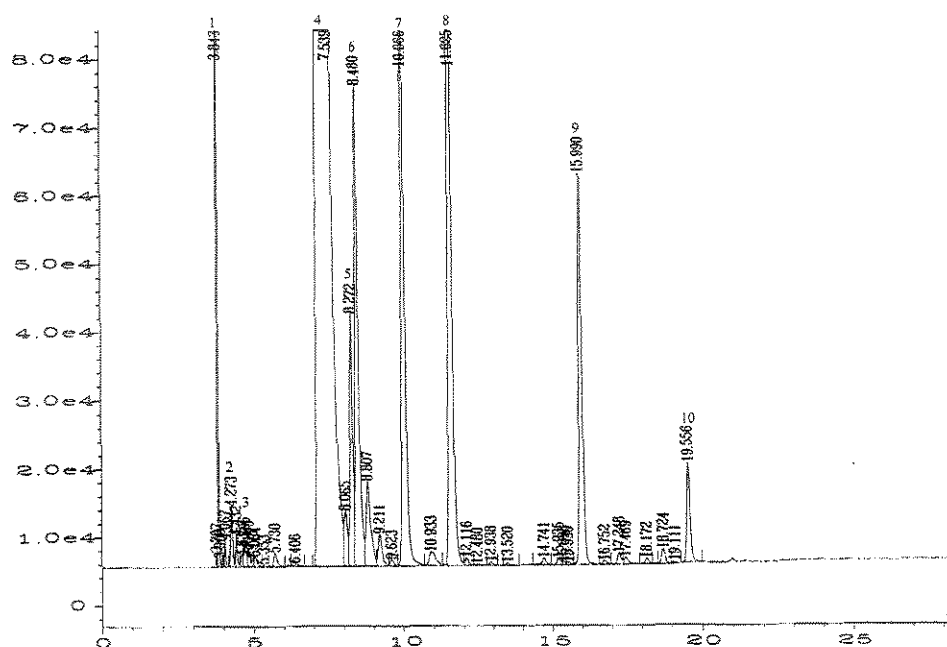


Figura B13 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 19).

Tabela B13 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 19, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	1,18
2	C2	4,27	0,19
3	C3	4,43	0,09
4	citronelal	7,54	80,16
5	C5	8,27	1,31
6	isopulegol	8,48	2,71
7	C7	10,07	3,69
8	citronelol	11,63	5,40
9	C9	15,99	2,23
10	C10	19,56	0,59

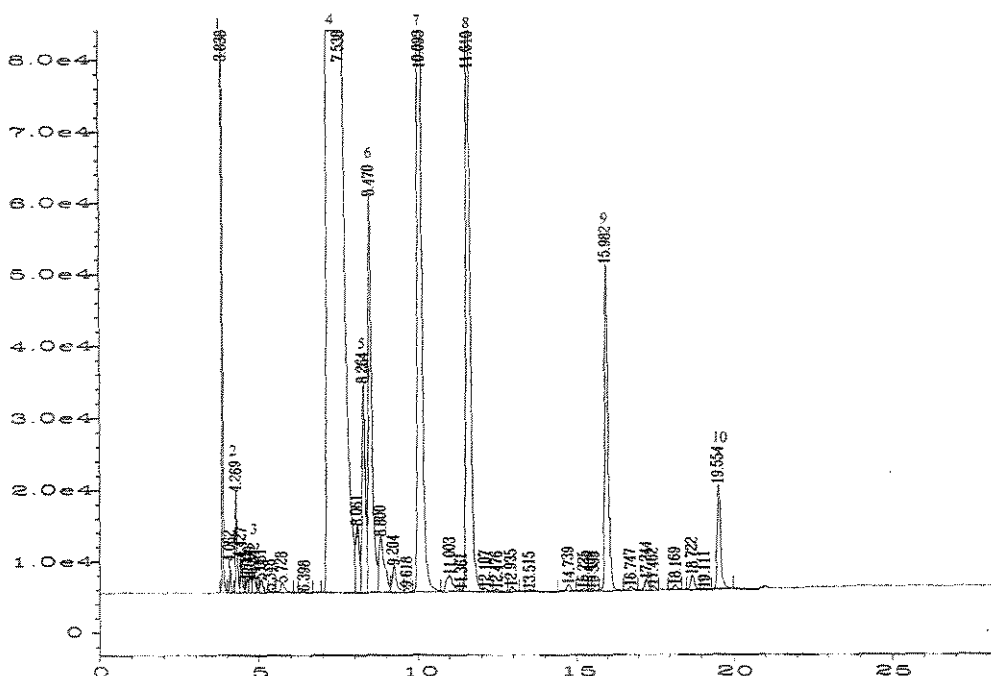


Figura B14 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 19).

Tabela B14 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 19, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	1,51
2	C2	4,27	0,28
3	C3	4,43	0,10
4	citronelal	7,54	80,32
5	C5	8,26	1,02
6	isopulegol	8,47	2,85
7	C7	10,09	5,77
8	citronelol	11,61	4,49
9	C9	15,98	1,74
10	C10	19,55	0,58

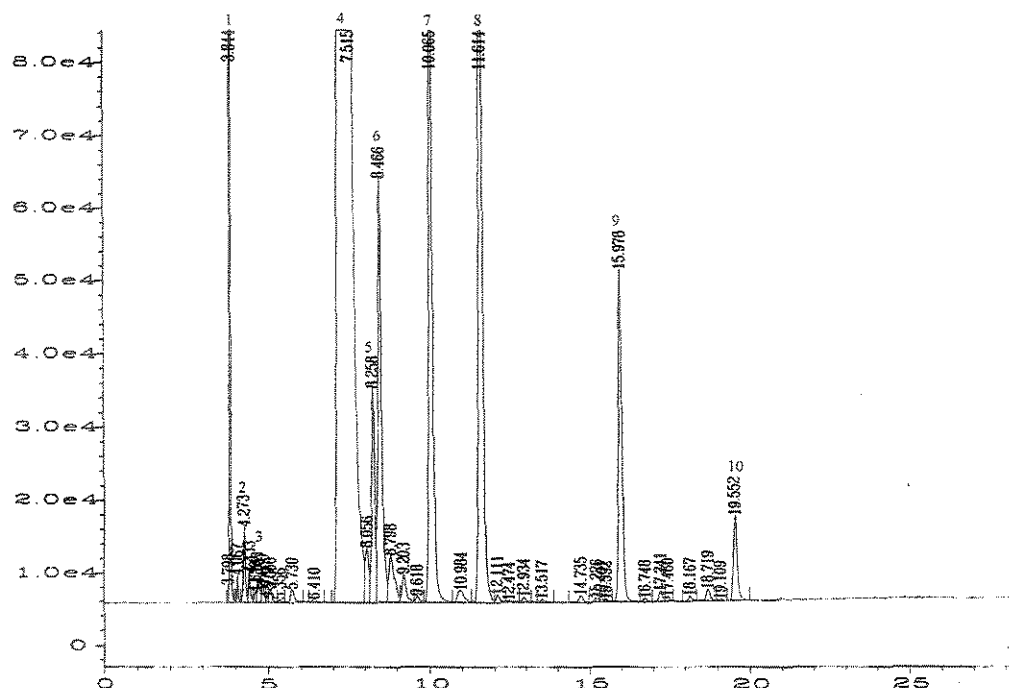


Figura B15 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 20).

Tabela B15 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 20, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	3,16
2	C2	4,27	0,23
3	C3	4,43	0,09
4	citronelal	7,52	78,93
5	C5	8,26	1,14
6	isopulegol	8,47	2,45
7	C7	10,07	4,23
8	citronelol	11,61	5,30
9	C9	15,98	1,91
10	C10	19,55	0,51

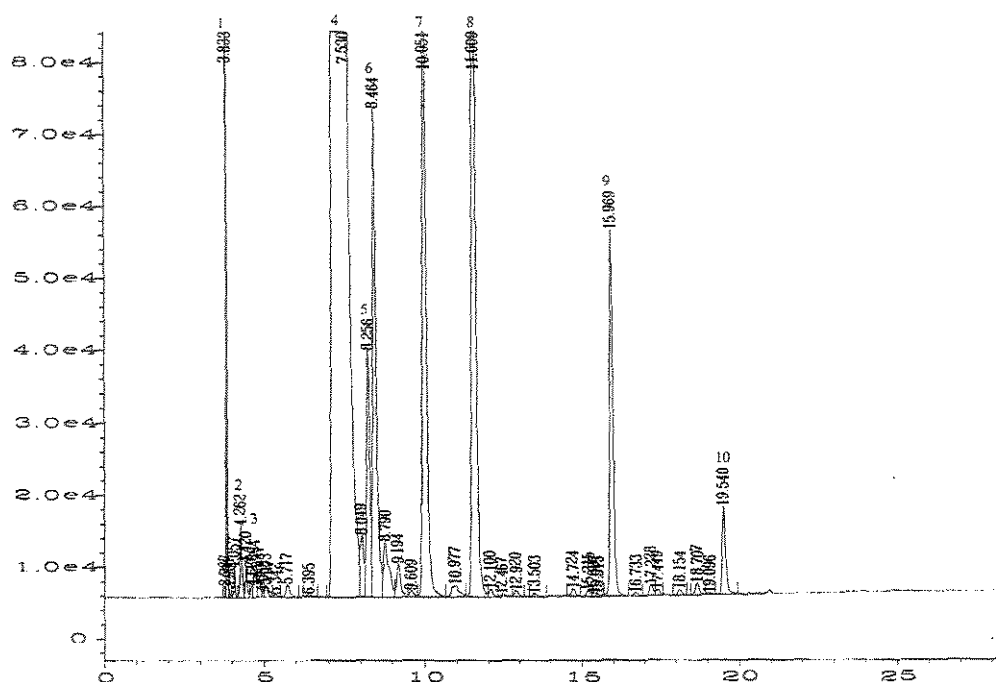


Figura B16 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 20).

Tabela B16 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 20, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	0,93
2	C2	4,26	0,20
3	C3	4,42	0,09
4	citronelal	7,53	81,51
5	C5	8,26	1,19
6	isopulegol	8,46	2,58
7	C7	10,05	3,66
8	citronelol	11,61	5,29
9	C9	15,97	1,91
10	C10	19,54	0,48

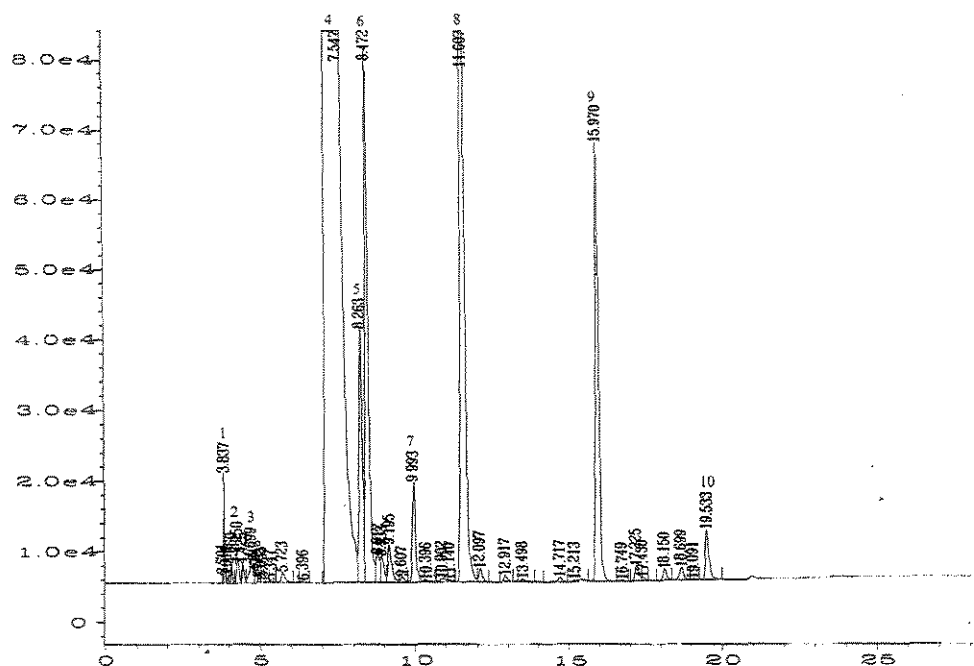


Figura B17 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 21).

Tabela B17 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 21, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	0,14
2	C2	4,25	0,12
3	C3	4,42	0,06
4	citronelal	7,55	85,61
5	C5	8,26	1,24
6	isopulegol	8,47	2,82
7	C7	9,99	0,53
8	citronelol	11,61	5,45
9	C9	15,97	2,34
10	C10	19,53	0,28

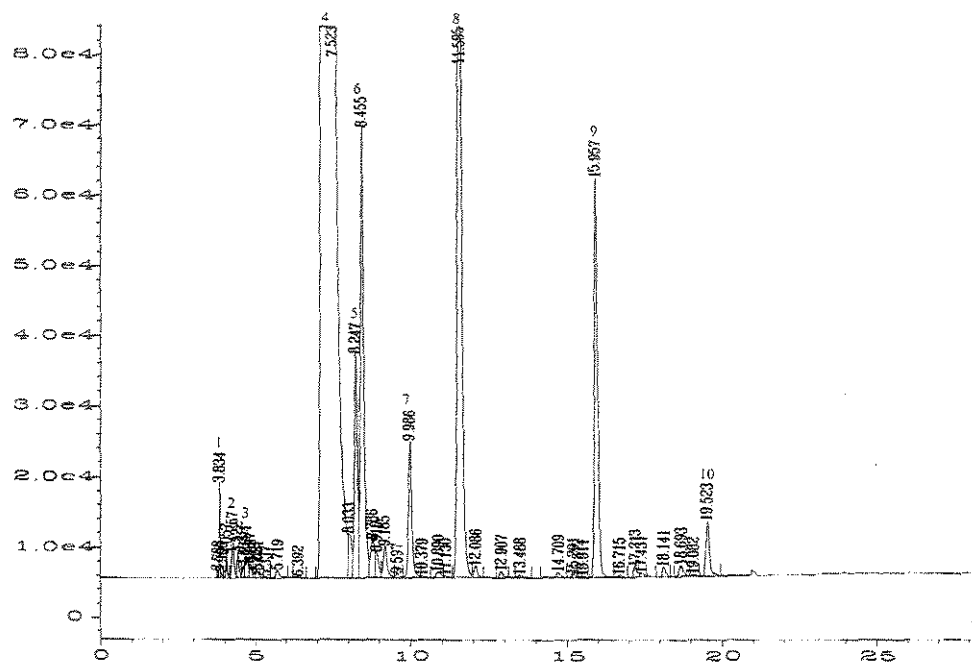


Figura B18 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 21).

Tabela B18 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 21, extração 2- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	0,13
2	C2	4,26	0,14
3	C3	4,42	0,08
4	citronelal	7,52	85,19
5	C5	8,25	1,18
6	isopulegol	8,46	2,54
7	C7	9,99	0,76
8	citronelol	11,60	5,56
9	C9	15,96	2,26
10	C10	19,52	0,33

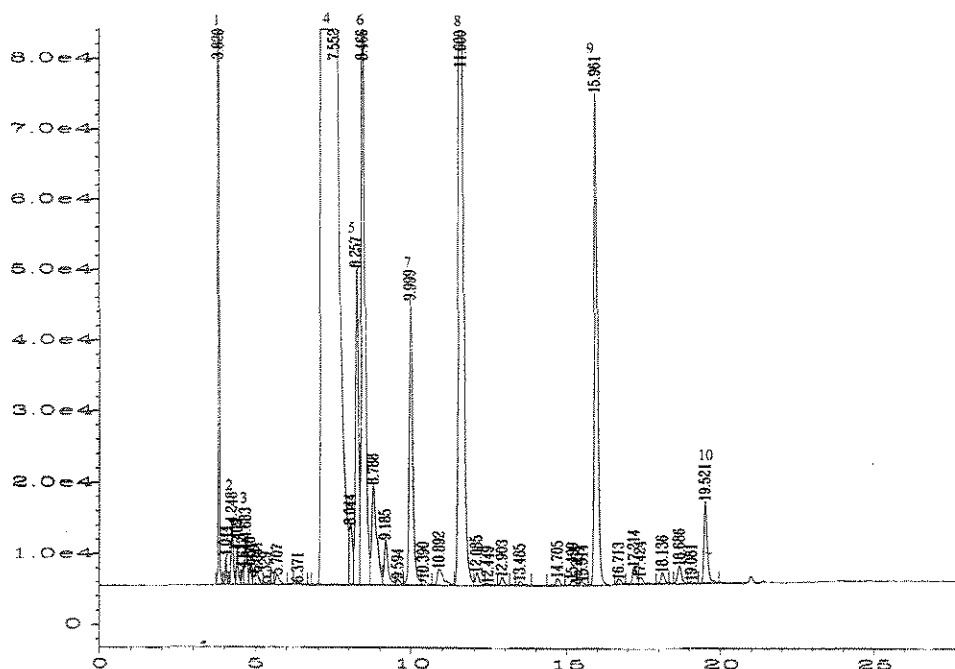


Figura B19 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 22).

Tabela B19 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 22, extração 1- antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,82	2,22
2	C2	4,25	0,18
3	C3	4,41	0,09
4	citronelal	7,55	81,55
5	C5	8,26	1,36
6	isopulegol	8,47	2,86
7	C7	10,00	1,29
8	citronelol	11,60	5,31
9	C9	15,96	2,31
10	C10	19,52	0,40

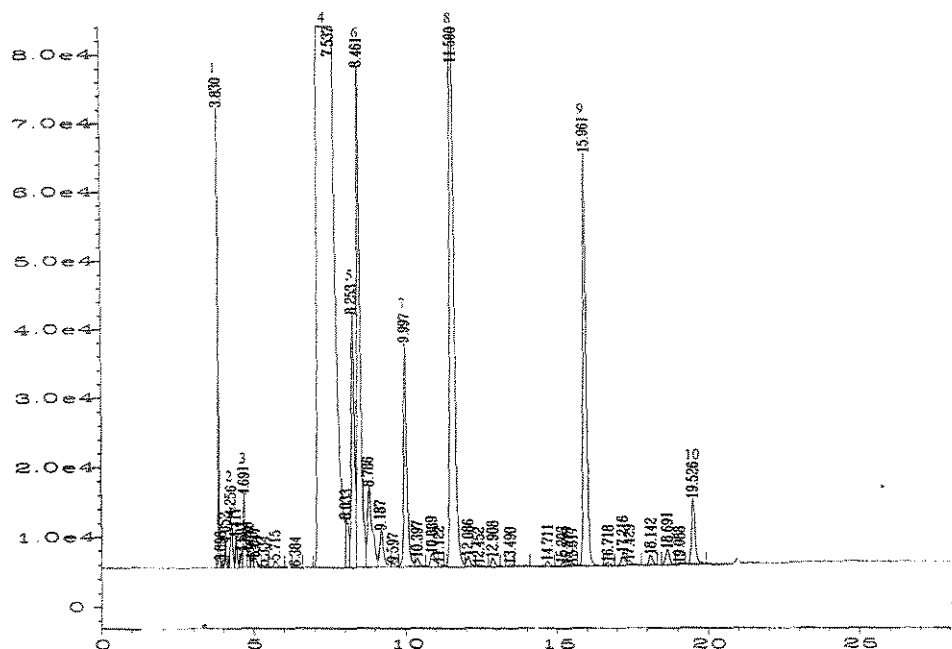


Figura B20 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* antes da secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 22).

Tabela B20 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 22, extração 2 – antes da secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	0,59
2	C2	4,26	0,18
3	C3	4,42	0,08
4	citronelal	7,54	84,37
5	C5	8,25	1,25
6	isopulegol	8,46	1,65
7	C7	10,00	1,17
8	citronelol	11,59	4,75
9	C9	15,96	2,21
10	C10	19,53	0,36

APÊNDICE C

Análises cromatográficas do óleo essencial de folhas de *Eucalyptus citriodora*
(folhas secas)

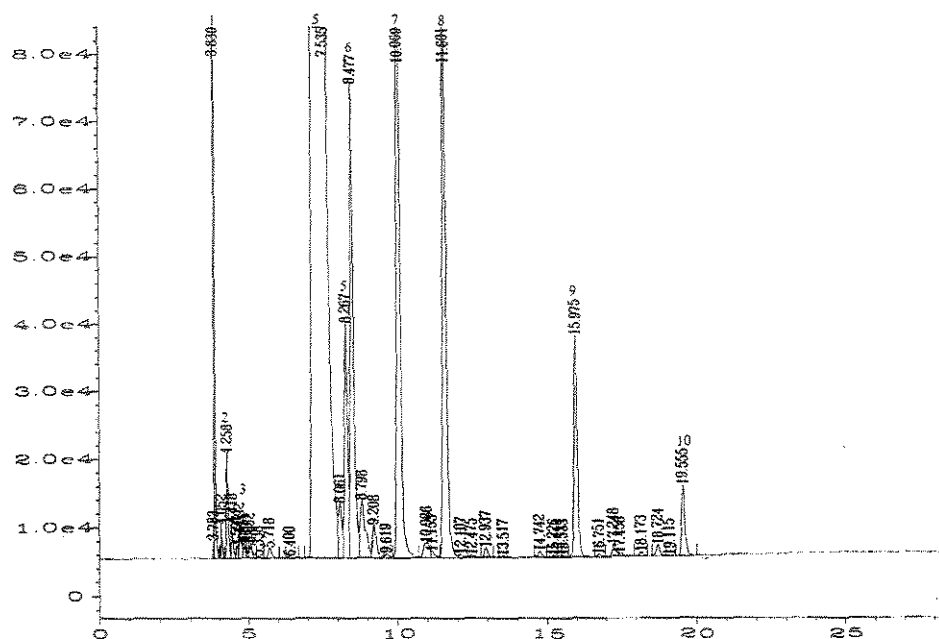


Figura C1 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 13).

Tabela C1 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 13, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	2,08
2	C2	4,26	0,30
3	C3	4,42	0,10
4	citronelal	7,53	81,56
5	C5	8,27	1,25
6	isopulegol	8,48	2,72
7	C7	10,10	4,29
8	citronelol	11,60	3,80
9	C9	15,98	1,29
10	C10	19,56	0,41

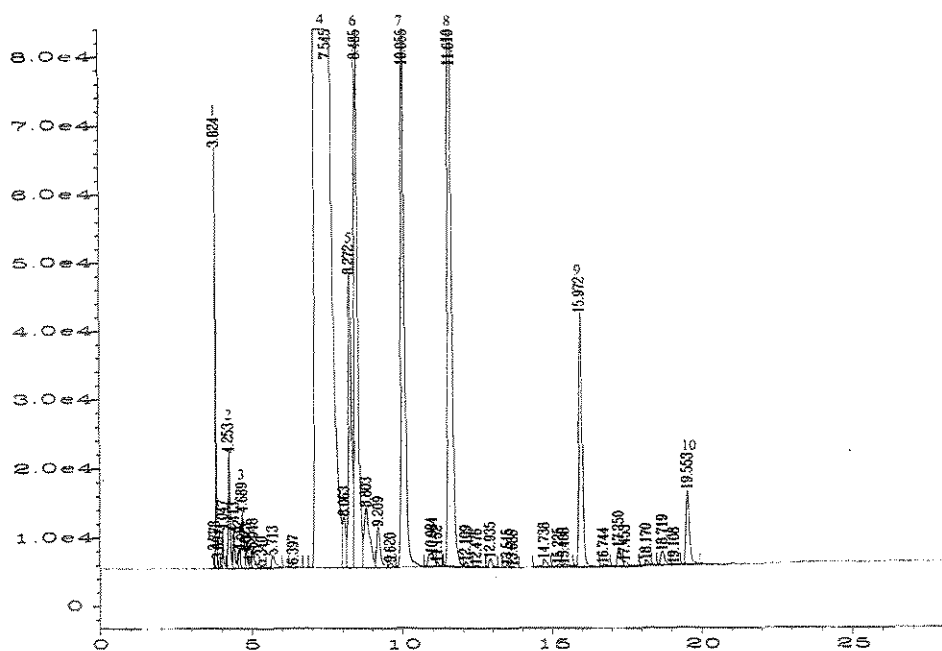


Figura C2 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 13).

Tabela C2 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 13, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	0,53
2	C2	4,25	0,33
3	C3	4,41	0,11
4	citronelal	7,55	82,49
5	C5	8,27	1,46
6	isopulegol	8,49	3,24
7	C7	10,10	3,28
8	citronelol	11,61	4,36
9	C9	15,97	1,37
10	C10	19,55	0,41

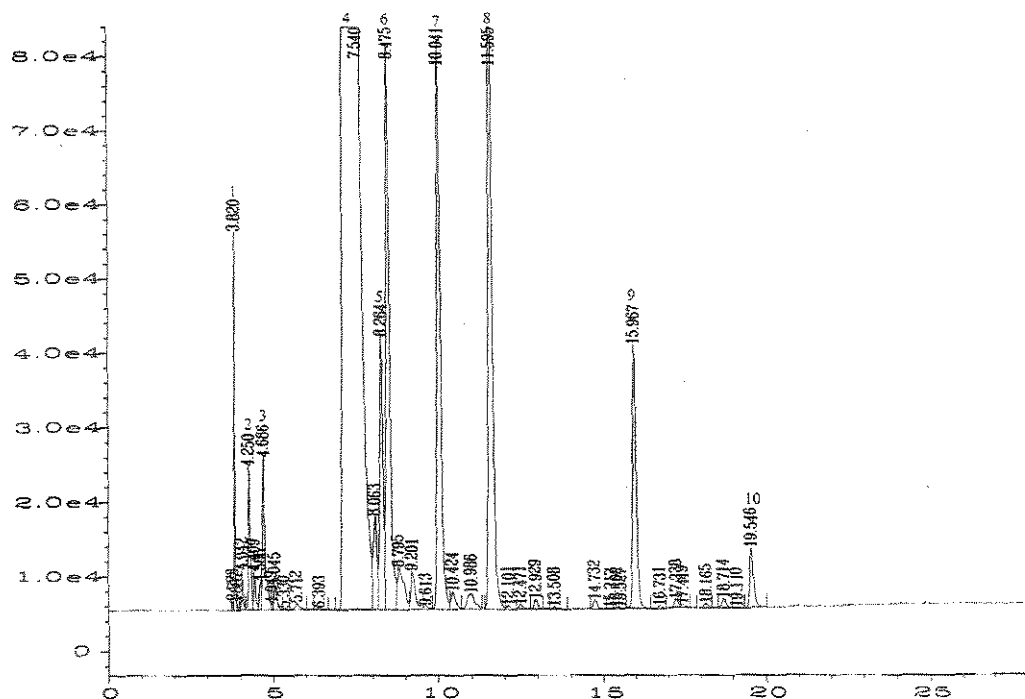


Figura C3 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 14).

Tabela C3 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 14, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,82	0,45
2	C2	4,25	0,39
3	C3	4,41	0,11
4	citronelal	7,54	83,93
5	C5	8,26	1,28
6	isopulegol	8,48	2,85
7	C7	10,04	2,81
8	citronelol	11,60	3,83
9	C9	15,97	1,33
10	C10	19,55	0,32

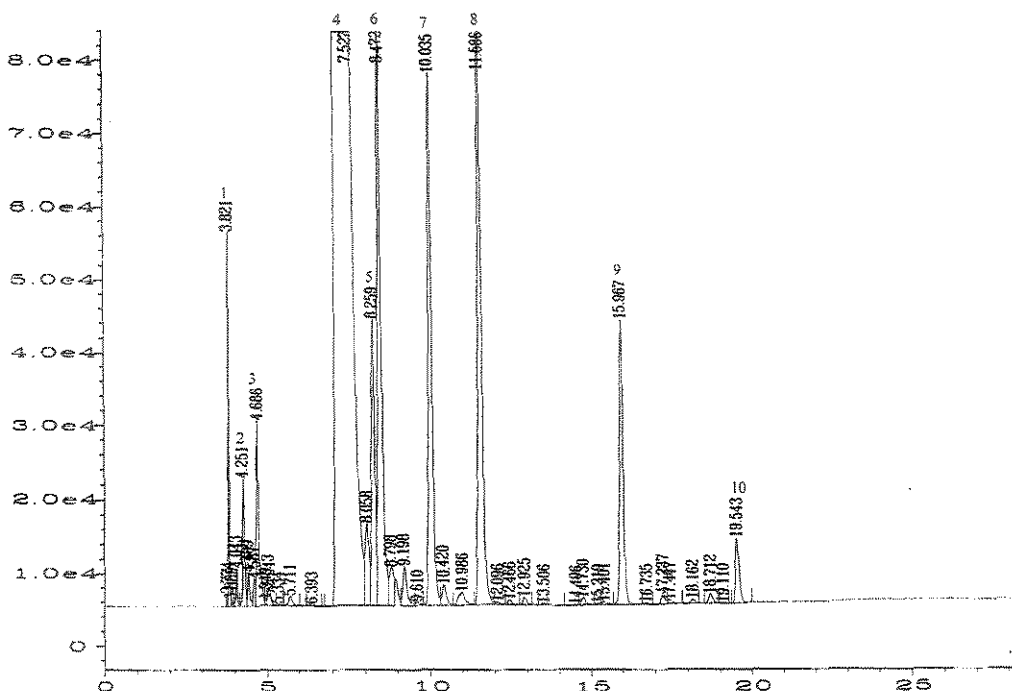


Figura C4 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 14).

Tabela C4 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 14, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,82	0,48
2	C2	4,25	0,37
3	C3	4,41	0,10
4	citronelal	7,53	83,46
5	C5	8,26	1,42
6	isopulegol	8,47	3,21
7	C7	10,04	2,76
8	citronelol	11,59	3,58
9	C9	15,97	1,53
10	C10	19,54	0,36

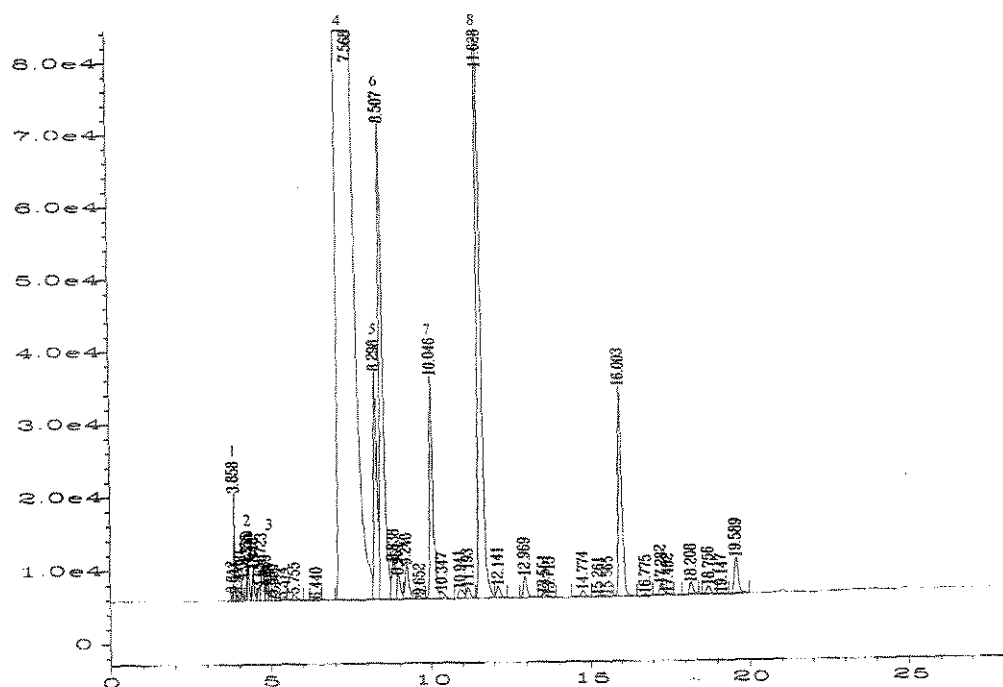


Figura C5 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 15).

Tabela C5 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 15, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,86	0,15
2	C2	4,28	0,10
3	C3	4,45	0,09
4	citronelal	7,57	87,40
5	C5	8,30	1,21
6	isopulegol	8,51	2,71
7	C7	10,05	1,21
8	citronelol	11,63	3,89
9	C9	16,03	1,20
10	C10	19,59	0,22

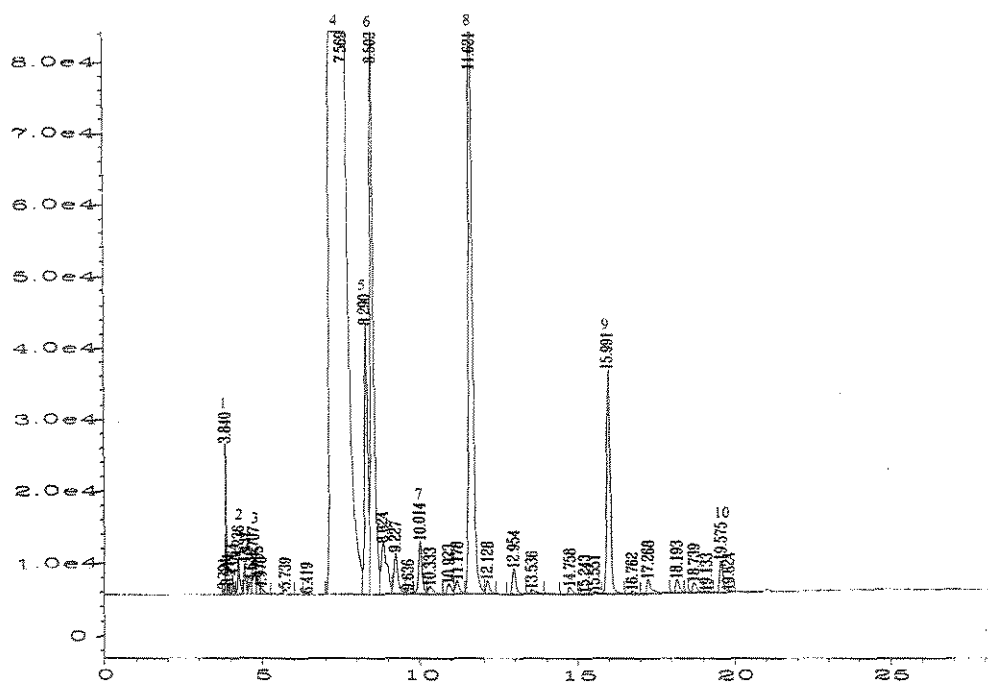


Figura C6 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração-2 para corrida 15).

Tabela C6 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 15, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	0,19
2	C2	4,24	0,11
3	C3	4,43	0,08
4	citronelal	7,57	87,57
5	C5	8,29	1,34
6	isopulegol	8,50	3,04
7	C7	10,01	0,29
8	citronelol	11,62	4,05
9	C9	15,99	1,20
10	C10	19,58	0,18

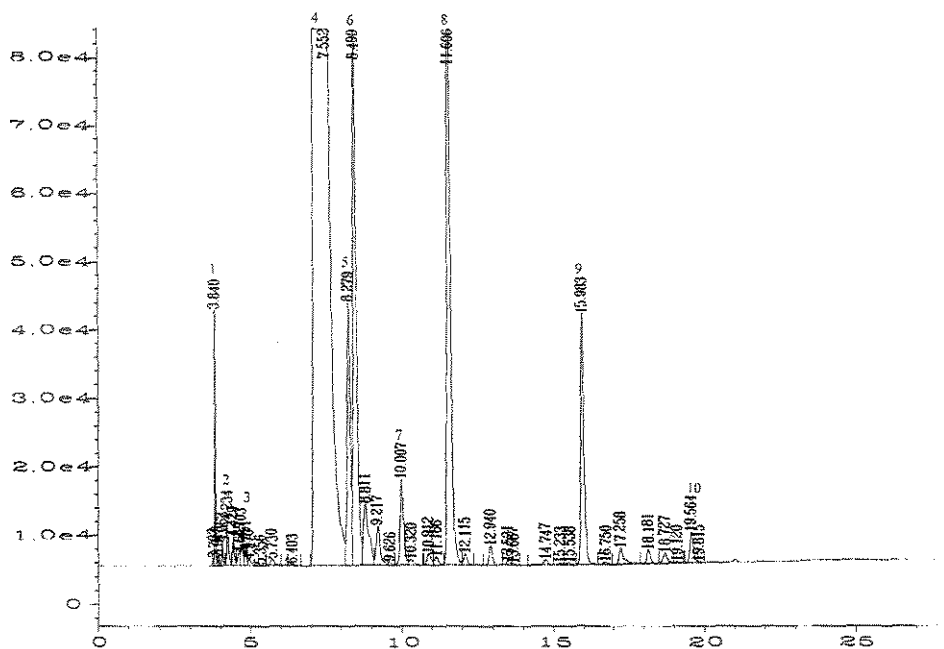


Figura C7 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 16).

Tabela C7 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 16, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	0,35
2	C2	4,23	0,14
3	C3	4,43	0,09
4	citronelal	7,55	86,73
5	C5	8,28	1,41
6	isopulegol	8,49	3,13
7	C7	10,01	0,49
8	citronelol	11,61	3,97
9	C9	15,98	1,45
10	C10	19,56	0,19

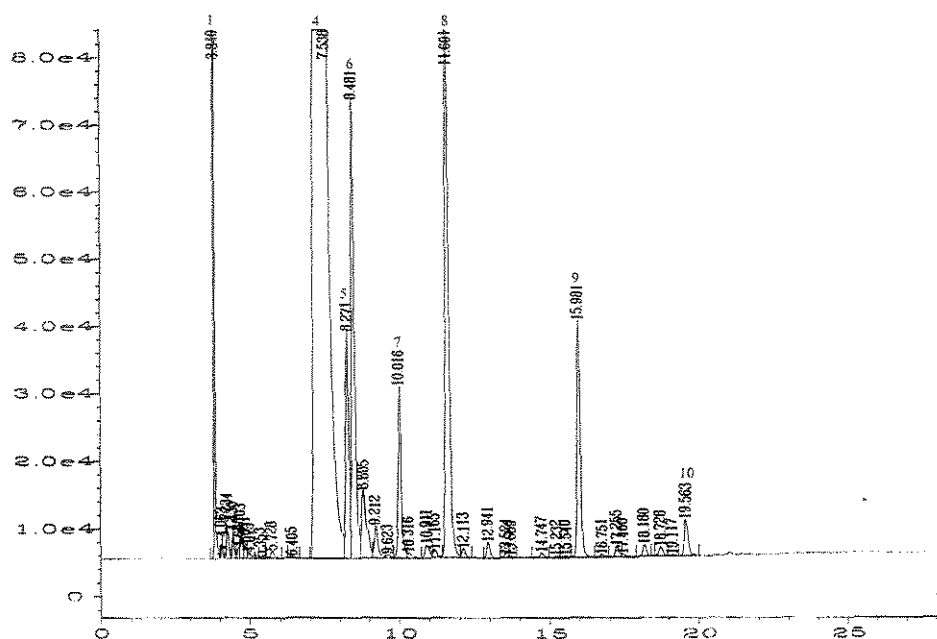


Figura C8 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 16).

Tabela C8 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 16, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	4,33
2	C2	4,23	0,13
3	C3	4,43	0,08
4	citronelal	7,54	83,17
5	C5	8,27	1,26
6	isopulegol	8,48	2,72
7	C7	10,02	0,99
8	citronelol	11,60	3,71
9	C9	15,98	1,42
10	C10	19,56	0,24

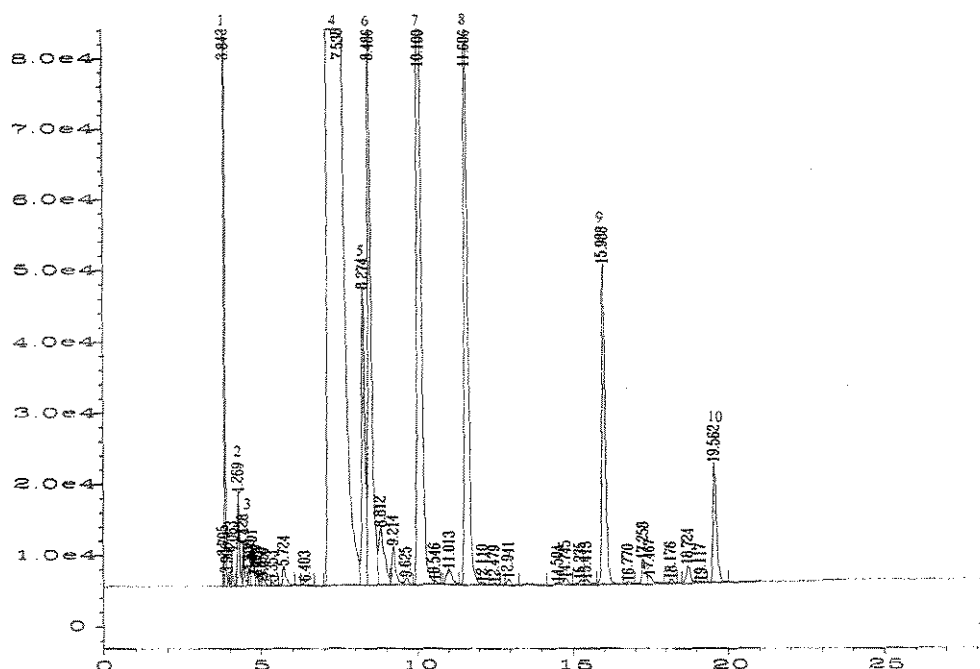


Figura C9 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 17).

Tabela C9 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 17, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	1,82
2	C2	4,27	0,26
3	C3	4,43	0,11
4	citronelal	7,54	79,10
5	C5	8,27	1,48
6	isopulegol	8,49	3,19
7	C7	10,10	5,81
8	citronelol	11,61	3,75
9	C9	15,99	1,76
10	C10	19,56	0,68

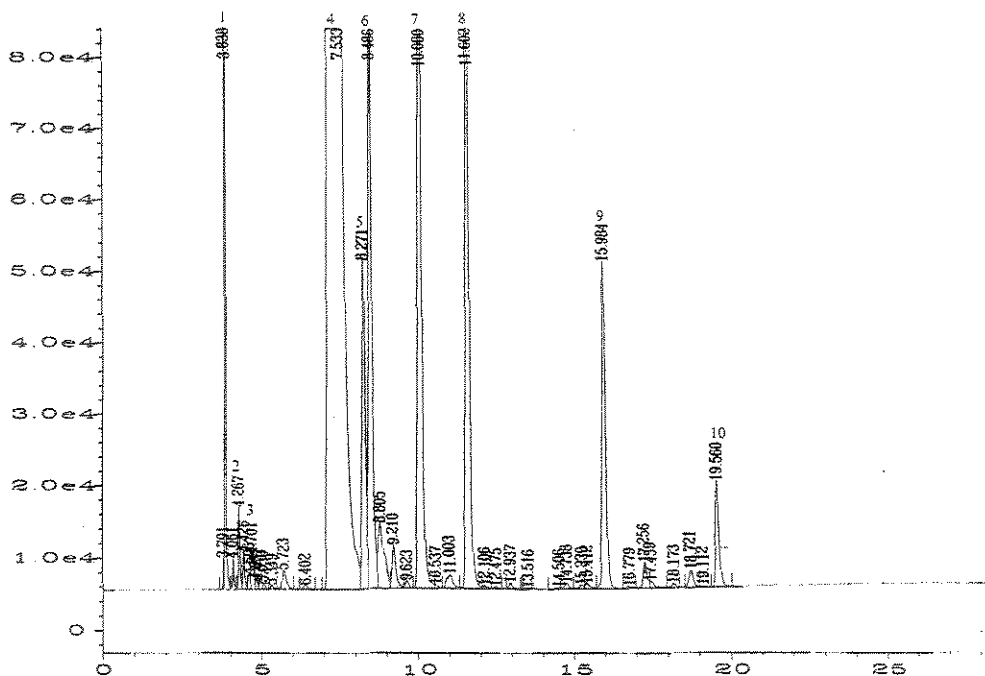


Figura C10 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 17).

Tabela C10 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 17, extração 2– pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	2,02
2	C2	4,27	0,24
3	C3	4,43	0,10
4	citronelal	7,53	79,41
5	C5	8,27	1,62
6	isopulegol	8,49	3,55
7	C7	10,08	4,71
8	citronelol	11,60	3,83
9	C9	15,98	1,78
10	C10	19,56	0,58

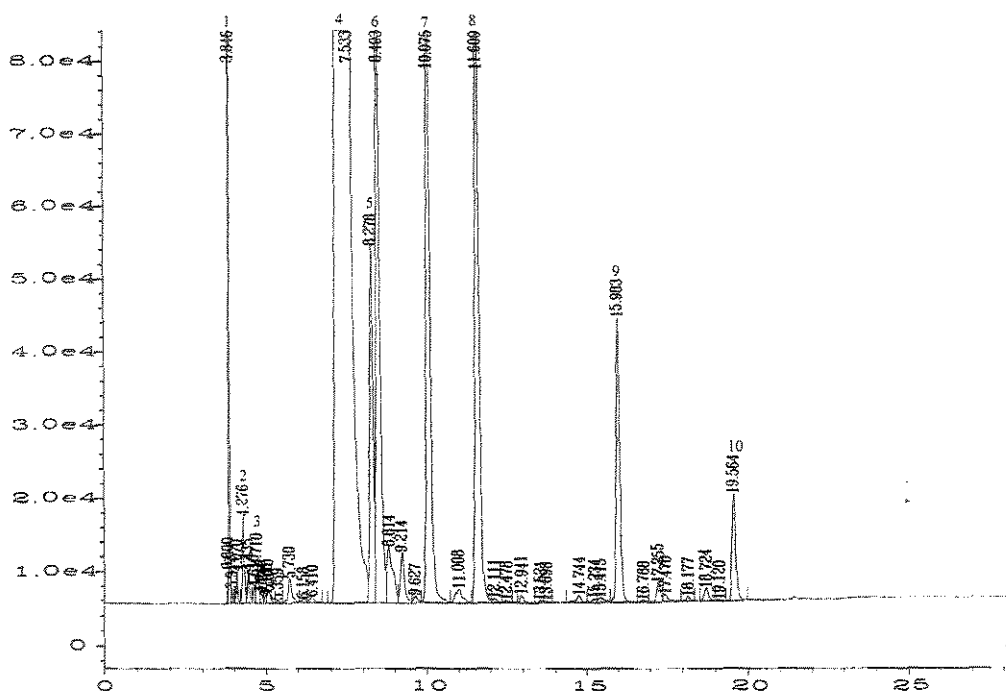


Figura C11 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 18).

Tabela C11 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 18, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,85	1,36
2	C2	4,28	0,26
3	C3	4,44	0,09
4	citronelal	7,53	79,71
5	C5	8,28	1,79
6	isopulegol	8,49	3,92
7	C7	10,08	4,34
8	citronelol	11,61	4,16
9	C9	15,98	1,56
10	C10	19,56	0,60

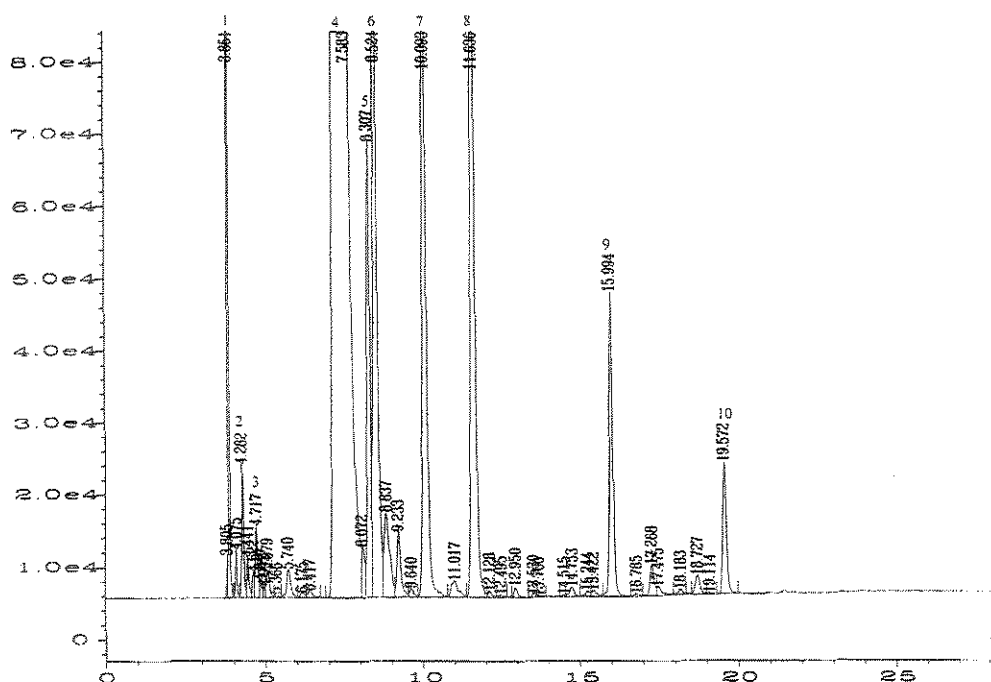


Figura C12 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 18).

Tabela C12 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 18, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,85	2,87
2	C2	4,28	0,33
3	C3	4,44	0,10
4	citronelal	7,58	77,75
5	C5	8,31	1,89
6	isopulegol	8,52	4,13
7	C7	10,09	3,74
8	citronelol	11,64	4,44
9	C9	15,99	1,37
10	C10	19,57	0,60

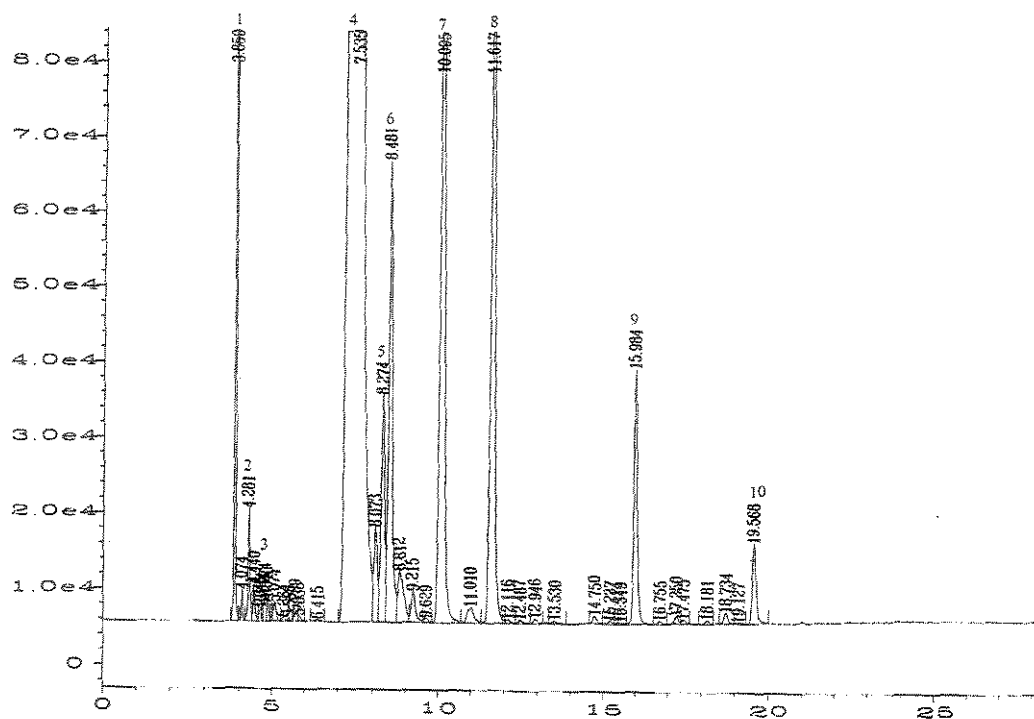


Figura C13 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 19).

Tabela C13 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 19, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,85	4,06
2	C2	4,28	0,31
3	C3	4,44	0,10
4	citronelal	7,54	78,29
5	C5	8,27	1,11
6	isopulegol	8,48	2,47
7	C7	10,10	5,34
8	citronelol	11,62	4,37
9	C9	15,98	1,35
10	C10	19,57	0,45

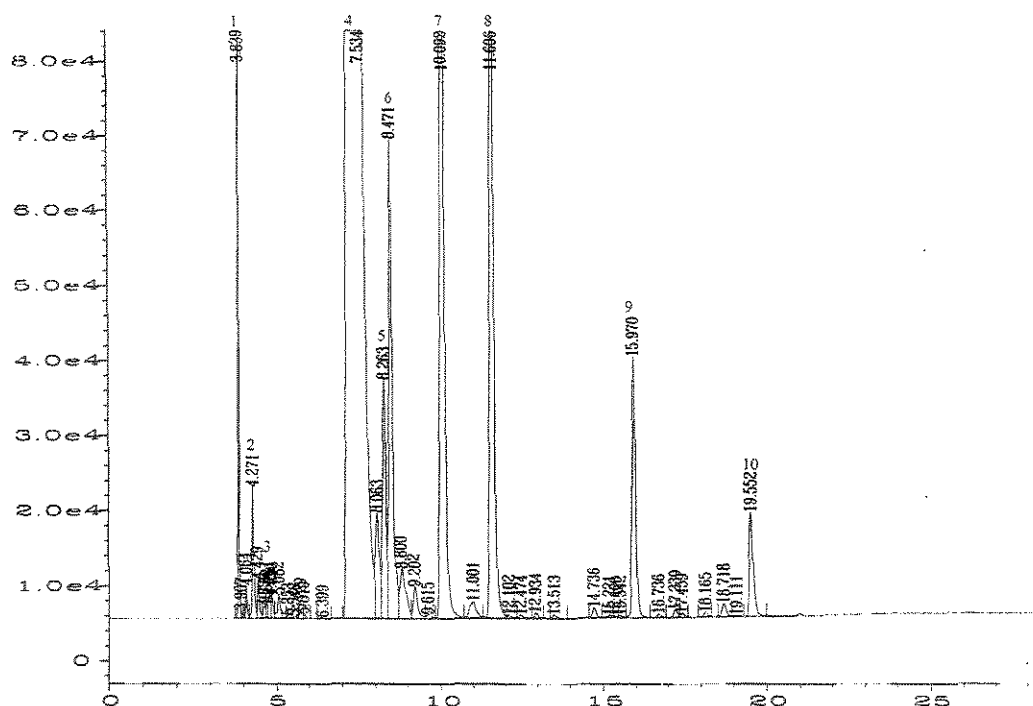


Figura C14 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 19).

Tabela C14 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 19, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,84	0,99
2	C2	4,27	0,35
3	C3	4,43	0,11
4	citronelal	7,54	80,42
5	C5	8,26	1,13
6	isopulegol	8,47	2,48
7	C7	10,09	5,87
8	citronelol	11,61	4,47
9	C9	15,97	1,36
10	C10	19,55	0,55

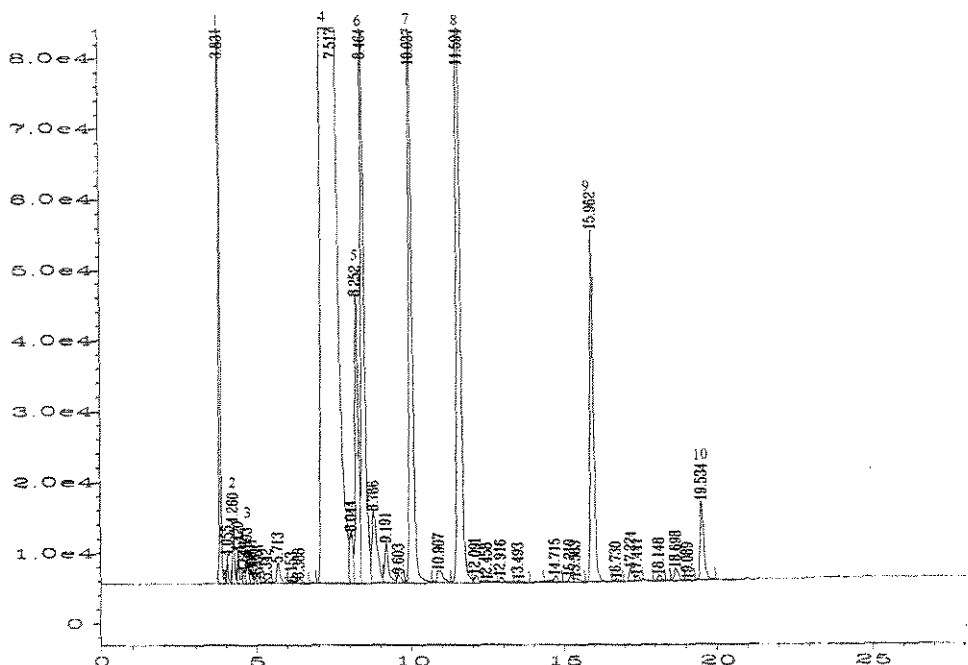


Figura C15 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 20).

Tabela C15- Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 20, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	4,22
2	C2	4,26	0,18
3	C3	4,42	0,09
4	citronelal	7,52	78,26
5	C5	8,25	1,44
6	isopulegol	8,46	3,19
7	C7	10,04	3,20
8	citronelol	11,60	4,73
9	C9	15,96	1,91
10	C10	19,53	0,45

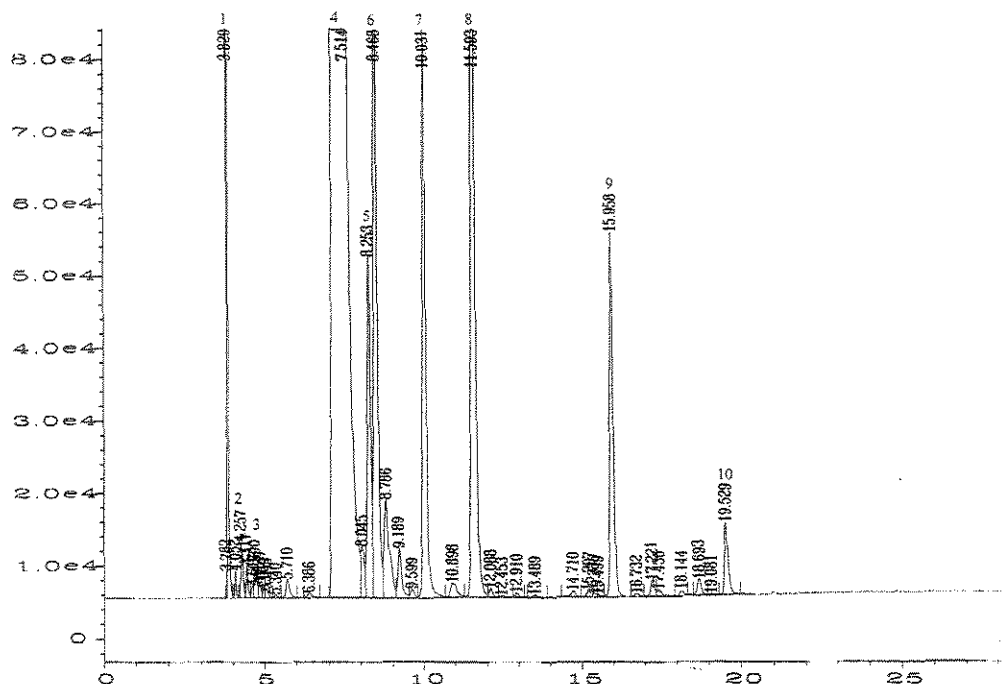


Figura C16 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 20).

Tabela C16 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 20, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	4,14
2	C2	4,26	0,17
3	C3	4,42	0,09
4	citronelal	7,51	77,60
5	C5	8,25	1,65
6	isopulegol	8,47	3,72
7	C7	10,03	2,96
8	citronelol	11,60	4,86
9	C9	15,96	1,91
10	C10	19,53	0,40

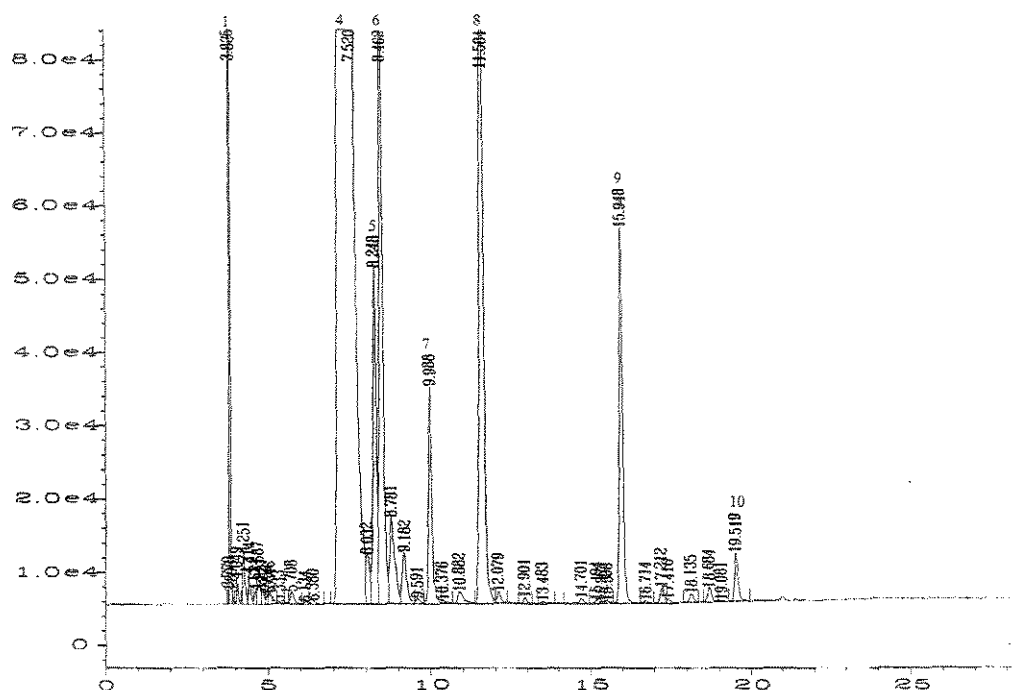


Figura C17 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 21).

Tabela C17 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 21, extração 1- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	1,48
2	C2	4,25	0,17
3	C3	4,41	0,09
4	citronelal	7,52	82,37
5	C5	8,25	1,62
6	isopulegol	8,46	3,65
7	C7	9,99	1,11
8	citronelol	11,58	4,91
9	C9	15,95	1,95
10	C10	19,52	0,27

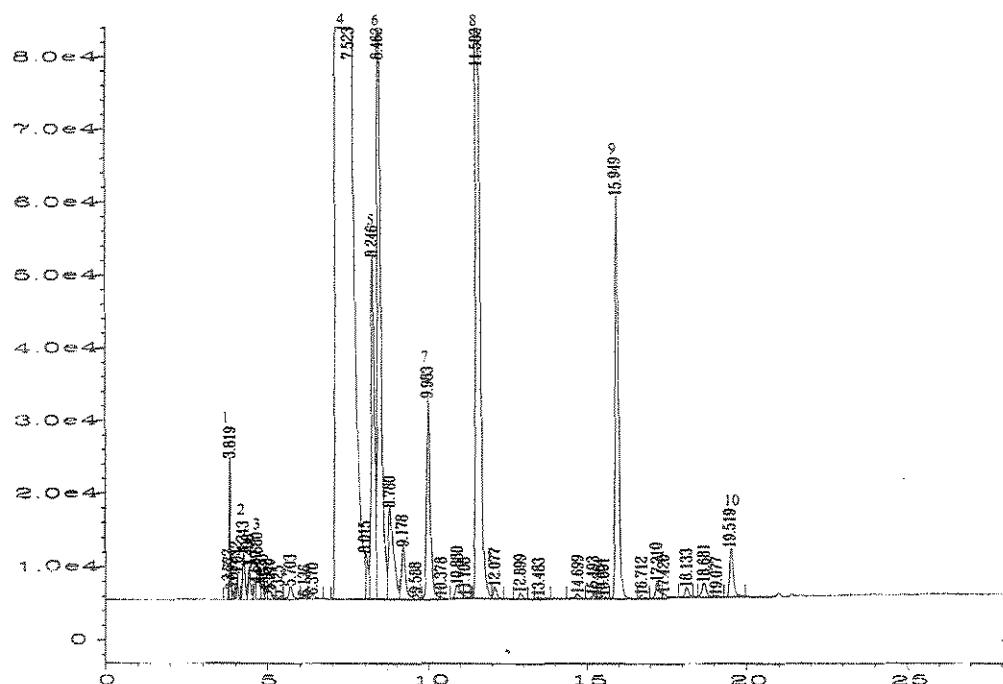


Figura C18 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 21).

Tabela C18 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 21, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,82	0,18
2	C2	4,24	0,16
3	C3	4,41	0,09
4	citronelal	7,52	83,67
5	C5	8,25	1,62
6	isopulegol	8,46	3,67
7	C7	9,98	1,00
8	citronelol	11,58	4,92
9	C9	15,95	2,05
10	C10	19,52	0,27

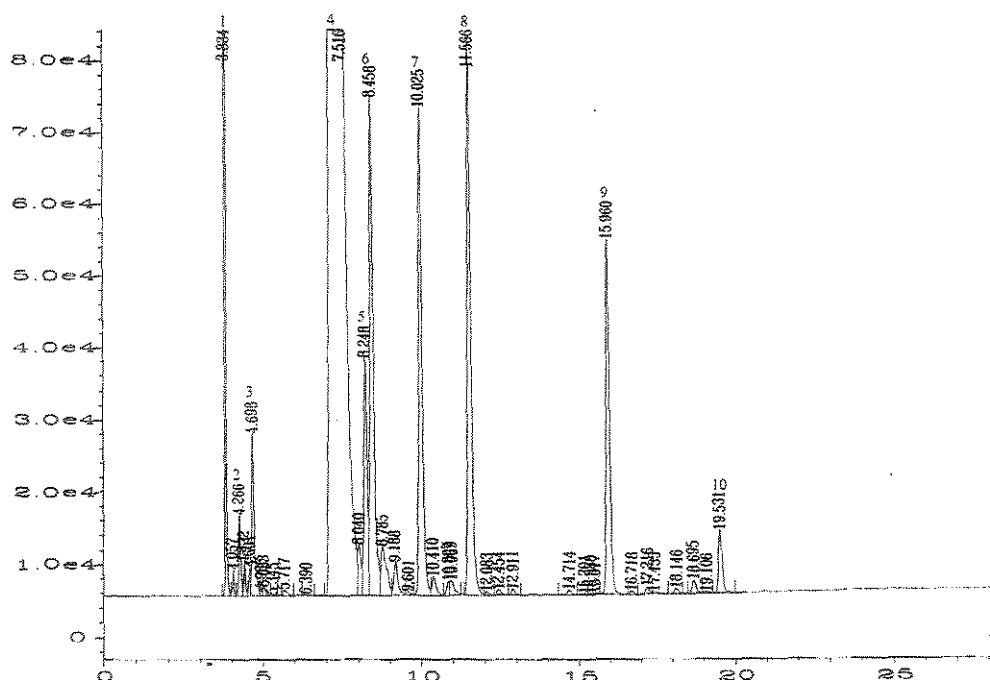


Figura C19 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 1 para corrida 22).

Tabela C19 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 22, extração 2- pós-secagem).

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	4,73
2	C2	4,27	0,27
3	C3	4,42	0,10
4	citronelal	7,52	80,40
5	C5	8,25	1,20
6	isopulegol	8,46	2,75
7	C7	10,02	2,59
8	citronelol	11,57	3,14
9	C9	15,96	1,96
10	C10	19,53	0,36

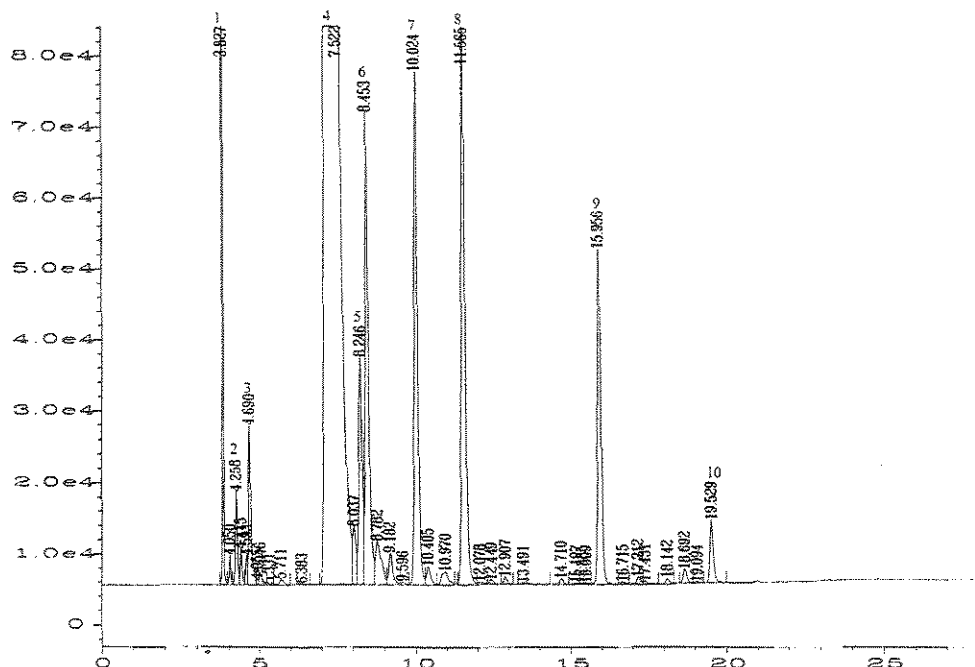


Figura C20 - Cromatograma do óleo essencial de *E. citriodora* pós-secagem em leito fixo (extração 2 para corrida 22).

Tabela C20 – Composição química do óleo essencial de *E. citriodora* (corrida 22, extração 2 – pós-secagem)

Ordem	Componentes	Tempo de retenção (min)	Composição (%)
1	C1	3,83	1,37
2	C2	4,26	0,30
3	C3	4,42	0,10
4	citronelal	7,52	83,72
5	C5	8,25	1,15
6	isopulegol	8,45	2,60
7	C7	10,02	2,71
8	citronelol	11,57	3,32
9	C9	15,96	1,84
10	C10	19,53	0,36

ANEXO

Modelos de estimação de pressão de vapor

Modelos de estimação de pressão de vapor

1. Método de Antoine-Grain

A forma geral da equação de Antoine relata a pressão de vapor saturada (P_i^s) para a temperatura (T):

$$\ln P_i^s = A - \frac{B}{T + C} \quad (D.1)$$

as constantes A, B e C podem ser calculadas por medidas experimentais, mas elas podem também ser estimadas usando as equações D.2 e D.3:

$$A = \frac{B}{T_b + C} + 11,5261 \quad (D.2)$$

$$B = \frac{\Delta H_{vb}}{\Delta Z_b R T_b} \left[(T_b + C)^2 \right] \quad (D.3)$$

onde ΔH_{vb} é o calor de vaporização no ponto ebulição normal, ΔZ_b é fator de compressibilidade, R é a constante dos gases ($1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T_b é o ponto de ebulição normal. Substituindo as equações D.2 e D.3 na equação D.1 temos:

$$\ln P_i^s = 11,5261 + \frac{\Delta H_{vb} (T_b + C)^2}{\Delta Z_b R T_b^2} \left[\frac{1}{(T_b + C)} - \frac{1}{(T + C)} \right] \quad (D.4)$$

O fator de compressibilidade ΔZ_b , é assumido ter um valor de 0,97 e ΔH_{vb} é avaliado usando um método simples introduzido por Fishtine, 1963:

$$\frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = K_F (8,75 + R \ln T_b) \quad (D.5)$$

onde K_F é originado pela consideração do momento dipolo de moléculas polar e não polar. Seu valor é listado em tabelas na literatura (Grain, 1990). A constante C é estimada via regra de Thomson's (Thomson, 1959) como

$$C = 18 - 0,19 T_b \quad (D.6)$$

Método de Watson

Este método considera uma constante m que depende do estado físico do composto na temperatura de interesse (para líquidos $m = 0,19$) (Rekker, 1977):

$$\ln P_i^s = 11,5261 + \frac{\Delta H_{vb}(T_b + C)^2}{\Delta Z_b R T_b^2} \left[1 - \frac{(3 - 2T_p)^m}{T_p} - 2m(3 - 2T_p)^{m-1} \ln T_p \right] \quad (D.7)$$

onde $T_p = \frac{T}{T_b}$

Método de Lee-Kesler

Lee e Kesler deram uma expressão analítica para a equação de Pitzer (Reid, Prausnitz e Poling, 1987):

$$\ln P_{ir}^s = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (D.8)$$

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 \quad (D.9)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 \quad (D.10)$$

onde P_{ir}^s é a pressão de vapor reduzida (P_i^s/P_c); T_r é a temperatura reduzida (T/T_c) e ω é o fator acêntrico.

A pressão (P_c) e temperatura (T_c) crítica podem ser calculadas usando diferentes métodos de contribuição de grupo como Joback (Reid, Prausnitz e Poling, 1987).

O fator acêntrico é função do ponto de ebulição, a temperatura e pressão crítica:

$$\omega = \frac{-\ln P_c + 5,58579 + 6,09648 \left(\frac{T_c}{T_b} \right) + 1,28862 \left(\frac{T_b}{T_c} \right) - 0,169347 \left(\frac{T_b}{T_c} \right)^6}{15,2518 - 15,6875 \left(\frac{T_c}{T_b} \right) - 13,4721 \cdot \ln \left(\frac{T_b}{T_c} \right) + 0,43577 \left(\frac{T_b}{T_c} \right)^6} \quad (D.11)$$

Método de Gomez-Thodo

Gomez-Nieto e Thodos (Gomez Nieto e Thodos, 1978) propuseram a seguinte equação para estimar a pressões de vapor:

$$\ln P_{ir}^s = \beta \cdot \left[\frac{1}{T_r^d} - 1 \right] + \lambda \cdot [T_r^7 - 1] \quad (D.12)$$

As constantes estão relatadas para cada e para o ponto de ebulição normal (T_{br}) pela equação D.13:

$$\lambda \approx a \cdot h + b \cdot \beta \quad (D.13)$$

onde

$$a = \frac{1 - \frac{1}{T_{br}}}{T_{br}^7 - 1} \quad (D.14)$$

$$b = \frac{1 - \frac{1}{T_{br}^d}}{T_{br} - 1} \quad (D.15)$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (D.16)$$

O termo h é calculado usando a seguinte equação:

$$h = T_{br} \left(\frac{-11,526 + \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) \quad (D.17)$$

Os valores λ , β e d são calculados como uma função da classe dos compostos. Para compostos não polares, λ é calculado usando a equação D.13 e β e d com as equações D.18 e D.19:

$$\beta = -4,267 - \frac{221,79}{h^{2,5} \exp(0,0384h^{2,5})} + \frac{3,8126}{\exp\left(\frac{2272,44}{h^3}\right)} \quad (D.18)$$

$$d = 0,78425 \exp(0,0893115h) - \frac{8,5217}{\exp(0,74826h)} \quad (D.19)$$

Para compostos polares, β é obtido pela equação D.13 e d e λ pelas seguintes equações:

$$d = 0,446T_c^{0,166} \quad (D.20)$$

$$\lambda = 0,08594 \exp\left(7,462 \times 10^{-4} T_c\right) \quad (D.21)$$

Método Mackay

A equação originou por Mackay et al. (1982) é:

$$\ln P_i^s = 11,5261 \pm (4,4 + \ln T_b) \left[1,803 \left(\frac{T_b}{T} - 1 \right) - 0,803 \ln \left(\frac{T_b}{T} \right) \right] \quad (D.22)$$

Método de Grain

As equações originaram de Grain são modificações e melhoramentos da correlação de Watson (equação D.7). Para líquidos, a equação estimada é:

$$\ln P_i^s = 11,5261 + \frac{K_F(3,72 + \ln(RT_b))}{\Delta Z_b} \left[1 - \frac{(3 - 2T_p)^{m'}}{T_p} - 2m'(3 - 2T_p)^{m'-1} \ln T_p \right] \quad (D.23)$$

onde $m' = 0,4133 - 0,2575T_p$. Os símbolos têm o mesmo significado que na equação Watson.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M. S. Avaliação de espécies e procedências de *Eucalyptus* L. Heritier nas regiões norte e noroeste do Estado de Minas Gerais. Lavras, 1991. 105p. Tese (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- ARAÚJO, H. B. Avaliação de espécies e procedências de eucaliptos na região de Umbuzeiro, PB. Viçosa, 1993. 75p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos, Campinas: Editora da Unicamp, 1995.
- BELGHIT, A.; KOUHILA, M.; BOUTALEB, B. C. Experimental study of drying kinetics by forced convection of aromatics plants. *Energy and Management*, vol. 41, n.12, pp. 1303-1321, 2000.
- BICCHI, C.; SANDRA, P. Microtechniques in essential oil analysis. In: Sandra, P.; Bicchi, C. (Ed) *Capillary gas chromatography in essential oil analysis*. New York: Huehig Verlag, p. 85-122, 1987.
- BOLAND, D. J.; BROPHY, J. J.; HOUSE, A. P. N. *Eucalypts leaf oils: Use, chemistry, distillation and marketing*. Inkata Press, Melbourne, Austrália, 1991.
- BOMBEN, J. L.; BRUN, S.; THIJSSE, H. A.; MERSON, R. Aroma recovery and retention in concentration and drying of foods, in: C. O. Chichester, E. M. Mrak, G. F. Stewart (eds.), *Advanced in food Research*, vol. 20, Academic Press, New York, 1973, pp. 1-111.
- CARPINETTI, L. C. R. Planejamento de Experimentos. São Carlos: Departamento de Engenharia Mecânica, EESC/USP, 1996. v. 1. (Mimeografado).
- COOK, E. M.; DUMONT, H. D. *Process Drying Practice*. New York: McGraw-Hill, 1991.

- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a métodos cromatográficos. 5 ed. rev. e ampl. Campinas: Editora da Unicamp, 1993.
- COPPEN, J. J. W.; HONE, G. A. Eucalyptus oils: a review of production in markets. NRI bulletin, n. 56, 1992.
- CORRÊA JR., C.; MING, L. C.; SCHEFFER, M. C. Cultivo de plantas medicinais, codimentares e aromáticas. 1ed. Curitiba: EMATER-Paraná, 162p, 1991.
- COSTA, C. M. L. Influência das condições de secagem no rendimento e na composição do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC.). (Dissertação de Mestrado). Belém: DEQ/UFPa, 1999.
- COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G. Otimização do processo de extração química de óleos vegetais utilizando metodologia de superfícies de resposta. In: Faria, L. J. G. e Costa, C. M. L. (Coords). Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais. Belém, UFPA/NUMA/POEMA, p. 220-241, 1998. (Série Poema, 7).
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Chemical engineering, v. VI: an introduction to chemical Engineering design. Oxford: Pergamon Press, 1983.
- DORAN, J. C. Commercial sources, uses, formation, and biology. In: Boland, D. J.; Brophy, J. J.; House, A. P. N. Eucalyptus leaf oils: use, chemistry, distillation and marketing. Canberra: Inkata, 1991. cap. 2, p. 11-28.
- ESPINOSA DÍAZ, M. A.; GUETACHEW, T.; LANDY, P.; JOSE, J.; VOILLEY, A. Experimental and estimated vapour pressures of aroma compounds. Fluid Phase Equilibria, 157, 257-270, 1999.
- FARIA, L. J. G. Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em leito fixo. Campinas, SP, 1998. (Tese de Doutorado).

- GEANKOPLIS, C. J. Transport process and unit operations, 3. ed., New Jersey: Prentice Hall, 1993.
- GRAIN, C. F. Vapor pressure, in: W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt (Eds.), Handbook of Chemical Property Estimation Methods, Chap. 14, American Chemical society, Washington, DC, 1990.
- GUENTHER, E. The essential oils, v.1: history-origin in plants production-analysis / E.Guenther. Huntington: Krieger, 1972. 427p. il. 23cm v.I..
- HALLSTRÖN, B. Mass Transfer in food. Handbook of food engineering. Edited by Dennis R. Heldman, Daryl B. Lund., 1992.
- HEWRTWIG, I. F. VON. Plantas aromáticas e medicinais: plantio, colheita, secagem, comercialização. 2 ed. São Paulo: Ícone, 414p, 1991.
- HOLLAND, C. D. Fundamentals and modeling of separation processes, New York: Prentice-Hall, 1975.
- HUOLOPALAHTI, R.; KESÄLAHTI, E.; LINKO, R. R. Effect of hot air and freeze drying on the volatile compounds of dill (*Anethum graveolens* L.) herb. Journal Agricultural Science., 57, 133, 1985.
- KEEY, R. B. Introduction to industrial drying operations. Oxford: Pergamon Press, 1978.
- KOLLER, W. D.; RAGHAVAN, B. Quality of dried herbs. Poster presented at the 9th World Congress of Food Science and Technology, Budapest, Hungary, August, 1995.
- LANGOURIEUX, S.; CROUZET, J. Protein-aroma interactions, in: E. Dickinson, D. Lorient (Eds.) Food macromolecules and colloids, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.

- LE THANH, M.; THIBEAUDEAU, P.; THIBAUT, M. A.; VOILLEY, A. Food Chemistry, 43, 129-135, 1992.
- LIMA, W. J. N. Secagem em batelada de arroz em casca em um leito de jorro cônico com tubo interno utilizando ciclos de resfriamento: Análise do rendimento de grãos inteiros, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1997.
- LUCCAS, V. Obtenção de fatias de bananas desidratadas crocantes através da pré-secagem a altas temperaturas e curto tempo em leito fluidizado. Campinas, 1996, Dissertação (Mestrado), apresentado ao Curso de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.
- LYMAN, W. J., in: W. B. Neely, G. E. Blau (Eds.), Environmental exposure from chemicals, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, 1985.
- MAIA, J. G. S. Óleos essenciais: evolução dos métodos de análise. (Monografia do exame de qualificação do doutorado). Belo Horizonte: UFMG, 1982.
- 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, 2000, Dissertação (Mestrado), apresentado ao Curso de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical engineering, 5. ed., New York: McGraw-Hill, 1993.
- MUJUMDAR, A. S. Preface. In: - (Ed.) Handbook of industrial drying. New York, Marcel Dekker, 1987. p. v –vi.
- NAWAR, W. W. Journal Agricultural Food and Chemistry, 19, 1057-1059, 1971.

- NONHEBEL, G. M.; MOSS, A. A. H. Drying of solids in the chemistry industry. London: Butterworth, 1971.
- OLSEN, M. H. N. Avaliação das qualidades físicas e fisiológicas de sementes de arroz na secagem em batelada em leito de jorro cônico utilizando ciclos de resfriamento, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1998.
- PAGE, G. E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin-layer. (M. Sc. Thesis). Indiana: Purdue University, 1949.
- PENA, R. S.; RIBEIRO, C. C.; GRANDI, J. G. Levantamento de isoterma de adsorção de umidade a 15 °C, do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó, obtido por atomização em spray dryer. Anais Assoc. Brás. Quim. V. 44, n. 1, p. 1-6, 1995.
- PENFOLD, A. R.; WILLIS, J. L. The eucalypts: botany, cultivation, chemistry and utilization. Londres: Leonard Hill, 1961. 550p.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. (Eds.) Chemical Engineer's handbook. 5 ed., New York: McGraw-Hill, 1973.
- REID, C. R.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of gases and liquids, McGraw-Hill Book, New York, 1987.
- SILVA, G. F. Processamento de urucum em leito fixo. (Dissertação de Mestrado) Campina Grande: DEQ/UFPB, 1991.
- SHERWOOD, T. K. The drying of solids II. Industrial and Engineering Chemistry, v. 22, n. 10, p. 976-980, Oct. 1929.
- SILVEIRA, A. M.; BRITO, J. O. Levantamento sobre o mercado de óleos essenciais de eucalipto nos estados de São Paulo e Minas Gerais. In: III SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO

- CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 3, Piracicaba, 1995. Anais. Piracicaba: ESALQ/USP, 1995.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. (Topics in chemical engineering, v. 3) Gordon and Beach Science Publishes, 1986.
- TREYBAL, R. E. Mass transfer operations. 3 ed., New York: McGraw-Hill, 1980.
- VAN'T LAND, C. M. Industrial drying equipment: selection and application. New York: Marcel Dekker, 1991.
- VARGAS, S. F. S.; SACRAMENTO, L. V. S.; LIMA, M. A. P. Produção de mudas de hortelã para o cultivo hidropônico: qualidade de enraizamento. Horticultura Brasileira, Brasília, v. 18, p. 905-906, jun, 2000.
- VENSKUTONIS, P. R. Effect of drying on the volatile constituents of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and sage (*Salvia officinalis* L.). Flavour and Fragrance Journal., 12, 125-134, 1996.
- VITTI, A. M. S.; BRITO, J.O. Avaliação do rendimento e do teor de citronelal do óleo essencial de procedências e raças locais de *Eucalyptus citriodora*, "Scientia Florestalis", N. 56, p.145-154, 1999.
- WEBB, P.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. U.S.A.: Micromeritics Instrument Corp., 1997.
- XING-XIANG, X.; JIE, Z.; DA-ZHONG, H.; WEI-SHAN, Z. Total syntesis of arteannuin and deoxyarteannuin. Teatrahedron, vol. 42, n.3, pp. 819-828, 1986.