

**ANA PAULA MARTINAZZO**

**SECAGEM, ARMAZENAMENTO E QUALIDADE DE FOLHAS DE  
*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2006**

**ANA PAULA MARTINAZZO**

**SECAGEM, ARMAZENAMENTO E QUALIDADE DE FOLHAS DE  
*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf**

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

APROVADA: 25 de agosto de 2006.

---

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

---

Prof. Antônio Policarpo S. Carneiro

---

Prof. Flávio Meira Borém

---

Prof. Luiz César da Silva

---

Prof. Evandro de Castro Melo  
(Orientador)

A minha Mãe Agenir, meu grande exemplo

DEDICO

Às mulheres que admiro,

Cecília, Gentila, Joice, Lúcia, Neusa, Sieglind e Marilda

OFEREÇO

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realizar o Curso de Doutorado.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Professor Evandro de Castro Melo, pela orientação, pela amizade e pelas sugestões na elaboração da tese.

Ao Professor Paulo Cesar Corrêa, pelas orientações, pela amizade, confiança e sugestões na elaboração da tese.

Ao Professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pela amizade e pelas contribuições durante o trabalho.

Aos Professores Ricardo Henrique Silva Santos, Antonio Policarpo, Luiz Alexandre Peternelli e Nilda de Fátima Ferreira Soares, pelo incentivo e pelas sugestões apresentadas.

Ao Professor Tetuo Hara pelos conselhos.

Ao Professor Vicente Wagner Dias Casali pelo aprendizado.

Ao Grupo Entre-Folhas pela acolhida, as amizades e os ensinamentos.

Aos meus tios Joice, Luis Carlos, Lúcia, Euclides, Neusa, Sidney, Dario e a todos os meus primos maternos, pelo carinho e apoio constante.

Aos amigos André, Deise, Estelito, Fabrizioo, Flaviano, Fernando, Lauri, Osvaldo, Robson, Silvia e Ulisses pela satisfação de tê-los ao meu lado durante o desenvolvimento do trabalho.

À Alessandra, Alexandre, Cíntia, Fernanda, Letuzia, Regina, Reginalda e Stella pela amizade.

Aos professores Demuner e Célia e aos colegas técnicos do Departamento de Química - Antônio Carlos, Eduardo e José Luiz - pela convivência e colaboração.

Aos professores Adílio, Francisco, Lêda e os funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, entre estes Galinari, Edna, Marcos e José Mauro, pelas contribuições durante o curso.

Aos funcionários do Departamento de Fitotecnia Sr. Vicente, José e os demais funcionários da Horta, Wilson, Raimundo e Antônio, pelo auxílio durante a parte experimental.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Nenhuma raça prospera se não aprende que há tanta dignidade  
em cultivar o campo quanto em compor um poema”.

(Washington)

“Natureza é apenas um nome para um efeito cuja causa é Deus”.

(Cowper)

## **BIOGRAFIA**

Ana Paula Martinazzo filha de Agenir Martins e Waldomiro Martinazzo, nasceu no dia 28 de agosto de 1973, na cidade de Cascavel, estado do Paraná.

Nos anos de 1993 a 1995 foi bolsista de iniciação científica no Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE.

Em dezembro de 1995 graduou-se em Engenharia Agrícola pela UNIOESTE.

Em abril de 1998 concluiu o curso de Mestrado na área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, no Departamento de Engenharia Agrícola, pela Universidade Federal de Viçosa – UFV.

Em 1999 foi Professora na UNIOESTE. De 2000 a 2002 foi Professora na Universidade do Paraná – UNIPAR.

Em agosto de 2006 concluiu o curso de Doutorado na área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, no Departamento de Engenharia Agrícola, pela UFV.

Atualmente é Professora na Universidade Federal Fluminense – UFF.

## CONTEÚDO

	Página
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. Plantas medicinais – comercialização e legislação.....	5
2.2. Qualidade de chás de plantas medicinais e aromáticas.....	9
2.3. Óleos essenciais.....	12
2.4. <i>Cymbopogon citratus</i> (D.C.) Stapf.....	15
2.5. Secagem.....	17
2.6. ....	30
Armazenamento.....	
2.7. Colorimetria.....	34
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1. Material vegetal.....	42
3.2. Secagem.....	43
3.2.1. Modelagem do processo de secagem.....	44
3.2.2. Variação da cor verde durante a secagem.....	47
3.3. Armazenamento.....	47
3.3.1. Embalagens de armazenamento.....	48
3.3.2. Condições de armazenamento.....	49
3.4. Avaliação da Qualidade de marcas comerciais do chá de <i>Cymbopogon citratus</i> .....	49

3.5. Análises realizadas.....	50
3.5.1. Avaliação da cor do produto.....	50
3.5.2. Teor de umidade.....	50
3.5.3. Extração de óleo essencial.....	50
3.5.4. Determinação da composição do óleo essencial.....	51
3.5.4.1. Análise qualitativa dos constituintes do óleo essencial.....	51
3.5.4.2. Análise quantitativa dos constituintes do óleo essencial.....	53
3.6. Análise estatística.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1. Secagem.....	55
4.1.1. Curvas de secagem de folhas de <i>Cymbopogon citratus</i> ..	55
4.1.2. Difusividade efetiva e energia de ativação.....	60
4.1.3. Influência do processo de secagem no teor de óleo essencial.....	63
4.1.3.1. Em relação à planta fresca.....	63
4.1.3.2. Comparação entre os tratamentos de secagem.....	64
4.1.4. Influência do processo de secagem no teor de citral do óleo essencial.....	68
4.1.5. Influência do processo de secagem na cor verde das folhas.....	78
4.2. Armazenagem.....	81
4.2.1. Influência do processo de armazenamento no teor de óleo essencial.....	81
4.2.2. Influência do processo de armazenamento na porcentagem de citral.....	82
4.2.3. Influência do processo de armazenamento na porcentagem de mirceno.....	85
4.2.4. Teor de umidade do produto durante o armazenamento.....	87
4.2.5. Avaliação da cor do produto durante o armazenamento..	89
4.2.5.1. Coordenada L* - Luminosidade.....	89
4.2.5.1.1. Análise dos valores da coordenada L* em função do tipo de embalagem.....	90
4.2.5.1.2. Análise dos valores da coordenada L* em função do período de armazenagem.....	91
4.2.5.2. Coordenada a*: verde – vermelho.....	92
4.2.5.2.1. Análise dos valores da coordenada a* em função do tipo de embalagem durante o período de armazenagem.....	92

4.2.5.2.2. Análise dos valores da coordenada a* em função do período de armazenagem para cada embalagem utilizada.....	94
4.2.5.3. Coordenada b*: azul – amarelo.....	95
4.2.5.4. Croma.....	96
4.2.5.5. Ângulo de matiz (h).....	98
4.2.5.5.1. Análise dos valores do ângulo de matiz (h) em função do tipo de embalagem durante o período de armazenamento.....	98
4.2.5.5.2. Análise dos valores do ângulo de matiz (h) em função do período de armazenagem para cada embalagem utilizada.....	99
4.3. Avaliação de marcas comerciais de chá de <i>Cymbopogon citratus</i> .....	102
4.3.1. Em relação ao teor de óleo essencial.....	102
4.3.2. Análise qualitativa e quantitativa dos constituintes do óleo.....	106
4.3.3. Avaliação colorimétrica das amostras de chá.....	112
5. CONCLUSÕES.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
APÊNDICES.....	131
APÊNDICE A.....	132
APÊNDICE B.....	136

## RESUMO

MARTINAZZO, Ana Paula, D.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto, 2006. **Secagem, armazenamento e qualidade de folhas de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf**. Orientador: Evandro de Castro Melo. Co-Orientadores: Paulo Cesar Corrêa, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, Ricardo Henrique Silva Santos e Nilda de Fátima Ferreira Soares.

A comercialização de plantas medicinais está inserida num mercado bastante competitivo. No Brasil, apesar da legislação vigente, os medicamentos fitoterápicos ainda são, em grande parte, comercializados de forma precária, em função da ineficiência do controle de qualidade principalmente na etapa de pós-colheita das plantas que servem como matéria-prima para esses medicamentos. A espécie *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf é amplamente conhecida e utilizada em diversos países para fins medicinais e tem seu uso e aplicação nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, de cosméticos e perfumaria. Devido à sua importância, vários trabalhos têm sido desenvolvidos em relação a essa espécie. Entretanto, as etapas pós-colheita, entre elas, a secagem e o armazenamento, ainda são carentes de informações. Tendo em vista o mercado de plantas medicinais e a necessidade de conhecimentos específicos na área de engenharia de pré-processamento nesse setor, desenvolveu-se o presente trabalho com a

finalidade de equacionar e analisar alguns aspectos da secagem de folhas de *C. citratus* que permitam prever as alterações na qualidade do produto e o reflexo desse processo durante o período de armazenamento em diferentes embalagens. Avaliou-se, ainda, a qualidade de diferentes marcas de chá da espécie, comercializadas em supermercados e feiras-livres. A etapa experimental foi dividida em três partes: secagem, armazenamento e avaliação de diferentes marcas comerciais de chá de *C. citratus*. Na secagem, folhas da espécie em estudo foram submetidas a cortes transversais em diferentes comprimentos (2, 5, 20 e 30 cm) e à secagem em secador à gás em diferentes temperaturas do ar aquecido (30, 40, 50 e 60°C). Aos dados experimentais de secagem, ajustaram-se diferentes equações empíricas e semi-empíricas para a modelagem das curvas de secagem. Realizaram-se também avaliações do produto seco, referentes à cor, teor e composição química do óleo essencial. No armazenamento das folhas secas, utilizaram-se três diferentes tipos de embalagem. A primeira, composta por um pacote de polipropileno, envolto por dois pacotes de papel Kraft; a segunda, composta por um pacote de polipropileno; e a terceira, composta por dois pacotes de papel Kraft, envoltos por um pacote de polipropileno. A cada dois meses, eram retiradas amostras e realizadas avaliações do produto referentes à cor, teor de umidade, teor de óleo essencial e sua composição química. Para avaliação da qualidade dos produtos comerciais destinados a chá, foram realizadas análises de colorimetria, rendimento de óleo essencial, assim como a identificação e quantificação de seus constituintes. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que: a) o modelo de Page modificado foi o que melhor se ajustou aos dados observados para descrição da cinética de secagem da espécie; b) os valores do coeficiente de difusão variaram entre  $1,00 \times 10^{-11}$  a  $6,03 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; c) os valores da energia de ativação variaram de 35,78 a 51,19  $\text{kJ mol}^{-1}$ ; d) as folhas no comprimento de corte de 2 e 5 cm e submetidas à secagem, resultaram em maior rendimento de óleo essencial, em relação às folhas secas no tamanho de 20 e 30 cm; e) a temperatura do ar de secagem de 50°C, demonstrou ser a mais indicada para a secagem da

espécie em estudo; f) durante o período de armazenamento, o teor de óleo essencial do produto seco decaiu linearmente, independentemente da embalagem utilizada, permanecendo, durante os 12 meses, dentro do estabelecido pela Legislação Brasileira para produtos farmacêuticos; g) o teor de citral e de mirceno reduziu em função do período de armazenamento. Mesmo com o decréscimo, a quantidade de citral no produto ao final dos 12 meses, manteve-se dentro do preconizado pela Farmacopéia Brasileira IV; h) em relação à coloração do produto durante o armazenamento, houve maior alteração na embalagem de polipropileno, a qual não protegia o produto da luz ambiente, resultando, ao final dos doze meses, em um produto com uma coloração verde mais acinzentada; i) dentre as marcas de chás avaliadas, 54,5% apresentaram teor de óleo essencial dentro do estipulado pela Legislação Brasileira para Chás; j) o processo de moagem das folhas secas para chá, produziu perda na quantidade de óleo essencial; l) a concentração de citral obtida entre as amostras analisadas variou de 40,7 a 75,4%, a de mirceno de 0,24 a 7,04% e a de geraniol de 0,40 a 11,3%, mostrando a variabilidade existente na composição química do óleo essencial obtido entre as diferentes marcas;

## ABSTRACT

MARTINAZZO, Ana Paula, D.S., Universidade Federal de Viçosa, august, 2006. **Drying, storage and quality of *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf leaves.** Adviser: Evandro de Castro Melo. Co-Advisers: Paulo Cesar Corrêa, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, Ricardo Henrique Silva Santos and Nilda de Fátima Ferreira Soares.

The marketing of the medicinal plants is among a very competitive market. In Brazil, in spite of the effective legislation, the plant medicine it is still marketed under uncertain way due to the inefficiency in quality control mainly in the post harvest stage of the plants which serve as the raw materials for the medicines. The *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf species is well known e used in several countries for medicinal purposes and also it has being used and applied in the pharmaceutical, food, cosmetic and perfumery industries. Because of its importance, several works have being done related to this species. Although the post harvesting process steps such as drying and storage are lack of informations about them. Therefore due to the growing market of such species as medicinal plant, this work was conducted in order to get more specific knowledges about it in the area of pre processing engineering for analyzing and solving problems of drying the *C. citratus* leaves allowing to predict the quality changes and have the response to different packing ways during the storage. It also was evaluated the quality

of the different brands and packing type of the tea species marketed in the local stores or free market square. The experimental procedure was divided in three steps: drying, storage and evaluation of different *C. citratus* tea marks. In the drying, the *C. citratus* leaves were cut with different lengths (2, 5, 20 and 30 cm) and dried by the use of an laboratory model drier using propane gas for air heating. The leaves were dried at different drying air temperatures (30, 40, 50 and 60°C). The drying experimental data were adjusted to different empiric and semi-empiric equations for modeling the drying curves. In the dried leaves storage, were evaluated in term of their color and their essential oil chemical composition. Three different packing methods were used for storing the dried leaves. The first one in polypropylene bag inside of two Kraft paper bags, the second one in polypropylene bags and the third one in two Kraft paper bags inside of polypropylene bag. Every two months the leaves were taken out for evaluating them for their color, moisture content, essential oil content and chemical composition of the essential oil. For evaluating the quality of the commercial dried leaves it was used the colorimetric analysis for color evaluation, essential oil yield and, also the identity and their constituent quantities. According to the results it can be concluded that: a) the Modified Page mathematical model was that best represented the drying experimental data; b) The diffusion coefficient presenting results within  $1.00 \times 10^{-11}$  to  $6.03 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ; c) the activation energy varied from 35.78 to 51.19  $\text{kJ mol}^{-1}$ ; d) shorter leaves cut resulted on higher essential oil yield in relation to the longer leaves cut; e) the drying temperature of 50°C showed be better for drying the species resulting; f) during the storage, the essential oil content of the dried leaves decreased linearly, independent to the type of wrapping but still within the limits of what the Brazilian legislation establishes for pharmaceutical products; g) the citral and mirceno contents were reduced in function of their storage period, the amount of citral in the product after 12 months maintained within the Brazilian's Phamacopeia IV advocates for the species in question; h) in the relation to the product color during the storage, there was larger alteration in the polypropylene wrapping, which didn't protect

the product of the ambient light, resulting, at the end of 12 months, in a product with a more grayish green color; i) within the evaluated tea brands, 54.5% of them presented essential oil content within the Brazilian legislation specifications; j) the dried leaves grinding process resulted in less essential oil content; l) the concentrations of citral, mirceno and geraniol showed the existing of a great variability on chemical composition of the essential oil obtained from different brands.

## 1. INTRODUÇÃO

O emprego de plantas medicinais com fins curativos é uma prática que se tem utilizado ao longo da história da humanidade. Durante muito tempo, os remédios naturais e, sobretudo, as plantas medicinais, foram o principal recurso disponível para a medicina. Esse fato colaborou para um estudo mais profundo das espécies vegetais que possuem propriedades curativas e para ampliar pesquisas no emprego dos produtos extraídos desses vegetais.

No Brasil várias espécies de plantas medicinais são utilizadas pela população no tratamento da saúde, não somente pelo menor custo, mas como resultado da influência de diversas etnias, dado que muitas espécies foram trazidas e aclimatadas durante o período da colonização. Grande parte do conhecimento fitoterápico brasileiro deve-se ao legado das tribos indígenas, da colonização européia e das populações africanas.

Segundo a Sindusfarm (1998), o consumo anual de fármacos sintéticos cresce cerca de 16% ao ano, enquanto o de fitoterápicos, cerca de 20%. Além do uso na indústria farmacêutica, a indústria de perfumes, a de cosméticos e a de alimentos têm utilizado uma grande variedade de essências e óleos essenciais oriundos de plantas. A taxa de crescimento anual de comércio desse setor tem sido da ordem de 6% na área de perfumes, 8% na área alimentar e 7,5% na área de óleos essenciais (GRUENWALD, 1997).

Em 2006, por meio da Portaria nº 971 de 3 de maio de 2006 (BRASIL, 2006), o Governo Federal ampliou a oferta na rede pública, pelo Sistema Único de Saúde (SUS), de tratamentos com fitoterapia, homeopatia, acupuntura e com outros que fazem parte da medicina alternativa. O estímulo da utilização de fitoterápicos objetiva o tratamento de enfermidades com um menor custo à população e aos serviços públicos de saúde, visto que os medicamentos obtidos por síntese química, comparativamente aos fitoterápicos, são, em geral, mais caros, devido às patentes tecnológicas envolvidas.

Esses produtos naturais podem ser tão eficientes quanto os produzidos sinteticamente, contudo a transformação de uma planta em um medicamento deve visar à preservação da integridade química e farmacológica do vegetal, garantindo a constância de sua ação biológica e a sua segurança de utilização, além de valorizar seu potencial terapêutico. Para atingir esses objetivos, a produção de fitoterápicos requer, necessariamente, estudos prévios relativos a aspectos botânicos, agrônômicos, fitoquímicos, farmacológicos, toxicológicos, de desenvolvimento de metodologias analíticas e tecnológicas (MIGUEL & MIGUEL, 1999).

Entre os aspectos que limitam a utilização de fitoterápicos, destaca-se a grande variação que ocorre em suas composições. Aspectos relacionados ao cultivo e época de colheita da planta, fatores climáticos, umidade, luminosidade, parte da planta utilizada, método de transporte, armazenamento, secagem e processo de extração, podem modificar a composição desses produtos, afetando diretamente sua segurança e eficácia (FERREIRA, 1998; CALIXTO, 2000).

As espécies medicinais, aromáticas e condimentares mais cultivadas e comercializadas no Brasil não são nativas, e grande parte foi trazida pelos imigrantes, como a camomila (*Chamomilla recutita*), a hortelã (*Mentha* spp.), o manjeriço (*Ocimum* spp.), o capim-limão (*Cymbopogon citratus*) e a vinca (*Catharanthus roseus*) (AMARAL et al., 1999; SIMÕES et al., 2003).

A espécie *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf é amplamente utilizada para fins medicinais, sobretudo na forma de chá, e tem seu uso e aplicação nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, de cosméticos e perfumaria,

devido ao seu óleo essencial. Encontra-se entre as dez plantas medicinais e aromáticas mais produzidas no estado do Paraná, considerado o maior produtor brasileiro, sendo a região de Cascavel a principal produtora, com mais de 70% da produção estadual (SEAB/PR, 2002).

Segundo Gomes et al. (2004), na comercialização interna e externa da produção paranaense, os pequenos produtores geralmente entregam o produto *in natura* a um produtor agroindustrial da sua região, o qual beneficia e distribui a planta, havendo também alguns casos em que o produtor entrega o produto já seco para o agente beneficiador. Quando o produto final é o óleo essencial, geralmente a massa foliar colhida é transportada diretamente às destilarias, sem ser submetida previamente a qualquer tipo de beneficiamento ou mesmo higiene e limpeza.

Na secagem, são três os métodos comumente utilizados: diretamente ao sol, em galpões cobertos, sem controle do ar ambiente e em secadores, com ar forçado e aquecido, onde o material é previamente picado em tamanho de dois a quatro centímetros. Após o término do processo, o produto é embalado em sacos de papelão duplo, plástico e rafia. As folhas secas destinadas diretamente para a extração do óleo essencial, são acondicionadas em frascos plásticos (GOMES, 2001). Alguns produtores utilizam uma embalagem de papel Kraft com forro de plástico.

É de conhecimento técnico-científico que, dentre os processos pós-colheita, a secagem e o armazenamento são fundamentais para a obtenção de um produto de qualidade. Falhas em qualquer uma dessas etapas, influenciam na qualidade do produto final. A secagem, se não realizada adequadamente, pode comprometer o teor dos princípios ativos. A armazenagem incorreta pode levar à perda de material, seja por motivos de ordem física ou biológica.

Por falta de padronização no mercado de plantas secas, não há garantias de que o produtor ou o beneficiador tenha realizado o processo de secagem e armazenamento do material de maneira adequada. Além de características como cor e odor, outras não são detectadas facilmente, necessitando de um processo de análise mais detalhada, que inclui, dentre outras, uma amostragem para identificar seus principais constituintes químicos.

Para evitar tais variações e visando assegurar a qualidade dos fitoterápicos, a legislação vigente no Brasil busca padronizar sua produção, exigindo que as empresas que desejam registrar seus produtos apresentem, entre outros documentos, relatório de controle de qualidade, o qual inclui descrição dos métodos utilizados para secagem, estabilização e conservação da droga vegetal.

Tendo em vista o promissor mercado brasileiro de plantas medicinais e a necessidade de conhecimentos específicos na área de engenharia de pré-processamento nesse setor, desenvolveu-se o presente trabalho com o objetivo de avaliar alguns aspectos da secagem e do armazenamento de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf), observando as alterações na qualidade do produto.

Especificamente, objetivou-se realizar os seguintes estudos com a referida espécie:

- Obter as curvas de secagem em função da temperatura do ar de secagem e comprimento das folhas;
- Determinar os valores do coeficiente de difusão e de energia de ativação;
- Avaliar o efeito da secagem, em diferentes comprimentos de corte da folha, sobre o princípio ativo;
- Avaliar o efeito da temperatura do ar de secagem sobre o princípio ativo e a cor verde das folhas;
- Avaliar o efeito da armazenagem sobre o princípio ativo e a coloração das folhas secas acondicionadas em diferentes tipos de embalagens e períodos de armazenagem, sob condições de temperatura e umidade relativa ambiente, com a presença de luz natural;
- Avaliar o princípio ativo e a coloração de diferentes marcas comerciais de chá de capim-limão.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Plantas medicinais – comercialização e legislação**

A comercialização de plantas medicinais está inserida num mercado bastante competitivo. Até poucos anos atrás, apenas indústrias de pequeno porte tinham interesse nesse mercado. Atualmente, vêem-se as grandes empresas farmacêuticas multinacionais buscando comercializar fitoterápicos, tendo como principais as de origem alemã (RIBEIRO et al., 1998).

Um fator importante para explicar esse dinamismo é o aparecimento da “onda verde”. Desde o final dos anos 60, com o movimento hippie, diferentes grupos da sociedade começaram a buscar modos de vida mais em harmonia com a natureza e processos e produtos mais naturais. Nos anos 80, os mercados de consumo na Europa e EUA absorvem essa tendência que levou a sociedade a exigir alimentos sem contaminação de pesticidas e outras substâncias tóxicas. Esse movimento social, conhecido como “onda verde” (green wave), amplia significativamente o interesse por produtos terapêuticos, derivados de plantas, como uma alternativa natural aos medicamentos sintéticos com sua lista de efeitos colaterais. Essa onda tem levado empresas de distribuição de plantas medicinais na Europa a buscar em toda parte produtos novos que atendam o mercado em expansão inclusive na produção de cosméticos (FERREIRA et al., 1998)

Na área farmacêutica, as plantas e os extratos vegetais foram e continuam sendo de grande relevância, tendo em vista a utilização das

substâncias ativas como protótipos para o desenvolvimento de medicamentos e como fonte de matérias-primas, tanto para a obtenção de fármacos (substâncias ativas isoladas), como para a obtenção de adjuvantes (produtos utilizados na formulação de medicamentos), ou ainda, de medicamentos elaborados exclusivamente à base de extratos vegetais (fitoterápicos) (SCHENKEL et al., 2003).

Supõe-se que mais de 70% dos medicamentos derivados de plantas foram desenvolvidos com base no conhecimento popular. Nos anos 80, o desenvolvimento da pesquisa científica resultou na identificação de 121 compostos de origem vegetal, provenientes de 95 espécies de plantas. Grande parte deles se incluem na atual terapêutica dos países ocidentais. No período de 1983 a 1994, 6% dos medicamentos aprovados foram extraídos diretamente de espécies vegetais; outros 24% foram de produtos derivados, e 9% foram desenvolvidos através de modelagem molecular, onde as estruturas moleculares dos compostos serviram como precursores de processos de sínteses químicas. Atualmente, metade dos 25 medicamentos mais vendidos no mundo tem sua origem em metabólitos secundários de origem vegetal (ALVES, 2001).

Sharapin (1996) afirma que, embora as plantas medicinais, preparações fitofarmacêuticas e produtos naturais isolados participem de maneira significativa do arsenal terapêutico, a indústria de fitofármacos na América Latina não é bem desenvolvida e, em geral, seus produtos têm qualidade questionável. As causas para isso encontram-se na falta da tecnologia apropriada, na dificuldade de obtenção de plantas medicinais com a qualidade desejada, no desconhecimento ou inexistência de métodos de processos de controle de qualidade e na falta de pesquisa e desenvolvimento em agrotecnologia, tecnologia farmacêutica, validação e uso terapêutico. De acordo com a autora, poucas plantas medicinais oriundas da América Latina possuem monografias farmacopéicas, assim, faltam critérios estabelecidos para determinar a autenticidade, a pureza e a qualidade das matérias-primas.

Em relação ao Brasil, o estudo de Ferreira et al. (1998) destaca vários problemas que dificultam a atuação das empresas farmacêuticas brasileiras na área de produtos naturais, entre eles: (i) o elevado grau de

internacionalização da indústria farmacêutica; (ii) poucos investimentos em pesquisa e desenvolvimento (P&D), decorrente, em parte, da orientação dada pelas grandes empresas; (iii) baixa interação universidade-empresa; (iv) baixa qualificação de recursos humanos, com baixa oferta de pessoal de bom nível técnico e recursos limitados para o treinamento; (v) dificuldades no suprimento, armazenamento, padronização e cumprimento de prazos de entrega de matérias-primas, causadas principalmente pela má organização dos produtores de plantas medicinais, que não mantêm um controle botânico de qualidade adequado, e pelo extrativismo destrutivo, que compromete o abastecimento futuro.

Segundo Dal Agnol (2002), os principais problemas com a matéria-prima de plantas medicinais no Brasil são as condições de armazenamento inadequadas, o não cumprimento de prazos de entrega, o extrativismo predatório e a falta de padronização. Entre as origens da má qualidade, encontram-se as contaminações microbiológicas (fungos, bactérias etc) e físicas (solo, partículas etc), associadas ao processo de secagem (longo e descontínuo), transporte e embalagens inadequadas, e falta de práticas agrícolas adequadas. Além desses problemas, os teores variáveis do princípio ativo se confundem com a falsificação através da mistura com outras partes da planta e até mesmo com partes de outras plantas.

Segundo a Organização Mundial da Saúde - OMS (2000), a situação legislativa referente às preparações herbárias, varia de um país para outro. Alguns países fazem uma distinção entre produtos “oficialmente aprovados” e “oficialmente reconhecidos”, que podem ser comercializados sem avaliação científica por parte das autoridades.

De acordo com a própria OMS, no caso de medicamentos herbários e produtos que não estejam registrados nem controlados por órgãos normativos, há necessidade de um sistema especial de concessão de licenças que permitam às autoridades de saúde identificar os ingredientes e exigir testes de qualidade antes da comercialização.

No Brasil, entrou em vigor, no ano de 2000, uma normativa para registro de medicamentos fitoterápicos. Tratava-se da Resolução RDC nº 17 de 24 de fevereiro de 2000, que visava normatizar o registro de tais

medicamentos junto ao Sistema de Vigilância Sanitária e revogava a Portaria nº 6 SVS/MS de 31 de janeiro de 1995, e o inciso XIX do Anexo da Portaria nº 2, de 24 de janeiro de 1995 (BRASIL, 2000). Em 2004, novos critérios foram estabelecidos para serem seguidos pelas indústrias produtoras de medicamentos fitoterápicos que desejam comercializar seus produtos no país. O atual regulamento para o registro desses medicamentos foi publicado no Diário Oficial da União, por meio da Resolução RDC nº 48, de 16 de março de 2004, revogando-se a Resolução RDC 17/2000 e o artigo nº 18 da RDC nº 134, de 28 de maio de 2003 (BRASIL, 2004a).

A base principal da nova legislação é a garantia da qualidade do medicamento para o consumidor. Para tanto, o regulamento exige a reprodutibilidade dos fitoterápicos fabricados. Todos os lotes desses medicamentos deverão ser produzidos com a mesma quantidade de um conjunto de moléculas, denominado marcador. Essa uniformidade visa assegurar ao paciente o consumo da mesma quantidade da substância ativa quando trocar a cartela ou frasco do medicamento, ainda que opte pelo produto de outro fabricante.

A padronização é uma referência no controle de qualidade da matéria-prima vegetal e dos próprios medicamentos. Outro critério obrigatório é a comprovação da eficácia e segurança dos medicamentos fitoterápicos. Para isso, de acordo com a resolução, as empresas terão três caminhos. Um deles é a apresentação de um levantamento bibliográfico demonstrando eficácia e segurança de um produto que tenha uso comprovado por um período igual ou superior a 20 anos. Outro é a realização de testes clínicos em laboratório e em seres humanos, como ocorre com os produtos inovadores à base de substâncias sintéticas. A terceira forma é a obtenção, por parte das empresas, de uma quantidade de pontos contados a partir da apresentação de estudos publicados, conforme estabelece a Resolução RE nº 88, de 16 de março de 2004 (BRASIL, 2004b). Existe ainda uma Lista de Produtos de Registro Simplificado - Resolução RE nº 89, de 16 de março de 2004 - para os quais é dispensada a comprovação de eficácia e segurança (BRASIL, 2004c).

## 2.2. Qualidade de chás de plantas medicinais e aromáticas

A palavra chá tem uma origem relativamente recente. Em 1601, uma embarcação da Companhia Holandesa das Índias Ocidentais transportou para a Holanda vários sacos de chá provenientes de um barco a vela chinês em Java e os levou para a Holanda, levando junto o nome do produto, *t'e*, como é chamado no dialeto amoy no sul da China. Quando o chá chinês entrou em outros países através dos portos holandeses e britânicos, manteve o nome usado no sul da China. Os países que importaram a erva por terra através da Rússia adotaram o nome *chai*. O chá chegou à Rússia pela primeira vez com uma caravana de chá em 1638 como *ch'a*, o nome pelo qual a planta é chamada nos dialetos cantonês e mandarim. O significado da palavra chá foi se ampliando gradualmente, primeiro referindo-se à folha seca de chá, depois à bebida preparada a partir desta, sendo logo aplicado a todas as ervas das quais se podem fazer infusões potáveis. O significado da palavra em cada caso é determinado pelo contexto ou por modificadores explicativos como chá preto, chá de flor de tília ou chá de ervas (SCHULZ et al., 2002)

No Brasil a cultura do chá teve início nos arredores do Rio de Janeiro, onde foi plantado em 1814, na Ilha do Governador, na Fazenda Santa Cruz e no hoje Jardim Botânico do Rio de Janeiro, tendo D. João VI contratado para isso colonos chineses a fim de ensinarem o plantio e a preparação do chá. Era sonho do Príncipe Regente repetir no Brasil o comércio exitoso entre Macau e a Europa, do qual, com a venda do chá, Portugal auferia considerável rendimento. Planejava-se suprir todo o mercado europeu com a produção carioca (LAVÔR, 1983).

Atualmente, encontram-se no mercado nacional, chás de várias espécies de plantas, devido ao aumento do consumo nos últimos tempos. O chá preto, o mais tradicional, divide as prateleiras dos supermercados com diferentes tipos de chás oriundos de plantas consideradas terapêuticas ou medicinais, entre os quais destacam-se os de erva-cidreira, boldo, camomila, hortelã, erva-doce e carqueja (INMETRO, 1998). Essa crescente demanda ocasionou a entrada no mercado de grande número de marcas comerciais, sem a devida preocupação com a qualidade da matéria-prima.

Em 26 de junho de 1998, foi lançada pela Secretaria de Vigilância Sanitária, a Portaria nº 519, que aprovou o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de chás, aplicando-se aos produtos à base de plantas destinadas à preparação de infusões ou decocções sem finalidades farmacoterapêuticas (BRASIL, 1998).

Apesar da Portaria lançada, constata-se que muitos chás ainda chegam aos consumidores apresentando deficiências quanto à qualidade. Na análise realizada pelo INMETRO em 1998, com diferentes marcas disponíveis no mercado, os resultados gerais evidenciaram problemas em termos de qualidade. Das 12 marcas analisadas, 5 foram consideradas não conformes.

Um grande problema do setor de plantas medicinais é a concorrência pela comercialização dessas plantas como alimentos, conhecidos como chás. Não se trata propriamente de concorrências entre medicamentos e alimentos, entretanto, sabe-se que a legislação de alimentos é menos rigorosa que a de medicamentos. Constata-se que muitas das matérias primas de má qualidade são direcionadas para o mercado de alimentos, mesmo que sob baixíssimo preço. Além de significar uma competição desleal com os produtores que trabalham com melhores critérios, é uma fácil forma de comercialização, não só para produtores que não investem em qualidade como para as empresas que não se preocupam em repassar produtos desqualificados para o consumidor. Um consumidor desatento poderá procurar produto para fins medicinais e, dentre diversos produtos disponíveis no mercado, adquirir um de menor custo sem se aperceber de que não obterá eficácia alguma.

O estudo de Lirio et al. (2001), analisou 57 amostras de chás comercializadas em São Paulo. Foram avaliadas 19 amostras de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), 16 de hortelã (*Mentha sp.*), 18 de anis (*Pimpinella anisium*) e 4 de camomila (*Matricaria chamomila*). Insetos, larvas e ácaros foram identificados em 4 amostras de chás de capim limão, 4 de anis e em 5 amostras de camomila. Pêlos de roedores foram encontrados em 4 amostras de chás de hortelã e em 1 de camomila. Fragmentos de solo foram encontrados em 1 amostra de chá de anis. Cerca de 31% das

amostras analisadas apresentavam-se abaixo dos limites de qualidade exigidos pela Portaria 519/98.

Segundo Brandão et al. (2002), os chás de plantas medicinais disponíveis no comércio, independentemente de suas procedências, não se encontram dentro dos padrões descritos pela bibliografia. Em análise realizada pelos autores, constatou-se que 60% das amostras de boldo (*Peumus boldus*), 75% de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), 71% de anis (*Pimpinella anisum*) e 100% das amostras de camomila (*Chamomilla recutita*), melissa (*Melissa* sp.) e hortelã (*Mentha* sp.), apresentaram elevada porcentagem de elementos estranhos ou baixas concentrações de óleo volátil.

Brandão et al. (1998) na verificação da qualidade de diferentes amostras comerciais de camomila em Juiz de Fora/MG, detectaram contaminantes em todas elas, com a presença de insetos em 63% daquelas comercializadas em farmácias. Os constituintes responsáveis pela atividade antiinflamatória e espasmolítica da droga vegetal só foram encontrados em cerca de metade das amostras de cada grupo. A ausência dessas substâncias, segundo os autores, seria proveniente de processos de produção e armazenamento inadequados.

Dall'Agnol & Nascimento (1998) avaliaram amostras de plantas aromáticas comercializadas em Curitiba/PR e observaram que 53% das mesmas apresentavam teor de óleo essencial inferior ao especificado. 40% possuíam teor de matéria estranha elevada, 40% estavam com as características organolépticas alteradas, e 12% apresentavam-se contaminadas por bolores e insetos.

Durante o processo de produção (secagem, seleção, embalagem e armazenamento) e distribuição, os chás medicinais não são submetidos a nenhum tipo de controle para prevenir a contaminação microbiológica e seu desenvolvimento, podendo oferecer riscos à saúde do consumidor. É necessário, pois, melhor definir métodos e medidas de higienização e descontaminação desses produtos. Há ainda, necessidade de um processo de fiscalização dos produtos fitoterápicos comercializados (MARTINS et al. 2001; BRANDÃO et al. 1998).

### 2.3. Óleos Essenciais

O termo óleo essencial é empregado para designar líquidos oleosos, voláteis, dotados de aroma forte, quase sempre agradável, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (SILVA et al., 1995).

São definidos pela ISO (International Standart Organization) como produtos aromáticos obtidos por destilação, com corrente de vapor de produtos vegetais de origem botânica específica, por compressão mecânica do pericarpo de frutas cítricas, e por separação do estágio aquoso por processos físicos (SIMÕES et al., 2003).

No setor industrial, a variedade de uso dos óleos essenciais e seus componentes é muito ampla. São utilizados na elaboração de produtos naturais nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos e perfumarias (CHARLES & SIMON, 1990).

Os gêneros capazes de elaborar os componentes dos óleos essenciais estão repartidos em um número limitado de famílias, como *Myrtaceae*, *Lauraceae*, *Rutaceae*, *Lamiaceae*, *Asteraceae*, *Apiaceae*, *Cupressaceae*, *Poaceae*, *Zingiberaceae*, *Piperaceae*, etc (BRUNETON, 2001).

Os óleos essenciais podem armazenar-se em todos os órgãos vegetais, como nas flores (cítricos), folhas (capim-limão, melissa), frutos (anis), cascas (canela), rizomas (gengibre), raízes (vetiver), sementes (noz moscada). Ainda que todos os órgãos de uma mesma espécie possam conter óleo essencial, a composição deste pode variar segundo a sua localização, assim como de acordo com a época de coleta da planta, estágio de desenvolvimento, condições climáticas e do solo (BRUNETON, 2001; SIMÕES & SPITZER, 2003).

Geralmente a síntese e o acúmulo dos óleos essenciais se associa à presença de estruturas histológicas especializadas, encontradas freqüentemente sobre ou nas proximidades da superfície das plantas, como células oleíferas, pêlos secretores, canais e glândulas secretoras (SIMÕES & SPITZER, 2003).

Na extração de óleos essenciais utilizam-se algumas técnicas, sendo as mais empregadas: extração por arraste a vapor, hidrodestilação, extração

com solventes orgânicos, prensagem a frio e extração com fluido super crítico.

Na extração por arraste a vapor, utiliza-se água, que, aquecida, gera uma corrente de vapor que permeia o material que contém o óleo, forçando a quebra das frágeis bolsas intercelulares. Tais bolsas se abrem e liberam o óleo essencial, cujas moléculas evaporam junto com o vapor d'água, passando por um condensador onde ocorre a condensação simultânea do óleo essencial e da água, sendo coletado em um recipiente de decantação, onde são separados (BRUNETON, 2001; SIMÕES & SPITZER, 2003).

Na hidrodestilação, os materiais da planta são completamente emergidos em água e destilados. A temperatura não deve exceder 100°C, visando evitar a perda de compostos mais sensíveis. É o método mais antigo de destilação. Em pequena escala, utiliza-se um aparelho denominado Clevenger, o qual é adaptado a um balão onde é colocado o material vegetal e a água. O aquecimento é responsável pela formação de vapor que arrasta os compostos a um condensador onde o hidrolato (mistura óleo + água) é recolhido e posteriormente separado (SIMÕES & SPITZER, 2003). A Farmacopéia Brasileira IV (1998) preconiza a técnica da hidrodestilação para a extração de óleos essenciais de drogas vegetais com a utilização de um aparelho tipo Clevenger com modificações.

No método de extração com solventes, o material da planta é extraído com solventes de diferentes polaridades à temperatura ambiente seguida pela evaporação do extrato por pressão reduzida ou passagem de nitrogênio (GURIB-FAKIM, 2005).

A extração com prensagem a frio ou escarificação é utilizada na obtenção de óleo essencial de frutos cítricos, como laranja, limão e bergamota. Nesse processo, o material é prensado e dele extraído o óleo essencial (ARAÚJO, 2004).

Na extração com fluido supercrítico, utilizam-se alguns gases que se comportam como líquidos com propriedades de solvatação sobre pressão. Atualmente é o melhor método para extração industrial de óleos voláteis. Nenhum traço de solvente permanece no produto final, tornando-o mais puro do que aqueles obtidos por outros métodos. Normalmente utiliza-se o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com a vantagem de ser totalmente eliminado do

extrato após o término do processo. Para a extração, o CO<sub>2</sub> é primeiramente liquefeito através de compressão e, em seguida, aquecido a uma temperatura na qual atinge um quarto estado, no qual sua viscosidade é análoga à de um gás, mas sua capacidade de dissolução é elevada como a de um líquido. Uma vez efetuada a extração, faz-se o CO<sub>2</sub> retornar ao estado gasoso, resultando na sua total eliminação (GURIB-FAKIM, 2005).

A composição química dos óleos essenciais pode variar de muito simples a bastante complexa, de onde se pode isolar mais de uma centena de componentes. Seus constituintes variam desde hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, até compostos com enxofre. Os terpenos e os fenilpropenos são as classes dos compostos largamente encontrados nos óleos essenciais (ALONSO, 1998; SIMÕES & SPITZER, 2003).

Os maiores responsáveis pelo odor e aroma dos óleos essenciais são os compostos oxigenados representados por aldeídos, álcoois, ésteres, éteres e cetonas. A quantidade total de aldeído nesses óleos é usada para medir sua qualidade (SILVA et al., 1997).

De forma geral, são misturas complexas de substâncias voláteis lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Esses óleos não apresentam nenhuma relação com os óleos comestíveis, uma vez que não são ésteres de glicerol. As características organolépticas podem ser dadas pelos componentes majoritários; em alguns casos, são outras substâncias presentes que lhe definem o sabor, o aroma ou as propriedades terapêuticas (ARAÚJO, 2004).

Na análise dos componentes dos óleos essenciais, a Cromatografia Gasosa (CG) tem sido usada na separação de um grande número de terpenos, como método de garantia de qualidade de materiais naturais, formulações e caracterização de novos óleos essenciais (LOCKWOOD, 2001).

O detector de ionização de chama é o mais comumente utilizado em cromatografia na detecção e quantificação destes terpenos. Esses constituintes e outros podem ser identificados por cromatografia através da comparação com padrões e pela comparação dos índices de retenção de

Kovats (IK). Atualmente, o sistema mais utilizado para caracterização e elucidação desses compostos é a técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) (LOCKWOOD, 2001).

## 2.4. *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf

A família *Poaceae*, também denominada *Gramineae*, inclui cerca de 668 gêneros e aproximadamente 9.500 espécies distribuídas universalmente e de grande importância econômica. O principal valor econômico das espécies dessa família é o fornecimento de grãos, forragens, bambus e gêneros alimentícios, como açúcar, trigo, milho, arroz, sorgo e aveia. Várias espécies possuem importância terapêutica, como as dos gêneros *Andropogon*, *Cymbopogon*, *Paspalum*, *Saccharum* e outros (DI STASI & HIRUMA-LIMA, 2002).

O *Cymbopogon citratus* foi descrito inicialmente como *Andropogon citratus* por De Candolle e re-classificado por Otto Stapf. O nome desse gênero, *Cymbopogon*, deriva de *kymbe* (barco) e *pogon* (barba); em referência ao arranjo da sua inflorescência (tipo espiguetas) (GOMES & NEGRELLE, 2003). Conhecido popularmente como capim-limão, erva-cidreira ou capim-santo, é uma espécie produtora de óleo essencial, originária da Índia, que se desenvolve em todo o Brasil. O principal componente do seu óleo essencial é o citral, uma mistura dos isômeros neral (*cis*-citral) e geranial (*trans*-citral) (LEWINSOHN, et al., 1998; SILVA Jr., 2003), cujas estruturas estão apresentadas na Figura 01.

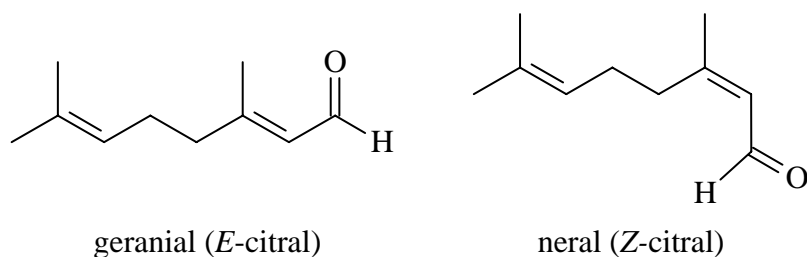


Figura 01 – Estruturas dos principais componentes do óleo essencial de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf.

O óleo é encontrado em células oleríferas distribuídas nas folhas da planta, das quais é extraído por destilação a vapor, na razão média de 0,26% em relação à massa das folhas. Possui aspecto de uma substância líquida pouco densa, de cor brilhante, que vai do amarelo-claro ao marrom, de odor muito característico. Para seu enquadramento como produto comercializável, há necessidade de apresentar, no mínimo, 75% de citral (ALMEIDA & CANECCHIO FILHO, 1973). Outros constituintes presentes no óleo essencial são: 3-metil-2-hoptanona, 6-metil-5-hepten-ona, metil-heptenol,  $\alpha$ -pineno, canfeno,  $\beta$ -pineno, limoneno, mentol, citronelol, citronelal, linalol, óxido de linalol, acetato de geranila, isovaliraldeído, n-decilaaldeído, nerol, geraniol, farnesol e terpineol (SOUSA et al., 1991).

Segundo a Farmacopéia Brasileira IV (2003), a droga vegetal da espécie é constituída de folhas dessecadas contendo, no mínimo, 0,5% de óleo essencial, constituído de, no mínimo, 60% de citral.

É empregado como aromatizante de ambiente e, principalmente, como material de partida para síntese da Vitamina A (LORENZI & MATOS, 2002). O óleo do *C. citratus* se posiciona entre os mais utilizados e tem sido disponível em duas formas básicas, conhecidas como “East Indian”, produzido no sul da Ásia, e o “West Indian”, produzido na América Central, América do Sul, partes da África e Indo-China (SREENATH & JAGADISHCHANDRA, 1991).

Por essas inúmeras aplicações, o óleo essencial do capim-cidreira tem procura no mercado nacional e internacional e seus preços são considerados compensadores, embora sua produção por hectare seja baixa (comparada a outras gramíneas aromáticas). Isso se deve a três fatores: menor resistência a baixas temperaturas, que queimam as extremidades das folhas; crescimento mais lento; maior propensão à ferrugem da folha (CASTRO & RAMOS, 2003).

Com as suas folhas já foram constatadas atividades sedativa, depressora do sistema nervoso central, analgésica, antimicrobiana e fungistática (ONAWUNMI et al., 1984; MISHRA & DUBEY, 1994; LORENZETTI et al., 1991, VIANA et al., 2000). No Brasil seu uso é largamente difundido na forma de chá. É indicado como anti-séptico, febrífugo, antispasmodico, carminativo e estomáquico. Sua ação calmante e

antiespasmódica suave é atribuída à presença do citral, e a atividade analgésica, ao mirceno (WHO, 1990; MATOS, 1994).

## 2.5. Secagem

A secagem é o processo comercial mais utilizado para a preservação da qualidade dos produtos agrícolas. Consiste na remoção de grande parte de água inicialmente contida no produto logo após a sua maturidade fisiológica, a um nível máximo de teor de umidade no qual possa ser armazenado por longos períodos, sem que ocorram perdas significativas.

Nas plantas medicinais, a secagem é uma etapa de preparação normalmente feita para atender às necessidades da indústria farmacêutica de fitoterápicos, que não tem estrutura para usar as plantas frescas nas quantidades exigidas para a produção industrial (LORENZI & MATOS, 2002).

A conservação pela secagem baseia-se no fato de que os microorganismos, as enzimas e todo o mecanismo metabólico necessitam de certa quantidade de água para suas atividades. Com a redução da água disponível, conseqüentemente serão reduzidas a atividade de água e a velocidade das reações químicas no produto, bem como o desenvolvimento de microorganismos (CHRISTENSEN & KAUFMANN, 1974).

De acordo com Rossi & Roa (1980), a principal vantagem da secagem comparada com outros métodos de preservação - tais como refrigeração, irradiação, apertização e tratamentos químicos - é baseada no baixo custo e na simplicidade da operação.

Na secagem de plantas, conforme a espécie, as partes frescas colhidas devem ser preparadas para o processo, visando aumentar a eficiência. Para a fáfia (*Pfaffia paniculata*) e a batata-de-purga (*Operculina macrocarpa*), por exemplo, cortam-se as peças para reduzir o tempo de secagem. No caso da alcachofra (*Cynara scolymus*), separa-se a nervura central do limbo foliar, já que o tempo de secagem para ambos é diferente. Assim como para o guaco (*Mikania glomerata*), que para a redução do tempo de secagem das folhas, recomenda-se que as mesmas sejam

picadas. Em espécies forrageiras, é comum a redução do tamanho das folhas visando melhorar a eficiência do processo de secagem (BARR et al., 1995; LORENZI & MATOS, 2002; RADÜNZ, 2004).

PATIL et al. (1992) avaliaram a secagem de alfafa (*Medicago sativa* L) preparada para o processo em diferentes formas: planta inteira (galhos e folhas), somente folhas e somente galhos. As amostras compostas pela planta inteira foram cortadas em tamanho de 50 mm; as amostras compostas somente por galhos foram cortadas em pedaços de 10, 20, 30, 50 e 75 mm de comprimento. Segundo os autores, é aconselhável secar as folhas e os galhos separadamente devido à diferença no tempo de secagem.

Observou-se que as folhas separadas dos galhos secam com maior rapidez que os galhos cortados separados e que as folhas e os galhos juntos, sendo a secagem das folhas mais rápida, devido à maior área de superfície destas em contato com o ar de secagem e a presença das aberturas dos estômatos. Os galhos com as folhas removidas apresentaram secagem mais rápida do que os com as folhas unidas. A razão para a diminuição da taxa de secagem, nesse caso, se deve ao fato de que, uma vez que as folhas e os galhos são secos, o movimento de água dos galhos para as folhas e para a atmosfera é restrito.

Em relação ao comprimento dos galhos submetidos à secagem, observou-se que a cera natural presente na sua superfície age como uma barreira no movimento de água, sendo, desta forma, seu movimento facilitado longitudinalmente. Assim, o corte dos caules em seu comprimento torna-se uma prática importante na redução do tempo de secagem.

A secagem de plantas medicinais pode ser realizada de forma natural ou artificial. Segundo Alonso (1998), o processo é comumente realizado de diferentes formas: ao ar livre e ao sol, à sombra sob abrigo, e por meio de ar aquecido em secadores ou estufas.

A secagem ao sol é o método mais antigo e simples de secagem, sendo ainda utilizado em regiões de clima quente e seco. Nessa técnica, o material é colocado sobre lonas ou bandejas e deixado ao ar livre para secar. À noite, para se evitar o reumidecimento, em alguns casos, é necessário cobrir o produto. Este método tem como desvantagem o risco de

perda do produto devido às condições climáticas adversas e a perda de componentes químicos fotossensíveis (ALONSO, 1998; MUÑOZ, 2000).

A secagem à sombra é considerada uma das técnicas mais utilizada pelos produtores. Nesse caso, em local sombreado (galpões), partes da planta são dependuradas ou dispostas sobre estrados, lonas ou bandejas, para secar. É uma técnica não recomendada para regiões com alta umidade relativa, onde a secagem se torna um processo lento, possibilitando o desenvolvimento de microorganismos (MUNÖZ, 2002).

A secagem com ar aquecido e com baixa umidade relativa é a técnica mais utilizada em países de clima úmido e chuvoso. O aquecimento do ar pode ser realizado em secadores ou estufas. O tempo de secagem nesses equipamentos é de poucas horas, originando um material de melhor qualidade, sendo recomendado para cultivos em grande escala. Os limites de temperatura do ar de secagem são determinados em função da sensibilidade dos compostos químicos presentes nas plantas e de suas estruturas armazenadoras. Os modelos de secadores comumente utilizados são os de bandejas, de túnel e com fita transportadora (ALONSO, 1998; CORRÊA Jr. et al., 1994; MUÑOZ, 2000).

Raina et al. (1996) avaliaram vários tratamentos para secagem de açafraão (*Crocus sativus* L.), com o objetivo de verificar o efeito do processo sobre o conteúdo de crocin. Segundo os autores, a temperatura ótima de secagem para a espécie, situa-se na faixa de 40 a 45°C, com uso de secador solar ou estufa, produzindo matéria-prima de qualidade. O método tradicional de secagem ao sol e o método à sombra resultaram em um produto de qualidade inferior, provavelmente pela demora para ser concluído (28 e 53 horas, respectivamente) possibilitando a atividade enzimática, resultando na biodegradação do crocin. Altas temperaturas de secagem (acima de 60°C) apesar de levarem menos tempo para obter o produto seco (2 a 4 horas) resultaram também em um produto de má qualidade por possibilitarem degradação térmica dos pigmentos.

Buggle et al. (1999) avaliaram a influência da secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*, em estufa, nas temperaturas de 30, 50, 70 e 90°C sobre o teor de óleo essencial e o seu conteúdo de citral. Visando melhorar o processo de secagem, devido ao tamanho das folhas, as mesmas foram

cortadas, separando-se o limbo da bainha. Para a secagem utilizaram-se somente o limbo cortado em pedaços variando de 1 a 1,5 cm de comprimento. Observou-se que o teor de óleo essencial obtido da planta fresca foi de 0,55% em relação à matéria seca (m.s.), e na seca à 50°C foi de 1,43% m.s. Esse valor não diferiu significativamente da planta seca à temperatura de 30°C (1,34% m.s.), na qual verificou-se o desenvolvimento de fungos no produto, possivelmente devido a maior lentidão do processo. Para os tratamentos com as temperaturas de 70 e 90°C obteve-se teor de óleo de 1,19 e 1,06% m.s. respectivamente, resultados estes que diferiram significativamente dos tratamentos a 30 e 50°C. Em relação ao conteúdo de citral presente no óleo obtido dos diferentes tratamentos, apesar de não ter sido avaliado estatisticamente, os autores consideraram pequena a sua variação entre os tratamentos, sendo de 91,9% para a planta fresca, 95,2; 90,6; 91,8 e 94,6% para as temperaturas de 30, 40, 70 e 90°C, respectivamente.

Laughlin (2002) avaliou o efeito da secagem no campo em plantas da espécie *Artemisia annua* L. sobre os seus principais componentes químicos: artemisinina e ácido artemisínico. Segundo o autor, em ambos os experimentos observou-se que as secagens realizadas no campo por 1, 3 ou 7 dias não apresentaram nenhum efeito negativo no conteúdo de artemisinina e de ácido artemisínico, apresentando teores semelhantes aos das folhas secas em estufa a 30°C. Já as plantas secas à sombra, em ambiente escuro e no campo por 21 dias, apresentaram aumento no teor de artemisinina.

Segundo Berbert et al. (1995), estudos de sistemas de secagem, seu dimensionamento, otimização e determinação da viabilidade de sua aplicação comercial podem ser feitos por simulação matemática. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que represente satisfatoriamente a perda de umidade do produto durante o processo de secagem. A secagem em camada delgada é definida como aquela com a espessura de apenas uma unidade do produto. A equação de secagem em camada delgada, combinada com as equações representativas de outras propriedades físicas específicas do produto em estudo, forma um

conjunto de relações matemáticas que auxiliam nos cálculos e no entendimento dos processos de secagem em camada espessa. Considera-se que uma camada espessa seja constituída de uma sucessão de camadas delgadas superpostas.

As características específicas de cada produto, associadas às propriedades do ar de secagem e ao meio de transferência de calor adotado, determinam diversas condições de secagem. Entretanto, a transferência de calor e de massa entre o ar de secagem e o produto é fenômeno comum a qualquer condição de secagem. O processo de secagem, baseado na transferência de calor e de massa, pode ser dividido em três períodos (PARK et al., 2001).

O primeiro período representa o início da secagem. Nesse, ocorre uma elevação gradual da temperatura do produto e da pressão interna de vapor de água. Essas elevações prosseguem até o ponto em que a transferência de calor seja equivalente à transferência de massa (água).

O segundo período caracteriza-se pela taxa constante de secagem. A água evaporada é a água livre. São as transferências de calor e de massa na interface ar-produto que governam a secagem. Enquanto houver quantidade de água suficiente na superfície do produto para acompanhar a evaporação, a taxa de secagem será constante. Há um decréscimo no diâmetro dos poros e capilares e, conseqüentemente, um decréscimo de volume do produto aproximadamente igual ao volume da água evaporada.

No terceiro período, a taxa de secagem é decrescente. A temperatura do produto atinge valores superiores à temperatura de bulbo úmido. A quantidade de água presente na superfície do produto é menor, reduzindo-se, portanto, a transferência de massa. A transferência de calor não é compensada pela transferência de massa; o fator limitante nessa fase é a redução da migração de umidade do interior para a superfície do produto. Quando o produto atinge o ponto de umidade de equilíbrio em relação ao ar de secagem, o processo é encerrado (DAUDIN, 1983; SILVA, 1995; PARK et al., 2001).

Os modelos de cálculo da cinética de secagem são aplicados de modo diferente, dependendo do período considerado. Na literatura vários

modelos foram propostos para analisar a secagem de produtos higroscópicos: teóricos, semi-empíricos e empíricos.

Segundo Brooker et al. (1992), os métodos teóricos normalmente consideram as condições externas, como também os mecanismos internos de transferência de energia e massa e seus efeitos. Dependendo do material que se está secando, a umidade pode movimentar-se no seu interior por diferentes mecanismos. Em produtos capilares porosos, tais como os produtos agrícolas, são citados os possíveis mecanismos de transporte de umidade:

- movimento do líquido em razão das diferentes concentrações de umidade – difusão de líquido;
- movimento do líquido devido a forças superficiais – difusão capilar;
- movimento de líquido em razão da difusão de umidade nas superfícies dos poros – difusão na superfície;
- movimento de líquido em razão da diferença de pressão total – fluxo hidrodinâmico;
- movimento de vapor em razão ao gradiente de pressão parcial de vapor – difusão de vapor;
- movimento de vapor em razão da diferença de temperatura – difusão térmica.

A teoria da difusão líquida tem sido amplamente empregada na área de secagem. E, embora existam algumas suposições a serem consideradas para sua aplicação - redução do volume desprezada, não existência do efeito de capilaridade, entrada instantânea dos corpos em equilíbrio térmico com o ar e os efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro – essas são admitidas como desprezíveis. Entretanto, devido a limitações de ordem prática, quando a difusão líquida é utilizada para produtos biológicos, essas suposições são normalmente consideradas satisfatórias (AFONSO Jr., 2001).

Em muitos casos de secagem de produtos alimentícios não se observa o período de taxa constante de perda de água porque, ao iniciar a secagem, esses produtos geralmente já se encontram no período de razão decrescente. Os modelos matemáticos que descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido consideram, geralmente, como mecanismo

principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick, que expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água. A velocidade com que a umidade se desloca pode ser expressa por (PARK et al., 2002; ROMERO-PEÑA & KIECKBUSCH, 2003):

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial U}{\partial x} \right) \quad (\text{Equação 01})$$

em que

- U - teor de umidade (decimal, b.s.);
- D - coeficiente de difusão da fase líquida aplicada ao movimento ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
- t - tempo (s);
- x - distância em relação a um ponto de referência do corpo (m).

O coeficiente de difusão (D) é uma difusividade efetiva, que engloba os efeitos de todos os fenômenos podendo intervir sobre a migração da água, e seu valor é sempre obtido pelo ajuste das curvas experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão do seu emprego. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), não é intrínseca ao material, e convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (LEWIS, 1921; SHERWOOD, 1929).

É usual considerar-se o valor do coeficiente de difusão constante ou linearmente dependente da temperatura, podendo essa relação ser expressa por meio do modelo de Arrhenius:

$$D = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \quad (\text{Equação 02})$$

em que

- A - constante ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );
- E - energia de ativação ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ );
- R - constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );
- T - Temperatura absoluta (K).

Estudos recentes relacionados à secagem de espécies medicinais, condimentares e aromáticas, como a babosa - *Aloe vera* (SIMAL et al., 2000) e a menta - *Mentha spicata* (DOYMAZ, 2006) têm demonstrado o processo de secagem satisfatoriamente descrito utilizando-se a segunda Lei de Fick em conjunção com a relação de Arrhenius.

Alguns estudos propõem a determinação do coeficiente de difusão para produtos agrícolas, levando em consideração, além da temperatura, o teor de umidade do produto. Segundo Brooker et al. (1992), a variação da umidade com o tempo de secagem para materiais homogêneos com coeficiente de difusão constante é representada pela seguinte equação.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{c}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right] \quad (\text{Equação 03})$$

em que

- c - igual a 0 para corpos planos, 1 para corpos cilíndricos e 2 para corpos esféricos;
- r - distância radial ou espessura (m).

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

$$U(r, 0) = U_i$$
$$U(R, t) = U_e$$

em que

- $U_i$  - teor de umidade inicial (decimal, b.s.);
- $R$  - distância radial até a superfície (m);
- $U_e$  - teor de umidade de equilíbrio (decimal, b.s.).

Crank (1975), citado por Brooker et al. (1992), encontrou um grande número de soluções da equação de difusão para condições iniciais e de contorno variadas. Tais soluções se aplicam aos sólidos de formas geométricas simples (corpos semi-infinitos, placas, cilindros e esferas) e quando a difusividade é constante ou varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água.

Forma retangular:

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4} \left( \frac{S}{V} \right)^2 \right] \quad (\text{Equação 04})$$

em que

RU - razão de umidade do produto (adimensional);

S - Área da superfície do produto (m<sup>2</sup>);

V - Volume do produto (m<sup>3</sup>).

Forma cilíndrica:

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp \left[ \frac{-\lambda_n^2 Dt}{4} \left( \frac{2}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{Equação 05})$$

em que

$\lambda_n$  - Raízes da equação de Bessel de ordem zero.

Forma esférica:

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ \frac{-n^2 \pi^2 Dt}{9} \left( \frac{3}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{Equação 06})$$

Uma placa plana com espessura (2L), com um teor de umidade inicial (U<sub>i</sub>), que é submetida à secagem com ar em condições constantes, pode ser descrita pela teoria de Fick com as seguintes condições inicial e de contorno:

Umidade inicial uniforme:  $U(x, t) = U(x, 0) = U_0$

Umidade máxima no centro:  $\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$

Umidade constante na superfície:  $U(x, t) = U(L, t) = U_{eq}$

E, aplicando:

$$\bar{U} = \frac{1}{L} \int_0^L U(x, t) dx$$

torna-se:

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -(2n+1)^2 \pi^2 D \frac{t}{4L^2} \right] \quad (\text{Equação 07})$$

em que

L - Espessura do produto (m).

A solução analítica da Equação 07 apresenta-se na forma de uma série infinita e, portanto, o número finito de termos (n) no truncamento pode determinar a precisão dos resultados.

Embora várias teorias tenham sido propostas para descrever a evolução do processo da secagem de produtos vegetais, na maioria das vezes, as relações semi-empíricas e empíricas têm-se mostrado como melhores opções para prever esse processo. A validade dessas teorias restringe-se às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos e não permitem descrever a secagem em camada delgada em toda sua extensão (BROOKER et al., 1992).

O método empírico é um método de abordagem com base em dados experimentais e na análise adimensional. Os modelos empíricos omitem os fundamentos de processo de secagem e seus parâmetros não têm significado físico. Conseqüentemente, não dão uma visão apurada dos importantes processos que ocorrem durante a secagem, embora descrevam a curva de secagem das condições experimentais (KEEY, 1972). Entre esses modelos, tem-se o modelo de Thompson et al. (1968), (Equação 08), utilizado, inicialmente para descrever a secagem de milho e o de Wang & Singh (1978), (Equação 09) aplicado para estudar a secagem intermitente de arroz.

$$RU = \exp \left[ \frac{-a - (a^2 + 4bt)^{1/2}}{2b} \right] \quad (\text{Equação 08})$$

$$RU = 1 + at + bt^2 \quad (\text{Equação 09})$$

em que

t - tempo de secagem (s);

a, b - coeficientes dos modelos.

Segundo Luiz (1982), o método empírico não conduz a uma sistematização geral dos estudos sobre secagem, embora seja o método preferido pelos projetistas, por fornecer informações práticas para a elaboração de projetos.

Muita ênfase se dá ao desenvolvimento de modelos semiteóricos, que concorrem para que haja harmonia entre a teoria e a facilidade de uso. Tais modelos baseiam-se, de modo geral, na Lei de Newton para resfriamento aplicada à transferência de massa. Quando se aplica essa Lei, presume-se que as condições sejam isotérmicas e que a resistência à transferência de umidade se restrinja somente à superfície do produto (BROOKER et al., 1992).

Entre os modelos semiteóricos, o modelo de Dois Termos, de Henderson e Pabis, de Lewis, de Page e de Page Modificado têm sido amplamente utilizados (PANCHARIYA et al., 2002).

O modelo de Lewis (1921) é um modelo simples, usualmente utilizado, que assume que a resistência ao transporte de água está toda na superfície da partícula. É representado por uma equação semelhante à da Lei de Newton para o resfriamento (TEMPLE & BOXTEL, 1999). Essa equação é obtida assumindo-se que a taxa de perda de umidade de um grão, colocado em meio com temperatura constante, seja proporcional à diferença entre o teor médio de umidade do grão em um instante “t” e seu teor de umidade de equilíbrio para aquela condição.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -k(U - U_e) \quad (\text{Equação 10})$$

em que

k - constante de secagem ( $s^{-1}$ )

Integrando esta equação entre os limites de  $U_i$  no início do processo e  $U$  num tempo qualquer de secagem t, tem-se,

$$\frac{U - U_e}{U_i - U_e} = R U = \exp(-kt) \quad (\text{Equação 11})$$

O coeficiente de secagem “k” dependente de fatores como a temperatura, acréscimos da temperatura aumentam o transporte de água no material e melhoram a transferência de massa na superfície da partícula. Por essa razão é amplamente aceito que “k” varie com a temperatura (TEMPLE & BOXTEL, 1999).

Page, citado por Park et al. (2002), em 1949, baseando-se nesse modelo, propôs um outro modelo empírico para descrever o processo de secagem em camada delgada na seguinte forma,

$$\frac{U - U_e}{U_i - U_e} = RU = \exp(-kt^n) \quad (\text{Equação 12})$$

Em que “n” é um parâmetro que depende do produto e das condições de secagem e reflete a extensão da resistência interna do produto à secagem, para determinadas condições externas explicando os gradientes de umidade estabelecidos dentro do grão durante a secagem sob a taxa em que ela ocorre. De maneira geral, “k” reflete o efeito das condições externas e “n” representa o efeito das mudanças internas no grão, em função da maneira com que as condições externas são impostas (MISRA & BROOKER, 1980).

O modelo de Henderson & Pabis (1969) foi o primeiro termo de uma série de soluções da segunda Lei de Fick. Esse modelo tem sido utilizado satisfatoriamente na modelagem da secagem de milho, trigo e amendoim (HENDERSON & PABIS, 1969; WATSON & BHARGAVA, 1974; MOSS & OTTEN, 1989).

$$\frac{U - U_e}{U_i - U_e} = RU = a \exp(-kt) \quad (\text{Equação 13})$$

O coeficiente “k” está relacionado com a difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente e à difusão líquida que controla o processo (MADAMBA et al., 1996).

Overhults et al. (1973) alteraram o modelo de Page para descrever a secagem de soja:

$$\frac{U - U_e}{U_i - U_e} = RU = \exp(-kt)^n \quad (\text{Equação 14})$$

Sharaf-Eldeen et al. (1980) apresentaram um modelo de Dois Termos para prever a taxa de secagem de milho. Esse modelo requer valor constante da temperatura do produto e assume a difusividade como constante:

$$\frac{U - U_e}{U_i - U_e} = RU = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t) \quad (\text{Equação 15})$$

Atualmente, pesquisas relacionadas com o estudo da cinética de secagem em camada delgada são realizadas com diversos produtos agrícolas, com sementes, grãos, frutos e em algumas espécies de plantas com importância econômica.

Hossain & Bala (2002), em estudo realizado com pimenta-verde, citaram ser o modelo de Page o mais adequado para descrever a secagem em camada delgada em relação ao modelo Exponencial, para a faixa de temperatura de secagem de 40 a 65°C, umidade relativa de 10 a 60% e velocidade do ar variando entre 0,10 a 1,0 m s<sup>-1</sup>.

Panchariya et al. (2002), aplicaram várias equações aos dados experimentais da secagem de “chá-preto” e concluíram que o modelo de Lewis reproduziu melhor os dados experimentais de secagem em camada delgada, para as faixas de temperatura de 80 a 120°C.

Demir et al. (2004), ao avaliarem diferentes modelos matemáticos para a secagem de louro (*Laurus nobilis* L.) observaram ser o modelo de Page o que melhor descreveu o processo.

Doymaz et al. (2006), avaliando a secagem de folhas de endro (*Anethum graveolens* L.) e de salsa (*Petroselinum crispum* L.), definiram o modelo de Midilli como o mais adequado para descrever as curvas de secagem nas temperaturas de 40 a 70°C.

Akpinar (2006) em estudo da secagem ao sol de folhas de salsa (*Petroselinum crispum*) definiu o modelo de Verma et al. como o de melhor ajuste aos dados experimentais.

Observa-se que de acordo com o produto e as condições do processo de secagem, diferentes modelos se ajustam a cada situação específica.

## 2.6. Armazenamento

São vários os problemas que dificultam a atuação das empresas brasileiras na área de produtos naturais, dentre esses, dificuldades no suprimento, armazenamento e padronização da matéria-prima. A indústria nacional necessita realizar um grande esforço para atender aos padrões de qualidade exigidos mundialmente e até mesmo no país a partir de normativas aprovadas pelo Ministério da Saúde (FERREIRA, 1998).

É importante, para garantir a qualidade do produto final, que as plantas medicinais sejam armazenadas em ambientes adequados, do contrário, o desenvolvimento de microorganismos pode causar fermentações indesejáveis e contaminações por toxinas, que depreciam a qualidade do produto e dificultam sua comercialização.

A armazenagem, quando bem conduzida, possibilita manter os componentes no produto e evitar a proliferação de microorganismos, fungos e insetos, sendo conveniente realizá-la em condições que não permitam a contaminação do vegetal nem a diminuição de sua qualidade terapêutica e comercial.

A disponibilidade de água e a temperatura são os dois principais fatores de desenvolvimento de microorganismos nos produtos armazenados. A diminuição da temperatura com o propósito de evitar a deterioração é uma técnica bastante comum. A umidade do produto também deve ser mantida em níveis que impeçam ou dificultem a proliferação de fungos e insetos. Além destes fatores, deve-se estar atento à umidade relativa do ar no ambiente de armazenamento.

Segundo Fennell et al. (2004), as condições que conduzem a decomposição das plantas colhidas são governadas pela composição do material e por vários fatores ambientais. É sabido que há três principais processos pelos quais a qualidade do material pode ser afetada. Trata-se das decomposições químicas, dos ataques microbiológicos e de insetos.

Como a qualidade de um medicamento começa com a qualidade da matéria-prima usada para fabricá-lo, pode-se dizer que a qualidade de um fitoterápico começa no campo e só se mantém quando a matéria-prima é adequadamente armazenada e processada.

Sakamura (1987) determinou a composição química do óleo essencial de *Zingiber officinale* “Oshoga” e observou que os principais componentes do óleo são: neral, geraniol, geranial e acetato de geranil. Após a análise, amostras de rizomas maduros, foram armazenados a 15°C durante 5 meses com alta umidade relativa (acima de 95%) e avaliados mensalmente. O restante das amostras depois de armazenadas por 5 meses foram mantidas por 3 meses, a 23°C também sob alta umidade relativa. Observou-se que, enquanto o conteúdo de umidade dos rizomas mantinha-se constante durante o armazenamento, houve diminuição do peso e do rendimento do óleo essencial com o prolongamento do período de armazenagem. O conteúdo de neral e geranial aumentou durante a armazenagem, enquanto o geraniol e o acetato de geranila diminuíram. Considerou-se que o acetato de geranila tenha sido hidrolisado em geraniol e este oxidado para geranial e neral durante o período de armazenamento.

Em 1999, Böttcher et al. ao armazenarem manjerona fresca (*Majorana hortensis* Moench), na ausência de luz, até 80 horas após a colheita, nas temperaturas de 10, 20 e 30°C com umidade relativa em torno de 92 a 98%, observaram que a qualidade externa da planta pode ser mantida a 10°C por 72 a 80 horas. Na temperatura de 20°C o tempo se reduz para 48 horas e em 30 °C, para 36 horas. A quantidade de óleo essencial nas temperaturas de armazenagem de 10 e 20°C aumentou cerca de 10%. Para 30°C o aumento no conteúdo de óleo foi de 22 e 35% para a primeira e segunda colheita, respectivamente. Para algumas amostras, a proporção de hidrato cis-sabinenico e o hidrato-acetato tiveram pequeno aumento quando mantidos a 20 e 30°C, enquanto houve menor influência da temperatura de armazenamento sobre a variação no conteúdo de  $\alpha$ -terpenos e de 4-terpineol. A proporção de hidrato trans-sabinenico foi considerada estável em todos os tratamentos.

Böttcher et al. (2001), ao armazenarem flores frescas de camomila, sem a presença de luz, em diferentes condições de temperatura (10, 20 e 30°C), durante 5, 10, 20 a 90 horas, com umidade relativa em torno de 92 a 98%, determinaram que a quantidade de óleo essencial, camazuleno e apigenina-7-glycosideo diminuíram com o aumento da temperatura no armazenamento. Já o bisabolol e seus óxidos apresentaram menor perda na

temperatura de 20°C, e o cis-em-in-dicycloeter manteve-se, mesmo na temperatura de 30°C. Segundo os autores, tal fato seria de interesse do processo industrial em conseguir realizar extrações mais eficientes dos constituintes químicos, tornando possível modificar a composição dos mesmos com controle da temperatura na qual o produto é exposto após o processo de colheita, conforme a finalidade industrial.

O armazenamento de plantas medicinais secas é um assunto pouco estudado cientificamente e que não demonstra ser uma grande preocupação das empresas do ramo. Na prática, o que se encontra é a matéria-prima vegetal, armazenada em galpões, embalada em sacos de papel kraft, juta ou polipropileno trançado, sem nenhum acompanhamento das condições físicas e químicas da planta durante a estocagem.

A embalagem a ser utilizada vai depender do volume produzido e do tempo que se pretende armazenar o produto. Em geral, os materiais utilizados como embalagem devem ter máxima impermeabilidade a gases, à luz, à umidade e ser quimicamente inertes (ROBERTSON, 1993).

O papel é um dos materiais de embalagens de maior uso no mundo, devido a seu custo reduzido, baixo peso e grande maleabilidade. Por outro lado, não é resistente à água e possui a desvantagem de ser susceptível a danos mecânicos, contaminação microbiológica e penetração de insetos e roedores. Dentre os vários tipos de papéis destacam-se o papel Kraft - denominação genérica de uma série de papéis de elevada resistência mecânica, feito com celulose não-branqueada (kraft natural) - e o kraft branco, de idênticas propriedades do kraft natural, submetido ao branqueamento químico (EVANGELISTA, 1987; ABRE, 2004).

O uso das embalagens de plástico tem crescido devido ao baixo custo, leveza e versatilidade. Os plásticos são sensíveis à oxidação e à temperatura, são inflamáveis e têm elevada permeabilidade quando comparados com o metal ou o vidro. Todos os plásticos usados para fabricação de embalagem podem ser reciclados ou ainda incinerados, tendo em vista o aproveitamento do seu valor energético (GUINÉ, 1997).

O polipropileno, desde a sua introdução no mercado em 1954, tornou-se uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, sendo o terceiro mais vendido no mundo e o segundo no mercado brasileiro. É obtido

por meio da polimerização do gás propeno, e se classifica em três tipos: homopolímero, copolímero alternado e copolímero estatístico. Este último é obtido com a adição de eteno ao processo de fabricação, sendo utilizado para produção de embalagens (MARTINS, 1994).

Segundo Silva & Casali (2000), a escolha de embalagens para armazenar as plantas depende da espécie, da quantidade e do destino da produção. Em cada espécie, estando seca ou fresca, existirá um ponto ótimo entre embalagem e tempo de estocagem.

Baritoux et al. (1992) avaliaram o efeito no manjeriço (*Ocimum basilicum*), da secagem (45 °C) e armazenagem em embalagens compostas por um laminado de alumínio polietileno poliamido, à temperatura de 4 °C, durante os períodos de 3, 6 e 7 meses. Observaram que a quantidade de óleo foi reduzida durante a armazenagem. Concluíram que a perda de óleo essencial ocorreu, principalmente, pela evaporação e aumento de monoterpenos oxigenados devido à hidrólise dos glicosídeos durante a destilação.

Sánchez et al. (1996), ao realizarem estudo farmacognóstico das partes aéreas de *Mentha piperita*, cultivadas em Cuba, concluíram que se pode conservar a droga em ótimas condições, durante 10 meses em frascos de vidro, latas de alumínio e embalagens de polietileno, sob condições de temperatura e umidade relativa ambiente. No caso de embalagens de papel Kraft, seria aconselhável manter o produto armazenado durante, no máximo, 8 meses.

Sánchez et al. (1998) realizaram estudos sobre a conservação de amostras secas de *Mentha spicata* sob condições ambientais, em diferentes embalagens. Depois de um ano de armazenagem, observou-se que é possível conservar a espécie em condições adequadas para comercialização, durante 8 meses, em frascos de vidro e latas de alumínio. Os autores também verificaram que houve variação do teor de umidade das amostras durante a armazenagem em função do tipo de embalagem.

Silva et al. (1999) realizaram estudos referentes à qualidade de mil-folhas (*Achillea millefolium*), orégano (*Origanum vulgare*) e salsa (*Petroselinum crispum*), depois da desidratação do produto e acondicionamento em recipientes de vidro, polietileno de baixa densidade e

saco de papel, armazenados em câmara seca e sala fechada. Os autores constataram que, depois de um ano de armazenamento, a qualidade pós-colheita dessas espécies foi melhor preservada em embalagem de vidro, independentemente do local de armazenamento. Nas análises microbiológicas, observou-se que somente o orégano manteve as características desejáveis quando embalado em polietileno e vidro, e que para as três espécies, a maior contaminação ocorreu com o uso de papel nos dois ambientes de armazenamento.

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

## **2.7. Colorimetria**

A palavra *espectro* foi usada pela primeira vez por Isaac Newton, no século XVII, na sua experiência na qual a luz solar incidia sobre um prisma e observava-se a sua decomposição. Antes disso, Aristóteles, Leonardo da Vinci, Goethe e outros gênios da arte também estudaram a natureza da luz e da visão colorida, mas foi somente no início do século XIX que Thomas Young identificou corretamente a luz como a origem da sensação da cor. Em 1801, propôs sua teoria tricromática, que mais tarde foi refinada por Hermann Von Helmholtz. Este propôs que o olho continha apenas três tipos de receptores de cor, que respondiam mais fortemente aos comprimentos de onda vermelho (R), verde (G) e azul-violeta (B), idéia que foi confirmada nos anos 60 (MCDONALD et al., 1997).

Quando a radiação interage com a matéria, vários processos podem ocorrer, incluindo reflexão, transmissão, absorção, espalhamento, fluorescência, fosforescência e reações químicas. A cor do material depende da quantidade e tipo de espalhamento e absorção presentes: se não há absorção, mas há a mesma quantidade de espalhamento para cada comprimento de onda, o material é branco; caso contrário, é preto (absorção total), e se há combinação de absorção e espalhamento, o material é colorido (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

Os atributos básicos da cor são: tonalidade, luminosidade e croma (HIRSCHLER, 2002).

A tonalidade é a qualidade a qual descrevemos pelas palavras vermelho, amarelo, verde, azul etc. É o atributo de mais fácil entendimento porque é baseado na seqüência das cores do espectro. O termo pode ser também encontrado na literatura como *matiz*, *tom* ou simplesmente *cor*.

A luminosidade é a qualidade da cor que descrevemos como claro ou escuro, relacionando-a a um cinza de similar luminosidade. Existem diversos índices ou níveis de luminosidade (cinzas neutros) entre o nível máximo (branco absoluto) e o nível mínimo (preto absoluto).

O croma é a qualidade da cor pela qual distinguimos uma cor forte de uma fraca ou que está relacionada à quantidade de cor existente e descreve a extensão pela qual a cor difere de um cinza da mesma luminosidade. É também encontrado na literatura como *saturação*, *intensidade*, *vivacidade*, *pureza* e *profundidade*.

A colorimetria é a ciência usada para quantificar e descrever numericamente as percepções humanas da cor e especificar pequenas diferenças de cor que um observador pode perceber (WYSZECKI, 1982).

Os métodos disponíveis para a medida da cor vão de uma simples comparação visual com um padrão a sofisticados instrumentos denominados colorímetros e espectrofotômetros. A utilização de instrumentos para medição de cor tem a vantagem de eliminar o aspecto subjetivo da avaliação visual. Os espectrofotômetros de refletância medem o montante de luz refletida por uma amostra em muitos intervalos de banda curta no comprimento de onda, resultando em um espectro de refletância. Em contraste, colorímetros tristímulos empregam três filtros de banda larga para

obter três números que podem ser convertidos diretamente para valores tristímulos (MACDOUGALL, 2002).

Por um consenso geral, em todos os países as especificações de padrões de observação para uso em colorimetria e fotometria são providas pela CIE – Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l’Eclairage). A CIE é uma organização autônoma, considerada a autoridade internacional em luz, iluminação, cor e espaços de cor. É reconhecida pela ISO como um corpo internacional de padronização.

Historicamente, a CIE, em 1931, recomendou que os dados de cor fossem expressos em termos de um sistema colorimétrico padrão. Do ponto de vista puramente físico, a produção de cor requer três parâmetros: uma fonte de luz (iluminante), um objeto que é iluminado e o observador (detetor) para receber a cor. No mesmo ano foi introduzido o elemento de padronização de iluminação e observador, e a metodologia para derivar números que fornecessem uma medida de uma cor vista sob uma fonte padrão de iluminação e por um observador padrão (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

Um iluminante é uma luz definida pela distribuição de potência espectral, que pode ou não ser fisicamente realizável como uma fonte, cujos valores são tabelados e podem ser usados para calcular os valores de tristímulos e coordenadas de cromaticidade. São considerados iluminantes padrões primários pela CIE, o iluminante CIE A - uma lâmpada de filamento de tungstênio - e o CIE D<sub>65</sub> - uma representação de uma fase da luz do dia (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

Depois das recomendações da CIE quanto aos iluminantes, a segunda maior recomendação, também emitida em 1931, foi a do observador padrão, representativo da média da população com visão de cor normal. As funções do observador padrão  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$  foram definidas para o intervalo de comprimento de onda de 380 a 780 nm, com passos de 5 nm. Em 1971, pela CIE uma nova tabela foi recomendada, que é essencialmente a mesma tabela de 1931, mas contém valores interpolados e foi estendida para o intervalo de comprimento de onda de 360 a 830 nm, com passo de 1 nm (WYSZECKI & STILES, 1982).

Os experimentos do observador padrão de 1931 foram desenvolvidos usando somente a fóvea, que cobre cerca de  $2^\circ$  do ângulo de visão. Em 1964 a CIE recomendou o uso de um observador padrão diferente para suplementar o observador de 1931, considerando uma área de  $10^\circ$  na retina do olho do observador. No entanto, a diferença entre os dois observadores não é grande. Esse conjunto alternativo de funções de observador padrão foi denotado por  $x_{10}(\lambda)$ ,  $y_{10}(\lambda)$  e  $z_{10}(\lambda)$  como um suplemento do observador padrão de 1931 (WYSZECKI & STILES, 1982).

O sistema CIE de 1931 descreve a cor de um objeto utilizando as coordenadas X, Y e Z - denominadas valores tristímulos - que representam, respectivamente, as quantidades das três cores primárias necessárias a um observador padrão para comparar uma determinada cor sob condições definidas de iluminação e observação (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

Em 1976, as modificações realizadas no espaço de cor CIE de 1931 foram recomendadas oficialmente sendo denominado como Espaço de Cor CIE  $L^* a^* b^*$  de 1976, com abreviação oficial de CIELAB (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981), cuja disposição é apresentada na Figura 02.

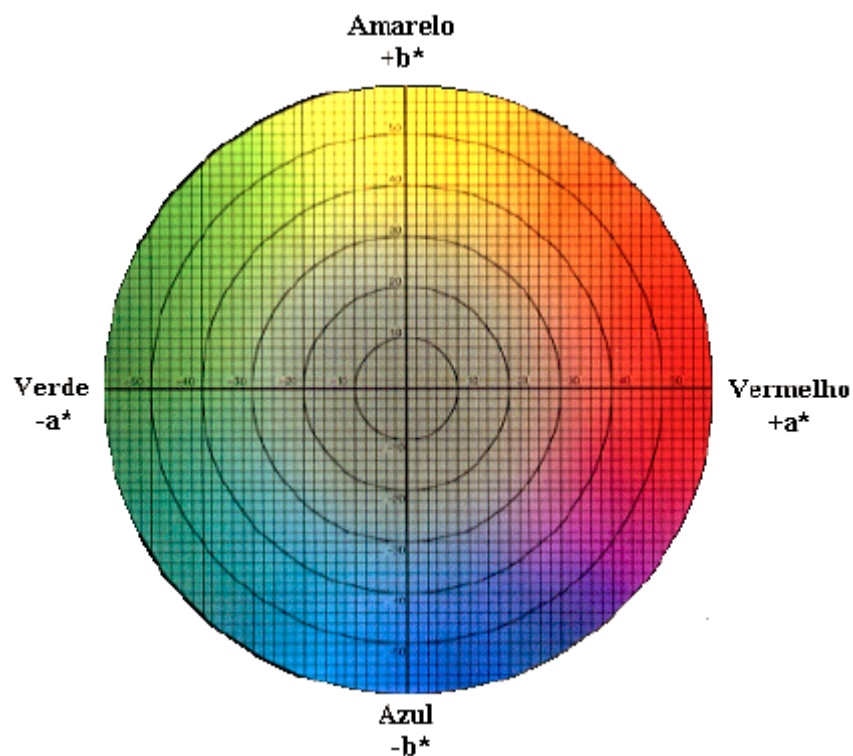


Figura 02 – Sistema CIELAB (TECNOCOR, 2003).

O sistema de cores CIELAB é atualmente o mais utilizado para descrição quantitativa da cor. Nesse sistema,  $a^*$  varia entre o verde ( $- a^*$ ) e o vermelho ( $+ a^*$ ),  $b^*$  entre o azul ( $- b^*$ ) e o amarelo ( $+ b^*$ ) e  $L^*$  é a luminosidade que varia entre 0% - negro e 100% - branco (AVENA-BUSTILOS et al., 1993; BERGUER-SCHUNN, 1994).

A transformação dos valores de tristímulos X, Y, Z em valores de  $L^*a^*b^*$  é realizada pelas seguintes equações (MACDOUGALL, 2002):

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (\text{Equação 16})$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{Equação 17})$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{Equação 18})$$

em que:  $\frac{X}{X_n}; \frac{Y}{Y_n}; \frac{Z}{Z_n} > 0,01$

A diferença de cor entre dois estímulos, pode ser descrita pelas magnitudes e sinais algébricos das componentes  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ :

$$\Delta L^* = L_n^* - L_0^* \quad (\text{Equação 19})$$

$$\Delta a^* = a_n^* - a_0^* \quad (\text{Equação 20})$$

$$\Delta b^* = b_n^* - b_0^* \quad (\text{Equação 21})$$

onde  $L_0^*$ ,  $a_0^*$ ,  $b_0^*$  referem-se à medição inicial ou controle e  $L_n^*$ ,  $a_n^*$ ,  $b_n^*$  referem-se à medição final.

A diferença de cor é denominada pela expressão  $\Delta E_{ab}^*$  (Figura 03), sendo definida por:

$$\Delta E_{ab}^* = \left[ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 22})$$

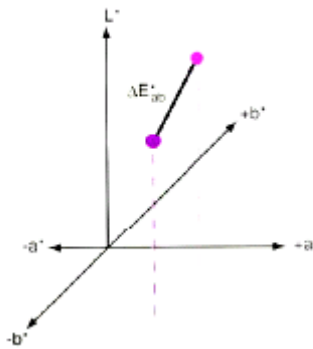


Figura 03 – Diferença de cor ( $\Delta E_{ab}^*$ ) no espaço CIELAB (HIRSCHLER, 2000).

A magnitude de  $\Delta E_{ab}^*$  informa o tamanho da diferença total, mas não fornece indicação do caráter da diferença de cor, isto é, não indica a quantidade relativa e direção das diferenças de luminosidade, croma e matiz. Essas informações só podem ser obtidas se cada uma das componentes que formam  $\Delta E_{ab}^*$  forem analisadas separadamente (BERGER-SCHUNN, 1994).

Os sinais algébricos das componentes  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  têm os seguintes significados aproximados:

$\Delta L^*$  positivo – mais claro

$\Delta L^*$  negativo – mais escuro

$\Delta a^*$  positivo – mais vermelho (menos verde)

$\Delta a^*$  negativo – mais verde (menos vermelho)

$\Delta b^*$  positivo – mais amarelo (menos azul)

$\Delta b^*$  negativo – mais azul (menos amarelo)

Para julgar a direção da diferença de cor entre duas amostras em uma mesma situação ou entre uma mesma amostra em duas situações diferentes, é usual calcular seus ângulos de matiz  $h_{ab}$  e cromas  $C_{ab}^*$  CIE de 1976 como segue (BERGER-SCHUNN, 1994):

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad (\text{Equação 23})$$

$$C_{ab}^* = \left[ (a^*)^2 + (b^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(Equação 24)}$$

O valor de croma  $C_{ab}^*$  é zero no centro do eixo de cores e aumenta conforme se distancia do centro. O ângulo  $h_{ab}$  inicia-se no eixo de  $a^*$  e é expresso em graus. O  $h$  vale zero quando  $+ a^*$  (vermelho),  $90^\circ$  é definido como  $+ b^*$  (amarelo),  $180^\circ$  é  $- a^*$  (verde) e  $270^\circ$ ,  $- b^*$  é azul (HEIMDAL et al, 1995). A representação do croma e do ângulo de matiz, no espaço de cor, estão na Figura 04.

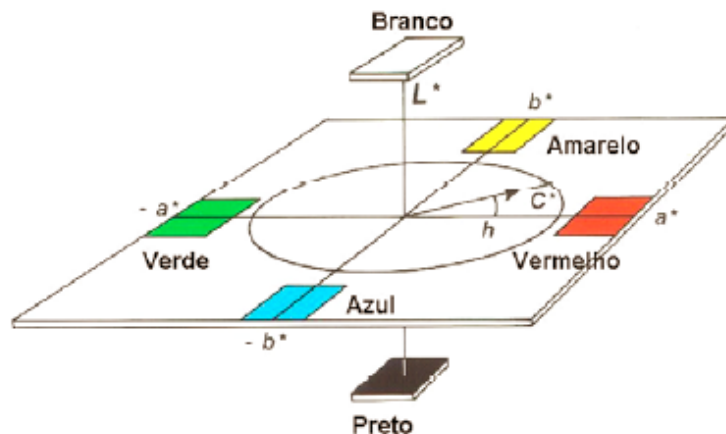


Figura 04 – Significado geométrico das coordenadas do espaço CIELAB (HIRSCHLER, 2002).

Na qualidade de produtos vegetais, a coloração é um atributo sensorial importante, pois o consumidor também toma decisões de compra, baseado na aparência do produto. Além de a coloração ser empregada como um índice de maturação de todas as frutas e de muitas hortaliças, também mostra a ocorrência de danos mecânicos ou injúrias (KAKIOMENOU et al., 1996).

A cor dos vegetais é devida a quatro principais grupos de pigmentos naturais: clorofilas, carotenóides, flavonóides e betalaínas. As clorofilas são verdes; os carotenóides, amarelos, laranja ou vermelhos; as antocianinas são azuis ou vermelhas; as betalaínas vermelhas ou amarelas. As clorofilas são relativamente instáveis em vegetais verdes submetidos a vários processamentos e condições de armazenamento. Sofrem distintos tipos de degradação conduzindo a mudanças ou perda da cor, que é similar àquelas que ocorrem em plantas em senescência (KIDMOSE et al., 2002).

Em se tratando de folhas de espécies medicinais destinadas à comercialização de chás, é importante que os processos de secagem, embalagem e armazenamento mantenham ao máximo a coloração verde da folha, pois os consumidores percebem a cor verde da clorofila como um indicador de frescor do alimento. De acordo com Robertson (1993), mudanças na cor verde de vegetais freqüentemente representam a perda da qualidade, porque a cor de um produto fresco ou processado é esperado ser tão próxima quanto a do produto colhido.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no laboratório de Propriedades Físicas e Avaliação da Qualidade, pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR) e no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos (LASA) do Departamento de Química, ambos localizados na Universidade Federal de Viçosa.

A etapa experimental foi dividida em três partes: secagem, armazenagem e análise da qualidade de marcas comerciais de chás, as quais serão descritas a seguir.

#### 3.1. Material vegetal

A espécie vegetal utilizada (*Cymbopogon citratus* D.C. Stapf) para experimentação referente a secagem e armazenagem foi cultivada na Área Experimental do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa - UFV. A planta foi identificada pelo botânico T.S. Filgueiras, cuja exsicata está depositada no Herbário da UFV – Viçosa/MG, com o número VIC 15.127.

Para avaliação das amostras comerciais de chá da referida espécie vegetal, foram analisadas diferentes marcas adquiridas em supermercados e feiras-livres, conforme detalhado no item 3.4.

### 3.2. Secagem

Nos testes de secagem foram utilizadas folhas de plantas com seis meses de idade, colhidas manualmente. Após a colheita, antes de se iniciarem os ensaios de secagem, o material foi transportado para local apropriado, onde as folhas foram selecionadas, retirando-se as partes doentes e danificadas, assim como qualquer parte de outro vegetal ou material estranho. Após a seleção, as folhas foram submetidas a cortes transversais em diferentes comprimentos: 2, 5, 20 e 30 cm.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, no esquema de parcelas subdivididas, com três repetições. As parcelas foram constituídas pelos quatro níveis de temperatura do ar de secagem (30, 40, 50 e 60°C) e as subparcelas pelos quatro comprimentos de corte da folha (2, 5, 20 e 30 cm).

Para a secagem, utilizou-se um secador de bandejas a gás. A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente foram medidas e monitoradas por um psicrômetro. A temperatura do ar de secagem foi medida por um termômetro instalado no secador. Calculou-se umidade relativa do ar secante por meio do programa computacional GRAPSI 5.1<sup>®</sup>, desenvolvido a partir de equações psicrométricas.

Durante os testes de secagem foram realizadas pesagens periódicas, até se atingir o teor de umidade final de 0,11 b.s., a partir do valor inicial de 3,62 b.s.

Após o término de cada tratamento de secagem, as folhas secas foram mantidas em ambiente desumidificado até atingirem a temperatura ambiente, sendo então acondicionadas em embalagens de polietileno e mantidas em câmaras climáticas à temperatura de 5°C, para análises posteriores, conforme descrito no item 3.5.

### 3.2.1. Modelagem do processo de secagem

As curvas de secagem foram ajustadas aos dados experimentais utilizando-se dez diferentes equações empíricas e semi-empíricas, comumente citadas na literatura, conforme Quadro 01.

Quadro 01 - Modelos de regressão não-linear utilizados para predizer o fenômeno de secagem em camada delgada de folhas de *Cymbopogon citratus*

Designação do modelo	Modelo	
Wang e Sing	$RU = 1 + at + bt^2$	(Eq. 9)
Thompson	$RU = \exp\left[\frac{-a - (a^2 + 4bt)^{1/2}}{2b}\right]$	(Eq. 8)
Lewis	$RU = \exp(-kt)$	(Eq. 11)
Page	$RU = \exp(-kt^n)$	(Eq. 12)
Henderson e Pabis	$RU = a \exp(-kt)$	(Eq. 13)
Dois termos	$RU = a \exp(-k_o t) + b \exp(-k_1 t)$	(Eq. 15)
Page Modificado	$RU = \exp[-(kt)^n]$	(Eq. 25)
Exponencial de dois termos	$RU = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$	(Eq. 26)
Aproximação da difusão	$RU = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kbt)$	(Eq. 27)
Henderson e Pabis modificado	$RU = a \exp(-kt) + b \exp(-k_o t) + c \exp(-k_1 t)$	(Eq. 28)

Fonte: MADAMBA et al, 1996; DOYMAZ, 2004; MOHAPATRA & RAO, 2005.

Para o cálculo da razão de umidade (RU), durante a secagem nas diferentes condições de ar, utilizou-se a seguinte expressão:

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} \quad (\text{Equação 29})$$

em que

- RU - razão de umidade do produto (adimensional);
- U - teor de umidade do produto, decimal (b.s.);
- U<sub>e</sub> - teor de umidade de equilíbrio do produto, decimal (b.s.);
- U<sub>i</sub> - teor de umidade inicial do produto, decimal (b.s.).

Determinou-se a umidade de equilíbrio higroscópico (U<sub>e</sub>) pela Equação 30 proposta por Corrêa et al. (2002), para plantas medicinais, com seus parâmetros determinados pelo processo de dessecamento.

$$U_e = \frac{1}{(aT^b + UR^c)} \quad (\text{Equação 30})$$

em que

- T - temperatura do ar (°C);
- UR - umidade relativa do ar (decimal);
- a, b, c - constantes que dependem da natureza do produto. Para o capim-limão: a = - 1,0484; b = - 0,0221 e c = - 0,0628.

Para o cálculo da difusividade, foi utilizada a Equação 07, baseada na Lei de Fick.

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D \frac{t}{4L^2}\right] \quad (\text{Equação 07})$$

em que

- L - espessura do produto (mm). No caso do capim-limão: L = 0,851 mm.

A variação do coeficiente de difusão de acordo com a temperatura de secagem foi analisada utilizando-se a relação de Arrhenius (Equação 02).

$$D = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Equação 02})$$

em que

- A - constante (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);
- E - energia de ativação (J mol<sup>-1</sup>);
- R - constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);
- T - temperatura absoluta (K).

Para o ajuste dos modelos matemáticos de secagem e de equilíbrio higroscópico, aos dados experimentais, realizou-se análise de regressão não linear, pelo método Simplex e Quasi-Newton, utilizando-se o programa computacional STATISTICA 5.0®.

Para os modelos de secagem, estimaram-se os valores dos parâmetros dos modelos em função da variável independente temperatura do ar de secagem (T).

O grau de ajuste do modelo aos dados experimentais foi avaliado em função da magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), da magnitude do erro médio relativo (P) e do erro médio da estimativa (SE).

O erro médio relativo (P) e o erro médio da estimativa (SE), para cada modelo, foram calculados conforme descrito a seguir (MADAMBA et al., 1996, AFONSO Jr & CORRÊA, 1999; MOHAPATRA et al. 2005):

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (\text{Equação 33})$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLM}} \quad (\text{Equação 34})$$

em que

n - número de observações

Y - valor observado experimentalmente

$Y_0$  - valor estimado pelo modelo

GLM - graus de liberdade do modelo (diferença entre o número de observações e o número de parâmetros do modelo)

### 3.2.2. Variação da cor verde durante a secagem

Depois de determinada a temperatura do ar de secagem em que ocorreu o maior rendimento de óleo essencial, utilizou-se a mesma como referência para ensaios de avaliação de degradação da cor verde.

A secagem foi realizada até as folhas atingirem o teor de umidade final de 0,11 b.s.

Para acompanhamento da mudança da cor durante o processo de secagem, foram realizadas leituras com colorímetro, conforme descrito no item 5.1., em diferentes intervalos de tempo para cada temperatura, devido o período de secagem variar entre os tratamentos.

A taxa de variação da coordenada  $a^*$  (cor verde) durante a secagem foi determinada por:

$$Tva^* = \frac{a^* - a_{eq}^*}{a_0^* - a_{eq}^*} \quad (\text{Equação 31})$$

em que

$Tva^*$  - taxa de variação da coordenada  $a^*$  durante a secagem;

$a^*$  - valor da coordenada  $a^*$  do produto no tempo  $t$ ;

$a_0^*$  - valor da coordenada  $a^*$  do produto no tempo zero;

$a_{eq}^*$  - valor da coordenada  $a^*$  de equilíbrio do produto.

### 3.3. Armazenamento

Para as avaliações referentes ao armazenamento, as folhas recém-colhidas, após passarem pelo processo de seleção, foram cortadas manualmente no tamanho de aproximadamente 2 cm e submetidas a secagem no secador a gás, com temperatura do ar de 50°C, até o teor de umidade final de 0,11 b.s.

### 3.3.1. Embalagens de armazenamento

Utilizaram-se três diferentes embalagens para o armazenamento das folhas secas, conforme ilustra a Figura 05.



Figura 05 – Embalagens utilizadas para o armazenamento de folhas secas de *Cymbopogon citratus*.

A primeira embalagem (E01) era composta por um pacote de polipropileno, envolto por dois pacotes de papel Kraft, visando reproduzir a embalagem utilizada por produtores de espécies medicinais e aromáticas no estado do Paraná.

A segunda embalagem (E02) era composta somente por um pacote de polipropileno, material escolhido por ser a embalagem comumente utilizada na comercialização de plantas secas em farmácias de manipulação, supermercados, feiras-livres e outros.

A terceira embalagem (E03), ao contrário da primeira descrita, era composta por dois pacotes de papel Kraft, envolto por um pacote de polipropileno, na tentativa de aprimoramento da primeira embalagem citada.

Os pacotes plásticos eram fechados com termo-selador e os de papel kraft com fita adesiva.

### **3.3.2. Condições de armazenamento**

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado com três repetições. Os tratamentos foram dispostos num fatorial 3 x 7, com três tipos de embalagens (E01, E02, E03) e sete períodos de armazenagem (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 meses).

Foram montadas 72 embalagens - nove de reserva - cada uma contendo 100 g de produto, as quais foram dispostas em uma prateleira, em condição ambiente, com iluminação natural. O registro dos dados de temperatura e umidade relativa foi realizado por meio de termo-higrógrafo.

A cada dois meses, eram retiradas três repetições de cada tipo de embalagem e realizadas avaliações do produto referentes à cor, teor de umidade, teor de óleo essencial e composição química do óleo essencial, conforme descrito no item 3.5.

### **3.4. Avaliação da qualidade de marcas comerciais do chá de *Cymbopogon citratus***

Para avaliação da qualidade dos produtos comerciais destinados a chá, foram realizadas análises de colorimetria, rendimento de óleo essencial, assim como a identificação e quantificação de seus constituintes, conforme metodologias descritas a seguir, no item 3.5.

Das nove amostras analisadas, duas foram adquiridas no município de Viçosa-MG (amostras [1] e [2]), seis em Belo Horizonte-MG (amostras [3], [4], [5], [6], [10] e [11]), uma em Juiz de Fora-MG (amostra [7]) e outras duas em Cascavel-PR, [8] e [9].

As amostras [1], [2], [7], [8] e [9] foram obtidas em supermercados, sendo estas comercializadas na forma moída, em sachês. As amostras [3], [4], [5], [6], [10] e [11] foram adquiridas em mercados populares sendo constituídas por folhas secas cortadas, com aproximadamente 6 cm de comprimento.

### **3.5. Análises realizadas**

#### **3.5.1. Avaliação da cor do produto**

A quantificação da cor foi efetuada pela leitura direta de reflectância das coordenadas L\*, a\*, b\*, empregando a escala Cielab em colorímetro tristímulo, para o iluminante 10°/D<sub>65</sub>. Para cada repetição foram realizadas leituras de três replicatas.

#### **3.5.2. Teor de umidade**

O teor de umidade das amostras foi determinado pelo método gravimétrico recomendado pela ASAE (2000), para forrageiras e plantas similares, utilizando-se 25 g de produto, em três repetições, em estufa com circulação forçada de ar a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 24 h.

#### **3.5.3. Extração do óleo essencial**

A extração do óleo essencial foi feita por meio de hidrodestilação, utilizando-se o aparelho de Clevenger (Figura 06), adaptado a um balão de 2000 mL onde era colocada a amostra juntamente com 1000 mL de água destilada. Utilizaram-se, para as folhas secas, amostras de 20 g e para as frescas, amostras de 90 g. Para facilitar a extração, as folhas eram cortadas transversalmente a cada 2 cm. O tempo de extração era de 90 min, contados a partir do momento da ebulição, o qual foi determinado por meio de testes preliminares.

Depois de obtido o hidrolato (mistura de água e óleo), iniciava-se a separação do óleo essencial, com o solvente orgânico pentano (3 x 50 mL), em funil de separação. A fração orgânica obtida era tratada com sulfato de magnésio anidro em excesso. Depois de alguns minutos de repouso, a solução era filtrada e concentrada em evaporador rotativo a 40°C até a redução expressiva do volume do solvente. A fração resultante transferida

para um frasco de 5 mL, o qual era mantido em banho-maria à temperatura de 40°C, até evaporação total do solvente. Nesse momento a massa de óleo era determinada em balança analítica. Posteriormente os resultados eram expressos em porcentagem de óleo em relação à matéria seca do produto (% m.s.).

Após a extração, os recipientes com óleo essencial eram vedados e mantidos em ambiente refrigerado, ao abrigo da luz, para posterior análise cromatográfica.

Nas amostras de chás, a extração realizou-se com o produto em seu tamanho original de comercialização.

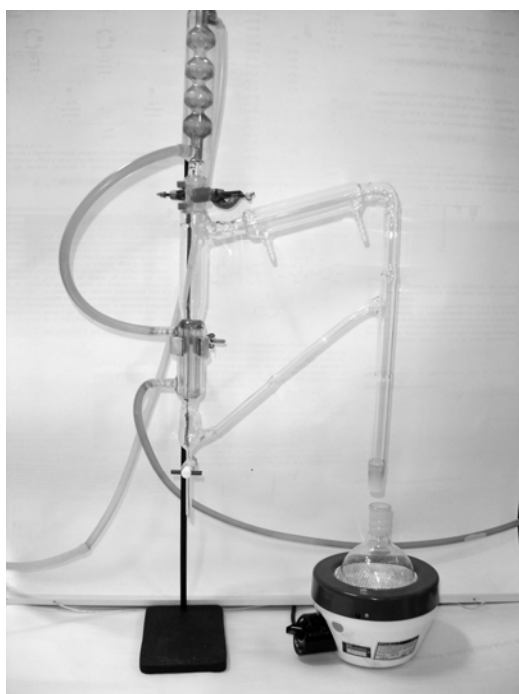


Figura 06 – Aparelho de Clevenger utilizado nas extrações do óleo essencial.

### **3.5.4. Determinação da composição do óleo essencial**

#### **3.5.4.1. Análise qualitativa dos constituintes do óleo essencial**

A identificação dos compostos foi realizada utilizando-se a técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM), em

equipamento Shimadzu, modelo GC 17A, com detector seletivo de massa, modelo QP 5000 - Shimadzu. A coluna cromatográfica utilizada foi do tipo capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5 de 0,25 µm de espessura, 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. Utilizou-se hélio como gás carreador a um fluxo de 1,0 mL/minuto. A temperatura foi de 220°C no injetor e 240°C no detector. A temperatura inicial do forno foi mantida a 60 °C por dois minutos, sendo programada para ter acréscimos de 3°C a cada minuto até atingir a temperatura máxima de 240°C, na qual foi mantida por mais 30 minutos fornecendo um tempo de análise de 91 minutos. A razão de split utilizada foi de 1:20 e o tempo de corte do solvente de 5 minutos. Foram detectados no espectrômetro de massas somente íons com a razão carga massa m/z entre 29 e 600.

O volume da amostra injetado foi de 1 µL, na concentração de 10.000 ppm, utilizando como solvente o hexano.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos espectros de massas obtidos com os do banco de dados do aparelho (Wiley, 1999) e pelo índice de Retenção de Kovats de cada componente, determinada por meio da Equação 32 (LANÇAS, 1993).

$$IK = 100NC + 100 \left( \frac{\text{Log}t'_{RX} - \text{Log}t'_{RZ}}{\text{Log}t'_{R(Z+1)} - \text{Log}t'_{RZ}} \right) \quad (\text{Equação 32})$$

em que

IK - índice de Kovats

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

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

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

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

Para a construção da curva padrão de hidrocarbonetos para cálculo dos índices de Kovats, preparou-se uma solução de hidrocarbonetos

lineares, variando-se desde hexano a tetracosano. No preparo dessa solução, pesou-se 2 mg de cada hidrocarboneto em um mesmo frasco, sendo a massa final solubilizada em 2 mL de hexano, obtendo-se uma solução de 1000 ppm em relação a cada hidrocarboneto. A solução foi analisada em Cromatógrafo Gasoso, acoplado ao Espectrômetro de Massas, nas mesmas condições operacionais utilizadas nas amostras de óleo essencial.

Os espectros no infravermelho (IV) das amostras de óleo foram obtidos em cristal de iodeto de césio em filme líquido, utilizando-se espectrômetro PERKIN ELMER ESPECTRUM 1000.

#### **3.5.4.2. Análise quantitativa dos constituintes do óleo essencial**

As análises de quantificação dos constituintes do óleo essencial foram realizadas em cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17 A, equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5 de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura, 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. Utilizou-se nitrogênio como gás carreador a um fluxo de 1,33 mL/min. A temperatura inicial da coluna foi mantida a 60°C por um minuto, sendo programada para ter acréscimos de 3°C a cada minuto, até atingir a temperatura máxima de 240°C, fornecendo um tempo de análise de 61 minutos. A razão de split foi 1:10, e o tempo de corte do solvente de 5 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250°C.

O volume da amostra injetado foi de 1  $\mu\text{L}$ , na concentração de 2000 ppm, utilizando como solvente o hexano. Os constituintes foram quantificados baseando-se na comparação dos tempos de retenção dos compostos, que foram similares nas duas técnicas. Utilizou-se o método de normalização em que o valor total das áreas dos picos é considerado 100% e a porcentagem de cada sinal é calculada por meio de sua área.

### 3.6. Análise estatística

Os fatores qualitativos (tipo de embalagem e marca comercial do chá) foram analisados, utilizando-se o programa Sisvar 4.3<sup>®</sup> por comparação de médias pelo teste de Tuckey, a 5% de probabilidade.

Na comparação de alguns grupos de médias (teor de óleo na secagem e nos chás, cor nos chás) foi realizado o teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade. A escolha deu-se pelo fato do mesmo promover separação real de grupos de médias, eliminando a ambigüidade, auxiliando na discussão dos resultados e na tomada de decisões (FERREIRA et al., 1999).

Utilizou-se o teste “t” a 5% de probabilidade para comparar as médias do teor de óleo essencial das folhas após diferentes processos de secagem, com o teor de óleo da planta fresca.

Para analisar o efeito dos fatores quantitativos (comprimento de corte, temperatura de secagem e período de armazenagem) sobre as características consideradas (teor de óleo e cor), utilizou-se a análise de regressão simples.

O critério para definição do modelo de regressão mais adequado considerou a análise de variância de regressão ( $P < 0,05$ ); o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a significância dos parâmetros da regressão. Os programas computacionais utilizados foram o Sisvar 4.3<sup>®</sup> e o SigmaPlot 7.0<sup>®</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Secagem

#### 4.1.1. Curvas de secagem das folhas de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf

Nos Quadros 01 a 04 do Apêndice A, apresenta-se o resumo da eficiência dos modelos ajustados por meio de regressão não linear aos dados experimentais de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* para os diferentes tratamentos.

Dentre os modelos avaliados, verificou-se que a equação de Page Modificada foi a que melhor se ajustou aos dados observados de razão de umidade. Enquanto os valores de SE e P(%) variaram entre 0,0112 a 0,1174 e 9,96% a 98,76%, respectivamente, para todos os modelos analisados, estes valores variaram entre 0,0123 a 0,0374 e 9,25% a 48%, para o modelo de Page Modificado, nas diferentes condições experimentais. A equação também apresentou elevados valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), estando, para todos os tratamentos, acima de 98% o que, segundo Madamba et al. (1996), significa um bom ajuste do modelo para representação do fenômeno de secagem. Akpinar (2006) determinou o modelo de Page Modificado como o de melhor ajuste para secagem ao sol e

em camada delgada de folhas de hortelã (*Mentha* sp.) e manjeriço (*Ocimum basilicum*).

Os valores da constante de secagem (k) e do coeficiente (n), do modelo de Page Modificado, para as diferentes condições experimentais, estão apresentados no Quadro 02.

Quadro 02 – Coeficientes do modelo de Page Modificado obtidos nos diferentes tratamentos de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*

Comprimento de corte da folha (cm)	Temperatura do ar de secagem (°C)	Coeficientes do Modelo	
		k	n
2	40	0,006904	1,108055
	50	0,008258	1,296204
	60	0,015360	1,084324
5	40	0,004717	1,079032
	50	0,006786	1,123131
	60	0,012967	1,153385
20	40	0,002918	1,129049
	50	0,005130	1,243512
	60	0,008568	1,408359
30	40	0,003391	1,008493
	50	0,006054	1,190241
	60	0,009900	1,298998

Pelos valores obtidos, observa-se que, para cada tamanho de corte, a constante de secagem “k” aumenta de acordo com o incremento da temperatura do ar de secagem, também é possível observar que, para uma mesma temperatura, há uma tendência da diminuição do valor de “k” nos maiores tamanhos de corte (20 e 30 cm). Segundo MADAMBA et al. (1996) o coeficiente “k” está relacionado com a difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente e à difusão líquida que controla o processo. De acordo com BROOKER et al. (1992), o valor de “k”, varia com

a temperatura de secagem e umidade inicial do produto. Tendo em vista tais informações provenientes da literatura consultada e dos resultados obtidos, optou-se por obter uma equação para estimativa deste parâmetro, em função das variáveis comprimento de corte (c) e temperatura do ar de secagem (T). Para definição da melhor função, partiu-se do modelo completo de regressão, eliminando-se os parâmetros não significativos, gerando assim, a equação descrita no Quadro 06.

Para o valor de “n”, com excessão do tratamento a 2 cm, os resultados evidenciaram aumento do valor deste parâmetro com o aumento da temperatura do ar de secagem, não apresentando relação com o comprimento de corte. Segundo Misra & Brooker (1980), o “n” é um parâmetro que depende do produto e das condições de secagem, refletindo a extensão da resistência interna do produto à secagem, para determinadas condições externas, explicando assim os gradientes de umidade estabelecidos dentro do produto durante o processo sob a taxa em que ocorre. Desta forma, ajustaram-se os valores de “n” na equação de regressão, somente em função da variável temperatura do ar de secagem pelo modelo de Arrhenius (Quadro 03).

Quadro 03 – Parâmetros da equação de Page Modificado em função do comprimento de corte da folha (c - cm) e da temperatura do ar de secagem (T – °C)

Parâmetro	R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> (%)
$k = 0,0269 - 1,1079 \times 10^{-3} * T + 1,5373 \times 10^{-5} * T^2 - 1,0978 \times 10^{-5} * c * T + 2,6596 \times 10^{-7} * c^2 * T$	96,19%
$n = 10,68991 \exp \{ [ - 713,8474 / (T + 273,15) ] \}$	74,71%

Nas Figuras 07 a 10, encontram-se os dados experimentais e estimados de teor de umidade empregando-se a equação de Page Modificada. Os dados e as curvas dos valores calculados estão representados graficamente em função do tempo e do comprimento de corte das folhas, para cada temperatura estudada. As Figuras possibilitam verificar o bom ajuste da equação aos dados experimentais.

Os resultados apresentados nas Figuras 07 a 10 ilustram a ausência da fase inicial do processo de secagem em taxa constante, embora os teores de umidade sejam da ordem de 3,62 b.s., verifica-se que o processo de secagem ocorre com taxa decrescente, o que indica que a difusão é o principal mecanismo que governa o movimento de água nas folhas. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos realizados sobre a secagem de diversos produtos biológicos, como milho pipoca (CORRÊA et al., 2001), berinjela (ERTEKIN & YALDZ, 2004), trigo (MOHAPATRA & RAO, 2005), incluindo plantas medicinais, como folhas de manjeriço (ROCHA et al., 1993), chá preto (PANCHARIYA et al., 2002), raízes de ginseng (DAVIDSON et al., 2004) e folhas de menta (DOYMAZ, 2006).

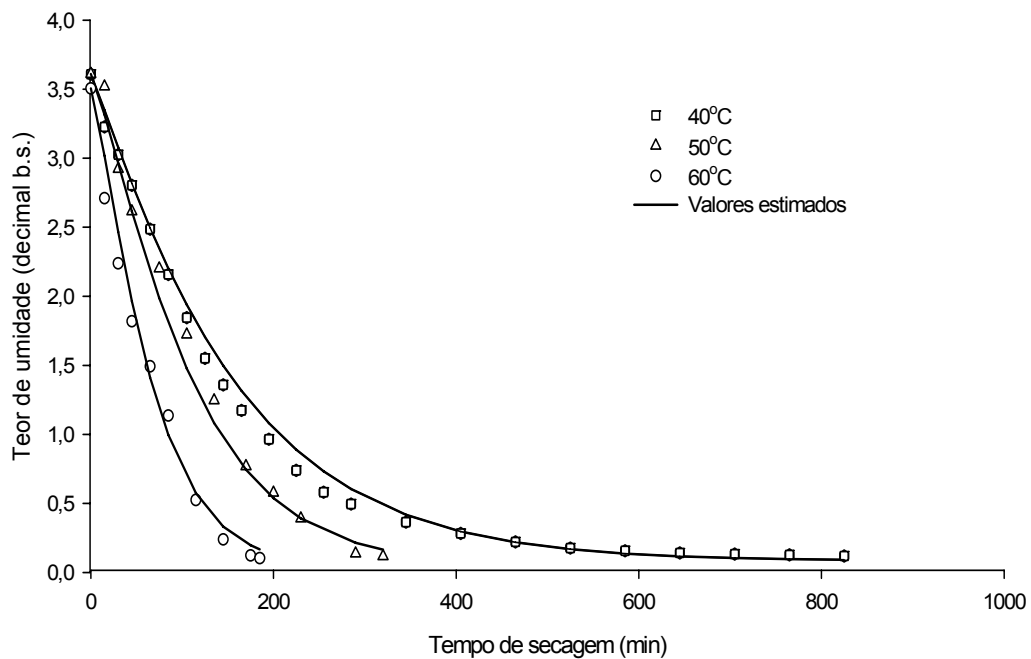


Figura 07 – Teor de umidade observado e estimado pela equação de Page Modificada na secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* para o comprimento de corte de 2 cm.

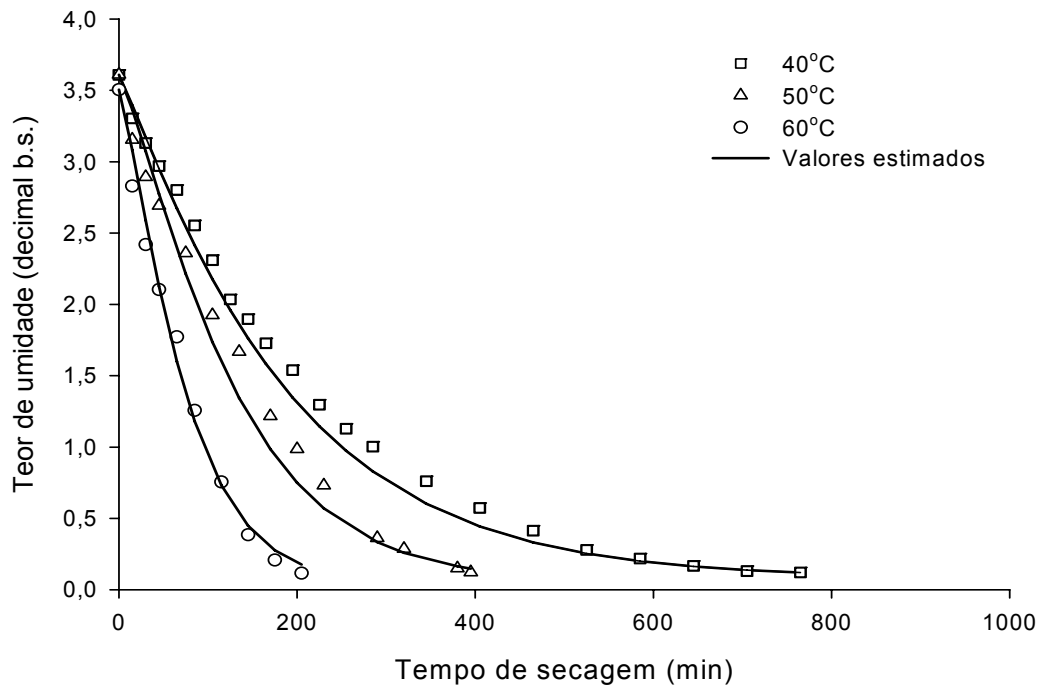


Figura 08 – Teor de umidade observado e estimado pela equação de Page Modificada na secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* para o comprimento de corte de 5 cm.

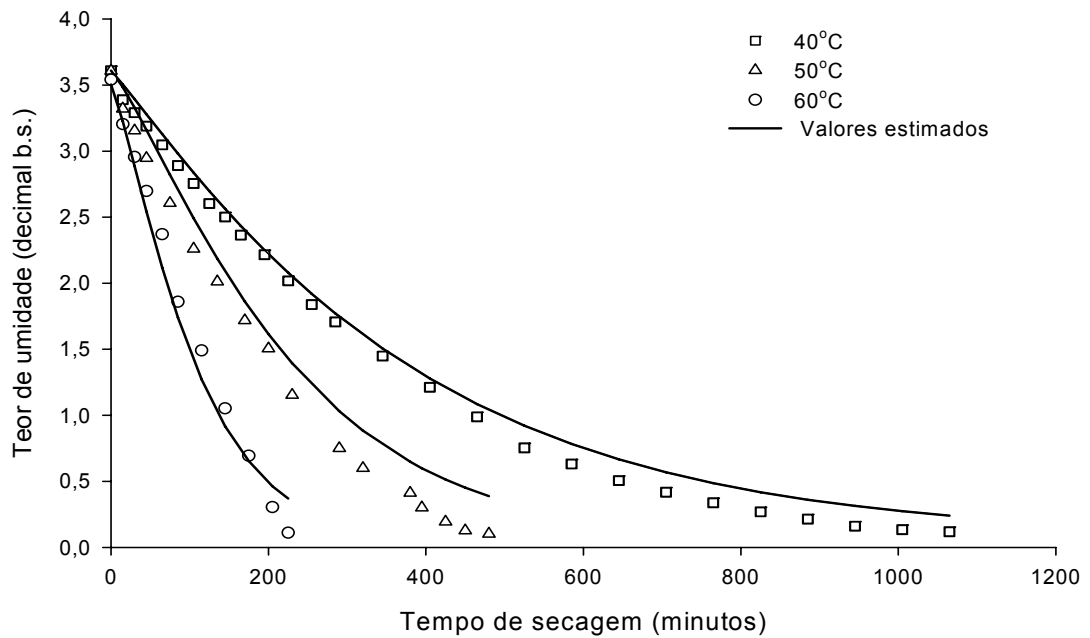


Figura 09 – Teor de umidade observado e estimado pela equação de Page Modificada na secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* para o comprimento de corte de 20 cm.

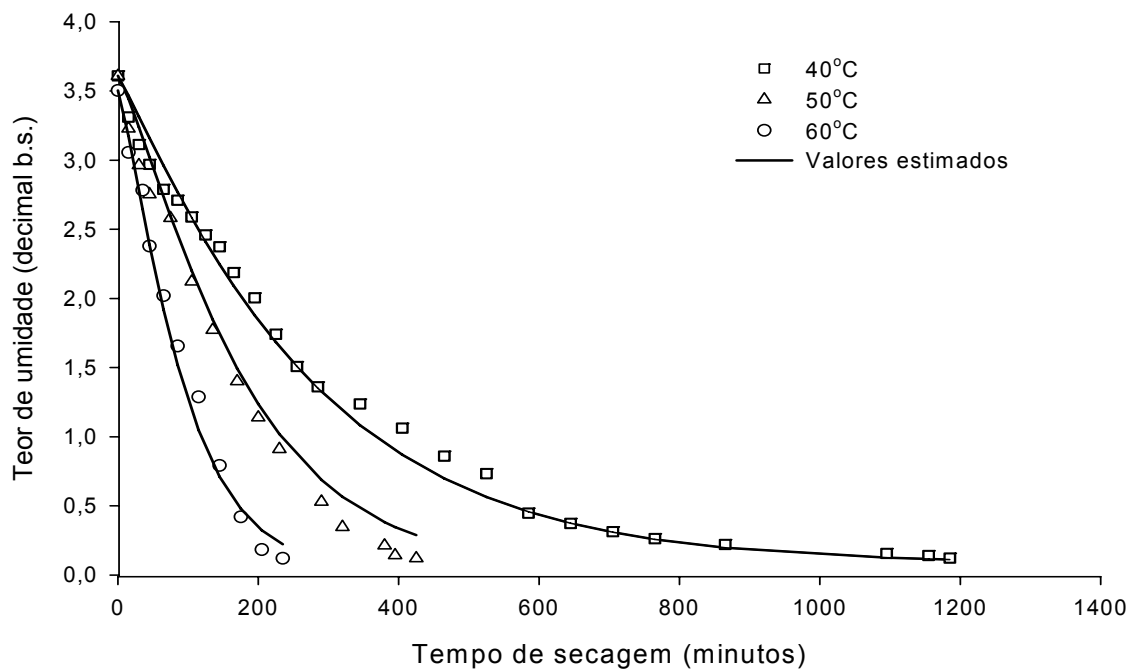


Figura 10 – Teor de umidade observado e estimado pela equação de Page Modificada na secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* para o comprimento de corte de 30 cm.

#### 4.1.2. Difusividade efetiva e energia de ativação

Valores da difusividade efetiva ( $D$ ) obtidos para os diferentes tratamentos estão apresentados no Quadro 04. Os dados foram obtidos pela Equação 13 com aproximação de oito termos, a partir do qual observou-se que o valor de  $D$  não variava. A utilização de oito termos na equação está de acordo com Afonso Jr & Corrêa (1999) que avaliaram os resultados de secagem de sementes de feijão ajustando o modelo de difusão com aproximação de oito termos e verificaram adequada a aproximação da série para fornecer estimativas satisfatórias da taxa de secagem do produto.

Quadro 04 – Valores da difusividade efetiva (D) obtidos para folhas de *Cymbopogon citratus* em diferentes comprimentos de corte e temperaturas do ar de secagem

Temperatura (°C)	Difusividade ( $m^2 s^{-1}$ )			
	Comprimento de corte (cm)			
	2	5	20	30
40	$2,63 \times 10^{-11}$	$1,80 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$1,20 \times 10^{-11}$
50	$3,20 \times 10^{-11}$	$2,80 \times 10^{-11}$	$2,00 \times 10^{-11}$	$2,40 \times 10^{-11}$
60	$6,03 \times 10^{-11}$	$5,40 \times 10^{-11}$	$3,10 \times 10^{-11}$	$3,90 \times 10^{-11}$

Observa-se que os valores de difusividade variaram de  $1,00 \times 10^{-11}$  a  $6,03 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$  para faixa de temperatura de 40 a 60°C, considerando todos os tratamentos de corte. Resultados superiores foram obtidos por Simal et al. (2000) na secagem de folhas de babosa (*Aloe Vera*) divididas em cubos de 1,1 a 1,4 cm cujo valor do coeficiente de difusividade efetiva variou de  $5,64 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$  para 30°C a  $18,1 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$  a 70°C. Resultados similares foram encontrados por Panchariya et al. (2002) na secagem de chá preto, cuja difusividade variou de  $1,141 \times 10^{-11}$  a  $2,985 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$  para a faixa de temperatura de 80 a 120°C. Akpinar (2006), obteve valores entre  $4,53 \times 10^{-12}$  a  $7,04 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$  para as espécies menta (*Mentha sp.*), salsinha (*Petroselinum crispum*) e manjeriço (*Ocimum basilicum*). Segundo Rizvi (1986), a difusividade efetiva depende das características do ar de secagem e das demais propriedades físico-químicas do material que se relacionam à espécie e à variedade. Esta pode ser a razão da diversidade de resultados encontrados nos diversos trabalhos de pesquisa relacionados ao tema.

Ainda no Quadro 04, pode-se observar que, para uma mesma temperatura, os menores comprimentos apresentaram maior valor de D, demonstrando a diminuição da resistência interna à difusão com a diminuição do espaço percorrido.

Os valores calculados de D para cada tratamento de corte, estão apresentados também na Figura 11 na forma de “ln D” descritas em função do recíproco da temperatura absoluta (1/T). As retas obtidas indicam a uniformidade de variação da difusividade com a variação da temperatura.

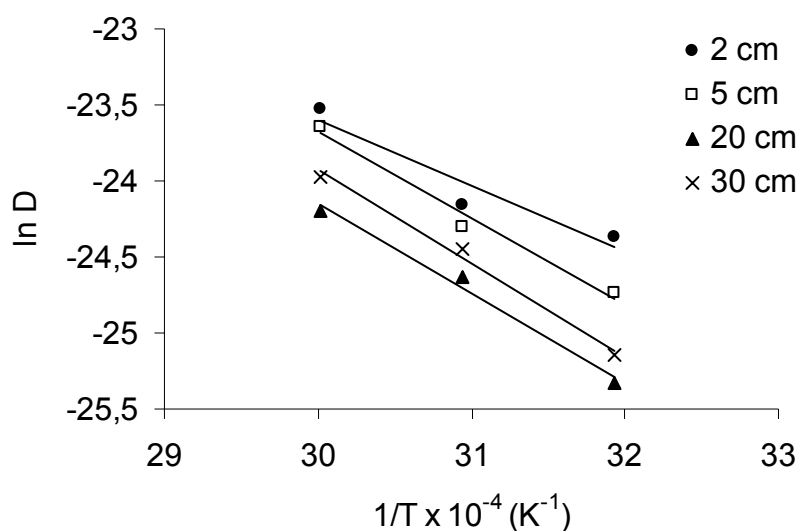


Figura 11 – Representação de Arrhenius para a relação entre a difusividade efetiva e a temperatura absoluta para cada tamanho de corte de folhas de *Cymbopogon citratus*.

A energia de ativação (E) calculada como a inclinação das retas obtidas está representada no Quadro 05.

Quadro 05 – Valores da energia de ativação (E) obtidos para diferentes comprimentos de corte de folhas de *Cymbopogon citratus*

Comprimento da folha (cm)	Energia de Ativação (kJ mol <sup>-1</sup> )
2	35,78
5	47,53
20	49,17
30	51,19

Os valores de E obtidos apresentam magnitude próxima dos valores encontrados por Doymaz et al. (2006), de 35,05 e 43,92 kJ mol<sup>-1</sup> para folhas de endro (*Anethum graveolens*) e de salsinha (*Petroselinum crispum*), respectivamente. Observa-se que os valores da energia de ativação aumentaram com o aumento do comprimento de corte das folhas, comportamento esperado, pois a energia de ativação depende da taxa de transferência de calor que por sua vez é influenciada pelo tamanho de partículas. Quanto menor for o tamanho das partículas, mais rápido acontece o aquecimento das mesmas (maior a taxa de transferência de calor) e menor a energia de ativação para a difusão.

### 4.1.3. Influência do processo de secagem no teor de óleo essencial

#### 4.1.3.1. Em relação à planta fresca

A Figura 12 apresenta os valores médios referentes ao rendimento de óleo essencial, obtidos para cada tratamento de secagem comparados ao valor resultante da planta fresca.

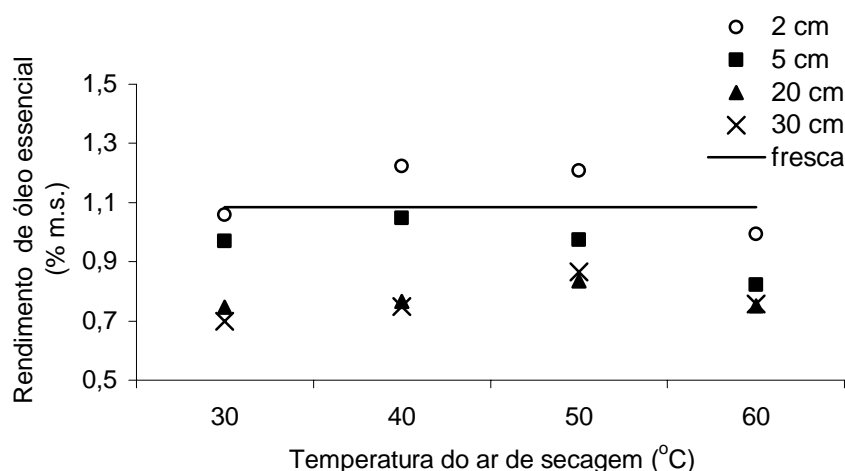


Figura 12 - Rendimento do óleo essencial de folhas de *Cymbopogon citratus* obtido da planta fresca e de diferentes tratamentos de secagem.

No Quadro 06 apresentam-se os valores médios do teor de óleo essencial obtidos nos diferentes ensaios de secagem e comparados pelo teste “t” com o rendimento obtido na planta fresca.

Quadro 06 – Valores médios do teor de óleo essencial (% m.s.) de folhas de *Cymbopogon citratus* submetidas à secagem em diferentes temperaturas e comprimentos de corte

Comprimento de corte (cm)	Temperatura do ar de secagem (°C)			
	30	40	50	60
2	1,0592 <sup>n.s.</sup>	1,2222*	1,2082*	0,9944 <sup>n.s.</sup>
5	0,9703*	1,0482 <sup>n.s.</sup>	0,9738*	0,8232*
20	0,7475*	0,7664*	0,8356*	0,7519*
30	0,6982*	0,7482*	0,8659*	0,7581*

\* Difere estatisticamente do teor de óleo essencial na planta fresca (1,0846%), pelo teste t (P < 0,01); <sup>n.s.</sup> Não difere estatisticamente.

Os resultados demonstram que os tratamentos de 2 cm e 30°C, 2 cm e 60°C e 5 cm e 40°C, não apresentaram diferença estatística em relação a planta fresca cujo rendimento obtido foi de 1,0846%.

Os tratamentos de 2 cm e 40°C e 2 cm e 50°C, apresentaram resultados superiores ao da planta fresca e aos demais tratamentos, demonstrando serem os mais indicados. Tal resultado está de acordo com o obtido por alguns autores em estudo realizado com secagem folhas da mesma espécie: Leal et al. (1998), obtiveram na temperatura do ar de secagem de 40°C, maior rendimento do óleo essencial tanto em relação à planta recém-colhida, como para os demais tratamentos de secagem (30, 50, 60, 70 e 80°C). Buggle et al. (1999) encontraram melhores resultados na secagem a 50°C em comparação as temperaturas de 30, 60, 70 e 90°C. Martins et al. (2002) recomendam, para a secagem em secadores com leito fixo, temperatura máxima de 40°C.

#### 4.1.3.2. Comparação entre os tratamentos de secagem

O Quadro 07 apresenta o resumo da análise de variância do efeito do comprimento de corte das folhas de *Cymbopogon citratus* e da temperatura do ar de secagem no teor de óleo essencial.

Quadro 07 – Resumo da análise de variância dos dados obtidos de rendimento de óleo essencial de folhas de *C. citratus*, em diferentes comprimentos de corte e submetidas ao processo de secagem a várias temperaturas

Fonte de Variação	GL	QM	F
Temperatura ar de secagem (T)	3	0,051284	5,34*
Erro (a)	8	0,009599	
Comprimento de corte (c)	3	0,340539	49,32*
T x c	9	0,011233	1,63 <sup>n.s.</sup>
Erro (b)	24	0,006906	
Total	47		
CV = 9,19%			

<sup>n.s.</sup> Não significativo;

\* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

Observa-se pelo Quadro acima que a interação (T x c) foi não significativa, ou seja, os fatores comprimento de corte e temperatura do ar de secagem atuam independentemente sobre o rendimento do óleo essencial. Tendo em vista os resultados obtidos na análise de variância, passou-se para a análise de cada fator separadamente.

A análise do efeito comprimento de corte sobre teor de óleo essencial foi realizada por meio de regressão, verificou-se que o modelo de regressão hiperbólico foi o mais adequado para explicar a variação no teor de óleo em função do comprimento de corte das folhas (Figura 13).

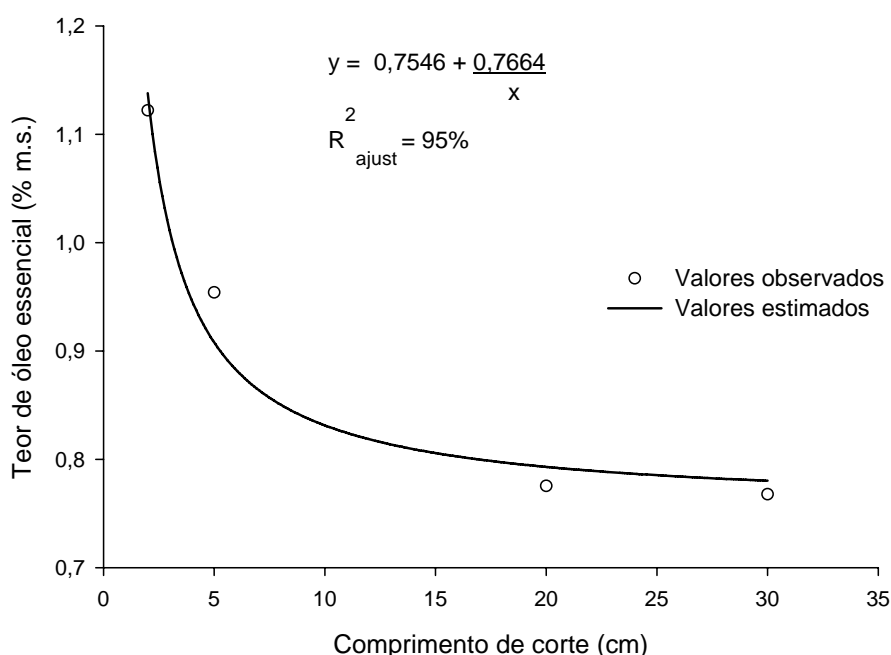
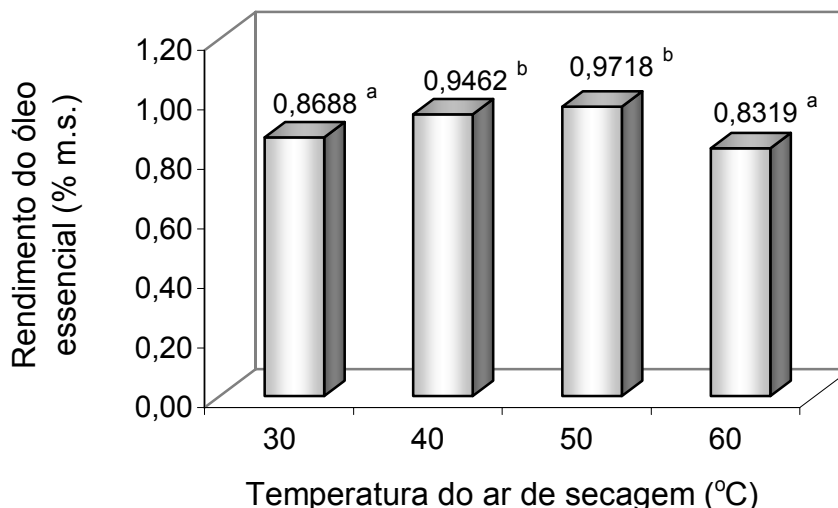


Figura 13 – Rendimento de óleo essencial obtido na secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* em função do comprimento de corte.

Observa-se redução do teor de óleo com o aumento do comprimento de corte das folhas. Segundo Barr (1995), alterações mecânicas causadas no tecido vegetal, como redução do tamanho do material a ser seco, aumenta a taxa de secagem pela ruptura das células, facilitando o movimento de água e aumentando a superfície de evaporação o que proporciona maior uniformização e rapidez na secagem, possibilitando menores perdas dos seus constituintes por meio da respiração do produto e das atividades enzimáticas.

Para o fator temperatura do ar de secagem, não se conseguiu um ajuste satisfatório de uma equação de regressão ( $P > 0,05$ ), desta forma, optou-se por realizar a análise dos dados por meio de teste de médias.



\* As médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knot a 5% de probabilidade

Figura 14 – Rendimento de óleo essencial de *Cymbopogon citratus* obtido em diferentes temperaturas do ar de secagem.

Pela Figura 14, observa-se que as temperaturas de 40 e 50°C foram as que apresentaram maior rendimento do óleo essencial. Possivelmente na temperatura de 30°C os valores foram menores, devido ao maior tempo no processo de secagem, o que possibilita a continuidade da atividade metabólica da planta e a degradação do óleo essencial. Já na temperatura de 60°C, o menor rendimento está, possivelmente, ligado à volatilização do óleo durante a secagem. Segundo Simões e Spitzer (2003), a principal característica dos óleos essenciais é a volatilidade. Em geral não são estáveis, principalmente na presença de fatores como: ar, luz, umidade, metais e calor. Buglle et al. (1999), avaliando a influência de diferentes temperaturas de secagem (30, 50, 70 e 90°C) em folhas do *Cymbopogon citratus*, observaram que o maior rendimento do óleo essencial ocorreu nas temperaturas de 30 e 50°C, as quais não apresentaram diferença significativa entre si, porém, na temperatura de 30°C, notou-se o

desenvolvimento de fungos. Nas temperaturas de 70 e 90°C, houve decréscimo significativo na quantidade de óleo essencial.

O Quadro 08 apresenta o tempo de secagem necessário, em cada tratamento, para se chegar ao teor de umidade final estipulado de aproximadamente 0,11 b.s.

Quadro 08 – Tempo de secagem (minutos) de folhas de *Cymbopogon citratus* para se obter o teor de umidade de armazenagem

Comprimento de corte (cm)	Temperatura do ar de secagem (°C)			
	30	40	50	60
2	3864	765	320	186
5	4104	825	395	204
20	4488	1065	480	228
30	4488	1185	425	234

Observa-se neste Quadro, que o tempo necessário para realizar a secagem diminuiu com a redução do tamanho das folhas. O corte possibilitou melhor evaporação da água por promover maior superfície de contato do produto com o ar de secagem e também por ter facilitado o movimento no sentido longitudinal já que as folhas, em sua constituição apresentam uma cutícula lisa constituída por grupos de células lignificadas e tricomas tectores que revestem a epiderme e desempenham proteção mecânica e evitam transpirações excessivas, dificultando a saída da água no processo de secagem.

Ainda pelo Quadro 08, observa-se que o efeito do corte das folhas na redução do tempo de processamento diminuiu com o aumento da temperatura do ar de secagem. Esta observação coincide com Madamba et al. (1996), que em estudo realizado sobre a secagem de fatias de alho em diferentes espessuras (2 a 4 mm) e a diferentes temperaturas, relatam ser o aumento da temperatura, o fator de maior influência na aceleração do processo.

A escolha da melhor prática a ser adotada para a espécie em estudo dependeria de uma análise econômica, já que para se atingir temperaturas mais elevadas, exige-se maior consumo de combustível do secador assim como para a redução do tamanho das folhas, exigiria mão-de-obra e/ou

equipamento para o corte. Durante a operação de corte das folhas no tamanho de 2 cm, manualmente, com tesoura de poda, fez-se o monitoramento da produtividade de pessoas saudáveis de idade média de 28 anos. Observou-se que em 1 hora, uma pessoa do sexo feminino cortava em média 1,44 kg, enquanto uma pessoa sexo masculino cortava 2,02 kg. Segundo Castro e Ramos (2003), a produtividade de 10000 kg ha<sup>-1</sup> de planta verde é normal na primeira colheita, reduzindo-se nas demais. Desta forma, percebe-se a necessidade da adaptação de equipamentos para redução do tamanho das folhas, tendo em vista que o trabalho realizado manualmente demandaria muita mão de obra e tempo.

#### 4.1.4. Influência do processo de secagem no teor de citral do óleo essencial

Para avaliação da influência do processo de secagem na quantidade de citral presente no óleo essencial das folhas de *C. citratus*, inicialmente, realizou-se a identificação dos componentes do óleo essencial, por meio do equipamento CG-EM, em especial o neral (*Z*-citral) e o geranial (*E*-citral).

A Figura 15 apresenta o cromatograma do óleo essencial extraído de folhas secas de *C. citratus*.

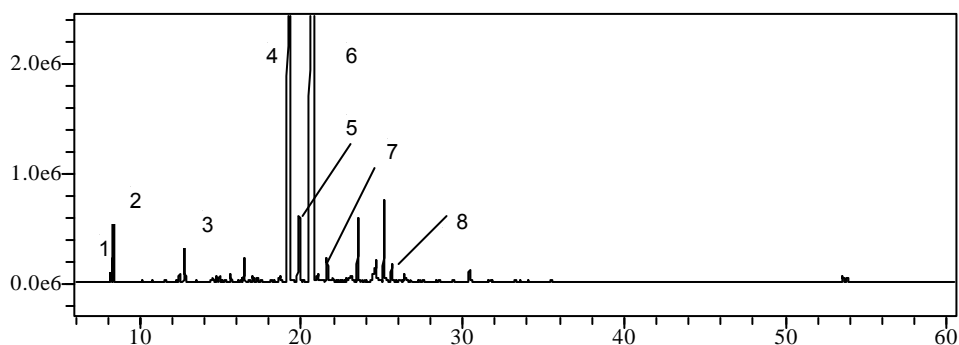


Figura 15 - Cromatograma do óleo essencial de folhas secas de *Cymbopogon citratus*, cultivada em Viçosa-MG.

O Quadro 09 apresenta o tempo médio de retenção e o índice de Kovats dos componentes identificados pelo cromatograma apresentado na Figura 09.

Quadro 09 – Principais componentes do óleo essencial de folhas secas de *Cymbopogon citratus*, cultivada em Viçosa-MG, determinados por CG-EM

Pico	Componente	Massa Molar	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats (%)
01	6-metil-5-hepten-2-ona		8,166	997
02	Mirceno	136	8,376	986
03	Linalol		12,764	1096
04	Z-Citral (Neral)	152	19,317	1244
05	Geraniol		19,873	1257
06	E-Citral (Geranial)	152	20,685	1275
07	2-undecanona		21,596	1294
08	Acetato de geranil		25,608	1388

Durante as injeções, observaram-se diferenças entre os resultados obtidos nos cromatogramas provenientes dos mesmos tratamentos. O Quadro 10 apresenta algumas dessas observações.

Quadro 10 – Teor de citral obtido nos diferentes tratamentos de secagem e suas respectivas repetições

Repetição	Tratamento		
	10 cm 30 + 2 °C	30 cm 50°C*	5 cm 60°C
R1	73,80%	55,32%	90,33%
R2	89,03%	90,07%	89,00%
R3	89,14%	88,68%	61,71%

\* comprimento da folha 30 cm, secagem a 50°C

Pelos resultados obtidos, percebe-se a variação entre as repetições dentro de um mesmo tratamento com a diminuição do conteúdo de citral. Tendo em vista tais variações, algumas amostras foram novamente preparadas e injetadas, com o intuito de verificar a possibilidade de ter ocorrido algum erro proveniente da preparação das mesmas. Como os resultados obtidos foram semelhantes aos observados anteriormente, eliminou-se essa possibilidade. Descartou-se também a chance de haver

algun erro proveniente na manipulação durante injeção das amostras, já que o aparelho contava com injetor automático.

Nas amostras que apresentavam menor concentração de citral, organolépticamente verificava-se com o passar do tempo, que as mesmas mantinham sua coloração amarelo brilhante, porém apresentavam maior viscosidade e um odor desagradável, aparentando estar ocorrendo a decomposição do óleo essencial.

Para avaliar tal hipótese, foram repetidas algumas extrações nos diversos tratamentos de secagem e percebeu-se que, inicialmente, logo após a extração, as amostras de óleo essencial apresentavam-se semelhantes em termos de aroma agradável e consistência líquida oleosa, porém, com o decorrer do tempo, algumas começavam a apresentar sinais de degradação do óleo essencial, sem que houvesse qualquer indicativo de que tal fenômeno fosse decorrente de algum dos tratamentos pós-colheita avaliados, devido ao fato de que a degradação era observada de forma aleatória nos diferentes tratamentos, repetições e até mesmo nas amostras de óleo essencial provenientes da extração da planta fresca.

Devido à degradação não ser um fato esperado experimentalmente, não foi possível quantificar com precisão quantos dias as amostras permaneciam intactas antes de se iniciar o processo de degradação do óleo essencial, mas observou-se que algumas degradações ocorreram em menos de 30 dias após a extração e outras com tempo superior a 40 dias.

Para avaliação da possível degradação de algumas amostras do óleo essencial, foram realizadas análises por cromatografia gasosa, acoplada à espectrometria de massas.

Tomando-se como referência as amostras de óleo extraídas da planta fresca, observou-se uma significativa discrepância entre as repetições. O teor de citral encontrado foi de 86,29%, 91,42% e 60,73% para R1, R2 e R3, respectivamente.

Os cromatogramas obtidos 60 dias após a extração das amostras R2 e R3 do tratamento referente à planta fresca, estão descritos na Figura 16.

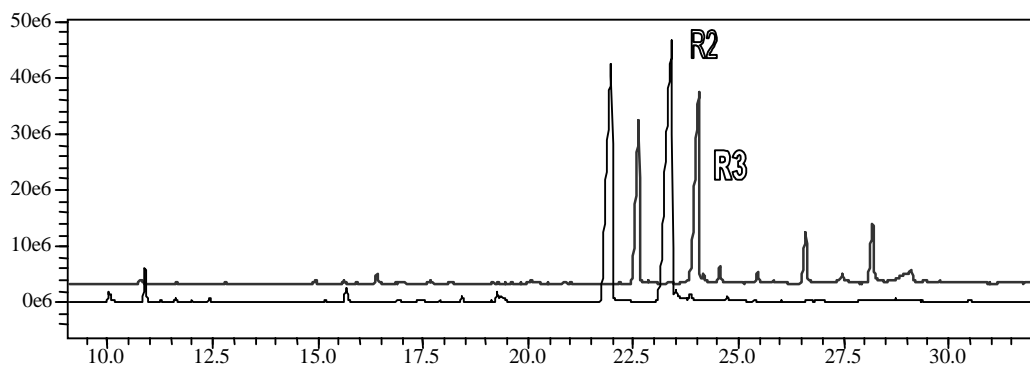


Figura 16 – Cromatograma das amostras R2 e R3, do tratamento proveniente das plantas frescas, analisadas 90 dias após a extração.

Pela Figura acima, observa-se a diferença entre os cromatogramas com o aparecimento de dois picos na amostra R3 (TR = 26,5 e 28,2 min), não visíveis na amostra R2.

Novas variações na concentração do citral foram observadas após 90 dias como é mostrado na Figura 17. Observa-se uma mudança no perfil do cromatograma da amostra R3, com a diminuição na concentração de citral, totalizando 33,22% da composição do óleo, não havendo, no cromatograma, a identificação de picos que pudessem ser de componentes provenientes da degradação do citral. Na amostra R2 a concentração do citral foi de 86,69%.

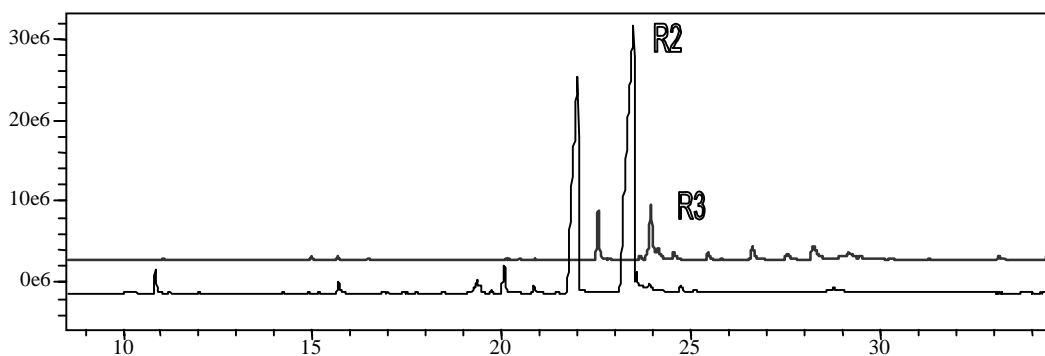


Figura 17 – Cromatograma das amostras R2 e R3, do tratamento proveniente das plantas frescas, analisadas 180 dias após a extração.

Nas Figuras 18 e 19 apresentam-se os cromatogramas de cada amostra nas diferentes datas de avaliação.

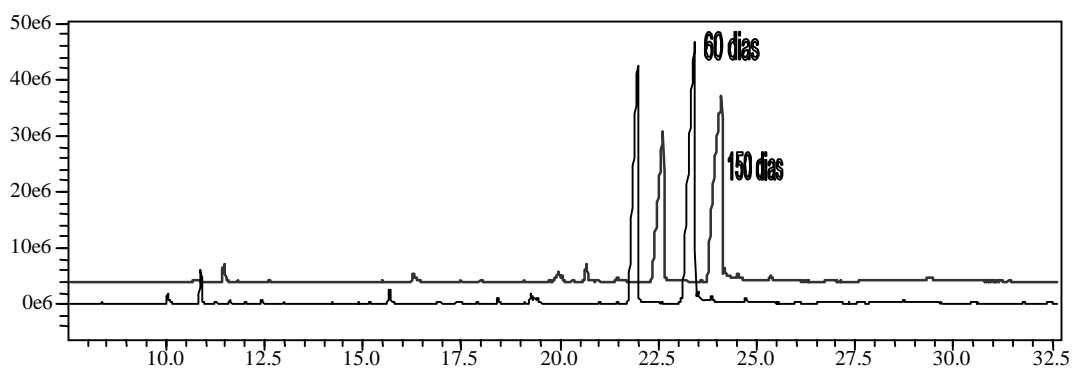


Figura 18 – Cromatograma da amostra R2, submetida à análise em diferentes épocas após a extração.

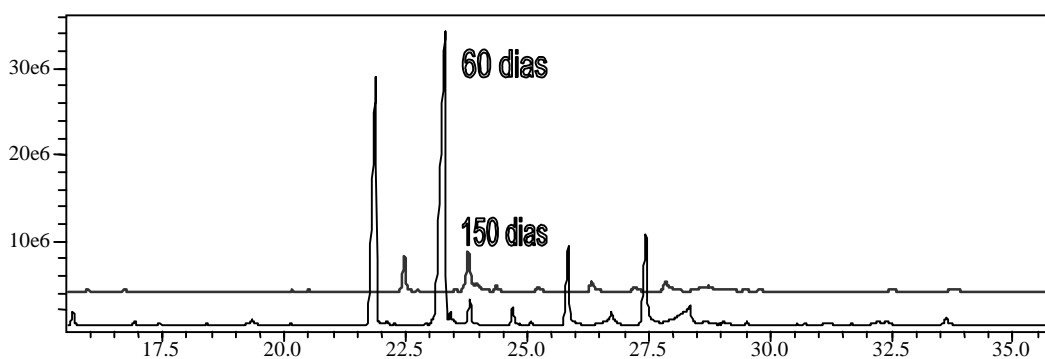


Figura 19 – Cromatogramas da amostra R3 submetidas à análise em diferentes épocas após a extração.

Apesar da diminuição na concentração dos componentes principais, neral e geranial, na amostra R2, nas diferentes datas, observa-se que o perfil do cromatograma permanece praticamente o mesmo, ao contrário do que ocorre na amostra R3.

Observou-se que a amostra R2 não apresentava sinais aparentes de degradação, mantendo cheiro agradável e consistência oleosa, já a amostra R3 apresentava odor desagradável e consistência bastante viscosa.

A Figura 20 mostra os principais compostos identificados na amostra R3 aos 60 dias. Em nenhum dos espectros de massas referentes aos picos “A” e “B”, (Figuras 21 e 22), foi possível o reconhecimento do pico do íon molecular, o que dificultou a identificação dos componentes do óleo essencial, mesmo com o cálculo do índice de Kovats, devida à baixa

similaridade entre o componente da amostra e as opções apresentadas pela biblioteca do aparelho.

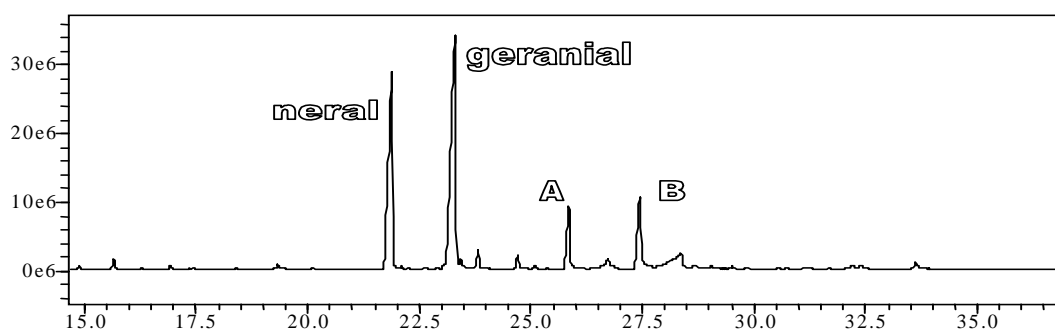


Figura 20 – Cromatograma da amostra R3 analisada 60 dias após a extração.

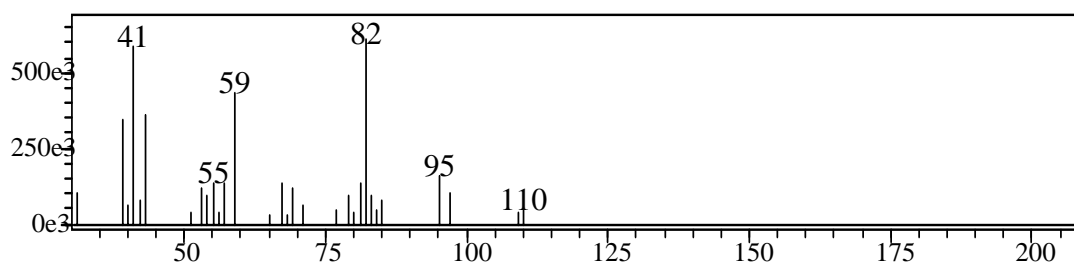


Figura 21 – Espectro de massa do pico “A” da amostra R3.

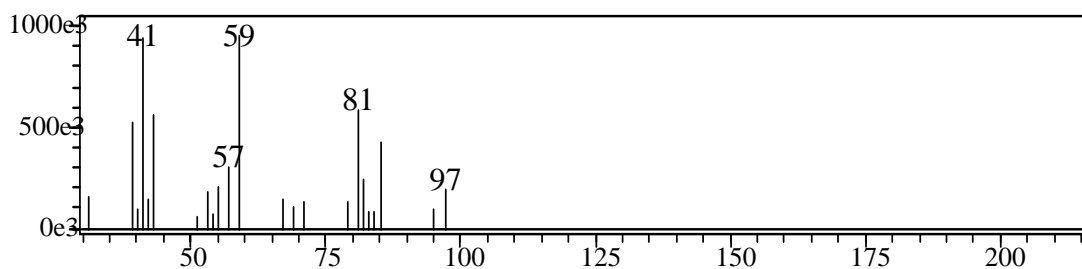


Figura 22 – Espectro de massa do pico “B” da amostra R3.

Dando continuidade na avaliação do possível processo de degradação do óleo essencial, algumas amostras foram caracterizadas por meio de análise dos espectros no Infravermelho (IV).

O espectro no IV Geranial (padrão) apresentou uma banda de carbonila conjugada com ligação dupla em  $1674\text{ cm}^{-1}$ . Dois sinais de pequena e média intensidade de dupla não conjugada e conjugada foram observados em  $1633\text{ cm}^{-1}$  e  $1611\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. O sinal de deformação de C-H de aldeído foi observado em  $2770\text{ cm}^{-1}$  (Figura 23).

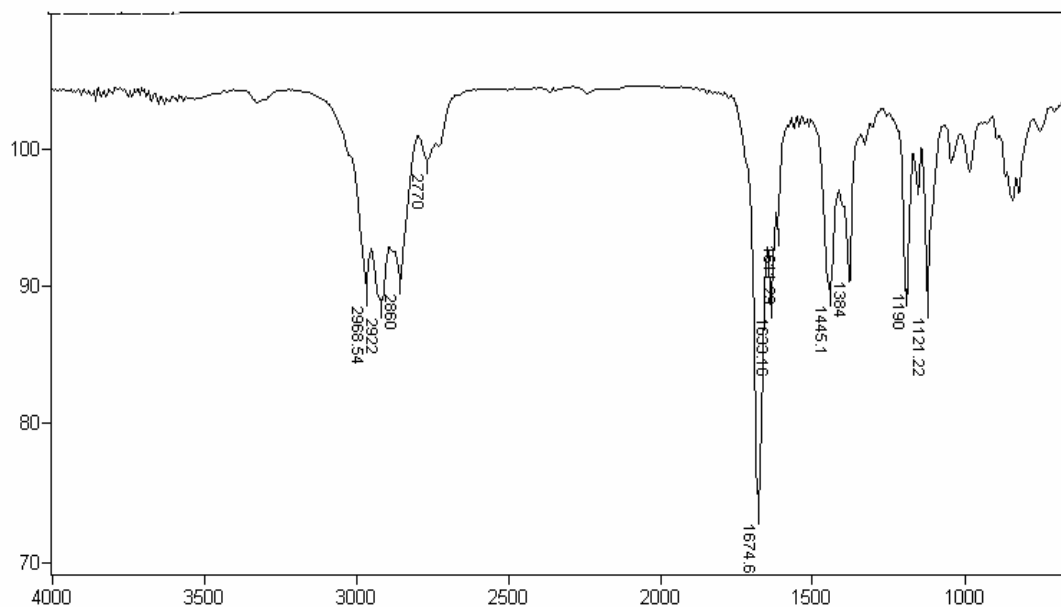


Figura 23 – Espectro no IV do padrão Geranial.

Nas Figuras 24 e 25 têm-se os espectros no IV das amostras do óleo essencial aparentemente não degradadas, provenientes de diferentes tratamentos, planta fresca (R2) e folhas picadas no comprimento de 5 cm e secas a  $60^{\circ}\text{C}$  (R4).

Observou-se que, apesar de serem de amostras de óleo essencial provenientes de diferentes tratamentos, os espectros foram semelhantes, em ambos foram observados sinais que são comuns ao espectro do geranial mostrado na Figura 23. Desta forma, destacam-se os sinais na região de  $2762$  e  $2730\text{ cm}^{-1}$  atribuídos à deformação axial de C-H de aldeído, assim como a banda de carbonila de aldeído em  $1676\text{ cm}^{-1}$  e os sinais de dupla ligação na região de  $1636$  e  $1613\text{ cm}^{-1}$ .

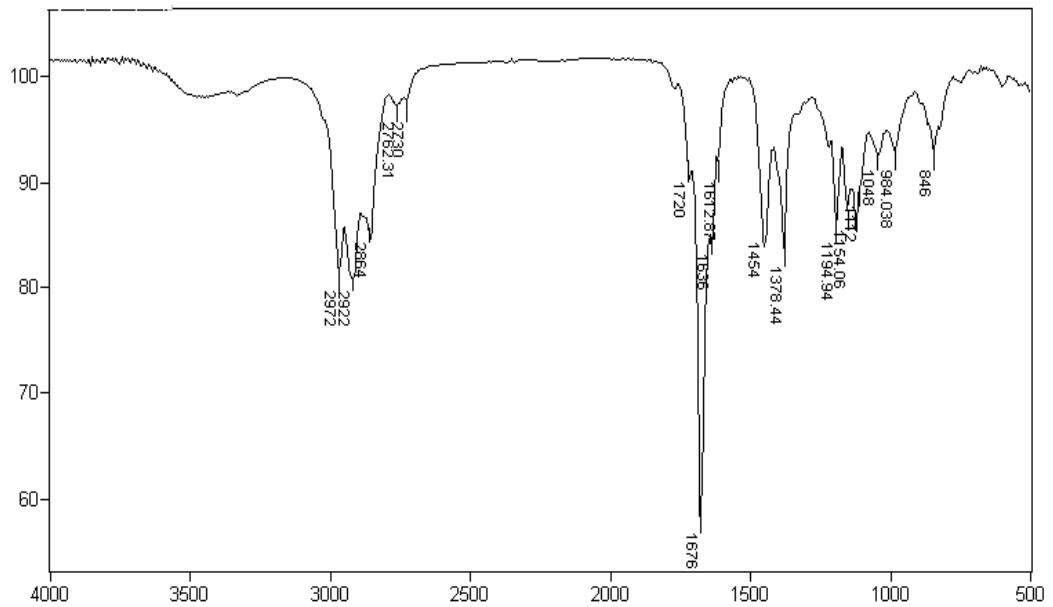


Figura 24 – Espectro no IV da amostra do óleo essencial, aparentemente não degradado, obtido da planta fresca (R2).

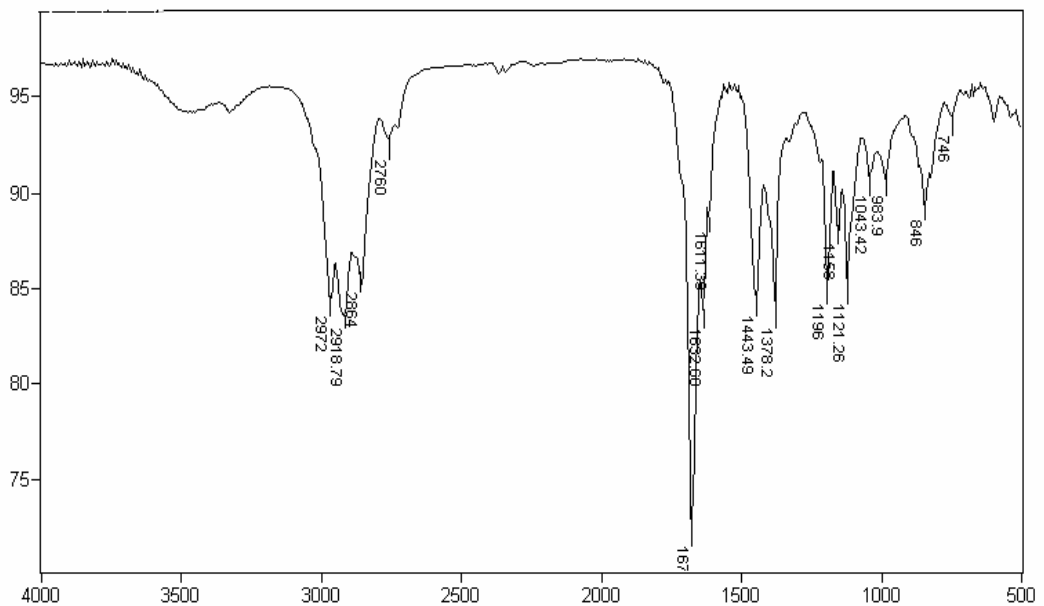


Figura 25 – Espectro no IV da amostra do óleo essencial, aparentemente não degradado, obtido do tratamento do comprimento de corte da folha de 5 cm e secagem a 60°C (R4).

Nos espectros das Figuras 26 e 27 observou-se o aparecimento da banda em  $1716\text{ cm}^{-1}$  e outra centrada em  $3417\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado,

desapareceu o sinal em  $1613\text{ cm}^{-1}$  atribuído à dupla ligação conjugada com a carbonila. Além disso, foram observados o aparecimento de várias bandas de intensidade forte na carbonila conjugada com ligação dupla.

Por estas observações pode-se sugerir que os componentes principais do óleo (neral e geranial) foram transformados em compostos hidroxilados (banda em  $3417\text{ cm}^{-1}$ ) e pelo aumento do número de sinais entre  $1600$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Produtos constituídos de ligações C–O dão sinais no IV na região de  $1000$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  o que confirma a ocorrência do processo de degradação por oxidação.

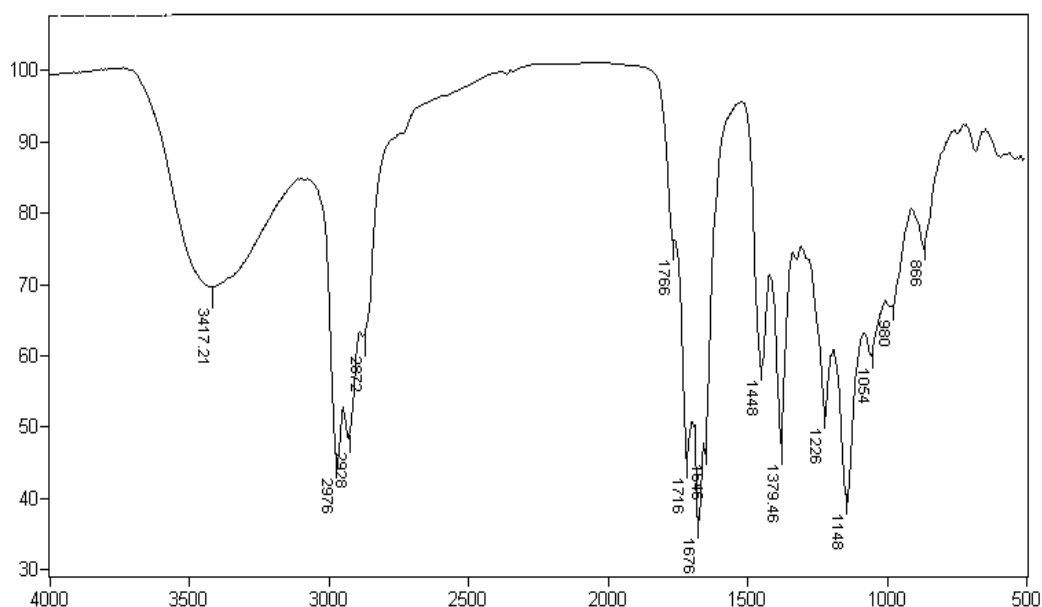


Figura 26 – Espectro no IV da amostra do óleo essencial, aparentemente degradado, obtido da planta fresca (R2).

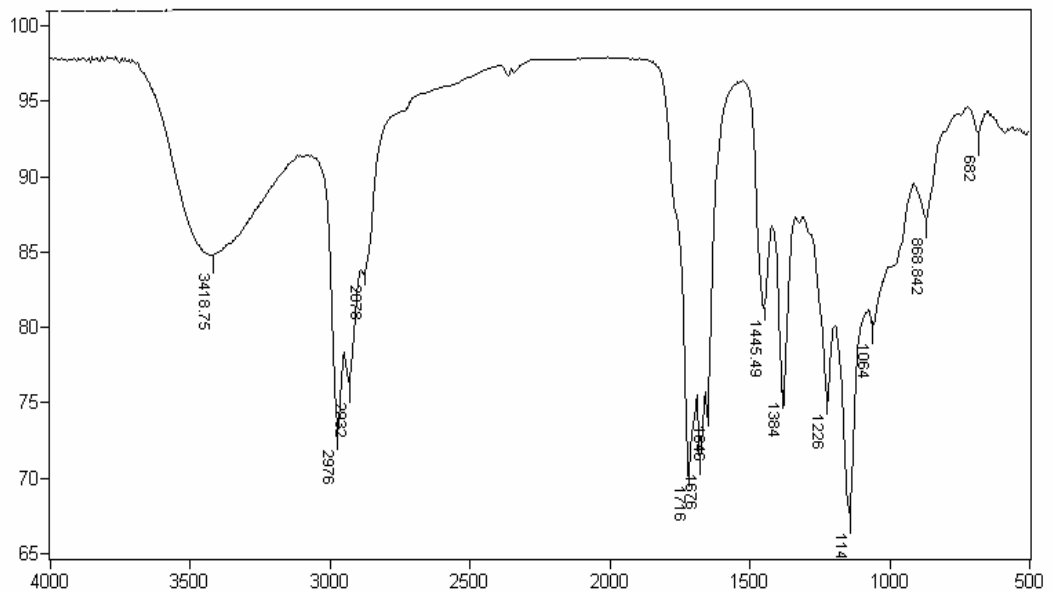


Figura 27 – Espectro no IV da amostra do óleo essencial, aparentemente degradado, obtido do tratamento do comprimento de corte da folha de 5 cm e secagem a 60°C (R6).

Segundo Araújo (2004), a oxidação é a principal causa da deterioração de vários produtos biológicos, alterando diversas propriedades, como qualidade sensorial (sabor, aroma, textura e cor), valor nutricional, funcionalidade, toxidez, promovendo degradação de vitaminas, pigmentos e ácidos graxos essenciais.

Ainda segundo o autor, o alto teor de monoterpenos presente na composição de um óleo essencial implica num produto instável, sensível à luz e ao calor. Normalmente, na Indústria, alguns óleos essenciais como o de citrus, são submetidos ao processo de desterpenação, no qual a fração de terpenos sofre uma redução parcial. O objetivo desse processo é concentrar os componentes responsáveis pelo aroma (no caso do citrus, o citral) e assegurar ao produto maior estabilidade, tornando-o menos sensível à oxidação. Vários processos são utilizados para esse fim, como destilação fracionada a vácuo, extração seletiva por solventes, separação cromatográfica e, mais recentemente, desterpenação com CO<sub>2</sub>-supercrítico.

#### 4.1.5. Influência do processo de secagem na cor verde das folhas

Avaliou-se a degradação da cor verde, durante o processo de secagem nas temperaturas de 40 e 50°C, devido as mesmas resultarem num produto seco com maior rendimento de óleo essencial.

Na Figura 28 apresentam-se os dados observados e estimados de razão de umidade e da taxa de degradação da cor verde (coordenada  $a^*$ ).

Pode-se constatar a influência da temperatura na razão de umidade (RU) e na taxa de variação da cor verde ( $Tva^*$ ) do produto.

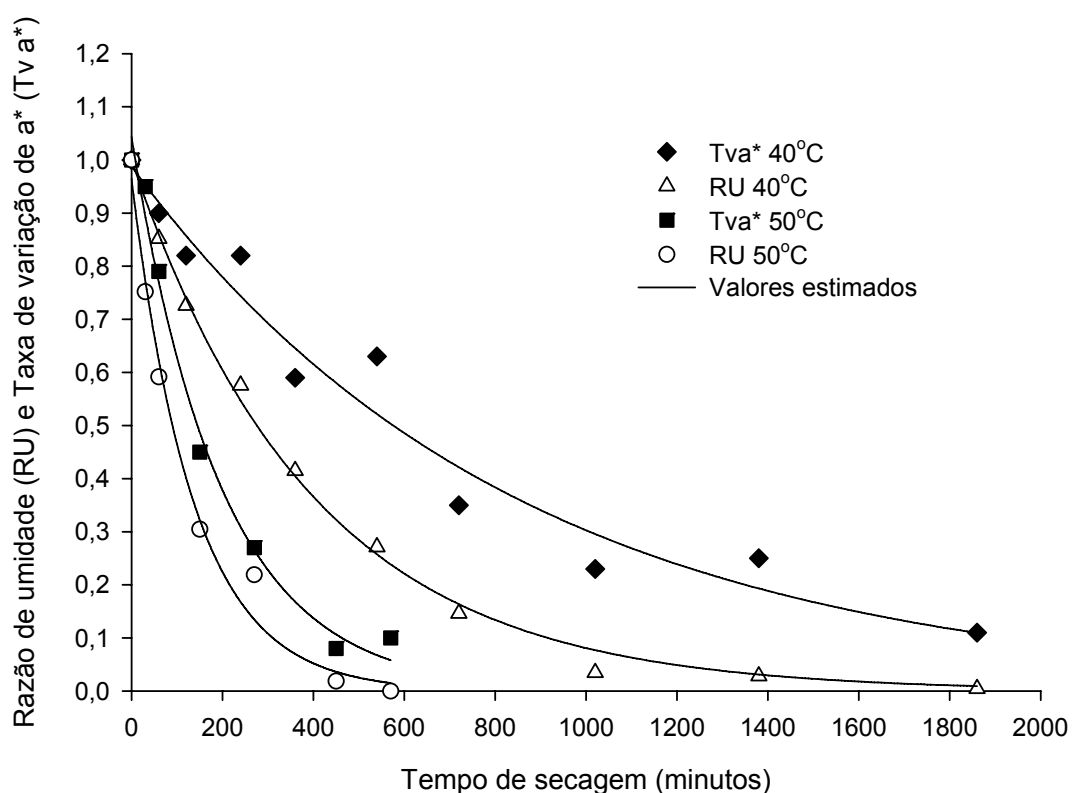


Figura 28 – Valores estimados e observados de razão de umidade (RU) e taxa de variação da coordenada  $a^*$  ( $Tva^*$ ) durante a secagem de *Cymbopogon citratus* em diferentes temperaturas.

No Quadro 11 apresentam-se as equações ajustadas aos valores observados de  $T_{va}^*$  e de RU durante o processo de secagem.

Quadro 11 – Modelos ajustados ao valores observados de taxa de variação da coordenada  $a^*$  ( $T_{va}^*$ ) e de razão de umidade (RU) em função do tempo (t) durante a secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* em diferentes temperaturas

Temperatura do ar de secagem (°C)	Parâmetro avaliado	Modelo ajustado	$R^2_{ajust}$ (%)
40°C	$T_{va}^*$	$T_{va}^* = 0,9880 \exp^{(-0,0012*t)}$	95,60
	RU	$RU = 1,002 \exp^{(-0,0025*t)}$	99,67
50°C	$T_{va}^*$	$T_{va}^* = 1,0437 \exp^{(-0,0051*t)}$	98,82
	RU	$RU = 0,9650 \exp^{(-0,0073*t)}$	98,51

Observa-se que os valores referentes à taxa de degradação da cor verde na secagem do *C. citratus* ajustaram-se ao modelo cinético de primeira ordem. Tais resultados estão de acordo com estudos realizados em tratamentos térmicos com pimenta verde (AHMED et al., 2002) e pêra (IBARZ, 1999). Segundo Schwartz & Von Elbe (1983) a decomposição da clorofila pela exposição ao calor segue a reação cinética de primeira ordem, de tal forma que a mudança na coloração de vegetais verdes segue o mesmo modelo.

Utilizando-se as equações de  $T_{va}^*$  apresentadas no Quadro 11, estimou-se os valores da coordenada  $a^*$ , as quais são apresentados na Figura 29.

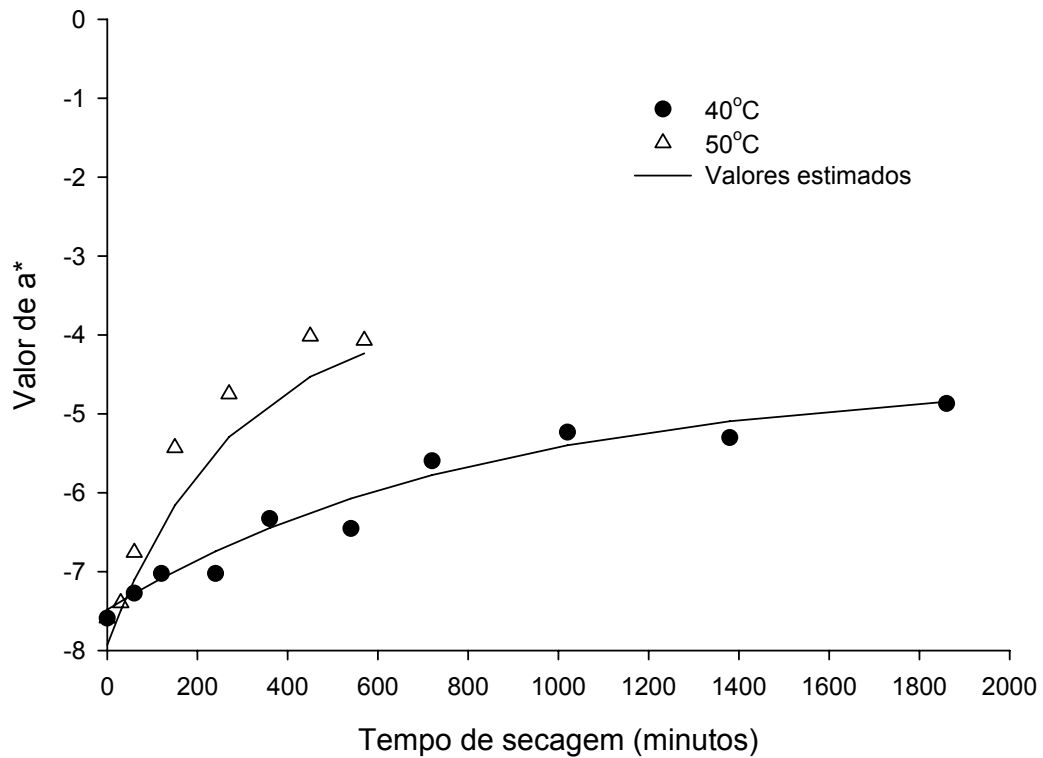


Figura 29 – Valor da coordenada  $a^*$  durante a secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* em diferentes temperaturas do ar.

Pela Figura 29 é possível perceber o aumento do valor da coordenada  $a^*$  durante o processo de secagem, indicando a perda da cor verde. A qual foi mais intensa na temperatura de 50°C, apesar de ser considerada, dentro da escala colorimétrica, pequena a diferença entre os valores finais obtidos nos tratamentos. Maskan (2001) observou aumento no valor de  $a^*$  durante a secagem de kiwi na secagem em microondas. Ibarz et al. (1999) em estudo realizado com tratamento térmico de purê de pêra, constataram que os valores do parâmetro  $a^*$  aumentaram de acordo com o aumento das diferentes temperaturas avaliadas.

## 4.2. Armazenamento

### 4.2.1. Influência do processo de armazenamento no teor de óleo essencial

O Quadro 12 apresenta o resumo da análise de variância do efeito da variável embalagem e tempo no armazenamento no óleo essencial de folhas secas de *C. citratus* mantidas em ambiente não controlado.

Quadro 12 – Resumo da análise de variância dos dados obtidos de teor de óleo essencial no armazenamento de folhas de *Cymbopogon citratus*

Fonte de Variação	GL	QM	F
Embalagem (e)	2	0,001541	0,466 <sup>n.s.</sup>
Tempo de armazenagem (t)	6	0,055578	16,805*
e x t	12	0,002318	0,701 <sup>n.s.</sup>
Resíduo	42	0,003307	
Total	62		
CV = 8,14%			

<sup>n.s.</sup> Não significativo;

\* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se pelo Quadro acima que somente a variável tempo de armazenamento apresentou efeito significativo sobre o teor de óleo essencial nas amostras, não havendo influência do tipo de embalagem utilizada. Tendo em vista os resultados obtidos na análise de variância, passou-se para a análise do fator tempo por meio de regressão. A Figura 30 apresenta os dados observados e calculados de teor de óleo essencial, com a respectiva equação de ajuste.

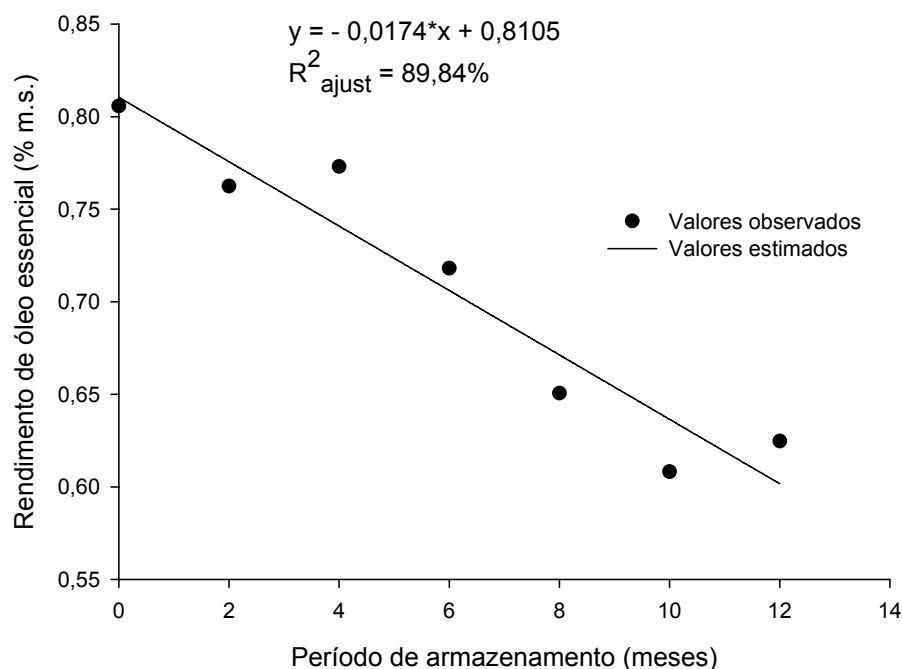


Figura 30 – Valores observados e estimados de rendimento de óleo essencial de secas folhas de *Cymbopogon citratus* armazenadas em ambiente não controlado.

Pela Figura 30 observa-se que, houve efeito linear decrescente do tempo de armazenamento sobre o teor de óleo essencial. Apesar da diminuição do teor de óleo durante o armazenamento, o valor obtido ao final dos 12 meses encontra-se dentro do estabelecido pela Farmacopéia Brasileira IV (2003), a qual recomenda que a droga vegetal da espécie deve ser constituída de folhas dessecadas contendo, no mínimo, 0,5% de óleo essencial, podendo dessa forma, o produto ser comercializado dentro do instituído pela legislação.

#### 4.2.2. Influência do processo de armazenamento na porcentagem de citral

O Quadro 13 apresenta o resumo da análise de variância do efeito das variáveis embalagem e tempo de armazenamento na quantidade de

citral do óleo essencial obtido de folhas secas de *C. citratus* armazenadas em ambiente não controlado.

Quadro 13 – Resumo da análise de variância dos dados obtidos de teor de citral do óleo essencial de folhas secas de *Cymbopogon citratus* armazenadas em ambiente não controlado

Fonte de Variação	GL	QM	F
Embalagem (e)	2	0,000679	0,210 <sup>n.s.</sup>
Tempo de armazenagem (t)	6	0,023904	7,389*
e x t	12	0,001254	0,388 <sup>n.s.</sup>
Resíduo Puro	42	0,003235	
Total	62		
CV = 9,15%			

<sup>n.s.</sup> Não significativo;

\* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se pelo Quadro acima que somente o variável tempo de armazenamento apresentou efeito significativo sobre o teor de citral contido no óleo essencial das amostras, não havendo influência do tipo de embalagem utilizada.

A Figura 31 apresenta a variação do teor de óleo, da porcentagem de citral no óleo e a porcentagem de citral no produto, ou seja, nas folhas secas, no decorrer do armazenamento.

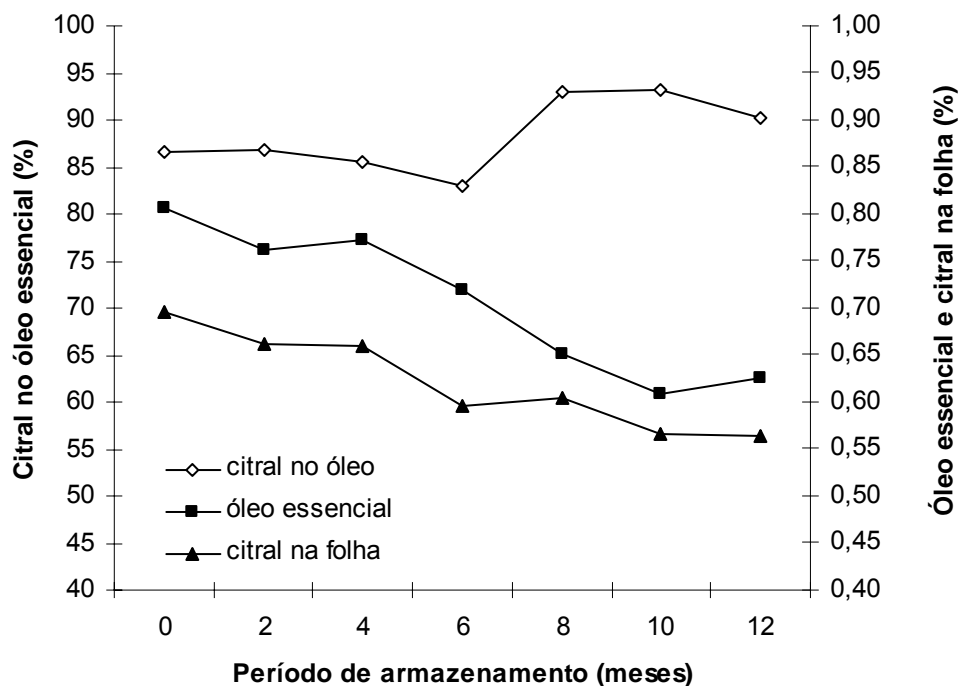


Figura 31 – Valores obtidos da quantidade de citral e de óleo essencial de folhas secas de *Cymbopogon citratus* durante o armazenamento em ambiente não controlado.

Observa-se que no início do armazenamento o citral correspondia cerca de 86% da composição total do óleo essencial, com o decorrer do armazenamento, houve diminuição do teor de óleo essencial, conforme descrito anteriormente, assim como do citral na planta. Pela porcentagem final de citral no óleo essencial, nota-se que houve degradação maior dos outros componentes do óleo, de tal maneira, que no final do período, o valor final de citral correspondia a 90% da composição total do óleo. A Farmacopéia Brasileira IV (2003) estabelece que o óleo essencial do *C. citratus*, extraído de folhas dessecadas deve ser constituído de, no mínimo, 60% de citral, não estabelecendo limites mínimos para os demais componentes.

Misharina et al. (2001, 2003) avaliando amostras de óleo essencial de folhas manjerona (*Majorana hortensis*) e sementes coentro (*Coriandrum sativum*) armazenadas durante doze meses observaram aumento de alguns constituintes enquanto outros diminuíam devido a transformações químicas

dos compostos terpênicos, os quais comumente sofrem modificações na presença de luz, oxigênio, umidade, calor, etc.

Os resultados encontrados pelos autores anteriormente citados, referem-se ao armazenamento de óleos essenciais após a extração, no presente trabalho, tem-se a avaliação do óleo essencial de *C. citratus* durante o armazenamento das folhas. Pelos resultados obtidos, percebe-se que o óleo essencial contido nas folhas armazenadas, da mesma forma, sofre transformações durante o período de armazenamento, que podem estar relacionados a fatores como oxigênio, umidade, calor e temperatura. Como não houve diferença no percentual de citral entre as embalagens utilizadas, acredita-se que o fator luz não apresentou influência na composição química do óleo essencial, tendo em vista que a embalagem 02 (polipropileno) não protegia o produto da ação da luz ambiente.

Sakamura (1987), em estudo realizado com o armazenamento de gengibre (*Zingiber officinale* "Oshoga"), observou diminuição na quantidade de óleo essencial, aumento no conteúdo de neral e geranial e redução do acetato de geranila. O autor considera que, o acetato de geranila tenha sido hidrolisado em geraniol e este oxidado para geranial e neral.

Levando-se em consideração os trabalhos citados, buscou-se relacionar a diminuição de algum componente com o aumento do citral no óleo essencial, porém não se observou nenhuma relação que pudesse servir como explicação para o resultado obtido, podendo as variações encontradas, estarem relacionadas a algum dos constituintes cuja identificação não foi possível.

#### **4.2.3. Influência do processo de armazenamento na porcentagem de mirceno**

O Quadro 14 apresenta o resumo da análise de variância do efeito da variável embalagem e tempo no armazenamento sobre teor de mirceno do óleo essencial de folhas secas de *Cymbopogon citratus* em ambiente não controlado.

Quadro 14 – Resumo da análise de variância dos dados obtidos de teor de mirceno no armazenamento de folhas de *Cymbopogon citratus*

Fonte de Variação	GL	QM	F
Embalagem (e)	2	0,000013	0,221 <sup>n.s.</sup>
Tempo de armazenagem (t)	5	0,000348	5,917*
e x t	10	0,000032	0,542 <sup>n.s.</sup>
Resíduo Puro	36	0,000059	
Total	53		
CV = 7,76%			

<sup>n.s.</sup> Não significativo;

\* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se que somente a variável tempo de armazenamento apresentou efeito significativo sobre o teor de mirceno contido no óleo essencial das amostras, não havendo influência do tipo de embalagem utilizada.

A Figura 32 apresenta a variação do teor de óleo, da porcentagem de mirceno no óleo e a porcentagem de mirceno no produto, ou seja, nas folhas secas, no decorrer do armazenamento.

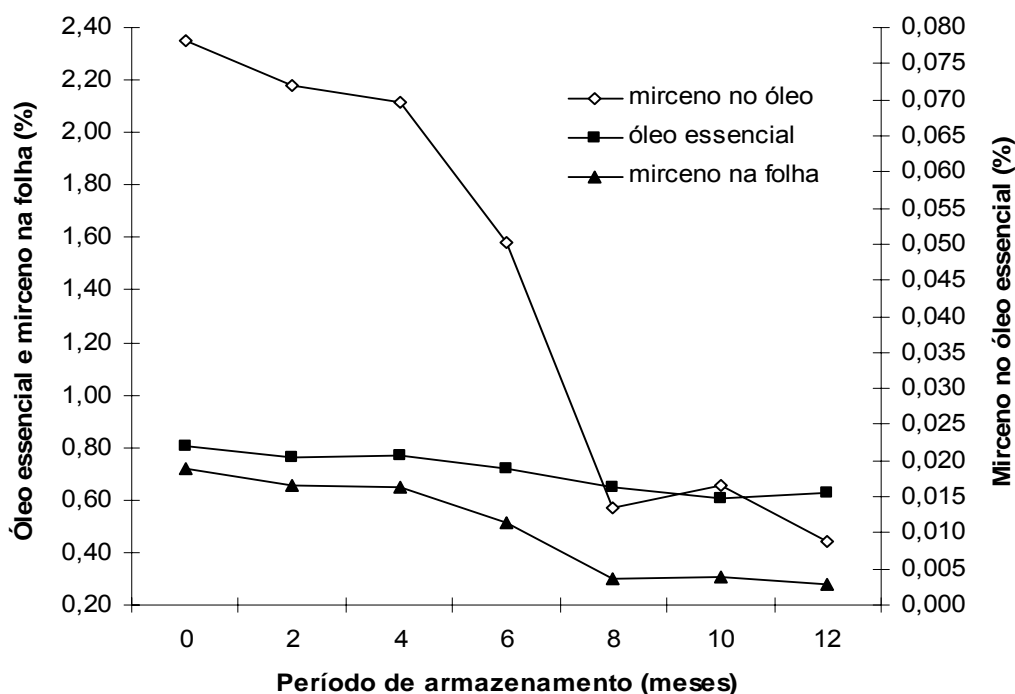


Figura 32 – Valores obtidos da quantidade de mirceno e de óleo essencial de folhas secas de *Cymbopogon citratus* durante o armazenamento em ambiente não controlado.

O gráfico mostra que a quantidade de mirceno no óleo essencial, assim como na planta seca armazenada, diminui com o passar do tempo de armazenagem. Para este composto, não há, na legislação brasileira, exigências quanto a sua quantificação no óleo essencial, provavelmente devido a sua baixa concentração na espécie e pelo fato de muitas vezes ser difícil estabelecer a concentração mínima para garantir a atividade farmacológica de uma substância isolada quando da mesma faz parte de uma mistura complexa como são os óleos essenciais. Pelos resultados obtidos, mesmo sem valores mínimos estipulados, pode-se concluir que, a partir do sexto mês de armazenamento, nas condições avaliadas, a diminuição da quantidade de mirceno é bastante acentuada, o que pode interferir na sua atividade analgésica cientificamente comprovada.

#### 4.2.4. Teor de umidade do produto durante o armazenamento

O Quadro 15 mostra os valores médios de teor de umidade obtido durante o armazenamento para cada embalagem utilizada. O valor do teor de umidade inicial das amostras submetidas ao processo era de 0,11 b.s.

Quadro 15 – Teor de umidade (decimal, b.s.) obtida de folhas secas de *Cymbopogon citratus* armazenadas em condições ambiente em diferentes embalagens durante doze meses

Embalagem utilizada	Período de armazenagem (meses)					
	2	4	6	8	10	12
E1	0,104	0,102	0,105	0,101	0,103	0,108
E2	0,095	0,10	0,101	0,097	0,097	0,109
E3	0,105	0,103	0,104	0,104	0,098	0,111

E01 – embalagem conjunta de kraft (parte externa) e polipropileno (parte interna);

E02 – embalagem de polipropileno;

E03 – embalagem conjunta de polipropileno (parte externa) e kraft (parte interna).

Observa-se que o teor de umidade do produto armazenado nas diferentes embalagens praticamente não variou. As embalagens 01 e 03 apresentaram menor variação provavelmente pelo fato destas, pela sua

constituição, protegerem melhor o produto, quando comparadas com a embalagem 02. Mesmo com as pequenas mudanças no teor de umidade durante o armazenamento, percebe-se que todas, para as condições avaliadas, permaneceram dentro da faixa estabelecida para as espécies medicinais, de 8 a 14% b.u., em diferentes Farmacopéias de diversos países (FARIAS, 2003). Segundo Bastos et al. (2000) a elevação do teor de umidade acima de 14% pode favorecer o desenvolvimento de fungos os quais fazem uso da droga como substratos para se desenvolverem, degradando a qualidade e o valor medicinal.

Os resultados obtidos do acompanhamento de temperatura e da umidade relativa no ambiente de armazenamento estão descritos nos Quadro 16 e 17. Os valores de temperatura variaram na faixa de 17,5 a 31°C e de umidade relativa entre 52,9 a 86,24% .

Quadro 16 – Valores de temperatura (°C) do ambiente de armazenagem de folhas secas de *Cymbopogon citratus* em Viçosa-MG, durante o período de 22 de junho de 2004 a 22 de junho de 2005

Temperatura (°C)	Período de Armazenagem (meses)					
	2	4	6	8	10	12
Média	21,5	25,1	26,46	24,05	19,47	14,68
CV (%)*	7,8	6,9	6,45	18,95	6,65	7,23
Mínimo	17,5	21,0	23,0	17,0	17,3	12,5
Máximo	24,5	28,0	29,0	31	23,0	17,5

\* CV – coeficiente de variação.

Quadro 17 – Valores de umidade relativa (%) do ambiente de armazenagem de folhas secas de *Cymbopogon citratus* em Viçosa-MG, durante o período de 22 de junho de 2004 a 22 de junho de 2005

Umidade relativa (%)	Período de Armazenagem (meses)					
	2	4	6	8	10	12
Média	70,6	65,7	66,18	68,63	70,32	77,79
CV (%)*	5,4	6,9	9,73	6,97	3,21	4,17
Mínimo	58,9	52,9	55,99	59,87	64,52	70,73
Máximo	77,6	75,4	77,71	77,71	74,61	86,24

\* CV – coeficiente de variação

Acredita-se que, para uma indicação experimental mais precisa da melhor embalagem para o armazenamento de folhas secas de *Cymbopogon citratus*, haveria necessidade de submetê-las a condições mais variadas de temperatura e umidade relativa, sendo ideal que cada condição pudesse ser controlada por um período maior.

#### 4.2.5 Avaliação da cor do produto durante o armazenamento

A avaliação de cada atributo do sistema CIELAB durante o período de armazenamento, nas diferentes embalagens, foi realizada separadamente conforme descrito a seguir.

##### 4.2.5.1. Coordenada L\* - Luminosidade

O resumo dos resultados da análise de variância da coordenada L\* em função da embalagem e do período de armazenagem, encontra-se no Quadro 18.

Quadro 18 – Resumo da análise de variância dos valores obtidos da coordenada L\*, para folhas secas de *Cymbopogon citratus*, submetidas a diferentes embalagens e armazenadas por 12 meses em condições ambientais

F.V.	G.L.	Q.M.	F
Embalagem (e)	2	20,3273	10,643*
Tempo (t)	6	356,7082	186,774*
e x t	12	2,9581	1,549 <sup>n.s.</sup>
Resíduo	168	1,9098	
Total	188		
CV = 2,90%			

Observa-se que a interação período de armazenagem e embalagem não foi significativa, desta forma, avaliou-se separadamente o variável tempo de armazenagem por meio de análise de regressão e a variável embalagem por meio de teste de médias.

#### 4.2.5.1.1. Análise dos valores da coordenada L\* em função do tipo de embalagem

O Quadro 19 apresenta o valor médio de L\* obtido em cada embalagem avaliada.

Quadro 19 – Valores médios da coordenada L\* para folhas secas de *Cymbopogon citratus* armazenadas em condição ambiente, em diferentes embalagens

Tipo de embalagem	Valor de L*
E01	47,85 a
E02	48,03 a
E03	46,97 b

As médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade;  
E 01 – embalagem conjunta de kraft (parte externa) e polipropileno (parte interna);  
E 02 – embalagem de polipropileno;  
E 03 – embalagem conjunta de polipropileno (parte externa) e kraft (parte interna).

O Quadro mostra que os valores da coordenada L\* apresentaram diferença estatística somente na Embalagem 03, indicando o escurecimento das folhas. Adom et al. (1996), no armazenamento de quiabo (*Hibiscus esculentus*) em condição ambiente, em embalagens de polietileno, da mesma forma observaram redução do valor de L\* no decorrer do tempo.

#### 4.2.5.1.2. Análise dos valores da coordenada L\* em função do período de armazenagem

A Figura 33 apresenta os valores observados e estimados da coordenada L\* para cada período de armazenamento avaliado.

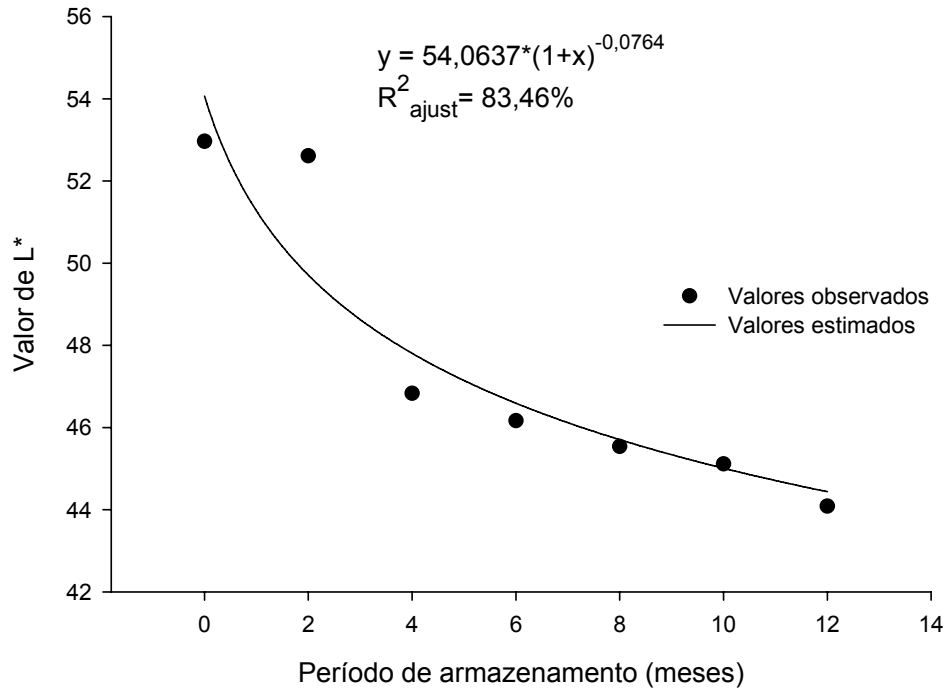


Figura 33 – Valores médios experimentais e estimados da coordenada L\* em função do tempo de armazenagem.

Pela regressão observa-se que a coordenada L\* teve maior variação nos primeiros meses de armazenagem, após esse período, o decréscimo dos valores tornou-se menor. A diminuição de L\* durante o período de armazenagem, indica o escurecimento das folhas, tendendo ao cinza.

#### 4.2.5.2. Coordenada a\*: verde – vermelho

O resumo dos resultados da análise de variância da coordenada a\* em função da embalagem e do período de armazenagem, encontra-se no Quadro 20.

Quadro 20 – Resumo da análise de variância dos valores obtidos da coordenada a\*, para folhas secas de *Cymbopogon citratus*, submetidas a diferentes embalagens e armazenadas por 12 meses em condições ambiente

F.V.	G.L.	Q.M.	F
Embalagem (e)	2	1,8344	7,905*
Tempo (t)	6	31,8293	137,164*
e x t	12	0,8978	3,869*
Resíduo	168	0,2321	
Total	188		
CV = 23,81%			

O Quadro 20 mostra que houve diferença significativa para os diferentes tipos de embalagem, para o tempo de armazenagem, assim como para a interação (e x t), indicando que a variação do valor da coordenada a\* depende da interação entre embalagem e tempo de armazenamento. Desta forma, procedeu-se o desdobramento da interação para estudar o comportamento de a\* dentro de cada fator, conforme descrito a seguir.

##### 4.2.5.2.1. Análise dos valores da coordenada a\* em função do tipo de embalagem durante o período de armazenamento

No Quadro 21 encontram-se os valores médios da coordenada a\* para a interação período de armazenagem e tipo de embalagem.

Quadro 21 – Valores médios da coordenada a\* das folhas secas de *Cymbopogon citratus* armazenadas em diferentes embalagens, em ambiente não controlado

Período de armazenagem	Embalagem		
	E 01	E 02	E 03
0	-3,42 a	-3,42 a	-3,42 a
2	-3,31 a	-3,72 a	-3,29 a
4	-2,10 a	-2,41 a	-2,11 a
6	-2,11 a	-1,74 a	-2,24 a
8	-1,32 a	-0,62 b	-1,18 a
10	-1,58 a	-0,60 b	-1,48 a
12	-1,21 a	-0,29 b	-0,92 a

Nas linhas, as médias seguidas de uma mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade;

E 01 – embalagem conjunta de kraft (parte externa) e polipropileno (parte interna);

E 02 – embalagem de polipropileno;

E 03 – embalagem conjunta de polipropileno (parte externa) e kraft (parte interna).

Observa-se que a embalagem 02 apresentou diferença estatística em relação às demais embalagens a partir do oitavo mês de armazenagem, provavelmente pelo fato desta não proteger o produto da incidência da luz. O aumento dos valores da coordenada a\*, indica a mudança da coloração da folhas tendendo a uma perda da cor verde, o qual foi menos acentuada no produto acondicionado nas embalagens 01 e 03. Segundo Jen & Mackinney (1970), citados por Kidmose *et al.* (2002), a clorofila, responsável pela cor verde, é sensível à luz e a fotodescoloração (branqueamento) é um dos mecanismos mais importantes da sua degradação. *In vitro*, soluções de clorofila são irreversivelmente descoloridas pela luz na presença de oxigênio, indicando que a fotodescoloração da mesma é foto-oxidativa.

Além da degradação da clorofila, a ocorrência do escurecimento não-enzimático pode ocorrer em produtos secos durante o armazenamento, produzindo pigmentação escura e alterando sua cor. Este tipo de degradação ocorre por uma série de reações complexas sendo dependente de fatores como, teor de umidade, atividade de água, tipo e estado do tecido vegetal, condições do ambiente, dentre outros (SALUNKHE *et al.*, 1991).

#### 4.2.5.2.2. Análise dos valores da coordenada a\* em função do período de armazenagem para cada embalagem utilizada

A Figura 34 apresenta os valores observados e estimados de a\* a partir do modelo exponencial, nas diferentes embalagens utilizadas no armazenamento. Os coeficientes do modelo ajustado aos tratamentos estão descritos no Quadro 25.

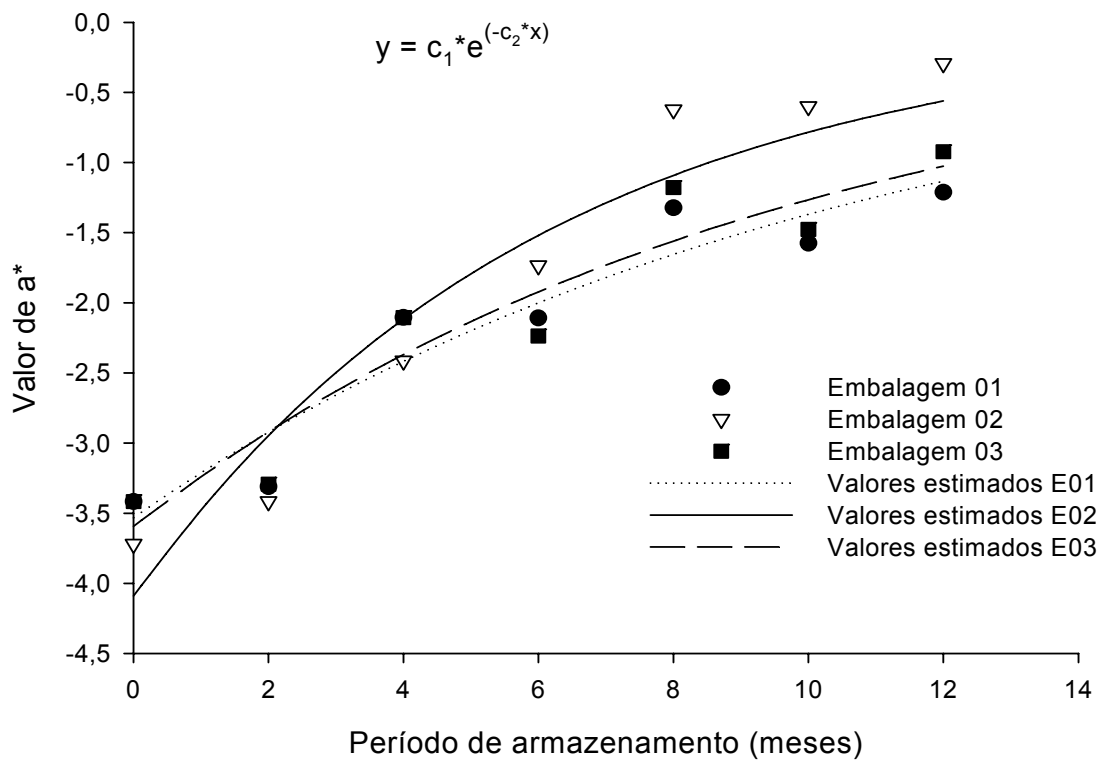


Figura 34 – Valores médios experimentais e valores estimados da coordenada a\* obtido de folhas secas de *C. citratus* durante o armazenamento na embalagem 01, 02 e 03.

Quadro 22 – Coeficientes da equação de ajuste da regressão aos valores observados da coordenada a\*, nas diferentes embalagens utilizadas, em função de período de armazenamento

Tipo de embalagem	Coeficientes		R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> (%)
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	
E1	-3,5327	0,0947	89,27
E2	-4,0994	0,1656	91,56
E3	-3,5968	0,1045	87,80

Observa-se que houve variação da cor verde no decorrer do período de armazenamento. As embalagens E01 e E03 apresentaram comportamento semelhante, enquanto que a embalagem E02 apresentou maior degradação da cor. Da mesma forma, em trabalho realizado com erva-mate, Valduga *et al.* (2005) constataram influência significativa do tempo de armazenamento na perda da cor verde, em diferentes embalagens.

#### 4.2.5.3. Coordenada b\*: azul – amarelo

O resumo da análise de variância da coordenada b\* em função da embalagem e do período de armazenagem, encontra-se no Quadro 23.

Quadro 23 – Resumo da análise de variância dos valores obtidos da coordenada b\* do sistema CIELAB de cor, para folhas secas de *Cymbopogon citratus*, submetidas a diferentes embalagens e armazenadas por 12 meses em condições ambiente

F.V.	G.L.	Q.M.	F
Embalagem (e)	2	0,1505	0,276 <sup>n.s.</sup>
Tempo (t)	6	323,3212	592,317*
e x t	12	0,5447	0,998 <sup>n.s.</sup>
Resíduo	168	0,5459	
Total	188		
CV = 4,48%			

Observa-se pelo Quadro que somente houve diferença significativa para o tempo de armazenagem, ou seja, o tipo de embalagem utilizado não apresentou influência nos resultados obtidos na coordenada b\*.

A Figura 35 mostra os valores observados e estimados de b\* em função do período de armazenagem.

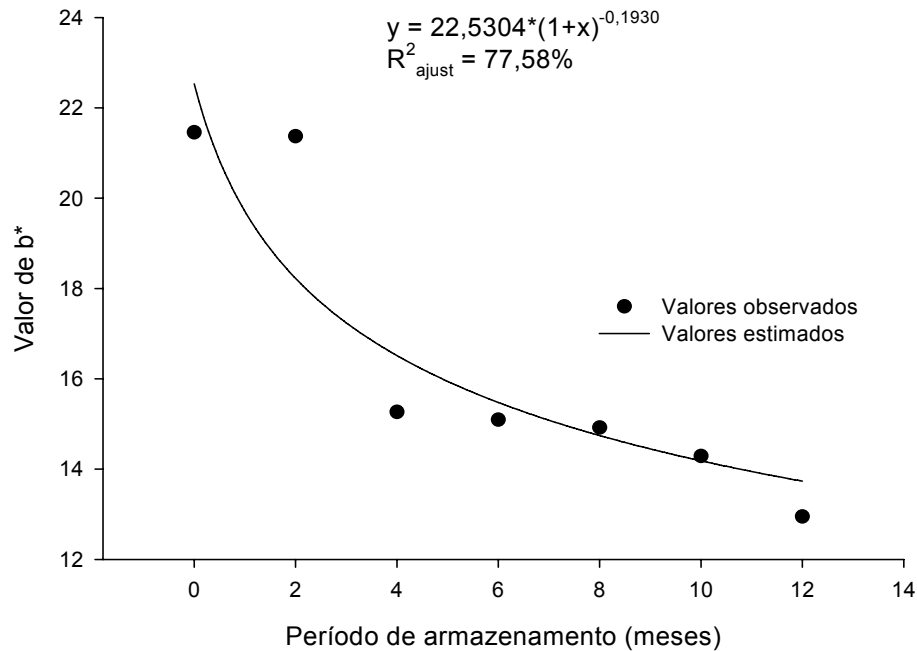


Figura 35 – Valores médios experimentais e valores estimados da coordenada b\* obtidos de folhas secas de *Cymbopogon citratus* durante o armazenagem.

A regressão mostra a diminuição do valor de b\*, sendo mais intenso até o quarto mês de armazenagem. A ocorrência da diminuição de b\* simultaneamente ao aumento da coordenada a\*, indica a tendência à cor cinza do material.

#### 4.2.5.4. Croma

O resumo da análise de variância dos valores obtidos do croma está descrito no Quadro 24.

Quadro 24 – Resumo da análise de variância dos valores de croma (C) obtidos, para folhas secas de *Cymbopogon citratus*, submetidas à diferentes embalagens e armazenadas por doze meses em condições ambiente

F.V.	G.L.	Q.M.	F
Embalagem (e)	2	0,1416	0,263 <sup>n.s.</sup>
Tempo (t)	6	341,8409	634,820*
e x t	12	0,5314	0,987 <sup>n.s.</sup>
Resíduo	168	0,5385	
Total	188		
CV = 4,41%			

O Quadro 24 mostra que houve efeito somente da variável tempo sobre os valores do croma, desta forma realizou-se análise de regressão de cada embalagem em função do período de armazenagem. A Figura 36 apresenta a variação do croma em função do tempo de armazenagem.

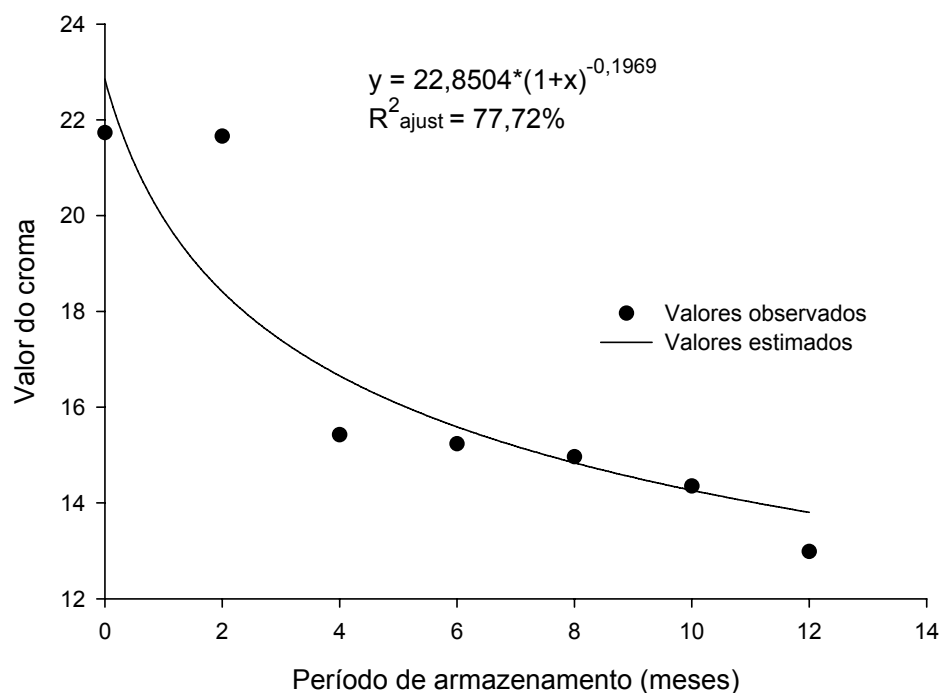


Figura 36 – Valores médios experimentais e valores estimados do croma obtido de folhas secas de *Cymbopogon citratus* durante o armazenamento.

A diminuição do valor do croma, a partir dos dois meses, indica o decréscimo da saturação ou intensidade da cor do produto durante o período

de armazenamento, o que foi observado durante o experimento em todas as embalagens avaliadas.

#### 4.2.5.5. Ângulo de matiz (h)

O resumo dos resultados da análise de variância do ângulo de matiz das folhas seca de *Cymbopogon citratus* em função da embalagem e do período de armazenamento em ambiente não controlado, encontram-se no Quadro 25.

Quadro 25 – Resumo da análise de variância dos valores do ângulo de matiz (h) obtidos, para folhas secas de *Cymbopogon citratus*, submetidas a diferentes embalagens e armazenadas por doze meses em condições ambiente

F.V.	G.L.	Q.M.	F
Embalagem (E)	2	42,2216	15,350*
Tempo (t)	6	166,4335	60,509*
E x t	12	14,8101	5,384*
Resíduo	168	2,7505	
Total	188		
CV = 1,72%			

Pela análise de variância verifica-se que houve efeito significativo tanto dos fatores estudados, como da sua interação. Desta forma, procedeu-se o desdobramento da interação para estudar o comportamento de h dentro de cada variável, conforme descrito a seguir.

##### 4.2.5.5.1. Análise dos valores do ângulo de matiz (h) em função do tipo de embalagem durante o período de armazenamento.

O Quadro 26 apresenta a análise do ângulo de matiz do produto acondicionado nas diferentes embalagens utilizadas dentro de cada período de armazenagem avaliado. Os resultados indicam diminuição do ângulo, a

partir do sexto mês, na embalagem 02, sendo que as demais não apresentaram diferença estatística entre si.

Quadro 26 – Valores médios do ângulo de matiz (h) das folhas secas de *Cymbopogon citratus* armazenadas em ambiente não controlado

Período de Armazenagem	Embalagem		
	E 01	E 02	E 03
0	99,00 a	99,00 a	99,00 a
2	98,89 a	99,96 a	98,56 a
4	97,92 a	98,82 a	97,84 a
6	97,84 a b	96,47 b	98,53 a
8	95,04 a	92,32 b	94,52 a
10	96,35 a	92,35 b	95,72 a
12	95,24 a	90,56 b	94,05 a

Nas linhas, as médias seguidas de uma mesma letra dentro de cada fator não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4.2.5.5.2. Análise dos valores do ângulo de matiz (h) em função do período de armazenagem para cada embalagem utilizada

A avaliação do ângulo de matiz durante o período de armazenamento para as embalagens estudadas está apresentada nas Figuras 37 a 39.

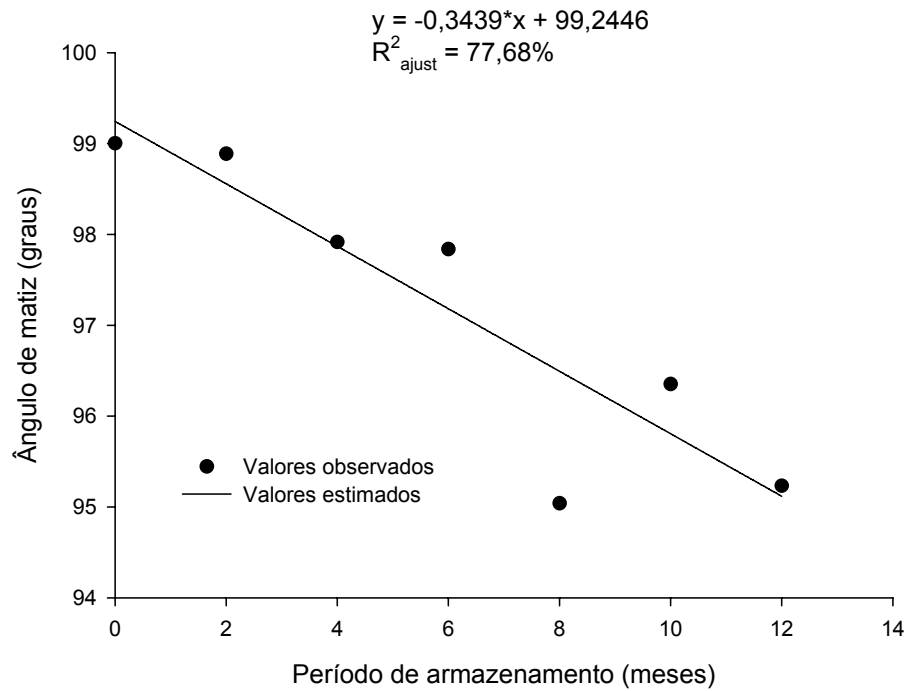


Figura 37 – Valores médios experimentais e valores estimados do ângulo de matiz obtido de folhas secas de *Cymbopogon citratus* durante o armazenamento na embalagem 01.

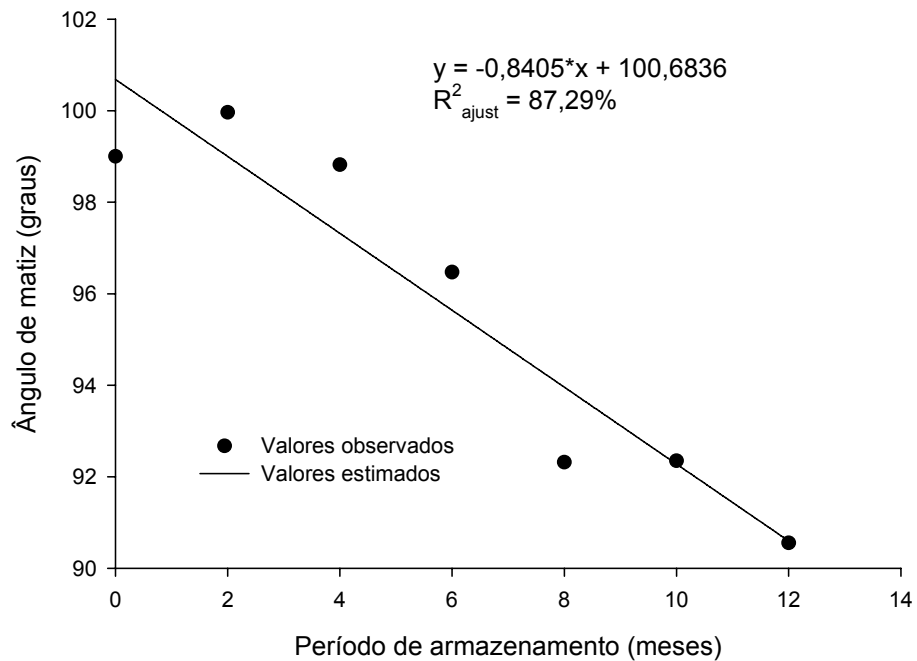


Figura 38 – Valores médios experimentais e valores estimados do ângulo de matiz obtido de folhas secas de *Cymbopogon citratus* durante o armazenamento na embalagem 02.

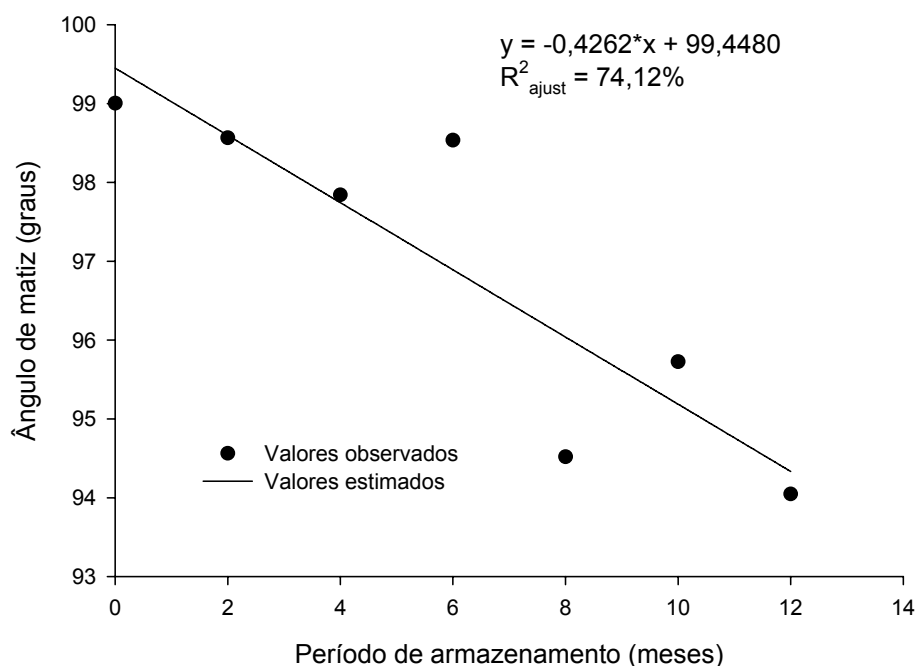


Figura 39 – Valores médios experimentais e valores estimados do ângulo de matiz obtido de folhas secas de *Cymbopogon citratus* durante o armazenamento na embalagem 03.

Observa-se que para todas as embalagens, o valor do ângulo decresceu linearmente com o aumento do período de armazenamento. Principalmente na embalagem 02, na qual no decorrer do armazenamento o decréscimo foi maior – 0,8405 graus/mês. Junto com a avaliação do croma e do ângulo de matiz, percebe-se a mudança da coloração das folhas para uma tonalidade mais acinzentada, em relação às folhas contidas nas demais embalagens, nas quais, observou-se que o produto manteve melhor aspecto visual referente à cor em todo o período avaliado.

Em geral, as reações de degradação são aceleradas pela umidade, oxigênio, temperaturas elevadas e exposição à luz. O processo de deterioração pode ser reconhecido pela mudança da coloração do produto, como no chá verde, no qual ocorre a mudança da sua cor verde brilhante para um verde oliva seguido de um tom verde amarronzado (ROBERTSON, 1993).

A mudança da cor do produto observada na embalagem de polipropileno (embalagem 02) deve ser levada em consideração como um atributo que expressa a qualidade da planta. De acordo com Chitarra (1994), os parâmetros que definem a coloração podem ser indicativos da perda de qualidade, pois, à medida que um produto muda suas características originais, seja escurecendo, seja adquirindo outra tonalidade, há o comprometimento da sua aparência e, por conseguinte, da sua aceitabilidade pelo mercado consumidor. Pelos resultados obtidos, o período mais indicado para se comercializar as folhas secas de *Cymbopogon citratus* em embalagem de polipropileno em ambiente com iluminação, seria no máximo, até os seis meses, a partir do qual a mudança de cor já acarretaria insatisfação do consumidor devido à aparência do produto, para as demais embalagens, observou-se que o produto manteve melhor aspecto visual referente à cor em todo o período avaliado.

De forma geral, pelos resultados alcançados, percebe-se que para predizer a melhor forma de conservação de espécies medicinais, aromáticas e condimentares após o processo de secagem, relacionando embalagem e ambiente adequado, tal qual já existem referências para diversos produtos agrícolas, faz-se necessário o desenvolvimento de mais estudos enfocando o tema armazenamento, nos quais seria recomendável relacionar não somente a composição química, conforme realizado neste trabalho, como também as características organolépticas de cada espécie.

### **4.3. Avaliação de marcas comerciais de chá de *Cymbopogon citratus***

#### **4.3.1. Em relação ao teor de óleo essencial**

As médias obtidas referente ao teor de óleo extraído das diferentes marcas avaliadas encontram-se no Quadro 27.

Quadro 27 - Valores médios de teor de óleo de diferentes marcas de chá da espécie *Cymbopogon citratus*

Marcas	Teor de óleo (% b.s.)
[1]	0,23
[2]	0,20
[3]	1,20
[4]	0,70
[5]	0,89
[6]	0,98
[7]	0,25
[8]	0,22
[9]	0,22

Pelos resultados obtidos, observou-se que, as marcas que resultaram em maior teor de óleo essencial, são todas constituídas de folhas cortadas da planta, enquanto as demais amostras são caracterizadas por folhas trituradas, vendidas na forma de chá em sachês. Tal informação sugere que, na produção, durante o processo de moagem, há uma perda do teor de óleo essencial.

Para verificar se o processo de trituração influencia na perda de óleo da planta, realizaram-se mais algumas extrações da seguinte forma:

- As folhas da amostra [6] foram trituradas em moinho tipo faca e submetidas à extração do óleo essencial, para verificação do rendimento;
- Obtiveram-se novas amostras de planta seca, de duas diferentes marcas, no mercado popular de Belo Horizonte – MG, vendidas na forma de folhas picadas no tamanho de cerca de 6 cm. As quais foram denominadas amostras 10 e 11, sendo parte das mesmas moídas no mesmo moinho citado anteriormente.

As extrações das amostras citadas geraram os seguintes resultados apresentados no Quadro 28.

Quadro 28 – Teor de óleo de folhas secas de *Cymbopogon citratus* submetidas a diferentes tratamentos pós-colheita

Amostra	Teor de óleo (% b.s.)
Amostra [6]	0,98
Amostra [6 m*]	0,45
Amostra [10]	1,00
Amostra [10 m ]	0,60
Amostra [11]	1,33
Amostra [11 m ]	0,43

\*m – moída

Os resultados apresentados no Quadro 28 demonstram que o processo de redução do tamanho das folhas, de fato, influencia na quantidade de óleo essencial extraído.

Relatou-se anteriormente no Item 4.1.3.2. que folhas frescas picadas no comprimento de 2 cm e posteriormente secas, resultaram em maior teor de óleo essencial do que as folhas frescas reduzidas ao tamanho de 5, 20 e 30 cm e secas na mesma temperatura. Porém, é válido lembrar que, no momento da extração do óleo essencial, todas as amostras foram padronizadas no mesmo comprimento de corte (2 cm).

Neste caso, temos que a extração foi realizada em amostras de mesma origem, porém com tamanho diferenciado. Os resultados levam a crer que o processo de corte ou trituração provoca maior perda de óleo essencial devido à ruptura das células oleosas.

Algumas citações de trabalhos referentes ao assunto foram encontradas na bibliografia, onde percebeu-se a falta de um senso comum nos resultados obtidos entre os diversos estudos.

Em trabalho realizado com carqueja (*Baccharis trimera*), Nascimento et al. (2003) após secarem ramos em desumidificador e avaliarem dois processos de beneficiamento (fragmentos de 5 cm e pulverização em moinho), observaram maior teor de óleo no material moído (0,27%) em relação ao fragmentado (0,0935%). Segundo os autores, a utilização do material pulverizado facilitou a extração devido a maior superfície de contato com o meio extrator.

No estudo desenvolvido por Silva et al. (2004) com folhas frescas e secas de cidrão (*Aloysia triphylla*) em diferentes fragmentos, observou-se que as folhas inteiras frescas e secas, assim como as frescas processadas em liquidificador, não apresentaram diferenças no teor de óleo essencial. Porém as folhas secas trituradas em moinho apresentaram menor rendimento em relação às demais.

Costa et al. (2005) na avaliação da secagem e fragmentação de folhas de *C. citratus*, verificaram que a matéria seca em estufa a 40°C quando reduzida a pó, proporcionou maior rendimento de óleo do que os fragmentos com 1 e 20 cm de comprimento. O mesmo, entretanto, não ocorreu com as folhas secas com desumidificador de ar, entre as quais não houve diferença significativa no teor de óleo. Da mesma forma, Sales et al. (2003) ao submeterem folhas e ramos de hortelã-do-campo, à extração na forma pulverizada e fragmentada, não obtiveram diferenças no teor de óleo extraído.

A comparação entre as médias de óleo essencial obtidas nas diferentes marcas e formas de processamento, apresentam-se no Quadro 29.

Quadro 29 – Valores médios de teor de óleo essencial obtido de diferentes marcas de chá de *Cymbopogon citratus*

Marcas	Teor de óleo (% b.s.)
[11]	1,33 a
[3]	1,20 a
[10]	1,00 b
[6]	0,98 b
[5]	0,89 b
[4]	0,70 c
[10m]	0,60 c
[6m]	0,45 d
[11m]	0,43 d
[1]	0,23 e
[2]	0,20 e
[7]	0,24 e
[8]	0,22 e
[9]	0,22 e

As médias seguidas de uma mesma letra dentro de cada fator não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade.

De acordo com a Portaria nº 519/98, o teor mínimo de óleo essencial para a comercialização da espécie na forma de chá, deve ser de 0,5%. Considerando-se a legislação vigente, as amostras [3], [4], [5], [6], [10], [10m] e [11] foram as que se apresentavam de acordo com o estabelecido.

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho e por demais autores, percebe-se que para uma correta recomendação do melhor método de beneficiamento pós-colheita de plantas medicinais e aromáticas, faz-se necessário o desenvolvimento de mais estudos relacionando os temas processo de secagem e forma de fragmentação e/ou trituração da matéria-prima, relacionados ao rendimento do óleo essencial.

#### **4.3.2. Análise Qualitativa e Quantitativa dos constituintes do óleo**

Os resultados das análises do óleo essencial por cromatografia gasosa, encontram-se no Quadro 30, em que o teor de cada constituinte está expresso na forma de concentração relativa, como valor médio das triplicatas.

Os cromatogramas obtidos para cada amostra de óleo analisada, encontram-se nas Figuras 01 a 11 do Apêndice B.

Quadro 30 - Concentração relativa (%), obtida por Cromatografia Gasosa dos constituintes do óleo essencial das amostras de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf

Componentes	IK	Tr	Amostras													
			[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[6m]	[7]	[8]	[9]	[10]	[10m]	[11]	[11m]
1) 6-metilept-5-en-2-	993	8,006	1,56	0,97	0,12	0,16	0,3	0,09	0,52	1,09	0,83	0,46	0,17	0,27	0,22	0,49
2) Mirceno	996	8,212	0,75	0,80	6,48	4,48	4,3	7,04	0,24	1,81	0,71	0,87	4,03	1,34	5,67	0,33
3) (Z)- $\beta$ -ocimeno	1039	9,940	-	-	0,19	0,14	-	0,17	-	-	-	-	0,09	0,06	0,13	0,04
4) (E)- $\beta$ -ocimeno	1048	10,344	-	-	0,09	-	-	0,06	-	-	-	-	0,05	0,29	0,07	-
5) <i>Cis</i> -óxido de linalool	1081	11,944	0,04	-	-	0,18	-	0,5	0,15	-	-	-	0,12	0,18	0,14	0,08
6) $\alpha$ -terpinoleno	1090	12,435	1,32	1,57	0,80	0,83	1,4	0,66	0,39	1,77	-	0,51	0,89	0,90	0,81	1,09
7) Linalol	1091	12,582	-	0,12	-	-	-	-	0,15	-	1,64	-	0,04	0,06	0,01	0,09
8) Neomentol	1164	15,625	0,81	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	0,18	0,16	-	0,04
9) Dodec-1-eno	1194	17,139	0,14	-	-	-	-	-	0,16	-	-	-	0,12	0,09	0,16	0,15
10) Citronelol	1219	18,141	-	0,93	-	-	-	0,17	0,42	1,04	0,99	-	0,26	0,27	0,31	0,84
11) Neral	1235	18,651	18,02	15,94	22,76	23,72	21,	15,3	20,6	21,6	18,1	11,4	17,4	16,51	18,67	19,83
12) Geraniol	1249	19,326	11,33	7,00	1,76	1,13	4,0	0,40	2,39	7,10	7,38	6,74	1,29	1,26	1,09	3,60
13) Geranial	1267	20,006	33,26	32,46	49,63	51,69	43,	47,7	44,1	38,8	37,2	29,2	46,2	47,21	46,25	43,01
14) (E)-anetol	1278	20,687	-	1,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59
15) Undecan-2-ona	1287	21,085	0,31	0,47	0,24	0,48	0,3	0,54	0,86	0,38	-	0,25	0,56	0,67	0,75	0,89
16) Acetato de geranila	1380	25,112	0,49	0,32	0,42	0,20	0,2	0,07	0,15	0,35	0,35	-	0,41	0,39	0,35	0,35
17) $\beta$ -elemeno	1389	25,589	-	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15
18) (E)-cariofileno	1417	26,629	-	1,00	-	-	-	-	0,17	-	-	-	0,04	0,11	0,06	0,53

continua...

Quadro 30 -

19) <i>Trans</i> - $\alpha$ -	1435	27,478	0,16	0,22	-	-	-	-	0,12	0,15	0,15	0,17	0,04	0,07	-	0,09
21) ( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	1457	28,372	-	0,06	-	-	-	-	0,06	-	-	-	0,06	0,04	0,06	0,04
22) Germacreno D	1477	29,211	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04
23) <i>Trans</i> - $\beta$ -ionona	1484	29,520	0,24	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	0,04	0,05	-	0,14
24) Pentadecano	1499	30,244	0,33	-	-	-	-	0,05	0,06	-	0,27	-	0,05	0,04	-	0,07
25) Cupareno	1503	30,436	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	0,50	-	-	-	-
26) $\gamma$ -cadineno	1514	30,828	-	0,60	-	-	-	-	0,24	-	-	0,66	0,10	0,16	0,06	0,22
27) $\delta$ -cadineno	1522	31,169	-	-	-	-	-	-	0,16	-	-	0,69	0,10	0,13	0,03	0,11
28) Óxido de cariofileno	1582	33,946	-	-	-	-	0,2	0,18	0,10	-	-	0,31	0,06	0,05	0,06	-
29) Hexadecano	1600	34,346	0,31	0,09	-	-	-	-	-	-	0,26	-	-	-	-	-
30) Torreiol	1643	35,988	-	0,72	-	-	-	-	0,19	-	-	0,77	-	-	-	0,06
31) Juniper cânfora	1695	38,139	-	0,21	-	-	-	-	0,19	-	-	0,11	0,05	0,12	0,04	0,35
32) Heptadecano	1706	38,501	0,15	0,09	-	-	-	-	0,05	-	0,19	-	-	-	-	-
33) ( <i>E,E</i> )-farnesol	1711	39,026	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total			69,22	66,11	82,49	83,01	75,	73,0	71,7	74,1	68,1		72,5	70,53	75,00	73,37

Tr= tempo de retenção (minutos);

IK= Índice de Kovats;

[6 m] – amostra 6 moída.

Analisando-se o Quadro 30, pode-se observar que os principais constituintes do óleo essencial obtido nas diferentes amostras são: o geranial, o neral, o geraniol e o mirceno.

O Quadro também permite observar variação na composição química entre as amostras, resultado este esperado, visto que muitos fatores influenciam a composição do óleo essencial numa mesma espécie. Segundo Pavas & Vegas (2005), entre estes se destacam as condições geobotânicas do meio, método de cultivo, época de coleta, idade, parte e estado físico da planta, modo de manejo e armazenamento do material vegetal e o método de obtenção do óleo essencial.

As Figuras 40 e 41 mostram a variação da composição do citral e do neral e geranial, respectivamente, nas diferentes amostras.

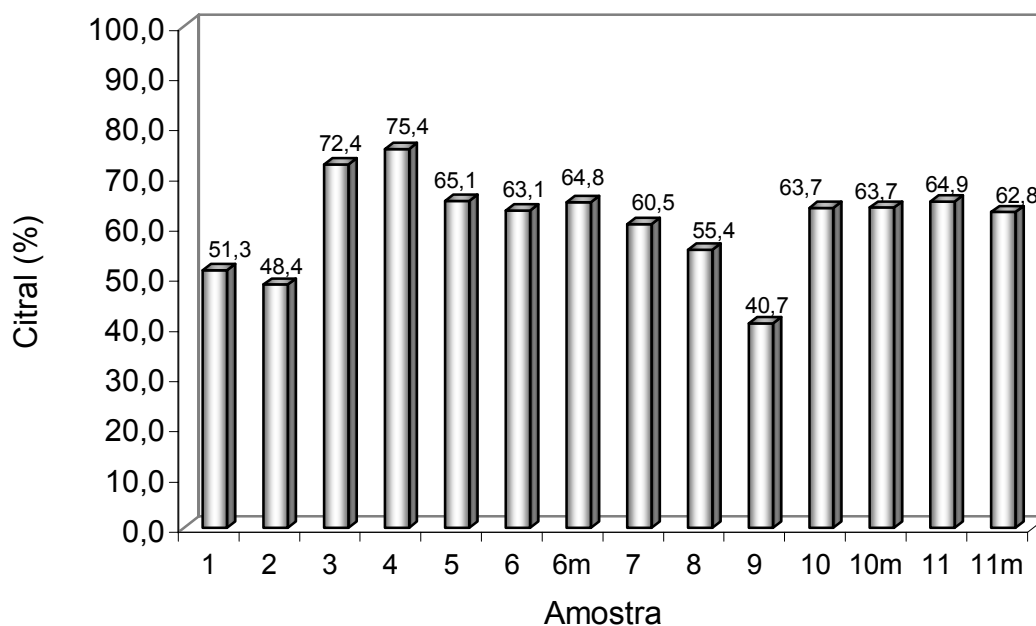


Figura 40 - Quantidade de citral (%) em amostras de chá de *Cymbopogon citratus*.

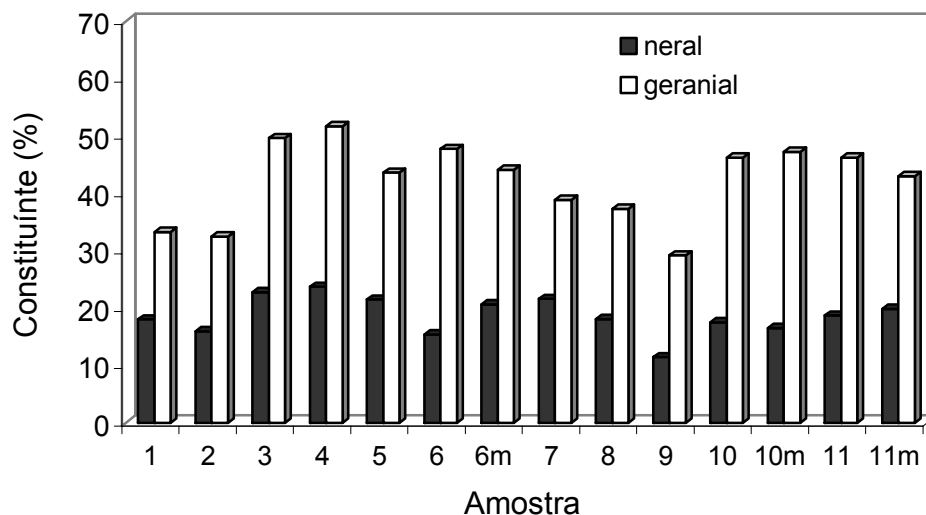


Figura 41 - Quantidade de neral e geranial (%) em amostras de chá *Cymbopogon citratus*.

Analisando-se a Figura 40, pode-se observar que o teor de citral varia de 40,7 a 75,4% da composição do óleo essencial das amostras analisadas. A Portaria nº 519/98 não estabelece limite mínimo para a composição dos chás aprovados pela legislação, entre esses, o de *C. citratus*, não havendo dessa forma limite mínimo estipulado, tal como acontece com o óleo essencial, provavelmente pelo fato da legislação visar o chá somente como produto alimentício e não medicinal.

Segundo Guenther (1950), citado por Schaneberg & Khan (2002), o óleo essencial de *C. citratus*, para ser considerado de alta qualidade, deve possuir valor de citral maior que 75%. Considerando tal critério, somente a amostra [4] encontraria-se dentro do padrão.

Para fitoterápicos, a Farmacopéia Brasileira estabelece que o óleo essencial do *C. citratus*, extraído de folhas dessecadas deve ser constituído de, no mínimo, 60% de citral, nesta classificação, as amostras [3], [4], [5], [6], [6m], [7], [10], [10m], [11] e [11m] se enquadrariam dentro do estipulado.

A Figura 41 mostra a quantidade de neral e geranial obtido em cada amostra. Observa-se que a quantidade de geranial é sempre superior a de neral, resultado este também relatado, para a espécie, por outros autores como Lewinson et al. (1998), Pires et al. (1998) e Ribeiro Filho et al. (1999).

De acordo com trabalhos realizados por Lewinsohn et al. (1998) os principais constituintes do óleo essencial de *C. citratus* são mirceno, geraniol, nerol, geranial e neral. Já segundo Schaneberg et al. (2002) os compostos marcadores da espécie são: neral, geranial, geraniol, limoneno, citronelal, e mirceno. Compostos marcadores, conforme a resolução RDC nº 48/2004, para medicamento fitoterápicos, são componentes ou classe de compostos químicos, idealmente o próprio princípio ativo utilizados como referência no controle de qualidade.

Destes compostos marcadores, limoneno e citronelal não foram identificados no presente trabalho, fato semelhante foi observado por Lewinsohn et al., (1998), em que o limoneno não foi encontrado em nenhuma das amostras analisadas. É importante também observar que o isômero nerol não foi identificado. De acordo com Schaneberg et al. (2002), quantidades diferentes dos compostos marcadores e mesmo dos outros compostos são devido às condições ambientais em que a planta foi cultivada e às variações entre as espécies. Excesso de chuvas pode diminuir o teor de citral no óleo essencial. Da mesma forma, a idade e o processamento do produto podem afetar a concentração destes compostos.

Analisando-se os teores de mirceno e geraniol (Figura 42), pode-se observar que há grande variação destes elementos de uma amostra para outra e que a presença de um normalmente é excessiva em relação ao outro, fato observado na maioria das amostras analisadas.

Ainda pela Figura 42, observa-se, nas amostras [6], [10] e [11], a diminuição da quantidade de mirceno nas mesmas quando moídas.

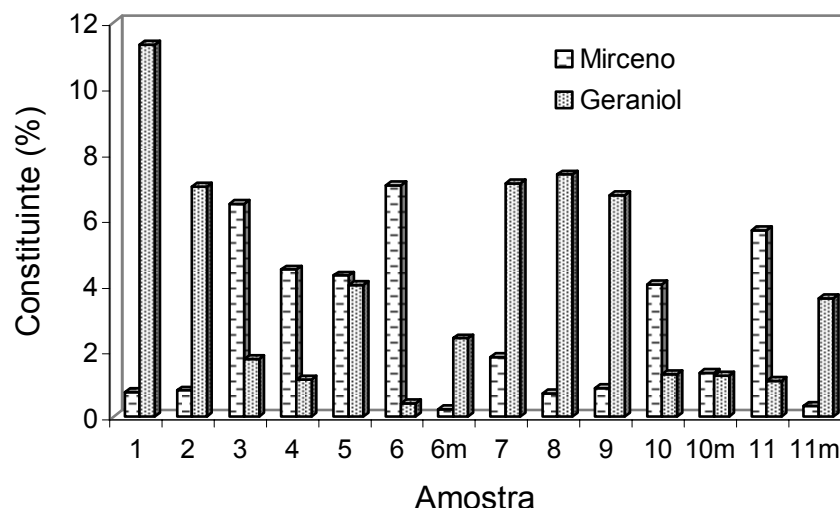


Figura 42 - Teores de mirceno e geraniol em amostras de chá *Cymbopogon citratus*.

#### 4.3.3. Avaliação colorimétrica das amostras de chá

O Quadro 31 apresenta os valores das coordenadas colorimétricas obtidos a partir das amostras comerciais de chá de *C. citratus*.

Quadro 31 – Valores médios das coordenadas colorimétricas L\*, a\* e b\* das amostras de chá de *Cymbopogon citratus*

Amostra	L*	a*	b*
[1]	50,46 c	3,88 a	24,69 a
[2]	51,42 c	4,58 a	23,86 a
[3]	45,57 d	3,91 a	15,94 e
[4]**	-	-	-
[5]	42,11 e	4,43 a	16,65 e
[6]	50,27 c	4,87 a	18,03 d
[7]	53,17 b	3,73 a	24,33 a
[8]	52,82 b	3,37 b	24,08 a
[9]	52,75 b	3,06 b	22,23 b
[10]	55,57 a	2,99 b	20,62 c
[11]	44,86 d	2,56 b	16,35 e

\*\*Amostra não analisada por falta de material vegetal;

Nas colunas, as médias seguidas de uma mesma letra dentro de cada fator não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade.

Na análise da coordenada  $L^*$ , observa-se que algumas amostras - [3], [5] e [11] - apresentaram-se com menor luminosidade.

Valores de  $a^*$  e  $b^*$  no intervalo de 0 a 20 na escala colorimétrica estão localizados na região central do diagrama de cor, denominado região acromática. As amostras localizadas nessa região têm coloração mais acinzentada.

Observou-se que todas as amostras provenientes de chá em sachê, apresentaram maiores valores de  $b^*$ , indicando coloração mais amarelada.

Como as embalagens de chá em sachê, com exceção da [9], não apresentavam data de validade, não foi possível definir se o amarelado destas é resultado de um processamento pós-colheita inadequado, como secagem ao sol, ou se seria um indicativo do envelhecimento do produto.

A perda da coloração verde é um dos maiores sintomas de senescência pós-colheita em produtos verdes. Folhas em senescência têm a mudança da cor de verde para amarelo, vermelho, e finalmente, marrom, devido à degradação da clorofila (KIDMOSE et al., 2002).

A data de validade de 2 anos estava presente em todas as amostras vindas de feiras-livres, e na amostra [9] de chá em sachê. A princípio, este trabalho mostrou no item 4.2. que ao final de 12 meses de armazenamento, nas condições avaliadas, o teor de óleo final obtido estava dentro do mínimo estipulado pela legislação. Seria necessário, em uma próxima etapa do trabalho, avaliar o produto por um período mais longo armazenagem.

Das amostras vendidas em feiras-livres, a [10] tinha suas folhas com um aspecto sadio. Outras, porém, tinham aspecto ruim, com odor desagradável, contendo folhas com má coloração e excesso de pó. Como a [12], que contava ainda com a presença de um inseto. Pelo Quadro 33 observa-se que esta apresentou baixos valores das coordenadas colorimétricas.

Pelas amostras analisadas, observa-se a variação existente entre as diferentes marcas comercializadas. Para caracterizar melhor a qualidade, seria necessária a realização de outras análises físico-químicas, análise

microscópica, microbiológica e características sensoriais, conforme previsto na Portaria nº 519/98.

Trabalhos futuros devem ser realizados no sentido de se fazer a rastreabilidade desses produtos que estão no mercado, a fim de se verificar a autenticidade e qualidade dos mesmos.

## 5. CONCLUSÕES

Tendo em vista os objetivos propostos no presente trabalho e os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O modelo de Page modificado foi o que melhor se ajustou aos dados observados para descrição da cinética de secagem da espécie;
- Os valores do coeficiente de difusão variaram entre  $1,00 \times 10^{-11}$  a  $6,03 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ;
- Os valores da energia de ativação variaram de 35,78 a 51,19  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;
- As folhas no comprimento de corte de 2 e 5 cm e submetidas à secagem, resultaram em maior rendimento de óleo essencial, em relação às folhas secas no tamanho de 20 e 30 cm;
- A temperatura do ar de secagem de 50°C demonstrou ser a mais indicada para a secagem da espécie em estudo;
- Durante o período de armazenamento, o teor de óleo essencial do produto seco decaiu linearmente, independentemente da embalagem utilizada, permanecendo, durante os 12 meses, dentro do estabelecido pela Legislação Brasileira para produtos farmacêuticos;

- O teor de citral e de mirceno reduziu em função do período de armazenamento. Mesmo com o decréscimo, a quantidade de citral no produto ao final dos 12 meses, manteve-se dentro do preconizado pela Farmacopéia Brasileira IV;
- Em relação à coloração do produto durante o armazenamento, houve maior alteração na embalagem de polipropileno, a qual não protegia o produto da luz ambiente, resultando, ao final dos doze meses, em um produto com uma coloração verde mais acinzentada;
- Dentre as marcas de chás avaliadas, 54,5% apresentaram teor de óleo essencial dentro do estipulado pela Legislação Brasileira para Chás;
- O processo de moagem das folhas secas para chá, produziu perda na quantidade de óleo essencial; e
- A concentração de citral obtida entre as amostras analisadas variou de 40,7 a 75,4%, a de mirceno de 0,24 a 7,04% e a de geraniol de 0,40 a 11,3%, mostrando a variabilidade existente na composição química do óleo essencial obtido entre as diferentes marcas;

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE – Associação Brasileira de Embalagens. Disponível em: <http://www.abre.org.br>. Acesso em: 02/03/2004.

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

ADOM, K.K.; DZOGBEFIA, V.P.; ELLIS, W.O.; SIMPSON, B.K. Solar drying of okra – effects of selected package materials on storage stability. **Food Research International**, v. 29, n. 7, p. 589 – 593, 1996.

AFONSO Jr, P.C.; CORRÊA, P.C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, n.3, p. 349-353, 1999.

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

AHMED, J.; SHIVHARE, U.S.; DEBNATH, S. Colour degradation and rheology of green chilli puree during thermal processing. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, p. 57 – 63, 2002.

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

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

ALONSO, J.R. **Tratado de Fitomedicina – Bases Clínicas y Farmacológicas**. Buenos Aires: Isis Ediciones S.R.L., 1998, 1040 p.

ALVES, H. de M.A. A diversidade química das plantas como fonte de fitofármacos. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Campinas, n. 3, 2001, p. 10 -15.

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

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

ASAE STANDARDS. **Standards engineering practices data**. St. Joseph: American Society of Agricultural Engineers, 2000, 78 p.

AVENA-BUSTILLOS, R.J.; CISNEROS-ZEVALLOS, L.A.; KROCHTA, J.M.; SALTVEIT, M.E. Optimization of edible coating on minimally processed carrots using response surface methodology. **Transaction of the ASAE**, v. 36, n. 3, p.801 - 805, 1993.

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

BARR, A.G.; SMITH, D.M.; BROWN, D.M. Estimating forage yield and quality changes during field drying for hay. Model of dry-matter and quality losses. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 76, 1995.

BASTOS, D.H.M.; RODRIGUES, R.F.O.; FONSECA, A. Incidência de micotoxinas em fitoterápicos: revisão. **LECTA**, v. 18, n. 12, p. 107 – 114, 2000.

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

BERGER-SCHUNN, A. **Practical color measurement**. New York: John Wiley & Sons, 1994, 192 p.

BILLMEYER, F.W. Jr.; SALTZMAN, M. **Principles of color technology**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1981, 304 p.

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

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

BRANDÃO, M.G.L.; FREIRE, N.; VIANNA-SOARES, C.D. Vigilância de fitoterápicos em Minas Gerais. Verificação da qualidade de diferentes amostras comerciais de camomila. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 14, n. 3, p. 613 – 616, 1998.

BRANDÃO, M.G.L.; ALVES, R.M.S.; MOREIRA, R.A.; OLIVEIRA, P.; VIEIRA, M.T.; MOREIRA-CAMPOS, L.M. Qualidade de amostras comerciais de chás de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 5, n. 1, p. 56 – 59, 2002.

BRASIL, 1998. Portaria nº 519, de 26 de junho de 1998. Aprova o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de chás – plantas destinadas à preparação de infusões ou decocções. **Diário Oficial da União**, Brasília, 29 de junho de 1998.

BRASIL, 2000. Resolução RDC nº 17, de 24 de fevereiro de 2000. Dispõem sobre o registro de medicamentos fitoterápicos. **Diário Oficial União**, Brasília, 25 de fevereiro de 2000.

BRASIL, 2004a. Resolução RDC nº 48, de 16 de março de 2004. Dispõem sobre o registro de medicamentos fitoterápicos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2004.

BRASIL, 2004b. Resolução RE nº 88, de 16 de março de 2004. Determina a publicação da “Lista de referências bibliográficas para avaliação de segurança e eficácia de fitoterápicos”. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2004.

BRASIL, 2004c. Resolução RE nº 89, de 16 de março de 2004. Determina a publicação da “Lista de registro simplificado de fitoterápicos”. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2004.

BRASIL, 2006. Portaria nº 971 de 3 de maio de 2006. Aprova a política nacional de práticas integrativas e complementares no sistema único de saúde. **Diário Oficial da União**; Brasília, 4 de maio de 2006.

BROOKER, D.B.; BAKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: AVI Book Pub., 1992, 450p.

BRUNETON, J., **Farmacognosia**. 2ª ed. Zaragoza, Espanha: Acribia S.A., 2001. 594 p.

BUGGLE, V., L.C. MING, FURTADO, E.L., ROCHA, S.F.R. Influence of different drying temperatures on the amount of essential oils and citral content in *Cymbopogon citratus* (D.S.) Stapf. Proceedings of the second

world congress on medicinal and aromatic plants. **Acta Horticulturae**, n. 500, p. 71 - 74, 1999.

CALIXTO, J.B. Efficacy, safety, quality control, market and regulatory guidelines for herbal medicines (phytotherapeutic agents). **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 33, n. 2, p.179-189, 2000.

CASTRO, L.O. de; RAMOS, R.L.D. **Principais gramíneas produtoras de óleos essenciais**. Boletim FEPAGRO, Porto Alegre, 2003, 28 p.

CHARLES, D.J.; SIMON, J.E. Comparison of extraction methods for the rapid determination of essential oil content and composition of basil. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 115, n. 3, p. 458-462, 1990.

CHITARRA, M.I. Colheita e pós-colheita de frutos. Informativo Agropecuário, v.17, n.179, p.8-18, 1994.

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

CORRÊA Jr. C., MING, LIN C., SCHEFFER, M.C. **Cultivo de plantas medicinais, condimentares e aromáticas**. 2 ed. Jaboticabal, FUNEP, 1994, 151 p.

CÔRREA, P.C.; MACHADO, P.F., ANDRADE, E.T. de Cinética de secagem e qualidade de grãos de milho-pipoca. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 25, n. 1, p. 134 - 142, 2001

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

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

DALL'AGNOL, L.; NASCIMENTO, T.S.R.S. Qualidade das plantas aromáticas comercializadas em Curitiba. In: XV Simpósio de Plantas Mediciniais do Brasil, 1998, Águas de Lindóia, **Resumos...**, Águas de Lindóia, 2000. 227p.

DAL AGNOL, L. Palestra: **A indústria brasileira de fitoterápicos: desafios e perspectivas**. In: Estratégias para conservação e manejo de recursos genéticos de plantas medicinais e aromáticas: Resultados da 1ª Reunião Técnica/ Roberto Fontes Vieira...[et al.] – Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia/Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos

Recursos Naturais Renováveis (Ibama)/Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), 2002, 184 p.

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

DAVIDSON, V.J.; LI, X.; BROWN, R.B. Forced-air drying of ginseng roots: 2. control strategy for three-stage drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 369 – 373, 2004.

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

DI STASI, L.C.; HIRUMA-LIMA, C.A. **Plantas medicinais na Amazônia e na Mata Atlântica**, 2 ed. São Paulo: Editora UNESP, 2002, 604 p.

DOYMAZ I.; Drying kinetics of white mulberry, **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 341 – 346, 2004.

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

DOYMAZ, I.; TUGRUL, N.; PALA, M. Drying characteristics of dill and parsley leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 3, p. 559 – 565, 2006.

ERTEKIN, C.; YALDIZ, O. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 349 – 359, 2004.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. Rio de Janeiro: Atheneu. 1987, 652 p.

FARIAS, M.R. Avaliação da qualidade de matérias-primas vegetais. In: SIMÕES C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5 ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS/Editora de UFSC, 2003. 1104 p.

**FARMACOPÉIA BRASILEIRA**. 4.ed., parte I, São Paulo: Atheneu, 1998.

**FARMACOPÉIA BRASILEIRA**. 4.ed., parte V, São Paulo: Atheneu, 2003.

FENNELL, C.W.; LIGHT, M.E.; SPARG, S.G.; STAFFORD, G.I.; STADEN, J.V. Assessing African medicinal plants for efficacy and safety: agricultural and storage practices. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 95, n. 2 – 3, p. 113 – 121, 2004.

FERREIRA, S.H. (org.) **Medicamentos a partir de plantas medicinais no Brasil**, Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 1998, 142 p. Disponível em: <<http://www.abc.org.br>>. Acesso em: 28 out. 2002.

FERREIRA, D.F.; MUNIZ, J.A.; AQUINO, L.H. Comparações múltiplas em experimentos com grande número de tratamentos – utilização do teste de Scott Knott. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 23, n. 3, p. 745 - 752, 1999.

GOMES, E.C. Aspectos do cultivo e beneficiamento do capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf.) no estado do Paraná, Brasil. **Visão Acadêmica**. v. 2, n. 1, p. 11-18, 2001.

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

GOMES, E.C.; RÜCKER, N.G.A.; NEGRELLE, R.R.B. Estudo prospectivo da cadeia produtiva do capim-limão – Estado do Paraná. **RER**, v. 42, n. 4, p. 709 - 731, 2004.

GUINÉ, R.P.F. A embalagem alimentar no contexto da política ambiental. **Revista Millenium**, n. 7, 1997. Disponível em: <http://www.ipv.pt/millenium>. Acesso em: 23 jul. 2005.

GURIB-FAKIM, A. Medicinal Plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow. **Molecular aspects of Medicine**, review, 2005.

GRUENWALD, J. The market situation and marketing of herbal medicinal products in Europe. In: World Congress on Medicinal and Aromatic Plants for Human Welfare, 2, 1997, Mendoza. **Abstracts...** Mendoza: ICMAP/ISHS/SAIPA, 1997, Abstracts L. 33.

HEIMDAL, H.; KÜHN, B.F.; POLL, L. and LARSEN, L.M. Biochemical changes and sensory quality of shredded and MA-packaged iceberg lettuce. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 6, p. 1265-1268, 1995.

HENDERSON, S.M.; PABIS, S. Grain during theory I. Temperature effect on drying drying coefficient. **Journal of Agriculture Engineering Research**, v. 6, n. 3, p. 169 – 174, 1969.

HIRSCHLER, R.; **Colorimetria Aplicada na Indústria Têxtil**, apostila, Rio de Janeiro: FaSeC – Faculdade SENAI/CETIQT – 2002.

HOSSAIN, M.A.; BALA, B.K. Thin-layer drying characteristics for green chilli. **Drying technology**, v. 20, n. 2, p. 489 – 505, 2002.

IBARZ, A.; PAGÁN, J.; GARZA, S. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 415 – 422, 1999.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 1998, **Chá**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br>>. Acesso em: 17 nov. 2003.

KAKIOMENOU, K.; TASSOU, C.; NYCHAS, G. Microbiological, physiochemical and organoleptic changes of shredded carrots stored under modified storage. **International Journal of Food Science Technology**, v.31, p.359-366, 1996.

KEEY, R.B. **Drying: principles and practice**. New York: Pregoman Press. 1972.

KIDMOSE, U.; EDELENBOS, R., NORBAEK; P. CHRISTENSEN, Colour stability in vegetables. In: Douglas B. MacDougall; **Colour in food: Improving quality**, cap. 8. Cambridge: Woodhead publishing, 378 p. 2002.

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

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

LAVÔR, J.C.N. de. Historiografia do Jardim Botânico do Rio de Janeiro, no contexto da Fazenda Real da Lagoa Rodrigo de Freitas e seus desdobramentos. v. 35, n. 57, p. 51 - 99, 1983.

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

LEWINSOHN, E. DUDAI, N., TADMOR, Y., KATZIR, I., RAVID, U. PUTIEVKY, E.; JOEL, D. M. Histochemical localization of citral accumulation in lemongrass leaves (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Staff. *Poaceae*). **Annals of Botany**, v. 81, p. 35 – 39, 1998.

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

LIRIO, V. de S.; DIAS, C.S.C.; ARAUJO, E.S.; BRAGA, A.M.S.; NEVES, D. do V.D.A.; OLIVEIRA, V.M.R.; JONKE, L.A.C. Qualidade microscópica de chás: comparação com parâmetros legais. **Higiene Alimentar**. v.15, n. 82, 2001.

LOCKWOOD, G.B. Techniques for gas chromatography of volatile terpenoids from a range of matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 936, p. 23 - 31, 2001.

LORENZETTI, B.B.; SOUZA, E.P.; SARTI, S.J., SANTOS FILHO, D.; FERREIRA, S.H. Myrcene mimics the peripheral analgesic activity of lemon grass tea. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 34, n. 1, p. 43 – 48, 1991.

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

LUIZ, A.M. **Modelos para pesquisar a secagem de meios porosos**. Rio de Janeiro, RJ. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1982.

MACDOUGALL, D.B., **Colour in food: improving quality**, New York: CRC Press, 2002, 366 p.

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

MARTINS, J.V.B. **Innovation et organisation: les cas de l'industrie des polymeres**. Paris. Tese de Doutorado – L'Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, 1994.

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

MARTINS, H.M., MARTINS, M.L., DIAS, M.I., BERNARDO, F. Evaluation of microbiological quality of medicinal plants used in natural infusions. **International Journal of Food Microbiology**, v.68, p.149-153, 2001.

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

MASCAN, M. Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 169 – 175, 2001.

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

MCDONALD, R. **Color physics for industry**. 2 ed. Society of Dyers and Colourists, Edited by Roderick MacDonald, 1997.

MIGUEL, M.D.; MIGUEL, G.O. **Desenvolvimento de fitoterápicos**. São Paulo: Robe, 1999. 116 p.

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

MISHRA, A.K.; DUBEY, N.K. Evaluation of some essential oils for their toxicity against fungi causing deterioration of stored food commodities. **Applied Environmental Microbiology**, v. 60, n. 4, p. 1101 – 1105, 1994.

MISHARINA, T.A. Influence of the duration and conditions of storage on the composition of the essential oil from coriander seeds. **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 37, n. 6, p. 622 – 628, 2001.

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

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

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

MOSS, J.R.; OTTEN, L. A relationship between color development and moisture content during roasting of peanut. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 22, p. 34 – 39, 1989.

MUÑOZ, F. **Plantas medicinales y aromáticas: estudio, cultivo y procesado**. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2002, 365 p.

NASCIMENTO, V.E.; SILVA, F.G.; PINTO, J.E.B.P.; SALES, J.F.; MOL, D.J.S.; BERTOLUCCI, S.K.V. Influência do processamento pós-colheita no teor de óleo essencial de carqueja. In: Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais, 2003, **Anais...**, IAC: Campinas, 2003, p. 17.

OMS – Organización Mundial de la Salud, **Situación reglamentaria de los medicamentos** – una reseña mundial. 2000. 52 p.

ONAWUNMI, G.O.; YISAK, W.A.; OGUNLANA, O.E. Antibacterial constituents in the essential oil of *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 12, n. 3, p. 279 – 286, 1984.

OSSAIN, M.A.; BALA, B.K. Thin-layer drying characteristics for green chilli. **Drying technology**, v. 20, n. 2, p. 489 – 505, 2002.

OVERHULTS, D.G.; WHITE, G.M.; HAMILTON, H.E.; ROSS, I.J. Drying soybeans with heated air, **Transactions of ASAE**, v. 16, p. 112 -113, 1973.

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

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

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

PATIL, R. T.; SOKHANSANJ, E. A.; SCHOENAU, G. Thin layer drying of components of fresh alfalfa. **Canadian Agricultural Engineering**. v. 34, n. 4, p. 343 – 346, 1992.

PAVAS, E.G., VEGA, A.S. Evaluación a escala de planta piloto del processo industrial para la obtención de aceite esencial de cardamomo, bajo la filosofía “cero emisiones”. **Cuaderno de investigación**, n.30, 2005.

PIRES, M.H.; LIMBERGER, R.P.; APEL, M.A.; CASTRO, L.O.; HENRIQUES, A.T. Óleos voláteis em espécies de interesse agrônômico do Rio Grande do Sul. **Simpósio Brasileiro de Plantas Medicinais**, 1998, Águas de Lindóia/SP, Unife, **Resumos...**, 1998, p. 181.

RADÜNZ, L.L. **Secagem de alecrim, pimento, guaco e hortelã-comum sobre diferentes temperaturas e sua influência na quantidade e qualidade dos princípios ativos**. Viçosa, MG. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2004, 90 p.

RAINA, B.; AGARWAL, S. G.; BHATIA, A. K.; GAUR, G. S. Changes in pigmentes and volatiles of saffron (*Crocus sativus* L.) during processing and storage. **Journal Science Food Engineering**. v. 71, 1996.

RIBEIRO, J.F.; ALMEIDA, S.P. de; PROENÇA, C.E.B.; SANO, S.M. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. Planaltina: EMBRAPA, 1998. 464 p.

RIBEIRO FILHO, W.; MARCONDES, A. de A.; DESCHAMPS, F.C. Caracterização e propriedade de óleos essenciais de quatro espécies de plantas medicinais. **Alcance**. v. 6, n. 4, p. 45 – 51, 1999.

RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M.A. & RIZVI, S.S.H. (eds.). **Engineering Properties of Foods**. New York: Marcel Dekker Inc., 1986.

ROBERTSON, G.L. **Food packaging: principles and practice**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993. 676 p.

ROCHA, T.; LEBERT, A.; MARTY-AUDOUIN, C. Effect of pretreatments drying conditions on drying rate and colour retention of basil (*Ocimum basilicum*). **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v. 26, p. 456 – 463, 1993.

ROMERO-PEÑA, L.M.; KIECKBUSCH, T.G. Influencia de condições de secagem na qualidade de fatias de tomate. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.6, n.1, p. 69 – 76, 2003.

ROSSI, S.J.; ROA, G. **Secagem e armazenamento de produtos agropecuários com uso de energia solar e ar natural**. São Paulo: Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1980. 295 p.

SÁNCHEZ, E., GARCÍA, D., CARBALLO, C., CRESPO, M. *Mentha piperita* L. **Revista Cubana de Plantas Mediciniais**, v. 1, n. 3, p. 40 – 45, 1996.

SÁNCHEZ, E.; LEAL, I.M.; PINO, J.; CARBALLO, C. Estandarización de *Mentha spicata* L. medicamento herbario con actividad antiespasmódica. **Revista Cubana de Plantas Mediciniais**, v. 3, n. 1, 1998.

SAKAMURA, F. Changes in volatile constituents of *Zingiber officinale* rhizomes during storage and cultivation. **Phytochemistry**. v. 26, n.8, p. 2207 – 2212, 1987.

SALES, J.F.; PINTO, J.E.B.P.; GAVILANES, M.L.; SILVA, F.G.; BOTREL, P.P.; BERTOLUCCI, S.K.V. Teor de óleo essencial em hortelã-do-campo coletados em diferentes localidades e submetidos a tratamentos pós-colheita. In: Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais, 2003, **Anais...**, Campinas, 2003, p. 55.

SALUNKHE, D.K.; BOLIN, H.R. ; REDDY, N.R. **Storage, processing and nutritional quality of fruits and vegetables**, 2 nd, vol II, Boca Raton: CRC Press, 1991. 632 p.

SHARAF-ELDENN, O.; BLAISDELL, Y.I.; SPAGNA, G. A model for ear corn drying. **Transactions of ASAE**, v. 23, p. 1261 – 1265, 1980.

SHARAPIN, N. Problemas de controle de qualidade na indústria de fitofármacos. In: XIV Simpósio de plantas medicinais do Brasil. **Anais...** 1996, Florianópolis: UFSC. 1996.

SCHANEBERG, B.T., KHAN, I. A. Comparison of methods for maker compounds in the essential oil of lemon grass by GC. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 50, p.1345-1349, 2002.

SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; PETROVICK, P.R. Produtos de origem vegetal e o desenvolvimento de medicamentos. In: SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P. de; MENTZ, L.A. ; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5 ed. cap. 6, Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS/Editora de UFSC, 2003. 821 p.

SCHULZ, V.; HÄNSEL, R.; TYLER, V.E. **Fitoterapia racional**, São Paulo: Manole, 2002, 386 p.

SCHWARTZ, S.J.; VON ELBE, J.H. Kinetics of chlorophyll degradation to pyropheophytin in vegetables. **Journal of food science**, v. 48, n. 130, 1983.

SEAB/PR - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Departamento de Economia Rural. **Levantamento do valor bruto da produção agropecuária: produtos especiais: safra 2000/2001**. Curitiba, 2002. pyropheophytin in vegetables.

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

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

SILVA, J.S., **Pré-processamento de produtos agrícolas**. Juiz de Fora/MG: Instituto Maria, 1995, 509p.

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

SILVA, F.; CASALI, V.W.D.; LIMA, R.R.; ANDRADE, N.J. Qualidade pós colheita de *Achillea millefolium* L., *Origanum vulgare* L. e *Petroselinum crispum* (Miller) A. W. Hill em três embalagens. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**. v. 2, n. 1, p. 37 – 41, 1999.

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

SILVA Jr, A.A. **Essentia Herba** – Plantas Bioativas. Florianópolis: Epagri, 2003, 441 p.

SILVA, R.; PINTO, J.E.B.P.; BERTOLUCCI, S.K.V.; DINIZ, K.A. Teores de óleos essenciais de folhas frescas e secas em diferentes estados de divisão de cidrão (*Aloysia triphylla* (L'Hérit) Britton)). In: Congresso dos pós-graduandos da UFLA, 8. 2004, Lavras. **Anais...** Lavras, 2004. p.43.

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

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

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P. de; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5 ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS/Editora de UFSC, 2003. 1102p.

SIMÕES, C.M.O.; SPITZER, V. **Óleos voláteis**. In: SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P. de; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5 ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora da UFRGS/Editora de UFSC, 2003. 821 p.

SINDUSFARM – Sindicato das Indústrias Químicas e Farmacêuticas do Estado do Paraná. **Análise técnica da Portaria 6/95**, 1998.

SOUSA, M.P. de; MATOS, M.E.O.; MATOS, F.J. de A.; MACHADO, M.I.L.; CRAVEIRO, A.A. **Constituintes químicos ativos de plantas medicinais brasileiras**. Fortaleza: Edições UFC / Laboratório de Produtos Naturais, 1991, 416 p.

SREENATH, H.L.; JAGADISHCHANDRA, K.S. *Cymbopogon* Spreng. (Aromatic Grasses): in vitro culture, regeneration and the production of essential oils. In: BAJAJ, Y. P. S. **Biotechnology in agriculture and forestry, Medicinal and aromatic plants III**. Germany: Springer-Verlag, 1991, 502 p.

TECNOCOR. Curso sobre aplicações em colorimetria e aparência. 2003. 140 p.

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

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

VALDUGA, E.; JAVORNIK, G.; SORDI, M.; REZENDE, D. de F. Avaliação das características de qualidade da Erva-Mate (Chimarrão) acondicionada em diferentes embalagens. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 2, p. 99 – 105, 2005.

VIANA, G.S.; VALE, T.G.; PINHO, R.S.; MATOS, F.J. Antinociceptive effect of the essential oil from *Cymbopogon citrates* in mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 70, n.3, p. 323 – 327, 2000.

WANG, C.Y.; SINGH, R.P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transactions of ASAE**, v. 11, 6505, 1978.

WATSON, E.L. BHARGAVA, V.K. Thin layer studies on wheat. **Canadian Agricultural Engineering**, v. 16, p. 18 – 22, 1974.

WHO – World Health Organization. **Medicinal plants in Vietnam**. Manila: OMS/IMM, 1990. 410 p. (Western Pacific Series n.3).

WYSZECKI, G.; STILES, W.S. **Color science**. 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 1982, 248 p.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A

Quadro 01 A – Eficiência dos modelos ajustados aos dados de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*, no comprimento de corte de 2 cm para diversas temperaturas do ar (T)

Modelos matemáticos	T (°C)	R <sup>2</sup> (%)	SE	P (%)
Lewis	40	99,66	0,0191	14,53
	50	97,83	0,0539	70,89
	60	98,76	0,0381	65,89
Page	40	99,87	0,0123	22,44
	50	99,49	0,0275	22,21
	60	98,93	0,0374	48,51
Page Modificado	40	99,87	0,0123	22,46
	50	99,49	0,0275	22,01
	60	98,93	0,0374	48,50
Thompson	40	99,66	0,0195	14,52
	50	97,83	0,0566	70,83
	60	98,76	0,0404	65,89
Henderson e Pabis	40	99,73	0,0185	14,96
	50	98,49	0,0471	59,44
	60	98,76	0,0404	65,21
Dois termos	40	99,90	0,0112	20,25
	50	99,04	0,0419	49,58
	60	63,97	0,0466	98,76
Exponencial de dois termos	40	99,64	0,0200	14,62
	50	97,80	0,0569	71,18
	60	98,75	0,0405	66,61
Wang e Sing	40	91,29	0,0989	22,19
	50	99,38	0,0302	33,99
	60	98,38	0,0462	24,43
Verma	40	99,89	0,0114	20,18
	50	99,04	0,0395	49,58
	60	99,04	0,0379	44,82
Henderson e Pabis Modificado	40	99,77	0,0180	15,46
	50	99,04	0,0484	49,60
	60	98,76	0,0570	63,97

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação; SE – erro médio da estimativa; P – erro médio relativo.

Quadro 02 A – Eficiência dos modelos ajustados aos dados de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*, no comprimento de corte de 5 cm para diversas temperaturas do ar (T)

Modelos matemáticos	T (°C)	R <sup>2</sup> (%)	SE	P (%)
Exponencial	40	99,70	0,0179	27,86
	50	98,73	0,0382	50,03
	60	98,45	0,0425	49,09
Page	40	99,86	0,0125	14,24
	50	99,09	0,0337	32,45
	60	99,01	0,0361	27,59
Page Modificado	40	99,86	0,0125	14,17
	50	99,09	0,0337	32,40
	60	99,01	0,0361	27,57
Thompson	40	99,66	0,0237	31,41
	50	98,73	0,0398	50,01
	60	98,45	0,0451	49,09
Henderson e Pabis	40	99,73	0,0176	25,76
	50	98,74	0,0396	49,34
	60	98,49	0,0444	47,11
Dois termos	40	99,74	0,0182	24,81
	50	98,74	0,0434	48,70
	60	99,20	0,0373	25,64
Exponencial de dois termos	40	99,89	0,0114	12,66
	50	98,73	0,0399	50,55
	60	98,44	0,0452	49,50
Wang e Sing	40	98,46	0,0418	61,52
	50	98,07	0,0490	68,90
	60	98,91	0,0378	30,28
Verma	40	99,89	0,0114	11,29
	50	99,24	0,0322	29,69
	60	99,13	0,0361	26,91
Henderson e Pabis Modificado	40	99,74	0,0193	24,81
	50	98,74	0,0485	48,70
	60	98,55	0,0616	44,18

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação; SE – erro médio da estimativa; P – erro médio relativo.

Quadro 03 A – Eficiência dos modelos ajustados aos dados de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*, no comprimento de corte de 20 cm para diversas temperaturas do ar (T)

Modelos matemáticos	T (°C)	R <sup>2</sup> (%)	SE	P (%)
Exponencial	40	99,33	0,0278	45,05
	50	98,09	0,0481	88,80
	60	95,81	0,0704	87,62
Page	40	99,76	0,0170	21,92
	50	99,28	0,0296	44,44
	60	99,06	0,0352	42,86
Page Modificado	40	99,76	0,0170	21,68
	50	99,28	0,0296	44,25
	60	99,06	0,0352	9,25
Thompson	40	99,33	0,0282	45,07
	50	98,09	0,04810	88,81
	60	95,83	0,0703	90,42
Henderson e Pabis	40	99,40	0,0268	41,31
	50	98,29	0,0455	82,20
	60	96,63	0,0666	81,41
Dois termos	40	99,42	0,0280	40,26
	50	98,29	0,0455	82,19
	60	98,97	0,0417	48,24
Exponencial de dois termos	40	99,81	0,0152	21,64
	50	98,07	0,0483	89,45
	60	95,80	0,0744	90,94
Wang e Sing	40	99,48	0,0251	24,99
	50	99,35	0,0281	56,64
	60	99,60	0,0229	17,97
Verma	40	99,83	0,0146	18,99
	50	99,33	0,0284	47,22
	60	98,91	0,0401	49,07
Henderson e Pabis Modificado	40	99,42	0,0288	40,26
	50	99,57	0,0229	39,50
	60	97,30	0,0800	73,42

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação; SE – erro médio da estimativa; P – erro médio relativo.

Quadro 04 A – Eficiência dos modelos ajustados aos dados de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*, no comprimento de corte de 30 cm para diversas temperaturas do ar (T)

Modelos matemáticos	T (°C)	R <sup>2</sup> (%)	SE	P (%)
Exponencial	40	99,44	0,0244	14,66
	50	98,28	0,0452	63,48
	60	97,25	0,0573	67,90
Page	40	99,44	0,0249	13,55
	50	99,04	0,0338	34,81
	60	99,17	0,0333	29,06
Page Modificado	40	99,44	0,0249	13,49
	50	99,04	0,0338	34,80
	60	99,17	0,0333	17,03
Thompson	40	98,94	0,0249	10,48
	50	99,04	0,0338	34,79
	60	97,25	0,0604	67,90
Henderson e Pabis	40	99,49	0,0238	16,75
	50	98,33	0,0416	53,80
	60	97,66	0,0558	61,37
Dois termos	40	99,47	0,0253	14,22
	50	98,33	0,0445	60,97
	60	97,66	0,0632	61,42
Exponencial de dois termos	40	99,47	0,0243	9,96
	50	98,26	0,0453	63,86
	60	97,22	0,0607	68,41
Wang e Sing	40	96,88	0,0587	61,54
	50	97,86	0,0503	64,74
	60	98,76	0,0406	22,33
Verma	40	99,51	0,0239	17,33
	50	99,17	0,0314	34,96
	60	99,15	0,0356	32,58
Henderson e Pabis Modificado	40	99,51	0,0256	17,33
	50	98,36	0,0440	59,33
	60	99,39	0,0382	26,69

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação; SE – erro médio da estimativa; P – erro médio relativo.

## APÊNDICE B

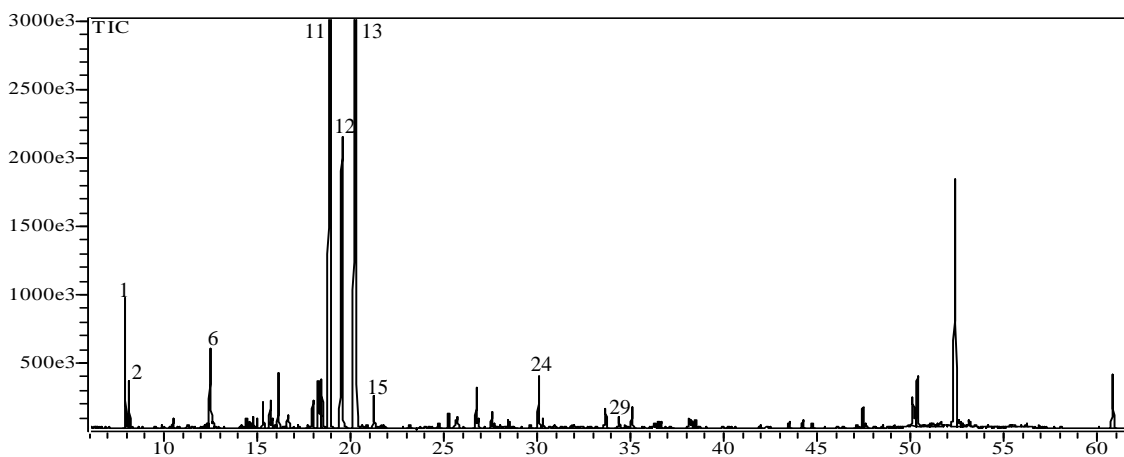


Figura 01 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [1].

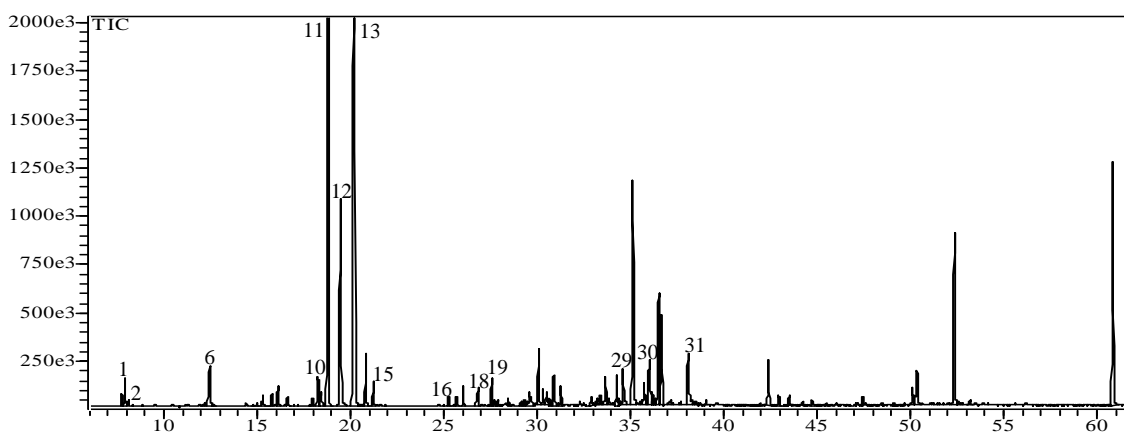


Figura 02 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [2].

14

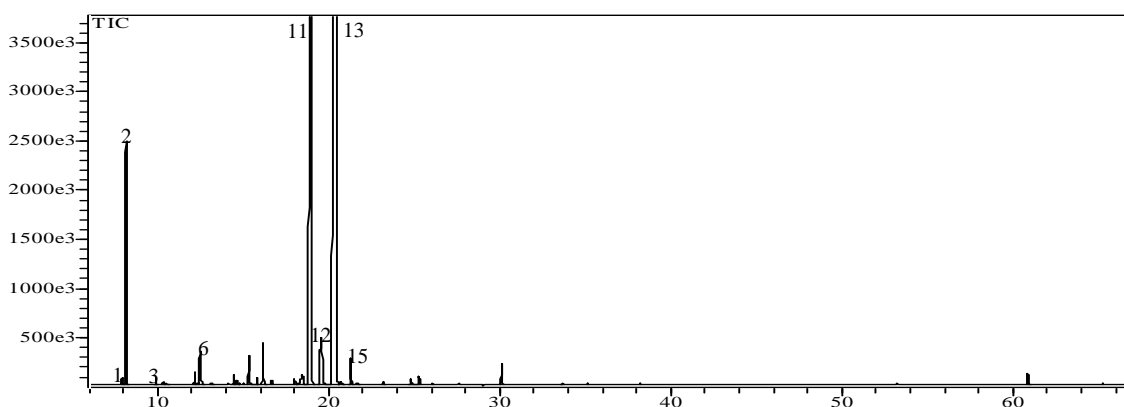


Figura 03 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [3].

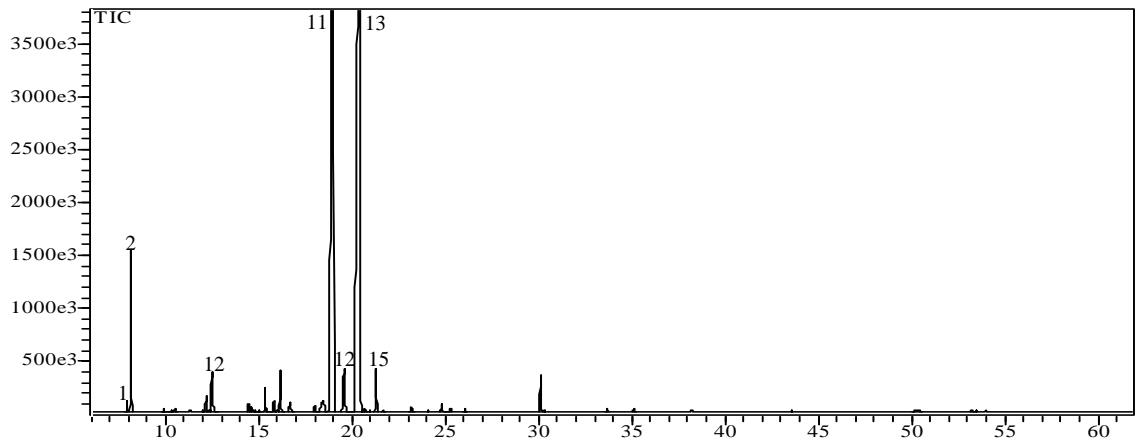


Figura 04 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [4].

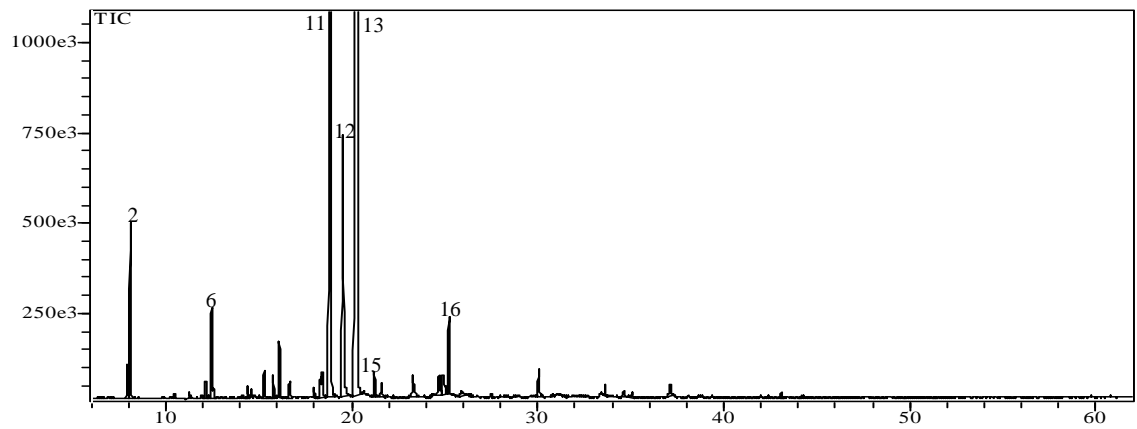


Figura 05 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [5].

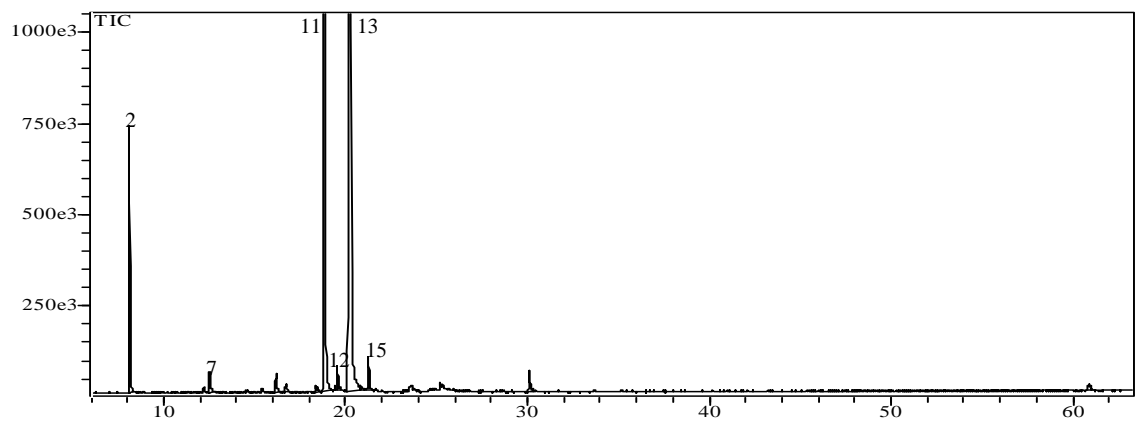


Figura 06 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [6].

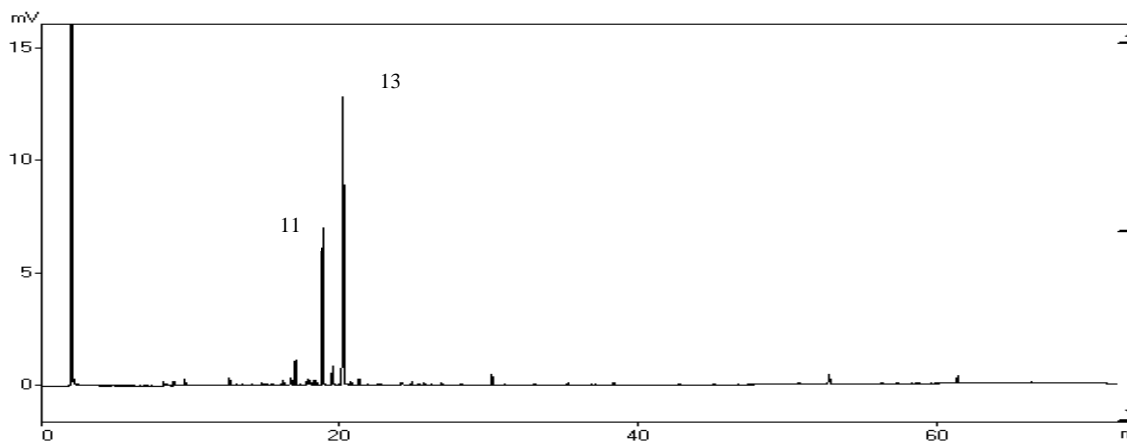


Figura 07 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [6m].

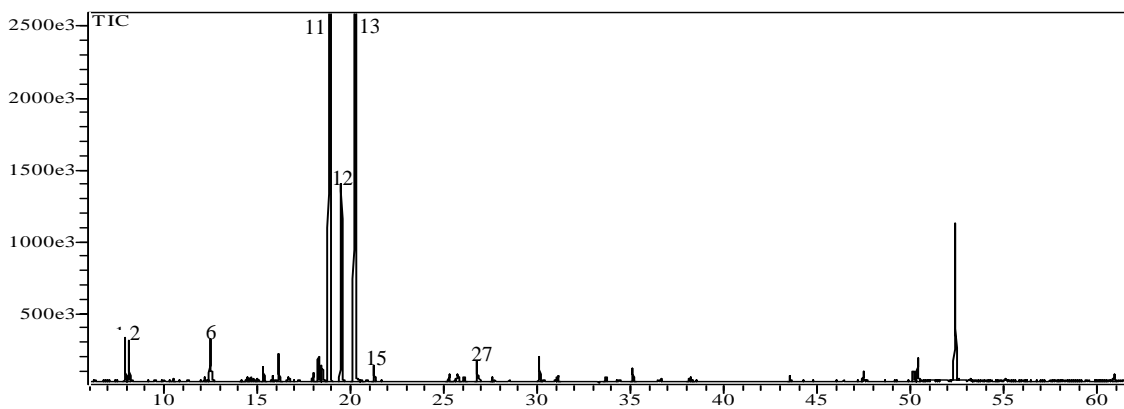


Figura 08 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [7].

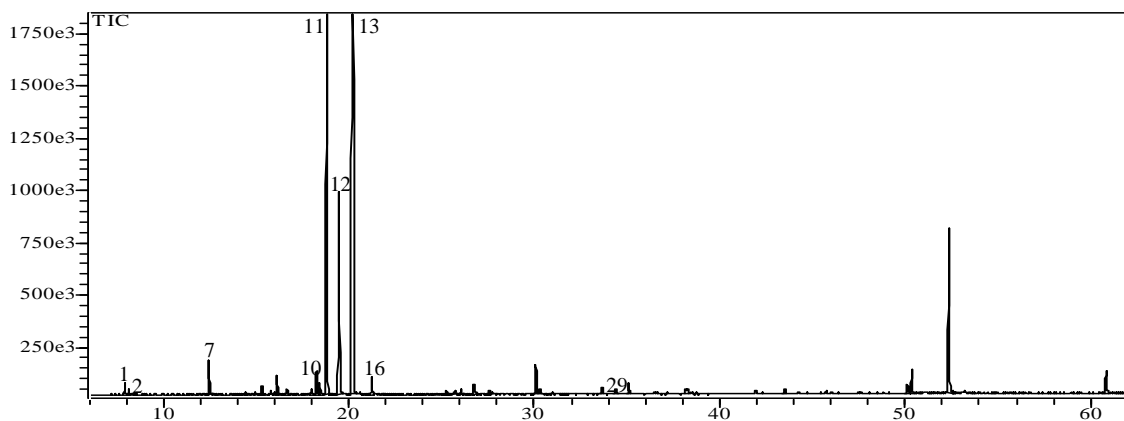


Figura 09 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [8].

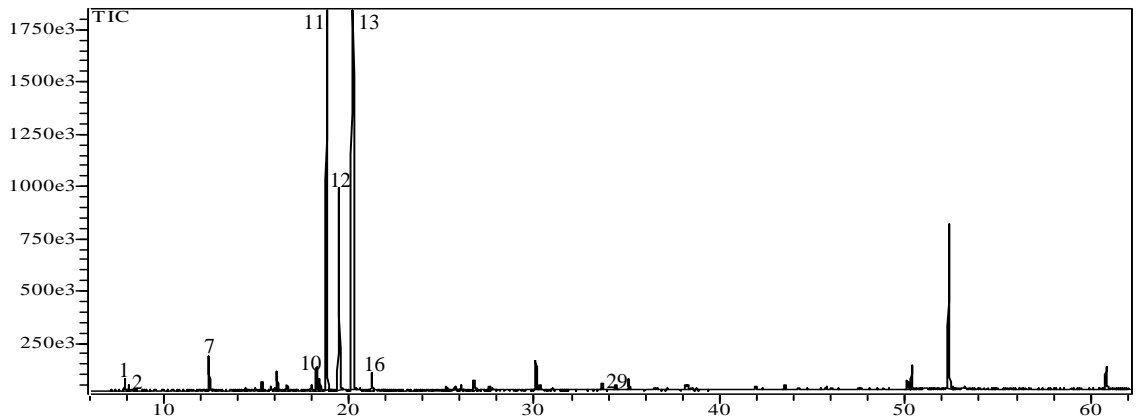


Figura 09 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [9].

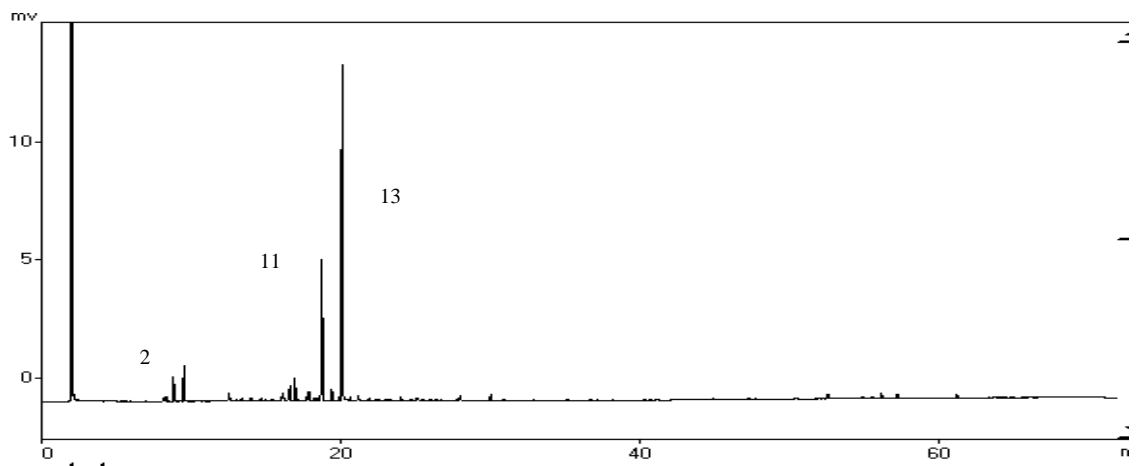


Figura 10 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [10].

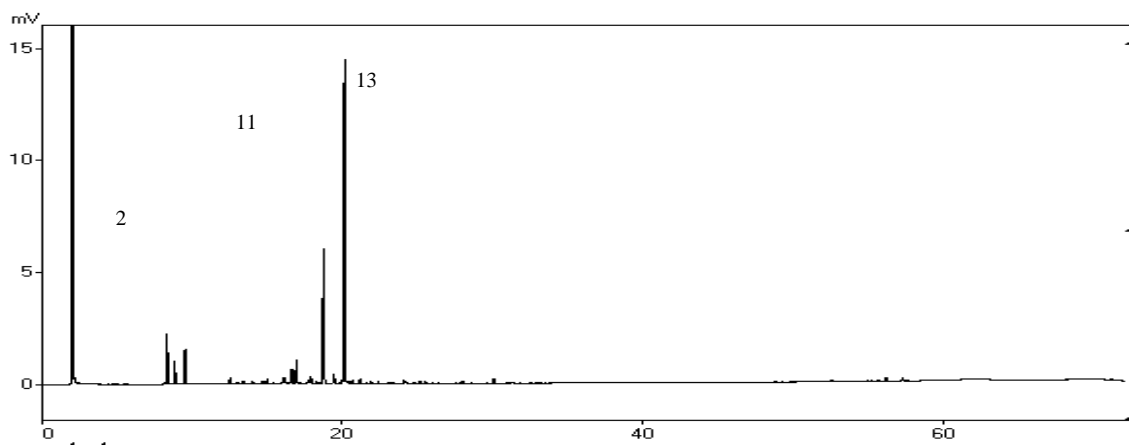


Figura 11 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [10 m].

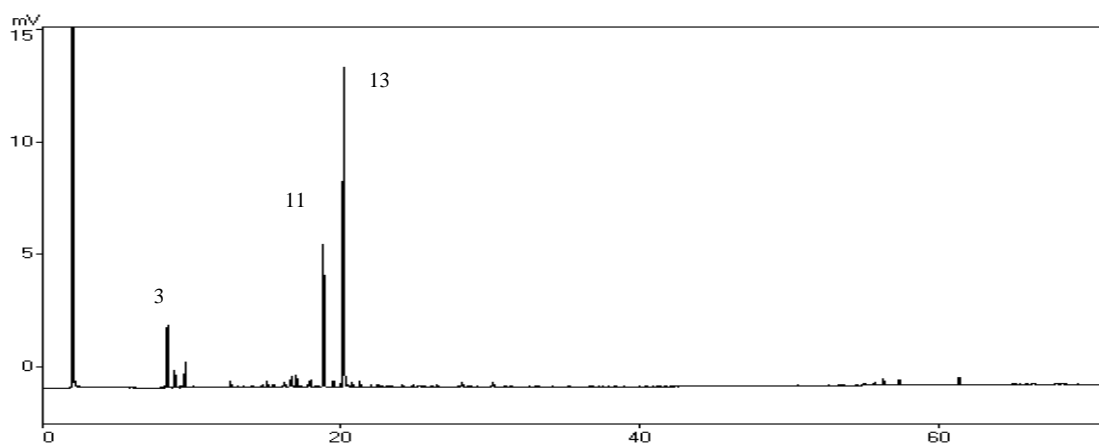


Figura 12 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [11].

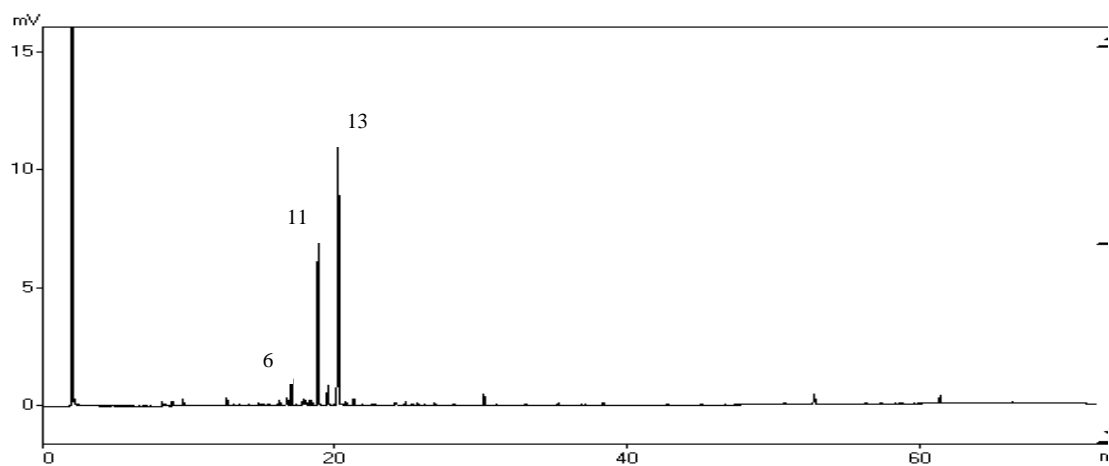


Figura 13 B - Cromatograma do óleo essencial da amostra [11m].