

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ANDREY LOPES

**ESTUDO DA QUALIDADE E DA FOTO-DEGRADAÇÃO DOS ÓLEOS  
ESSENCIAIS COMERCIAIS DE CAPIM LIMÃO (*Cymbopogon  
citratu*s)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO  
2014

ANDREY LOPES

**ESTUDO DA QUALIDADE E DA FOTO-DEGRADAÇÃO DOS ÓLEOS  
ESSENCIAIS COMERCIAIS DE CAPIM LIMÃO (*Cymbopogon  
citratus*)**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Câmpus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientadora: Dra. Viviane da Silva Lobo

TOLEDO  
2014

**TERMO DE APROVAÇÃO  
DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**ANDREY LOPES**

**ESTUDO DA QUALIDADE E DA FOTO-DEGRADAÇÃO DOS ÓLEOS  
ESSENCIAIS COMERCIAIS DE CAPIM LIMÃO (*Cymbopogon  
citratatus*)**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, *Campus* Toledo, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

---

Prof<sup>a</sup> Dra Viviane da Silva Lobo  
UTFPR - Toledo

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Karina Graziella Fiametti Colombo  
UTFPR - Toledo

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Douglas Dragunski  
UNIOESTE - Toledo

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso  
Toledo, Dezembro de 2014

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer primeiramente a Deus, que proporcionou toda a evolução e o desenvolvimento de meu aprendizado, conduzindo-me assim, ao patamar de conhecimento que tenho hoje.

Quero agradecer também meus pais, Andréa e Neivaldo, que sempre me incentivaram, me mostraram o melhor caminho para chegar onde estou que iluminados por uma força maior, me mostraram tudo que precisava ser visto para estar onde estou neste momento. Levo sempre atrás de meus olhos cheios de lágrimas de alegrias e amor, a imagem destas duas pessoas batalhadoras e vencedoras, destes dois seres, que me tornaram a pessoa que sou.

Agradeço também aos meus familiares, minha tia Joice, meu irmão Felype, à minha namorada Alana e também a sua família, que me concederam horas de sua atenção, paciência e carinho, para tornar meu sonho realidade.

A todos os professores da universidade que admiro, verdadeiros mestres e praticamente familiares, pessoas extraordinárias que possuem o dom de repassar uma enormidade de conhecimento a outros seres do planeta, que acima de tudo utilizam seus conhecimentos para a sociedade e o bom desenvolvimento do mundo.

Agradeço enormemente à Dra. Viviane da Silva Lobo, assim como muitos outros professores desta universidade, foi mais que um educador, mas sim uma amiga, parte da família, agradeço às grandes oportunidades, aos conselhos e aos conhecimentos repassados.

Agradeço também ao Dr. José Eduardo Gonçalves da UNICESUMAR/PR, pela realização e auxílio para com os resultados obtidos neste trabalho.

Não seria possível citar todos os que compartilharam desta caminhada, mas todos possuem conhecimento de seu espaço em minha vida, e sabem que estarão sempre em meus pensamentos e coração, muito obrigado a todos!

## RESUMO

**LOPES, Andrey. Estudo da qualidade e da foto-degradação dos óleos essenciais comerciais de Capim Limão (*Cymbopogon citratus*). 2014. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso, curso superior de Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2014.**

No intuito de avaliar a qualidade dos óleos essenciais de Capim Limão (*Cymbopogon citratus*) disponíveis no comércio nacional, em relação a sua fotodegradação, ou ao seu modo de preparo e condições de armazenamento, buscou-se a realização de testes laboratoriais, verificando-se os valores de suas respectivas características físico-químicas. Os óleos essenciais são misturas providas de terpenos e diversos outros, que, em presença de luz e temperatura, reagem, degradando-se, perdendo seus constituintes majoritários que disponibilizam as principais características sensoriais e físicas do óleo. Foram adquiridas 6 amostras obtidas aleatoriamente em diferentes regiões do mercado nacional. As amostras foram submetidas a testes de caracterização (densidade relativa, índice de refração, espectrometria UV-VIS e CG/MS), assim como a amostragem padrão para comparação, extraída e armazenada nas condições adequadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Toledo. Foi possível observar grande discrepância nas amostras 2, 3, 4 e 6, contendo baixo índice de refração e densidade elevada, além da composição química desses óleos quando comparados com o descrito na literatura. Assim, verificou-se que as amostras 2, 3, 4, 5 e 6 se mostraram fora dos padrões ideais para estes constituintes. A amostra 1, juntamente com a amostra padrão, se mostraram dentro dos padrões informados na literatura, estando mais próximas da indicação de pureza, contendo 0,929 e 0,922 de densidade, 1,488 e 1,487 de índice de refração respectivamente para a amostra 1 e para a amostra padrão. Para os constituintes majoritários verificou-se 39,42% de Neral e 50,49% de Geranial, para a amostra 1, para a amostra padrão verificou-se 32,93% de Neral e 43,94% de Geranial. Com o presente estudo ficou evidente, além da diversidade na composição do óleo essencial, assim como sua instabilidade perante a luz, sendo necessária uma forma de acondicionamento adequada, evitando sua descaracterização.

**Palavras-chave:** Óleo Essencial, Capim Limão, Fotodegradação.

## ABSTRACT

**LOPES, Andrey. Quality and photo-degradation of commercial essential oils of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) study.** 2014. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso, curso superior de Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2014.

In order to evaluate the quality of Lemongrass (*Cymbopogon citratus*) essential oils available in the national market, related to their photodegradation, or their preparation mode and storage conditions, we sought to conduct laboratory tests, checking the results of their respective physicochemical characteristics. Essential oils are compounds provided with terpenes and several other components that in presence of light and temperature, they react, degrading, losing their major components that provide the main sensory and physical characteristics of the oil. Were acquired 6 random samples, obtained in different regions of the national market. The samples were subjected to characterization tests (relative density, refractive index, UV - VIS and GC/MS spectrometry) as well as a standard sample for comparison, extracted and stored under appropriate conditions at the Federal Technological University of Paraná - Toledo campus. A large discrepancy was observed in samples 2, 3, 4 and 6, having low refractive index and high density, and chemicals composition of these oils when compared with that described in the literature. The samples 2, 3, 4, 5 and 6 were out of the ideal standards for these constituents. The sample 1, together with the standard sample, were within the standards reported in medical literature, being closer to the purity specification, containing 0,929 and 0,922 of density, 1,488 and 1,487 of refractive index respectively to sample 1 and standard sample. To major constituents was found 39,42% of Neral and 50,49 of Geranial, to sample 1, to standard sample was found 32,93% of Neral and 43,94% of Geranial. With the present study was evident despite the differences in the composition of the essential oil as well as its instability to the light , a form of proper packaging is required , avoiding his descaracterization.

**Keywords:** Essential Oil, Lemongrass, photodegradation.

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

OE/OEs	Óleo Essencial/Óleos Essenciais;
UV-VIS	Ultra violeta e visível;
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação;
L	Litro;
mL	Mililitro
Kg	Quilogramas;
g	Gramas.
nm	Nanômetro
Abs	Absorbância
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo
vs	Versus
CG	Cromatografia Gasosa
CG/MS	Cromatografia Gasosa acoplada em espectrômetro de massas
W	Watts
%	Porcentagem
Cm	Centimetro
Hg	Mercúrio
pH	Potencial Hidrogeniônico
D <sub>20</sub> <sup>20</sup>	Densidade relativa
m	Metro
μL	Microlitro
°C	Graus Celsius
ppm	Partículas por milhão

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ciclo biossintético geral dos metabólitos secundários .....	14
<b>Figura 2:</b> Aparelho Clevenger.....	18
<b>Figura 3:</b> Citral .....	22
<b>Figura 4:</b> Mirceno.....	22
<b>Figura 5:</b> Citronelal .....	23
<b>Figura 6:</b> Limoneno .....	23
<b>Figura 7:</b> Aparelhagem utilizada para extração de OE .....	27
<b>Figura 8:</b> Espectros de absorção do OE em diferentes concentrações.....	33
<b>Figura 9:</b> Curva de calibração do OE de Capim Limão $\lambda_{\text{máx}} = 238 \text{ nm}$ .....	33
<b>Figura 10:</b> Fotodegradação de OE de Capim Limão .....	35
<b>Figura 11:</b> Espectros das amostras comerciais .....	35
<b>Figura 12:</b> Espectros Comerciais vs Degradados .....	36

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Relação de amostras utilizadas .....	26
<b>Tabela 2:</b> Índices Físico-químicos das amostras de OE de Capim Limão.....	31
<b>Tabela 3:</b> Constituintes majoritários dos OEs detectados por CG/MS.....	37

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>09</b>
1.1 OBJETIVOS .....	10
1.1.1 Objetivo Geral .....	10
1.1.2 Objetivos específicos.....	10
1.2 JUSTIFICATIVA .....	11
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>12</b>
2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS.....	12
2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE OE .....	17
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE OE .....	19
2.4.ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM LIMÃO .....	21
2.5.FOTOSENSIBILIDADE DOS OLÉOS ESSENCIAIS .....	25
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
3.1 AMOSTRAGEM .....	26
3.2. MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS OE .....	27
3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO OE .....	28
3.3.1 Determinação da densidade relativa ( $D_{20}^{20}$ ) .....	28
3.3.2 Determinação do índice de refração .....	28
3.3.4 Obtenção dos Espectros UV-VIS .....	29
3.3.5 Determinação dos constituintes por CG/M .....	29
3.4 DEGRADAÇÃO DO OE EXTRAÍDO .....	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS OEs .....	31
4.1.1 Refratometria e Densidade Relativa.....	31
4.1.2 Espectros UV-VIS .....	32
4.2 FOTODEGRADAÇÃO .....	34
4.3 ANÁLISE DE CG/MS .....	36
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>39</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>40</b>
<b>7 ANEXOS</b> .....	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais (OE) possuem diversas propriedades que permitem sua aplicação na estética, indústria alimentícia, pecuária, agrícola e outras inúmeras; como o fato de serem anti-sépticos, além das propriedades específicas intrínsecas em cada tipo de OE separadamente.

Em geral, os óleos essenciais na presença de oxigênio, luz, calor, umidade e metais são muito instáveis, sofrendo inúmeras reações de degradação, o que dificulta a sua conservação, fazendo com que o seu processo de armazenamento seja fundamental para a manutenção de sua qualidade. Guimarães (2008) conclui ainda em seus estudos com relação ao óleo essencial de *Cymbopogon citratus* (Capim Limão), que, para fins de comercialização, deve ser estocado ao abrigo da luz, não necessitando de temperaturas muito baixas para seu armazenamento.

A maioria dos óleos voláteis possui alto índice de refração e são opticamente ativos, sendo que essas propriedades são utilizadas na sua identificação e no controle de qualidade. Os óleos voláteis também podem ser avaliados através de outros ensaios: miscibilidade com o etanol, índice de refração, poder rotatório, densidade, determinação dos índices de acidez, de ésteres, de carbonilas, além de análises cromatográficas (CCD cromatografia de camada delgada, CG cromatografia gasosa, CLAE cromatografia líquida de alta eficiência) (SIMÕES *et al.*, 2004).

Assim, um dos problemas dos óleos essenciais é a fotossensibilidade, que caracteriza a estabilidade do óleo frente à luz, seja solar ou artificial. Este é um dos fatores que determina a validade de um produto, sendo necessário encontrar uma metodologia e procedimentos que determinem a real influência da luz nas propriedades dos óleos essenciais e que aumentem seu tempo de vida (VIEIRA, 2010).

Este problema pode ser verificado com grande frequência nas más condições de exposição e acondicionamento dos óleos essenciais nos centros de distribuição e armazenagem, este acondicionamento inadequado pode acarretar na má qualidade do óleo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a qualidade intrínseca dos óleos essenciais de Capim Limão disponíveis no mercado, adquiridos de diferentes fabricantes nacionais.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a extração de OE de Capim Limão de plantas cultivadas na região por hidrodestilação;
- Realizar testes de caracterização com óleos obtidos no mercado nacional, dentre os testes são: Densidade relativa, Índice de Refração, Espectro UV-VIS e CG/MS;
- Realizar a degradação do OE extraído utilizando irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio, acompanhado por leitura de Espectro UV-VIS;
- Comparar os resultados obtidos para verificação da qualidade e das características dos óleos comerciais disponíveis no mercado.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Devido à ampla área empregada dos óleos essenciais, como homeopatia, farmacêutica, alimentícia e outras, o estudo da degradação e do comportamento qualitativo dos óleos em função do tempo se torna extremamente necessário para avaliação da qualidade destes óleos dispostos comercialmente para venda.

O presente estudo torna-se de grande importância também a nível de caracterização destes óleos e para o desenvolvimento de novas tecnologias em varias áreas, desde o desenvolvimento de métodos para melhoramento da qualidade ou de aumento do tempo de vida útil, assim como novos métodos de aplicabilidade em relação a forma de consumo e desenvolvimentos de novos produtos e novas aplicações.

Devido a esta vasta empregabilidade, tanto em sua forma mais simples, ou seja, puro ou diluído (normalmente líquido), como isolando-se compostos presentes neles, o presente estudo pode prever reações de decomposição e de formação realizada pela degradação dos compostos presentes nos óleos devido à interação com os parâmetros de influência utilizados para os estudos, como a luminosidade, o calor, o pH e até mesmo outros compostos utilizados como solventes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

Segundo a Resolução - RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007 (BRASIL, 2007), óleos essenciais são produtos voláteis de origem vegetal obtidos por processo físico (destilação por arraste com vapor de água, destilação a pressão reduzida ou outro método adequado). Podem se apresentar isoladamente ou misturados entre si, retificados, desterpenados ou concentrados. Entende-se por retificados, os produtos que tenham sido submetidos a um processo de destilação fracionada para concentrar determinados componentes; por concentrados, os que tenham sido parcialmente desterpenados; por desterpenados, aqueles dos quais tenha sido retirada a quase totalidade dos terpenos.

Na indústria alimentícia podem atuar como antioxidantes e antibacterianos, além de reproduzir o sabor e odor da planta utilizada. Cerca de 300 diferentes tipos de óleos essenciais são comercializados, apesar de serem conhecidos aproximadamente 3.000 tipos de óleos essenciais (BUSATTA, 2006).

O emprego de essências começou nas antigas civilizações, quando o homem descobriu o fogo e percebeu que ao queimar determinados arbustos e resinas, estas exalavam um aroma intenso. Na Idade Média, a busca pela pedra filosofal levou os alquimistas a realizarem inúmeras experiências, que contribuíram no desenvolvimento de processos para a extração dessas essências (JAKIEMI, 2008).

Os alquimistas perceberam que podiam sentir a presença das plantas aromáticas mesmo quando estas já haviam sido retiradas do recinto, devido ao aroma liberado. Isso os levou a buscar a quinta essência da matéria. Paracelsus, alquimista do século XVI, usou vapor para conseguir isolar o que ele chamou de “a alma da planta” ou a quinta essência daquele ser. Portanto, ele conseguiu isolar substâncias que continham o aroma. Essas substâncias, tal qual o óleo, não se misturavam com a água, de onde surgiu o nome óleo essencial. Hoje em dia, mesmo não havendo óleo ou lipídeos, nem sendo essencial, o termo óleo essencial ou essência é utilizado no mundo todo (BLANCO *et al.*, 2013).

As primeiras referências históricas importantes provêm do Oriente, especialmente do Egito, onde os óleos essenciais eram usados para embalsamar múmias e para fazer oferendas nas cerimônias religiosas e, muitas vezes, eram colocados em recipientes com detalhes em ouro que seguiam juntos para os túmulos dos grandes faraós. Na tumba de Tutancâmon, por exemplo, foram encontrados óleos aromáticos de cedro, mirra e zimbros. Os gregos adquiriram conhecimentos dos egípcios e o transmitiram aos romanos que, a partir de 45 a.C., adotaram o uso dos óleos essenciais para rituais religiosos e funerários, perfumando não somente o corpo, mas também a mobília da casa (BIOMIST, 2013).

Os óleos essenciais são o conjunto de substâncias químicas produzidas pelas plantas com a função na maioria das vezes de autodefesa ou de atração de animais polinizadores. A planta produz óleos essenciais nas seguintes partes: flores, cascas de frutos (denominados cítricos), folhas e pequenos grãos (“*petitgrain*”), raízes, cascas de árvores, resinas da casca e sementes (WOLFFENBUTTEL, 2007).

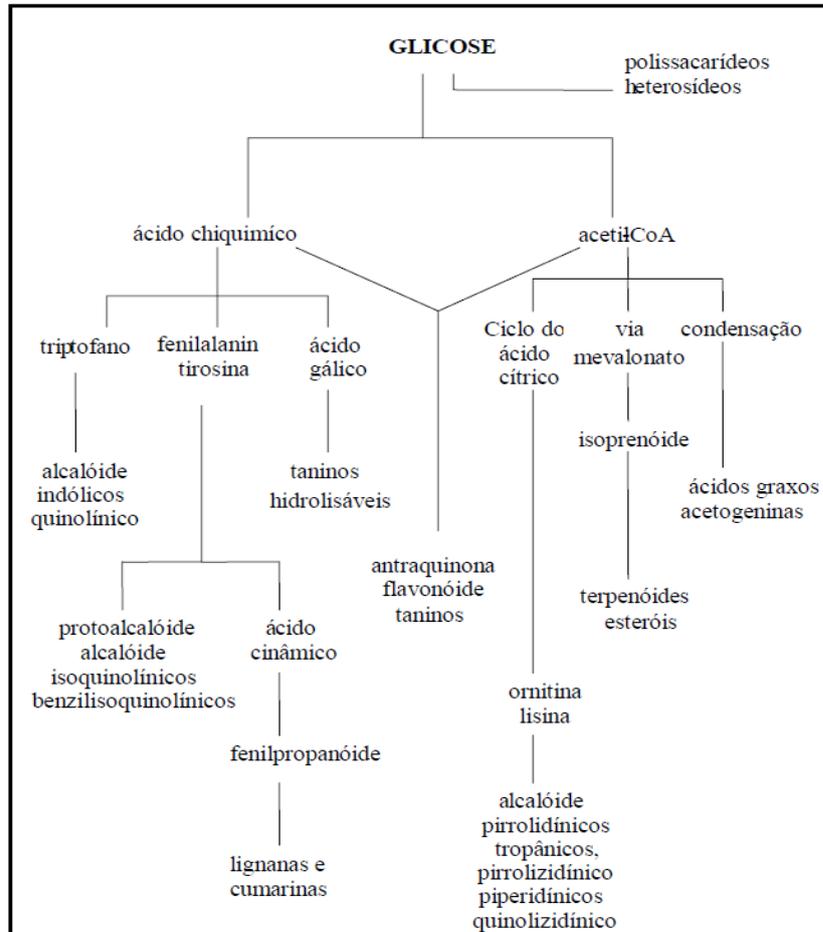
Denominam-se tricomas, as “bolsas” onde ficam encapsulados os OEs na planta. Estes tricomas são rompidos naturalmente pela espécie vegetal, liberando o OE, que forma uma espécie de “nuvem aromática” ao seu redor. Por isto, são denominados como sendo “A alma da planta” ou “A energia vital da planta”. São compostos secundários produzidos pela planta assim como os alcalóides, flavonóides e saponinas (WOLFFENBUTTEL, 2007).

Óleos essenciais extraídos de diferentes partes de uma mesma planta, apesar de apresentarem cor e aspecto semelhantes, podem apresentar composição química, características físico-químicas e odores diferentes (ROBBERS *et al.*, 1997).

São encontrados em estruturas especiais de secreção, como cavidades, canais esquizógenos ou lisígenos, canais oleíferos, pelos glandulares e células parenquimáticas diferenciadas presentes nos órgãos vegetais: embriões, flores, casca, folhas, talos, frutas, sementes, lenho e raízes. Cujos quais, na maioria das plantas, apenas um será o responsável pela produção dos óleos essenciais (CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993).

Quando extraídos por processos físicos, dão origem a extratos líquidos à temperatura ambiente, de elevada à média viscosidade (oleoso), hidrofóbico e que reproduz o odor e o sabor da fonte vegetal utilizada (SANTOS, 2002).

Tais compostos são metabólitos secundários, que têm sua origem explicada a partir do metabolismo da glicose (Figura 1).



**Figura 1: Ciclo biossintético geral dos metabólitos secundários.**  
 Fonte: SIMÕES *et al.*, 2004.

O óleo essencial não possui uma composição química definida e se torna diferente quando se extrai de partes diferentes da mesma espécie vegetal ou cultivados de formas diferentes. Esta variação na composição química dos óleos essenciais pode ser facilmente explicada, pois, estes são partes do metabolismo da planta, portanto estão em constante modificação enquanto houver vida. Assim estas modificações ocasionam a transformação de uns compostos em outros, de acordo com a parte da planta, o momento de seu desenvolvimento ou crescimento, o horário do dia de sua colheita (WOLFFENBUTTEL, 2007).

Mesmo após a extração, devido à complexidade de sua composição, podem sofrer modificações físico-químicas através de reações químicas entre seus constituintes e o próprio meio, como a luz solar, enzimas, solventes e o vasilhame (WOLFFENBUTTEL, 2007).

Segundo Wolffebuttel (2007), a composição química dos óleos essenciais pode ter mais de trezentas substâncias diferentes, todos ou apenas parte destes compostos podem ser responsáveis pelo odor característico da espécie. Os componentes químicos dos óleos essenciais apresentam estruturas diversas como terpenos, sesquiterpenos, fenólicos, fenil propanoicos, alifáticos não-terpênicos, heterocíclicos, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres e acetatos, cada qual com sua característica aromática e ação bioquímica.

Terpenóides são largamente distribuídos no reino vegetal e apresentam uma grande diversidade estrutural. A identificação destas substâncias na composição de um extrato é feita, em geral, a partir de procedimentos exaustivos de isolamento, purificação e análises de um conjunto de métodos espectrométricos (PATITUCCI, 1995).

Óleos essenciais são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, com baixo peso molecular, geralmente odoríferas e líquidas. Frequentemente apresentam odor agradável e marcante. São frequentemente extraídos das partes vegetais através de arraste a vapor d' água, hidrodestilação ou expressão de pericarpo de frutos cítricos, porém há outros métodos de extração como a enfleurage ou enfloração, extração por CO<sub>2</sub> supercrítico (muito utilizado na indústria) e por solventes orgânicos apolares (não apresentam valor comercial) (MORAIS, 2009).

A formação dos compostos dos óleos essenciais se dá a partir da derivação química de terpenóides, originados a partir do ácido mevalônico, ou de fenilpropanóides, provindos do ácido chiquímico (GUENTHER, 1977, SIMÕES *et al.*, 2004).

As características físico-químicas dos óleos essenciais são comuns, apesar de apresentarem composições químicas diferentes, são geralmente insolúveis, ou pouco solúveis em água, solubilizando-se em álcool, éter e em muitos solventes orgânicos. Apresentam alto índice de refração e são opticamente ativos (ROBBERS; SPEEDIE; TYLERI, 1997).

Os OE's possuem grande aplicação na perfumaria, produtos de higiene e limpeza, cosmética, alimentos e como coadjuvantes em medicamentos. São empregados principalmente como aromas, fragrâncias, fixadores de fragrâncias, em composições farmacêuticas e orais e comercializados na sua forma bruta ou

beneficiada, fornecendo substâncias purificadas como o limoneno, citral, citronelal, eugenol, mentol e safrol (BIZZO, 2009).

Eles possuem uma grande rede de aplicações em diversos setores, um ponto ainda pouco estudado é área da homeopatia, ou ainda o desenvolvimento para a utilização dos óleos na área da saúde. De acordo com Wolffebuttel (2007) óleos essenciais específicos estão sendo utilizados no tratamento de pacientes com problemas na área da memória e mesmo em casos de amnésia total, Mal de Alzheimer e Demência Vascular.

Quanto à citronela, foram exportados US\$ 89,7 mil relativos a 5,7 Toneladas (15US\$/kg), oriundos principalmente dos estados do Rio Grande do Sul e São Paulo. Em relação ao capim-limão, foram exportados US\$ 150,5 mil relativos a 9,6 Toneladas, oriundos principalmente do estado de São Paulo e para a UE (Alemanha, Reino Unido e Espanha). A importação foi de US\$ 150 mil correspondentes a 6,8 Toneladas (BIZZO, 2009).

No Estado do Paraná, as espécies mais importantes são a camomila e o gengibre, porém outras espécies como o capim limão e eucalipto vêm sendo exploradas. O Estado é responsável por 10% das importações de óleos essenciais de diversas plantas. Estes dados revelam a necessidade de expansão desse mercado, tanto no Paraná como no Brasil (BARATA; VILHA; CARVALHO, 2005).

Embora sejam registradas movimentações comerciais de diferentes tipos de óleo de menta no sistema ALICE-Web (Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior da Secretaria de Comércio Exterior, do Ministério do Desenvolvimento e Indústria e Comércio Exterior), a mais significativa em volume e valor está associada ao óleo essencial de *Mentha arvensis* (menta japonesa). Esta cultura foi introduzida no Brasil por imigrantes japoneses e se estabeleceu em São Paulo e no Paraná, ainda nos anos 30. Com a Segunda Guerra Mundial e a interrupção no fornecimento de mentol da Ásia, parte da demanda passou a ser suprida pelo Brasil. No período de 2005 a outubro de 2008, as importações de óleo essencial de mentas contabilizaram US\$ 52.718 mil relativos a 3.391 Toneladas, sendo 76% de OE de *M. arvensis*, contra uma exportação de 305 Toneladas (BIZZO, 2009).

Os óleos obtidos diretamente das plantas concorrem diretamente com produtos sintéticos, tendo como principal diferencial o custo. A indústria alimentícia tem se voltado para a utilização de produtos cada vez mais naturais e está

preferindo utilizar aromatizantes extraídos de plantas, porém a falta de pesquisa das composições, princípios ativos e toxicidade dos componentes ainda impede que estes sejam utilizados em escala industrial (JAKIEMIU, 2008).

Apesar de suas características benéficas, não se pode descartar os efeitos tóxicos destas substâncias, as quais podem provocar desde uma simples reação cutânea a efeitos convulsivantes e psicotrópicos (FABROWSKI; BAKER, 2002).

## 2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE OE

Diversos fatores influenciam na qualidade e na composição química de um óleo essencial, incluindo a composição do solo, temperatura e clima de cultivo, presença de agrotóxico, época de colheita, partes utilizadas da planta, a espécie botânica, exposição ao sol, ventos entre outros (LÁSZLO, 2008)

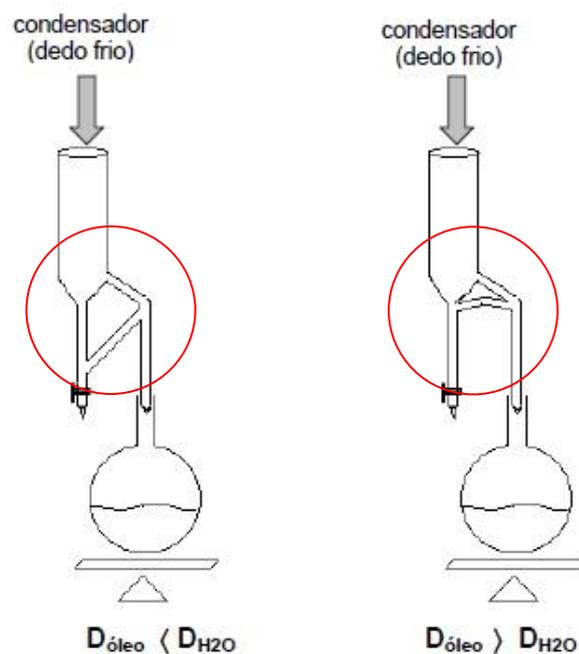
Os tricomas também são rompidos durante os processos intencionais de extração do óleo essencial. Existem inúmeros processos industriais e artesanais de extração, alguns deles são: Extração a vapor (mais conhecido e comum); Extração por hidrodestilação (bastante utilizado em bancadas de laboratórios); Extração supercrítica (utilizado principalmente em pesquisas de universidades); Extração subcrítica; Extração por gás refrigerante; Extração por extrusão ou prensagem (utilizado por indústrias de sucos cítricos); Extração a vácuo; Extração enfleurage (tradicional e ainda utilizado); Extração por solvente; Extração por óleo (para fins culinários e de massagem) (WOLFFENBUTTEL, 2007).

As propriedades bioativas dos óleos essenciais podem ser comprometidas de acordo com o método de extração utilizado, modificando sua composição química, assim como seus efeitos e características organolépticas e físico-químicas.

Os métodos de hidrodestilação e arraste à vapor são os mais utilizados para plantas de ervas condimentares, devido a sua grande eficácia e facilidade em termos de aparelhagem e processo. Segundo SIMÕES *et al.* (2004), o método de arraste à vapor consiste no contato da planta com o vapor d'água abrindo as cavidades celulares e interage com os óleos essenciais e estes são levados pelo vapor d'água devido as interações intermoleculares de grande diluição da água e sua evaporação à temperatura utilizada. A solução de água e óleo essencial é

condensada em um condensador e naturalmente são separados devido a diferença de densidade e a hidrofobicidade do óleo.

O aparelho de extração de Clevenger (Figura 2) consiste em um sistema de extração por arraste à vapor ou por hidrodestilação que após a condensação da solução de água o óleo essencial é separado em um sistema onde o óleo é automaticamente separado da água por decantação em um tubo que pode ser graduado ou não e que possui um retorno da água ao sistema de extração que depende da densidade específica do óleo essencial extraído para seu formato.



**Figura 2: Aparelho Clevenger**

**Fonte: Sociedade Brasileira de Farmacognosia, 2009**

O alto teor de água presente nas células e tecidos das plantas, em torno de 60% a 80%, faz com que a secagem tenha importância fundamental para evitar a fermentação ou degradação dos princípios ativos. A secagem deve ser realizada corretamente para preservar as características de cor, aroma e sabor do material colhido e deve ser iniciada o mais rápido possível (MAPA, 2006). O excesso de umidade pode ocasionar a ação de enzimas e acarretar na degradação de constituintes químicos, além de possibilitar o desenvolvimento de fungos e bactérias.

## 2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE OE

São utilizados alguns métodos físico-químicos na caracterização de óleos essenciais no objetivo de definir índices de pureza e qualidade, porém, não dão uma ideia de composição química específica, mas permitem estabelecer os limites mínimos e máximos das características da essência, permitindo identificá-lo e estabelecer sua qualidade (ATTI-SANTOS *et al.*, 2004).

Uma das análises de caracterização que pode ser empregada é a Determinação da densidade relativa ( $D_{20}^{20}$ ) que pode ser determinada por meio da relação Massa/Volume utilizando-se o auxílio de um Picnômetro ou uma Micropipeta. As utilizações destes aparelhos são as mais indicadas devido à quantidade de amostra necessária para as análises, pois os óleos essenciais são produtos de baixo rendimento por massa de matéria vegetal utilizada. Primeiramente é realizada a calibração do instrumento com água destilada, e comparando-se com os valores obtidos no mesmo procedimento realizado com óleo essencial.

Os valores de Densidade relativa são obtidos conforme a FARMACOPÉIA (1988) através do quociente entre massa da amostra pela massa da água, ou seja, é a densidade da amostra em relação à densidade de um referencial, ambos a 20 °C ou relativamente à mesma temperatura.

Recentemente a identificação de terpenos e de extratos vem sendo realizada através da utilização da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS), aplicada à extratos de baixa e média polaridade (PATITUCCI, 1995). Patitucci (1995) ainda observa que nestas análises cromatográficas observou-se que quando se usa fases estacionárias apolares ou pouco polares nas mesmas condições de temperatura e vazão, sesqui, di e triterpenos eluem em regiões específicas do cromatograma.

Na cromatografia gasosa (CG/MS), os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida em uma coluna. A eluição da amostra é feita por um fluxo de gás inerte, denominado fase móvel e a identificação dos componentes é realizado conforme os conceitos prévios de cromatografia (HOLLER; SKOOG; CROUC, 2009).

De acordo com SIMÕES *et al.* (2004), o espectrômetro ioniza as moléculas do óleo essencial, separando íons de acordo com a razão  $m/z$  (massa/carga) e fornece um histograma de íons individuais com diferentes razões massas/carga, porém os dados de retenção linear devem ser considerados para aumentar a segurança na identificação dos compostos presentes.

Segundo HOLLER, SKOOG e CROUCH (2009), a espectrometria de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta e do visível é largamente utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. A espectrometria de absorção é baseada na medida de transmitância ou de absorbância de soluções contidas em suportes transparentes com caminho óptico conhecido, e a concentração de um analito esta relacionada linearmente com a absorbância conforme a lei de Beer Lambert.

Utilizando-se dos conceitos de refração e reflexão, os instrumentos ópticos como o refratômetro, são utilizados para verificação, identificação e avaliação de composições. As técnicas de análises são baseadas nos processos físicos de refração e reflexão da luz incididas e propagadas pelas amostras avaliadas. A medição realizada nas avaliações é medida em °Brix, que mede o quanto a luz incidida na amostra desvia em relação ao desvio realizado pela água. Adolf Ferdinand Wencelslaus Brix determinou a unidade de medida utilizada. De acordo com VIEIRA (2010), basicamente o índice de refração de uma substância é a relação entre a velocidade da luz no ar e sua velocidade nesta substância. Com a presença ou falta de compostos na composição dos óleos essenciais o índice de refração se alterará, pois devido às características de cada formula química destes compostos, estes iram refletir a luz emitida de diferentes formas alterando o índice analisado.

Parte de um feixe de luz emitida sobre uma superfície é refletido (ricocheteando) e outra parte é penetrada na superfície formando um feixe que se propaga. A passagem da luz por uma superfície ou interface, que separa dois meios diferentes é chamada de refração, segundo a lei da reflexão, o raio refletido deve estar no plano de incidência e ter um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência, conseqüentemente a lei da refração indaga que o raio refratado deve estar no plano de incidência e ter um ângulo de refração que está relacionado ao ângulo de incidência (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2007).

## 2.4 ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM LIMÃO

*Cymbopogon citratus* é conhecido popularmente no Brasil como capim-limão, capim-cidró, capim-cheiroso, capim-cidreira, capim-cidrão e citronela-de-java. Pertence à família das Gramíneas, subfamília *Panicoideae*. É uma planta aromática cultivada para produção comercial de óleo essencial, conhecido internacionalmente como óleo de *Lemongrass*, do inglês, *Lemon-Limão* e *Grass-Grama/Capim* (GUIMARÃES, 2008).

*Cymbopogon citratus* é uma espécie originária da Índia e largamente distribuída por vários países tropicais, entre eles o Brasil, onde assume diferentes sinonímias conforme a região onde se encontra. Constitui-se de uma erva perene, que forma touceiras compactas e robustas de até 1,2 m de altura, com rizoma semi-subterrâneo. O chá das folhas da espécie tem larga utilização popular para nervosismo, febre, tosse, dores diversas (dor de cabeça, abdominais, reumáticas) e alterações digestivas como dispepsia e flatulência. Também é aproveitada com finalidades agrônômicas para composição de cercas-vivas e na contenção de encostas para evitar a erosão, mas a sua maior importância econômica reside na produção do seu óleo essencial, rico em citral e largamente utilizado na indústria de alimentos e cosméticos.

Este óleo essencial possui forte odor de limão e é largamente empregado como aromatizante em perfumaria e cosmética, na preparação de colônias, sabonetes e desodorantes, porém, seu maior emprego tem sido na indústria farmacêutica, servindo de material de partida para síntese de importantes compostos, como iononas, metil-iononas e vitamina A (CARVALHO et al, 2003).

Sua composição química é relatada em diversos trabalhos, sendo o citral, onde sua forma estrutural pode ser vista na Figura 3, e o mirceno são seus compostos majoritários. O citral é constituído pela mistura isomérica de geranial ((2*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dienal, citral A ou isômero *E*) e neral ((2*Z*)-3,7-dimetilocta-2,6-dienal, citral B ou isômero *Z*). Outros aldeídos, como o citronelal, isovaleraldeído e decilaldeído, também podem ser encontrados, além de cetonas e álcoois, como geraniol, nerol, metil heptenol e farnesol (CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993).

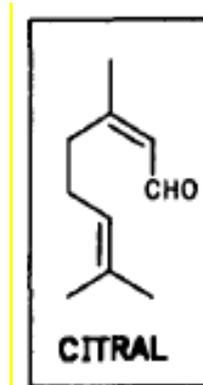


Figura 3: Citral  
Fonte: CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993

O Citral, constituinte majoritário do óleo de *C. citratus*, sendo cerca de 60 à 80% do óleo segundo CRAVEIRO e QUEIROZ (1993), é citado como sendo o responsável pelas atividades atribuídas ao seu óleo essencial, tais como germicidas, repelentes de insetos, aplicações na indústria farmacêutica, entre outras. Dessa maneira, há uma grande importância em avaliar o seu teor no óleo essencial, que nas plantações brasileiras está em torno de 75 a 86%, valor bastante satisfatório para o mercado internacional.

O mirceno, onde sua forma estrutural pode ser visualizada na Figura 4, outro composto que é encontrado em teores relativamente significantes no óleo essencial do capim-limão, é um monoterpene acíclico, de nome sistemático 7-metil-3-metileno-1,6-octadieno. Em vários estudos são demonstradas as atividades biológicas desse composto, capaz de interferir na biotransformação de drogas, como ciclofosfamidas, barbituratos, bromobenzeno quando presentes no organismo de mamíferos (GUIMARÃES, 2008).



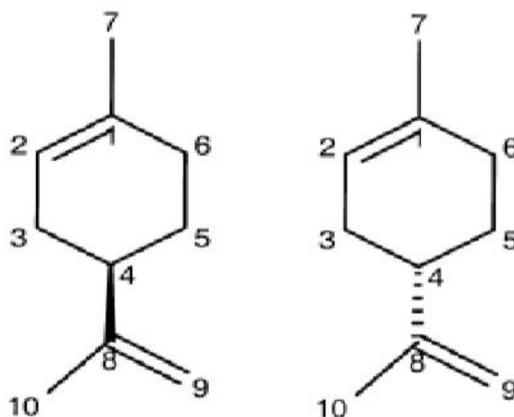
Figura 4: Mirceno  
Fonte: NUNES; PEREIRA; ANDRADE, 2000

Outro constituinte majoritário é o citronelal (Figura 5), utilizado como material básico para a síntese de importantes compostos químicos denominados iononas e também para a síntese de vitamina A. Este composto apresenta atividade repelente a insetos e ação fungicida e bactericida (BILLERBECK et al., 2001; MUMCUOGLU et al., 2004; REIS et al., 2006; TRONGTOKIT et al., 2005; WONG et al., 2005).



**Figura 5: Citronelal**  
Fonte: Adaptado de NIST, 2014

O Limoneno (Figura 6) é um terpenoide monocíclico de nomenclatura 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno, muito utilizado como inseticida para o controle de ectoparasitas de animais, mais apresenta atividade contra insetos, ácaros e microorganismos. Por ser um produto natural, é um dos principais constituintes de óleo essencial de Capim Limão, assim como de laranja e limão (ROSA; 2010).



*D*- Limoneno

*L*- Limoneno

**Figura 6: Limoneno**  
Fonte: Adaptado de ROSA, 2010.

## 2.5 FOTOSSENSIBILIDADE DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

Dados de literatura indicam que altas temperaturas, como as utilizadas na extração dos óleos essenciais por hidrodestilação, podem levar à degradação do germacreno D ou induzir um rearranjo molecular, originando outros compostos de natureza sesquiterpenoídica, considerados artefatos (MURARI; CARVALHO; HEINZMANN, 2008).

Após a colheita, inicia-se um processo de degradação nas plantas, devido ao aumento da atividade enzimática, levando também à degradação dos princípios ativos presentes nas mesmas. Para minimizar esses efeitos, as plantas medicinais devem ser consumidas ou secas (REIS; MARIOT; STEENBOCK, 2003).

A secagem deve ser realizada corretamente para preservar as características de cor, aroma e sabor do material colhido e deve ser iniciada o mais rápido possível (MAPA, 2006).

Em geral, os óleos essenciais na presença de oxigênio, luz, calor, umidade e metais são muito instáveis, sofrendo inúmeras reações de degradação, o que dificulta a sua conservação, fazendo com que o seu processo de armazenamento seja fundamental para a manutenção de sua qualidade (SIMÕES *et al.*, 2004).

A temperatura e a luminosidade apresentam papel relevante na fotossíntese, pois a interação destes fatores garante um ambiente ideal para o processo fisiológico. Apesar de as espécies terem se adaptado ao seu *habitat natural*, os vegetais são capazes de resistir a variações de temperatura. Estas variações são responsáveis pelas alterações na produção de metabólitos secundários. Os óleos essenciais, na maioria das vezes, apresentam um aumento em seu teor quando as plantas produtoras se encontram em ambientes com temperatura elevada, porém, em dias muito quentes, pode-se observar perda excessiva dos mesmos. A intensidade luminosa é um fator que influencia a concentração bem como a composição dos óleos essenciais. Como exemplo, o desenvolvimento dos tricomas glandulares (estruturas vegetais que biossintetizam e armazenam o óleo essencial) de *O. basilicum* e *T. vulgaris* são processos dependentes de luz. A radiação solar intervém diretamente sobre o crescimento e o desenvolvimento da planta, e

indiretamente, pelos efeitos no regime térmico, sendo fundamental à produção de fitomassa (MORAIS, 2009).

De acordo com Solomons, Fryhle e Johnson (2006), em presença de luz, compostos orgânicos podem gerar radicais devido à quebra homolítica de reações químicas, que podem reagir com outras moléculas, gerando novos radicais, bem como com o oxigênio atmosférico, gerando peróxidos, hiper-peróxidos, que são compostos instáveis capazes de serem transformados em novos radicais ainda mais reativos.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. AMOSTRAGEM

Foram utilizadas seis amostras de seis diferentes fabricantes nacionais de óleos essenciais de Capim Limão obtidas em diferentes regiões do país, não específicas e aleatoriamente, mantidas à temperatura ambiente, do mesmo modo que os locais de comercialização e estocagem. As amostras foram relacionadas de acordo com o tipo de embalagem e sua coloração conforme Tabela 1.

**Tabela 1:** Relação de amostras utilizadas.

Identificação	Detalhamento
Amostra 1	Fabricante 1 - Frasco Âmbar + caixa de papelão
Amostra 2	Fabricante 2 - Frasco plástico fosco branco
Amostra 3	Fabricante 3 - Frasco plástico transparente
Amostra 4	Fabricante 4 - Frasco Âmbar
Amostra 5	Fabricante 5 - Frasco Âmbar
Amostra 6	Fabricante 6 - Frasco plástico transparente escuro
Amostra P	Padrão Extraído - Ependorf plástico + papel alumínio + refrigerador

A amostra 6 foi adquirida comercialmente, como sendo de Capim Limão (*Cymbopogon Citratus*), informação afirmada pelo comerciante, porém avaliando-se tecnicamente, foi possível verificar que se tratava de OE de Erva Cidreira, uma planta herbácea da família da menta e da hortelã, utilizada como especiaria, tendo seu aroma muito parecido com o Capim Limão, que usualmente também é chamado de Capim Cidreira, ocasionando este tipo de confusão. Devido a tal problema de igualdade, achou-se conveniente avaliá-la, denotando assim suas possíveis semelhanças e diferenças.

Para efeito comparativo, foi utilizada uma amostra de óleo essencial extraído através de hidrodestilação pelo método de Clevenger, de plantas cultivadas na região de Toledo-PR. As plantas foram colhidas em meados do mês de Julho ao final da tarde, não sendo o melhor horário para esta prática conforme afirma Moraes

(2009), onde o melhor horário para a colheita em termos de rendimento seria no início da manhã e de maior concentração de componentes majoritários, próximo do meio dia ou 13 horas. Logo após a colheita procedeu-se com a limpeza com água corrente e em seguida com a extração do OE. O OE foi armazenado em frasco Ependorf, envolto por papel alumínio, em refrigerador com temperatura aproximada de 5 °C.

### 3.2 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS OE

Na extração do OE das plantas, foi utilizado um aparelho em Inox modelo FL76/I da FORLAB através do método de Clevenger, que visa à extração por hidrodestilação ou por arraste à vapor, com refluxo da água, utilizada como sistema de arraste. O óleo se separa da água e fica retido no sistema por decantação, este óleo será retirado com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Não se fez necessário a utilização de sulfato de magnésio anidro para a absorção da água contida no óleo, pois foi possível coletar somente o OE sem a presença de água.



**Figura 7: Aparelhagem utilizada para extração do OE**  
**Fonte: O Autor, 2014**

### 3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO OE

#### 3.3.1 Determinação da densidade relativa ( $D_{20}^{20}$ )

As amostras, comerciais e padrão, foram pesadas em uma balança analítica e medidas utilizando-se uma micropipeta DIGIPET, calibrada com faixa de atuação de 10 á 1000  $\mu$ L adaptada da FARMACOPEIA (1988). Através do princípio de densidade (massa/volume), obtiveram-se as densidades específicas de cada OE, mesmo princípio utilizado por Santos (2014). A relação entre a massa da amostra e a massa da água, ambas à mesma temperatura, representa a densidade relativa da amostra ensaiada.

Quando a água é utilizada como substância padrão, a densidade determinada é a densidade relativa (ANVISA, 2007).

#### 3.3.2 Determinação do índice de refração

O índice de refração foi determinado utilizando-se um aparelho refratômetro de Abbe (marca DIGIT) de acordo com a metodologia descrita pela norma NBR 5785 – Óleos essenciais – determinação do índice de refração (ABNT, 1985). Calibrou-se o refratômetro com água destilada. Com o refratômetro ajustado às condições experimentais, fechando-se os prismas que compõem o instrumento e realizando-se a leitura pela escala do aparelho. Os índices visualizados podem auxiliar a identificar a formação ou consumo dos compostos presentes nos OEs analisados.

### 3.3.4 Obtenção dos Espectros UV-VIS

As amostras de OE foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (PG INSTRUMENTS T80+), utilizando-se cubetas de quartzo a fim de se obter os espectros de absorção dos componentes presentes. Verificando-se os mesmos valores de comprimento de onda em comparação entre os espectros obtidos dos diferentes OEs é possível relacioná-los para avaliação qualitativa dos OEs. As amostras foram diluídas com Etanol PA 95% de acordo com a curva de calibração adequada para a concentração ideal de análise, adequadas também as quantidades de amostra e solvente disponíveis. Utilizou-se Etanol como solvente devido à ótima solubilização com o OE segundo Santos (2014).

As alterações nos pontos de máximo visualizados nos espectros poderão definir o aparecimento ou desaparecimento de compostos presentes nos OEs.

### 3.3.5 Determinação dos constituintes por CG/MS

As amostras foram submetidas à avaliação cromatográfica utilizando um cromatógrafo CG/MS (modelo Cg 7890B), acoplado a um espectrômetro de massa MS 597<sup>a</sup> (ambos da marca Agilent Technologies), na faculdade UNICESUMAR/PR, para identificação e quantificação dos componentes presentes nas amostras, caracterizando e qualificando as amostras de OEs avaliadas.

Assim como nos espectros UV-VIS, é possível verificar a formação ou o desaparecimento de compostos presentes nos OEs que caracterizaram as reações de degradação, assim como adulterantes, solventes, entre outros.

As análises foram realizadas nas seguintes condições: coluna HP 5MS preenchida com coluna capilar de sílica, com fragmentação entre 40-500  $\mu$ , a razão de 0,5 scan/s; gás carreador: He (1 mL/minuto); injetor e temperatura de interface a 220 °C e 240 °C, respectivamente, com razão de fluxo 1:20. Com um aumento de 3 °C/min, após 10 °C/minuto para 270 °C, mantendo a temperatura final por 5 minutos. Os componentes foram identificados por comparação com dados de espectro de massa da literatura e por base de dados computadorizada usando biblioteca NIST

(1998). As concentrações dos compostos foram calculadas a partir das áreas dos picos e expressos com valores aferidos em três análises.

### 3.4 DEGRADAÇÃO DO OE EXTRAÍDO

O OE extraído foi submetido à degradação luminosa utilizando-se lâmpada de Hg (iluminação pública) sem o bulbo protetor, como fonte de emissão da luz em um foto reato. A lâmpada de Hg fornece irradiação tanto na região do UV quanto na região do visível conforme VIEIRA (2010). Com relação a lâmpada de vapor de mercúrio, a variação do comprimento de onda emitido abrange uma faixa de 404,7 nm a 623,4 nm, na faixa do visível, e tem uma emissão otimizada em 365 nm, essa no UV (ITA, 2008). A degradação luminosa ocorreu durante intervalos de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, e a degradabilidade foi acompanhada através do método de espectrometria UV-VIS.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS OEs

Os OEs obtidos comercialmente foram submetidos a análises de caracterização, assim como a amostra padrão extraída em laboratório, tida como base para comparação.

#### 4.1.1 Refratometria e Densidade Relativa

As sete amostras foram submetidas à análise de refração, obtendo as medições conforme demonstrado na TABELA 2, assim como suas respectivas densidades relativas, estas comparadas a densidade da água a uma temperatura de 25 °C, obtendo-se uma variação proveniente dos aparelhos e metodologia empregada, de 0,025 conforme indicado.

**Tabela 2:** Índices Físico-químicos das amostras de OE de Capim Limão.

	<b>Índice de Refração (nD)</b>	<b>Densidade</b>	<b>Coefficiente de Variação - Densidade</b>
<b>Amostra 1</b>	1,488 ± 0,0002	0,929 ± 0,025	2,774%
<b>Amostra 2</b>	1,446 ± 0,0002	1,209 ± 0,025	7,871%
<b>Amostra 3</b>	1,467 ± 0,0002	1,001 ± 0,025	3,609%
<b>Amostra 4</b>	1,455 ± 0,0002	1,065 ± 0,025	6,627%
<b>Amostra 5</b>	1,485 ± 0,0002	0,937 ± 0,025	2,029%
<b>Amostra 6</b>	1,490 ± 0,0002	1,346 ± 0,025	2,889%
<b>Amostra P</b>	1,487 ± 0,0002	0,922 ± 0,025	1,713%

As análises de Índice de refração foram realizadas utilizando somente uma única amostragem, entretanto as análises de densidade foram obtidas através de 5 repetições de cada amostra, denotando-se um máximo de 7,87% de coeficiente de

variação na amostra 2, tornando-se valores confiáveis de acordo com os erros provindos de aparelhos e metodologia, em termos de impacto nos valores.

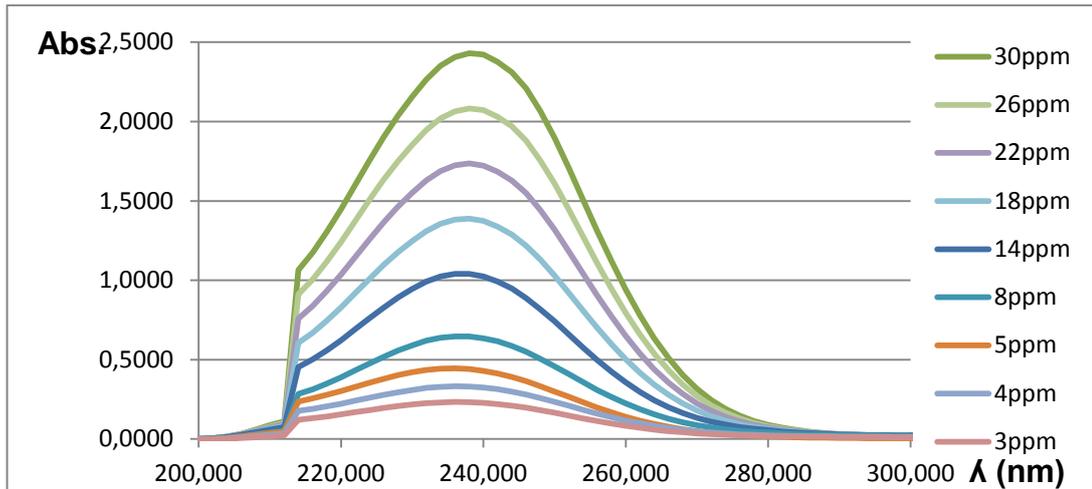
É possível visualizar a diferença entre as amostras 2, 3 e 4, comparando-as com as amostras 1, 5, 6 e P e com os valores literais de  $0,9257 \pm 0,02$  para a Densidade relativa e 1,4813 para o Índice de refração, conforme afirma Santos 2014. Com esta diferença, denotam-se divergências entre suas respectivas tonalidades e concentrações de seus compostos imersos.

Com estudos mais aprofundados é possível obter-se padrões fixos de comparação para os índices de refração, quanto à concentração de compostos nos OEs e quanto a possíveis discrepâncias no sentido de degradação ou de adulterações, visando um controle de qualidade e de processo. É possível reparar que essas amostras mantem os mesmos níveis de divergência em relação às suas respectivas densidades relativas.

Com os valores de densidade obtidos, é possível compará-los em termos de viscosidade, aspecto e concentração. Muito claramente é possível perceber através da análise de densidade, possíveis adulterações, ou seja, adição de solventes ou até mesmos compostos mais estáveis e de massa molecular mais pesada, formados por uma degradação ou outra espécie de reação.

#### 4.1.2 Espectros UV-VIS

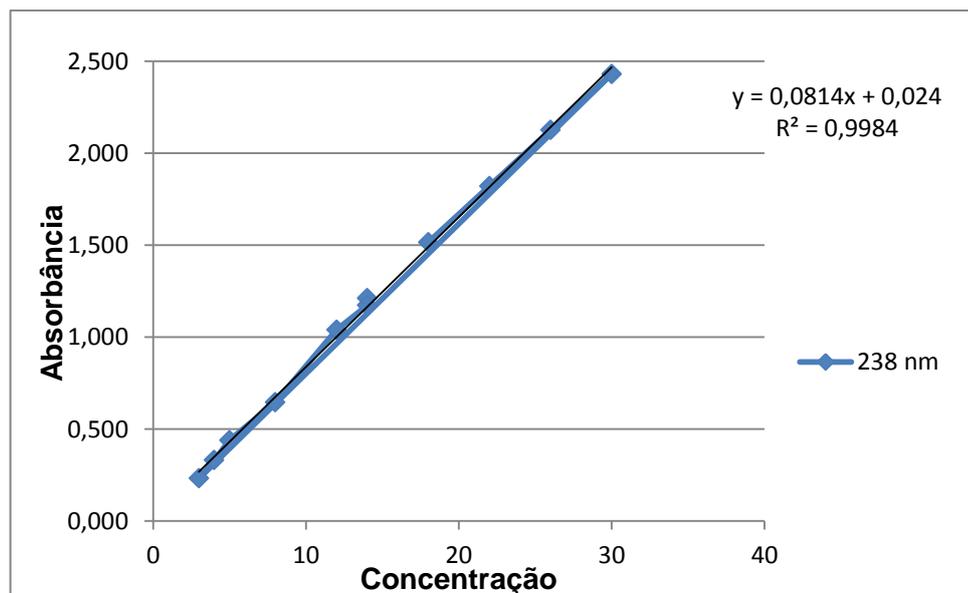
A Figura 7 mostra a quantidade de radiação absorvida pelo OE da Amostra P em relação ao comprimento de onda. Denotando-se as formas dos espectros de absorção característicos do OE de Capim Limão.



**Figura 08:** Espectros de absorção do OE em diferentes concentrações.

Com base nos espectros acima, observa-se que o pico máximo deu-se em torno de 238 nm.

Na finalidade de comprovar uma boa correlação entre os dados da Figura 7, apresentou-se na Figura 8 contendo a curva de calibração do OE, com base nos valores máximos de absorbância para cada concentração no comprimento de onda máximo de 238 nm.



**Figura 09:** Curva de calibração do OE de Capim Limão  $\lambda_{\text{máx}} = 238 \text{ nm}$

A concordância entre os dados da Figura 8 foi ótima, afinal, o coeficiente de correlação foi muito próximo ao valor unitário. A equação da reta é essencial para determinar a concentração do OE a ser estudado, no entanto, na calibração a Equação Beer-Lambert (Equação 1) não é uma relação linear em concentrações com absorvância acima de 1, ou seja, para a curva de calibração é interessante denotar leituras em baixas concentrações (FERNANDEZ, 2010). Contudo, mesmo utilizando uma concentração de 30 ppm, onde a absorvância foi maior do que o mencionado, devido ao baixo volume disponível de amostragem e de solvente, além do método mais preciso enquadrado a estas condições, obteve-se um resultado satisfatório entre os dados, com um ponto dentro da reta e um  $R^2$  muito elevado.

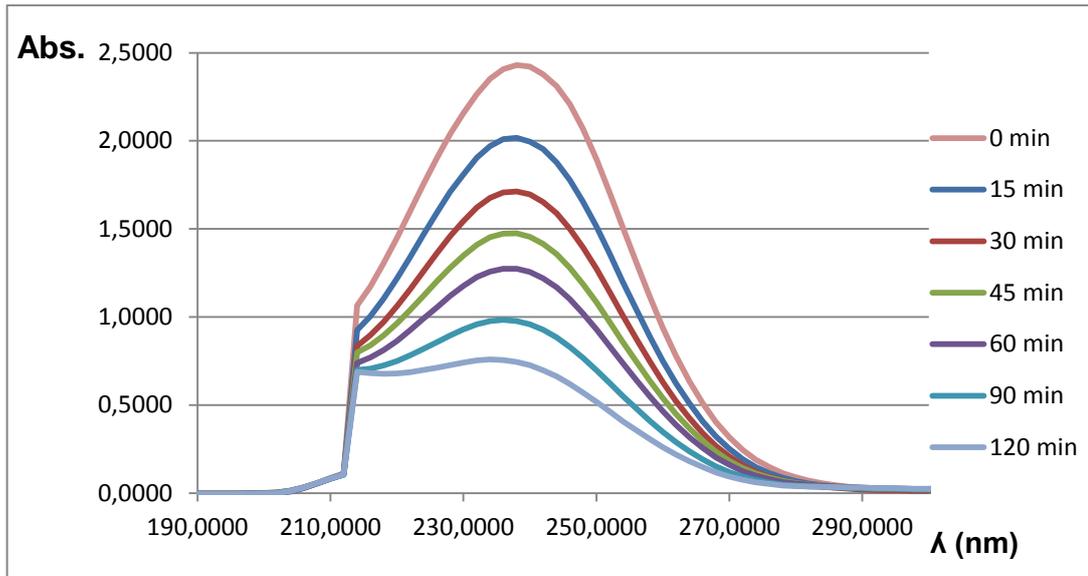
$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{Equação 1})$$

Assim como Finco (2014), a escolha da solução foi para demonstrar eficácia do processo, sabe-se que a equação de Beer-Lambert tem desvios quando se trata a valores superiores a 1, na absorvância, porém, como trata-se de degradação, esse é um parâmetro independente para tal, assim, fez-se os testes em concentrações maiores para comprovar eficiência no método, mesmo nessas concentrações.

## 4.2 FOTODEGRADAÇÃO

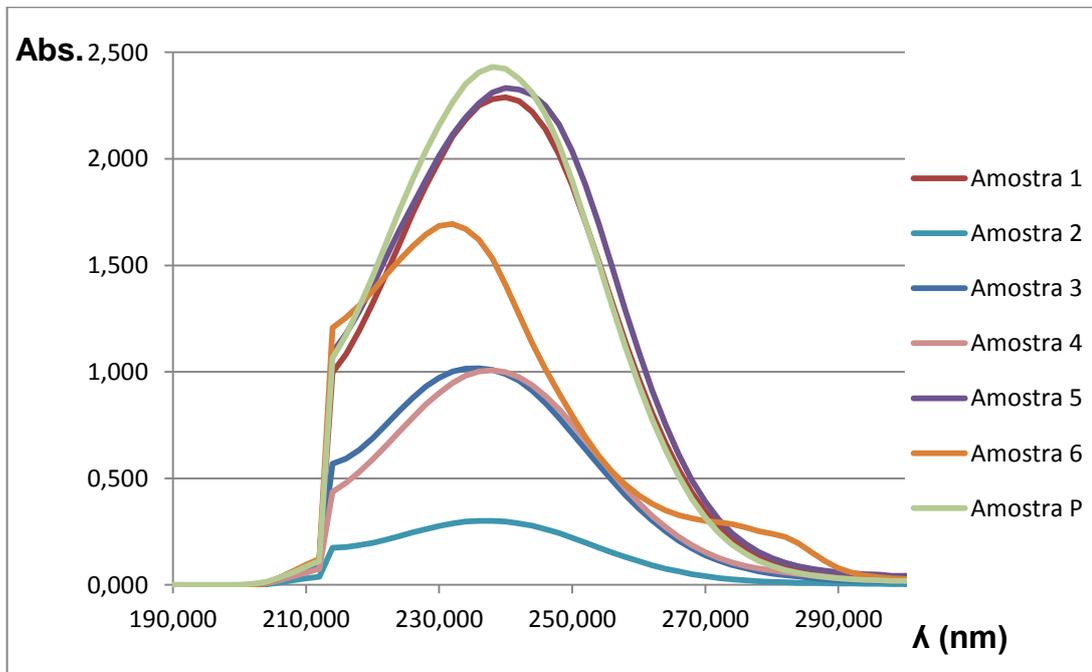
A degradação luminosa foi realizada na região do UV, mantendo-se a Amostra P em 30 ppm para obtenção de espectros mais claros sob a incidência de luz, provida de uma lâmpada de vapor de mercúrio de (125 W), sem o bulbo protetor, nos intervalos de tempo citados anteriormente.

A Figura 9 apresenta os dados obtidos, denotando-se uma diminuição na concentração dos compostos absorventes na região de 238 nm. Estes compostos possivelmente reagiram gerando radicais. Segundo GUIMARÃES (2008), a exposição deste OE a luz, acarreta na diminuição de componentes majoritários como o Mirceno e o Citral, além de originarem novos compostos como radicais. Compostos carbonílicos podem sofrer reações de fotólise quando expostos a luz, dando origem a vários produtos, inclusive radicais livres.



**Figura 10:** Fotodegradação de OE de Capim Limão

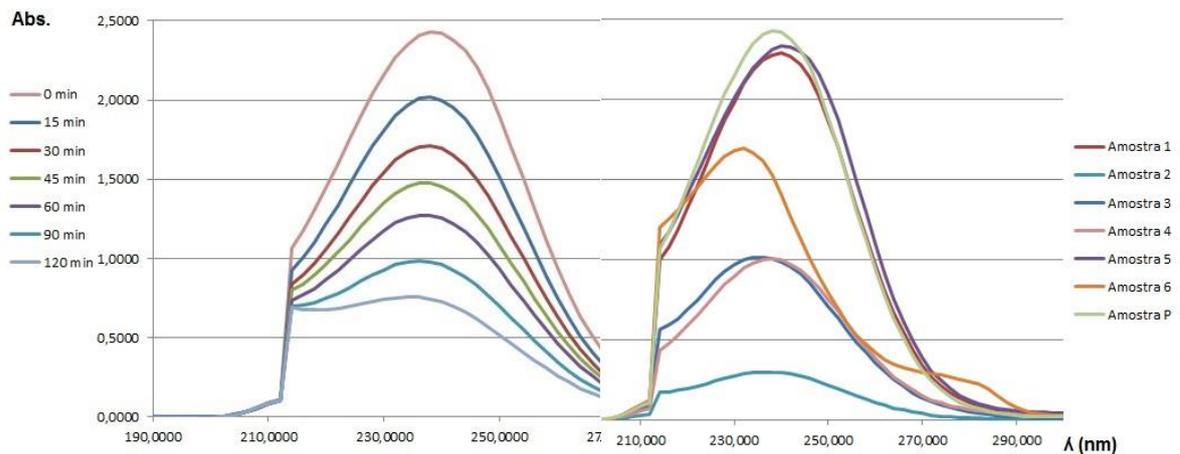
As amostras comerciais testadas foram submetidas à avaliação espectral, utilizando-se a mesma concentração e o mesmo espectrofotômetro conforme Figura 10.



**Figura 11:** Espectros das amostras comerciais

É possível visualizar as grandes discrepâncias entre as amostras avaliadas. Conforme já foi possível identificar nas análises de densidade e refração, pode-se afirmar que as amostras 2, 3 e 4, possuem o mesmo comportamento espectral que as amostras 1, 5 e P, porém com níveis mais baixos de concentração. Pode-se ainda denotar que a amostra 6 possui uma característica espectral diferenciada, com uma elevação na faixa de 280 nm, caracterizando um outro produto, ou conjunto de produtos em sua composição.

Plotando-se as Figuras 9 e 10, como visto na Figura 11, Comerciais versus Degradados, pode-se comparar os níveis de degradação luminosa das amostras comerciais, e os níveis de concentração dos compostos, avaliando suas divergências.



**Figura 12:** Espectros Comerciais vs Degradados

### 4.3 ANÁLISE DE CG/MS

Todas as sete amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso, com detecção por espectrometria de massa, onde foi possível visualizar os principais constituintes de cada amostra. Comparando-se os resultados, conforme Tabela 3, podem-se identificar possíveis contaminantes, adulterantes e diluentes utilizados.

**Tabela 3:** Constituintes majoritários dos OEs detectados por CG/MS

Constituintes	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra P
$\beta$ -Citral (Neral)	39,42%	14,05%	16,85%	--	14,31%	--	32,93%
$\alpha$ -Citral (Geranial)	50,49%	--	18,26%	24,69%	20,62%	4,93%	43,94%
Canfeno	1,80%	--	--	--	--	--	--
cis-Geraniol (Nerol)	4,77%	--	--	--	2,06%	--	1,21%
(-)- $\beta$ -Pinene	2,04%	--	--	--	0,69%	--	--
(+/-)- $\beta$ -Pinene	--	--	--	--	--	--	18,90%
Cariofileno	1,45%	--	--	--	0,32%	--	--
Verbenol	--	--	--	--	--	--	1,09%
Acido Ftalico	--	--	--	--	--	--	1,90%
Dipropilenoglicol	--	76,88%	7,43%	46,14%	--	--	--
Mentol	--	--	3,79%	--	--	--	--
D-Limoneno	--	5,48%	53,63%	4,01%	6,09%	6,04%	--
m-Cimeno	--	1,99%	--	--	--	--	--
$\beta$ Mirceno ( $\beta$ -Geraniolene)	--	1,55%	--	--	--	--	--
Carveol	--	--	--	25,12%	--	--	--
cis p Mentha 2,8 dien 1 ol	--	--	--	--	--	3,12%	--
Pulegol	--	--	--	--	0,44%	--	--
Mircenol	--	--	--	--	2,67%	3,40%	--
$\beta$ -Linalool	--	--	--	--	0,54%	--	--
Vertex	--	--	--	--	0,43%	--	--
Ftalato de Dietila	--	--	--	--	50,39%	80,52%	--
Benzoato de Benzila	--	--	--	--	1,38%	1,96%	--

A maior parte dos compostos apresentados são terpenos, encontrados em plantas aromáticas como o Citral, Canfeno, Pineno, Cimeno, Carveol, Mirceno e Linalol.

Observa-se que as amostras 2, 4 e 6 são as que possuem menores teores de Citral, constituinte majoritário no OE de Capim Limão conforme afirma Craveiro e Queiroz (1993). Por outro lado, as amostras 1 e P apresentam os maiores teores destes constituintes, próximos dos valores literais encontrados por Guimarães (2008), acima de 69% de Citral.

Nas amostras 2, 3 e 4, observa-se a presença de Dipropilenoglicol, que conforme Mapric (2014) se trata de um solvente plástico possivelmente utilizado para a diluição destes OEs e evidencia-se ainda a presença de Pulegol, cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol e Mentol, que segundo Brito (2007) são compostos presentes em plantas “mentoladas” como a própria menta e ocasionalmente em baixas concentrações no Capim Cidreira e pouco mais altas na Erva Cidreira.

É possível evidenciar também o Ftalato de Dietila em altos teores nas amostras 5 e 6, segundo Soares *et al.* (2014) um composto sintético, muito utilizado em fragrâncias e cosméticos.

Com base nos compostos apresentados, pode-se afirmar que as amostras 2, 4 e 6, foram diluídas, sendo que se pode visualizar que a amostra 6 não se trata de

*Cymbopogon Citratus*, ou ainda pode estar extremamente degradada ou alterada, devido ao baixo teor de Citral e outros Terpenos mais comumente encontrados, além da sua discrepância com relação a característica do espectro UV-VIS e de seus valores de densidade e índice de refração. E também a presença de compostos oriundos de plantas da família das Mentas e Hortelãs em algumas amostras, provavelmente oriundos de residuais do processo de fabricação. Não é possível afirmar precisamente com os resultados obtidos que a amostra 6 se trata de Erva Cidreira, devido à presença de adulterante (ftalato de dietila), porém pode comprovar a desigualdade com o padrão ideal de pureza do OE de *Cymbopogon Citratus*.

Os compostos orgânicos encontrados nos OE's são muito variáveis, ou seja, não possuem um padrão fixo de seus teores, as concentrações variam de acordo com o clima, região, nutrição da terra, método de colheita, assim como as partes de onde foram extraídos, ou seja, suas estruturas secretoras (COSTA, 2005).

## 5 CONCLUSÃO

Com as avaliações realizadas neste experimento, foi possível visualizar as discrepâncias nos OEs disponibilizados ao mercado nacional, que muitas vezes são comercializados como sendo puros ou de uma espécie, que na verdade não são, e a população, em sua maioria leiga, compra erroneamente.

Foi possível observar que a única amostragem, amostra 1, foi a que se enquadrou nos padrões literais, contendo os compostos característicos do OE de Capim Limão, assim como nenhum contaminante ou solvente, evidenciando um grande déficit nas qualidades presentes no mercado.

Foi possível destacar ainda, metodologias disponíveis e eficazes para o controle da qualidade destes produtos, visando à averiguação das características intrínsecas nos OEs, como densidade, índice de refração e espectrometria.

Com relação à estabilidade fotoquímica do OE, fica evidente sua instabilidade degradativa perante a presença de luminosidade. Esta característica de degradabilidade pode ser mais bem avaliada em outras condições, como em presença de diferentes solventes, diferentes temperaturas, valores de pH, entre outros.

## 6 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5785: Óleos essenciais: determinação do índice de refração**, 1985.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Gerência Geral de Cosméticos. Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos**. Brasília, 2007.

ATTI-SANTOS, A. C. *et al.* Estudo da qualidade de amostras comerciais de óleos essenciais de Alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, Vol. 6, No. 2, pág. 44-47, 2004

BARATA, L. E. S.; VILHA, A. M.; CARVALHO, R. **Mercado de Perfumes e cosmética no Brasil**. III Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais, Campinas: IAC, 2005.

BIOMIST. **Breve história das fragrâncias**. Disponível em: <<http://www.biomist.com.br>>. Acesso em 21 agosto de 2013.

BILLERBECK, V. G. *et al.* **Effects of *Cymbopogon nardus* (L.) W. Watson essential oil on the growth and morphogenesis of *Aspergillus niger***. Canadian Journal of Microbiology, Vol. 47, No. 01, pág. 9-17, 2001.

BIZZO, H. R. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, Vol. 32, No. 3, pág. 588-594, 2009.

BLANCO, M. C. S. G. *et al.* **O Óleo Essencial**. Disponível em: <[http://www.cati.sp.gov.br/Cati/\\_tecnologias/plantas\\_mediciniais\\_aromaticas/oleo.php](http://www.cati.sp.gov.br/Cati/_tecnologias/plantas_mediciniais_aromaticas/oleo.php)>. Acesso em 18 agosto de 2013.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Resolução - RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 20 junho de 2013.

BRITO, A. M. G.; **Avaliação da atividade antileishmanial dos óleos essenciais das plantas *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf., *Eucalyptus citriodora* Hook., *Mentha arvensis* L., e *Mentha piperita* L.** 2007. 75 f. Dissertação (Mestrado em

Saúde e Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Saúde e Ambiente – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

BUSATTA, C. **Caracterização Química e Atividade Antimicrobiana in vitro e em Alimentos dos Extratos de Orégano e Manjerona**. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai das Missões, Erechim, 2006.

CARVALHO, A. F. U. et al. Larvicidal activity of the essential oil from *Lippiasidodes* Against *Aedes aegypti*, **Memórias Instituto Oswaldo Cruz**, Vol. 98, No. 4, pág. 569-571, 2003.

COSTA, L.C.B.; CORRÊA, R.M.; CARDOSO, J.C.W.; PINTO, J.E.B.P.; BERTOLUCCI, S.K.V.; FERRI, P.H. Secagem e fragmentação da matéria seca no rendimento e composição do óleo essencial de capim-limão. **Horticultura Brasileira**, Brasília, Vol.23, No.4, pág.956-959, out-dez 2005.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, C. D. Óleos essenciais e Química Fina. Fortaleza: **Química Nova**. Vol. 16. No. 3. pág. 224-228, 1993.

FABROWSKI, F. J.; BAKER R. T. ***Eucalyptus smithii*. (Mytaceae) como espécie produtora de óleo essencial no sul do Brasil**. 2002. 225 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

FARMACOPÉIA Brasileira. 4 ed. São Paulo, Atheneu, 1988.

FERNANDEZ, L.G. **Conceitos de Espectrofotometria**. 2010 Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/49880295/Aula-de-Espectrofotometria>> Acesso em: 13/01/2014

FINCO, G.; **Avaliação da Cinética de Degradação e Toxicidade do Corante Violeta Cristal por Processos Oxidativos Avançados**. 2014. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Toledo, 2014.

GUENTHER, E. **Individual Essential Oils of the plant Family Myrtaceae**. In: **The Essential Oils**, 4.ed., Vol. 4, New York, Van Nostrand, 1977.

GUIMARÃES, L. G. L. Influência da luz e da temperatura sobre a oxidação do óleo essencial de Capim Limão (*Cymbopogon citratus*). **Química Nova**, Vol. 31, No. 6, pág. 1476-1480, 2008

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física: óptica e física moderna**, Vol. 4, Rio de Janeiro: LTC, 2007.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.  
ITA, Instituto Tecnológico de Aeronáutica. **Experiências e explicações físicas e químicas**. 2008. Disponível em: <<http://www.fis.ita.br/labfis45/>>. Acesso em: 16 jan.2014, as 08:19;

JAKIEMIU, E. A. R. **UMA CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO ÓLEO ESSENCIAL E DO EXTRATO DE TOMILHO (*Thymus vulgaris L.*)**. 2008. 90 f. Dissertação de Mestrado - UFPR, Tecnologia de Alimentos, Curitiba, 2008.

LÁSZLO, F. **Curso Aromatologia. Módulo I**. Disponível em <<http://laszlo.ind.br/default.asp?pagina=artigo>>. Acesso em: 10 julho 2013

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Boas Práticas Agrícolas (BPA) de plantas medicinais, aromáticas e condimentares**. Ed. preliminar Brasília: MAPA/SDC, 2006.

MAPRIC, **Dipropilenoglicol (Baixo odor)**, Disponível em: <[http://www.mapric.com.br/anexos/boletim327\\_15042008\\_111515.pdf](http://www.mapric.com.br/anexos/boletim327_15042008_111515.pdf)>, Acesso em 09 de dez. de 2014.

MORAIS, L. A. S. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. **Horticultura Brasileira**, Vol. 27, No. 22, 2009.

MURARI, A. L.; CARVALHO, F. H.; HEINZMANN, B. M. Composição e atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de *Senecio crassiflorus*. **Química Nova**, Vol. 31, No. 5, pág. 1081-1084, 2008.

MUMCUOGLU, K. Y. et al. Repellency of citronella for head lice: double-blind randomized trial of efficacy and safety. **Israel Medical Association Journal**, Vol. 06, No. 12, pág. 756-759, 2004.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. PC version of the NIST/ EPA/NIH Mass Spectral Database. U.S. **Department of Commerce**, Gaithersburg, MD, 1998.

NUNES, F. M. N.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Reações de ozonólise de olefinas em fase gasosa. **Química Nova**, Vol.23, No. 6, pág. 794-804, 2000.

PATITUCCI, M. L. Utilização de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução na Detecção de Classe de Terpenos em Extratos Brutos Vegetais, **Química Nova**, Vol. 19, No. 3, 1995.

PHARMACOPEA Helvetica. 7. Ed Berne: Département Fédéral de l'Intérieur, 1993.

REIS, M. S.; MARIOT, A.; STEENBOCK, W. **Diversidade e domesticação de plantas medicinais**. In: SIMÕES, C. M. O et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. Ed. 5, Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/ Editora UFSC, pág. 43-74, 2003.

REIS, G. G. et al. Estudo do efeito da secagem em convecção natural e forçada na composição do óleo essencial da citronela (*Cymbopogon nardus*). **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, Vol. 08, No. 04, pág. 47-55, 2006.

ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V. E. **Farmacognosia e farmacobiotecnologia**. São Paulo: Premier, 1997.

SANTOS, A. S. **Análise técnica, econômica e de tendências da indústria brasileira de óleos essenciais**. Papel Virtual, Rio de Janeiro, 2002.

SANTOS, M.S.; et al; **Extração e Caracterização Físico-Química do Óleo Essencial de Capim-Limão (*Cymbopogon citratus*)** Disponível em: <[http://www.abq.org.br/cbq/trabalhos\\_aceitos\\_detalhes,4817.html](http://www.abq.org.br/cbq/trabalhos_aceitos_detalhes,4817.html)> CBQ – Congresso Brasileiro de Química, 2014

SIMÕES, C. M. O. *et al.* **Farmacognosia: da planta ao medicamento**, 5ª ed., Florianópolis: Editora UFSC, 2004.

SOARES, L. de S. et al. **Determinação de Acetaldeído e Contaminantes em Embalagens de PET e Pós-Consumo Reciclado**, Disponível em: <<http://www.revistaanalytica.com.br/artigos/16.pdf>>, Revista Analytica, Editora Eskalab, São Paulo, 2014.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE FARMACOGNÓSIA. **Drogas aromáticas**, Disponível em: <[http://sbfgnosia.org.br/Ensino/drogas\\_aromaticas.html](http://sbfgnosia.org.br/Ensino/drogas_aromaticas.html)>. Acesso em: 18 de ago. 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. 7ª. Ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos, Vol. 1, 2006.

TRONGTOKIT, Y. et al. **Comparative repellency of 38 essential oils against mosquito bites**. *Phytotherapy Research*, Vol. 19, No 04, pág. 303-309, 2005.

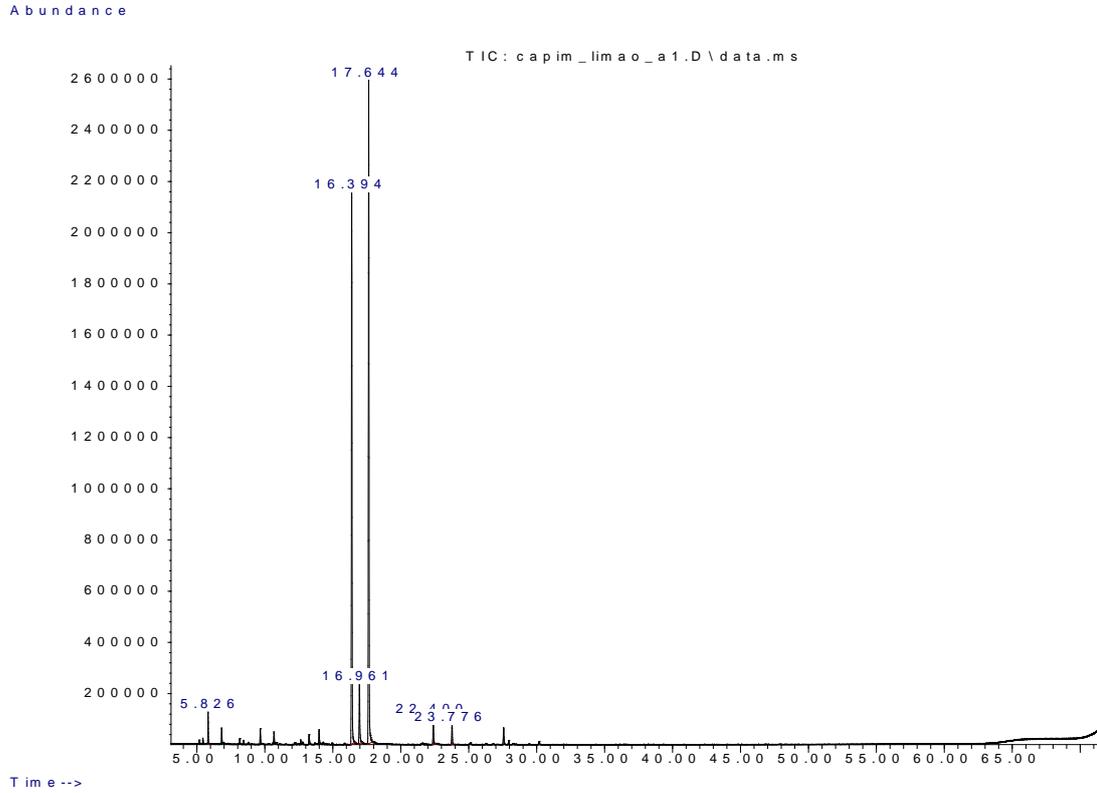
VIEIRA, R. **Estudo da Fotossensibilidade do Óleo Essencial de *Rosmarinus officinalis* Acompanhada por Espectroscopia UV-VIS**. 2010. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Toledo, 2010.

WOLFFENBUTTEL, A. N. **Óleos essenciais**. *Informativo CRQ-V, ano XI*, No. 105, Novembro/Dezembro/2007, pág. 06-07. 2007.

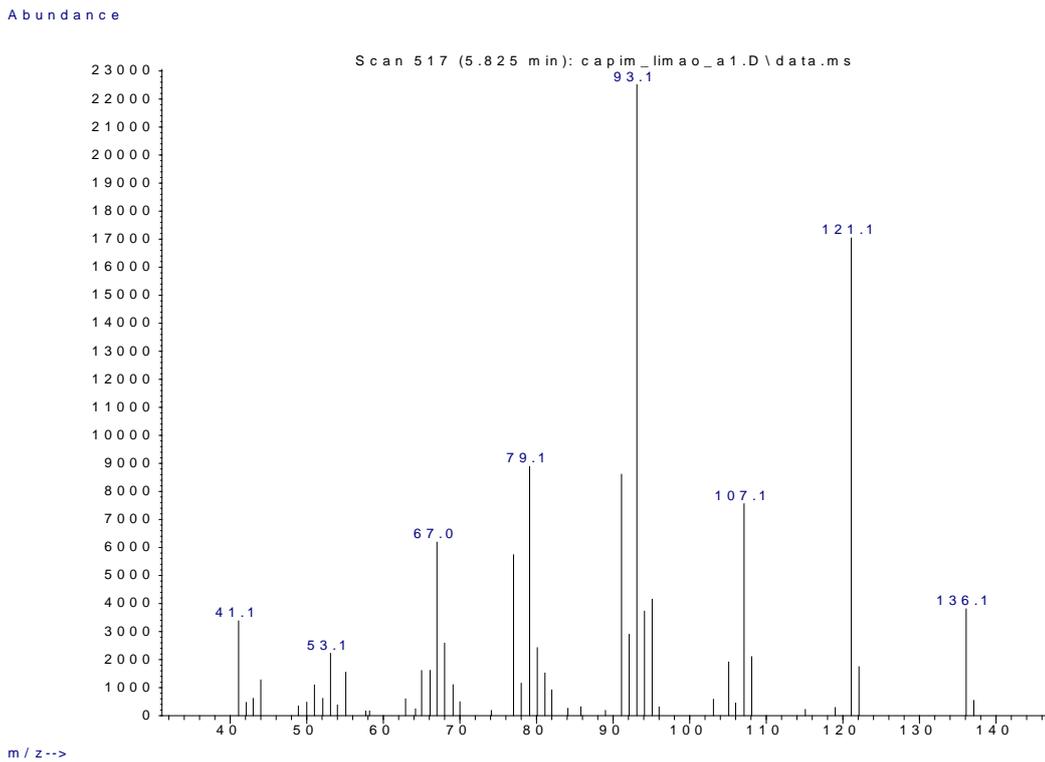
WONG, K. K. Y. et al. Citronella as an insect repellent in food packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Vol. 53, No. 11, pág. 4633-4636, 2005.

### 7 ANEXOS

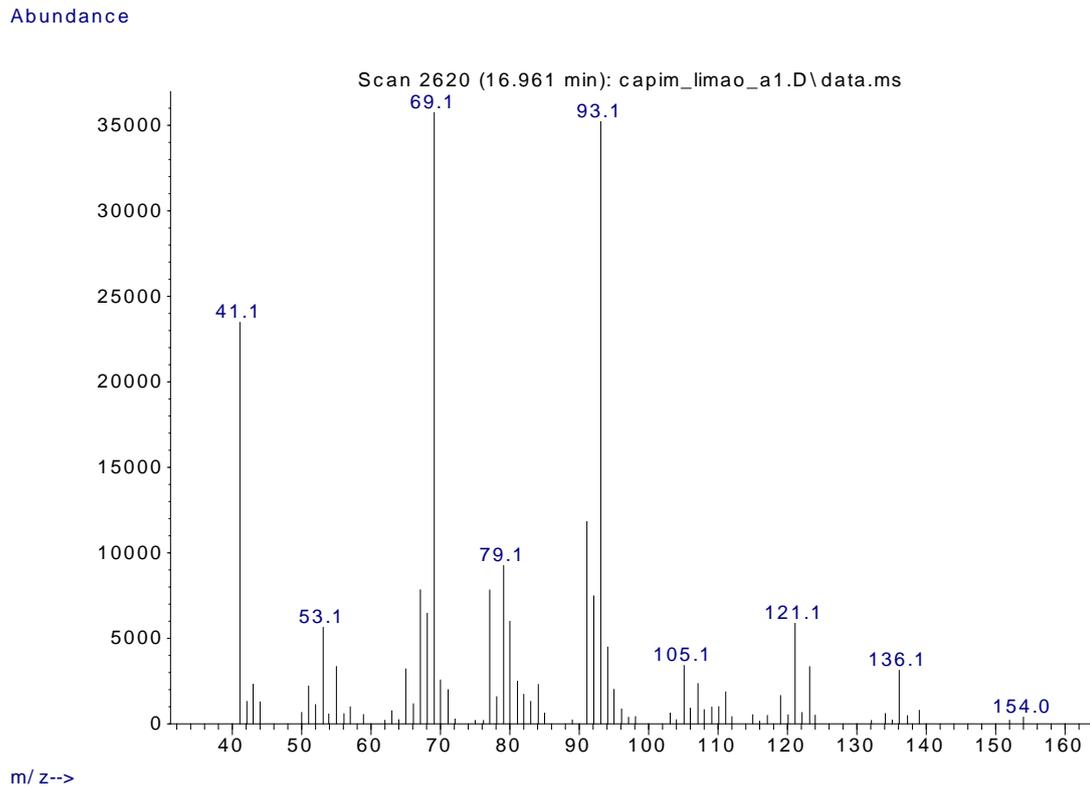
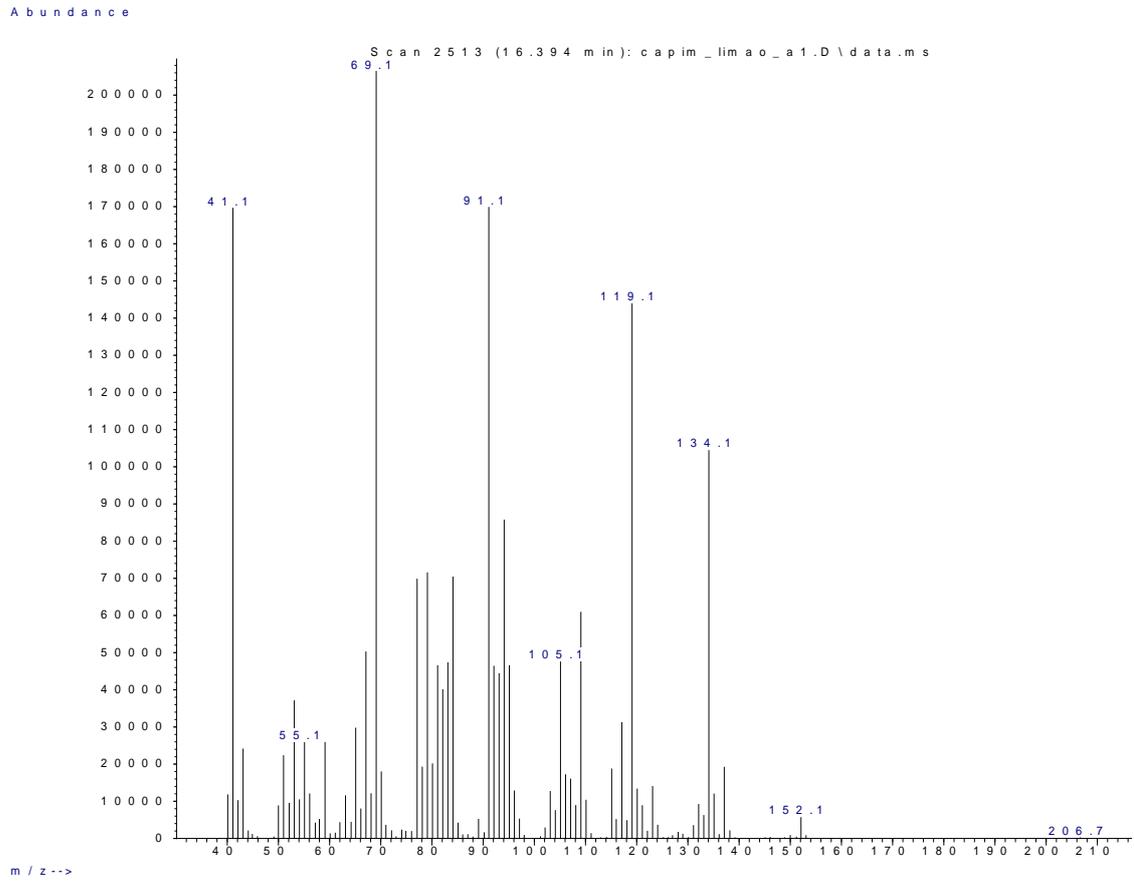
### ANEXO – Cromatograma CG: Amostra 1



### ANEXO B – Espectros MS: Amostra 1

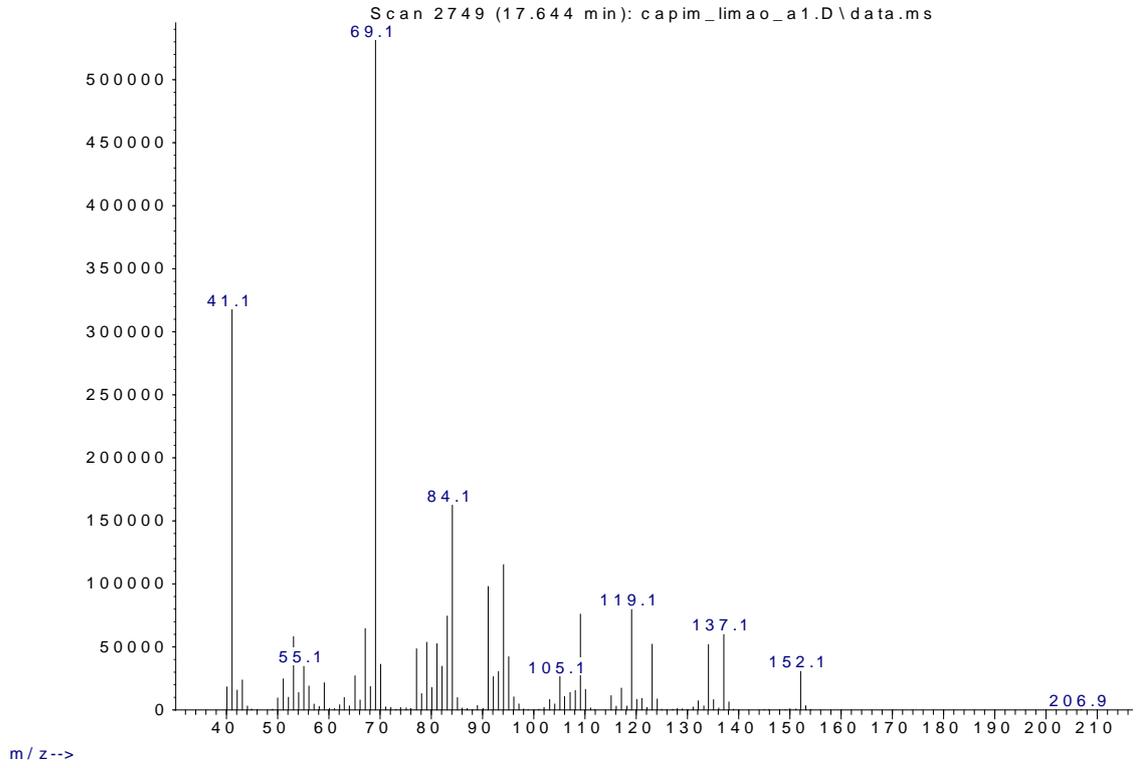


### ANEXO B – Espectros MS: Amostra 1

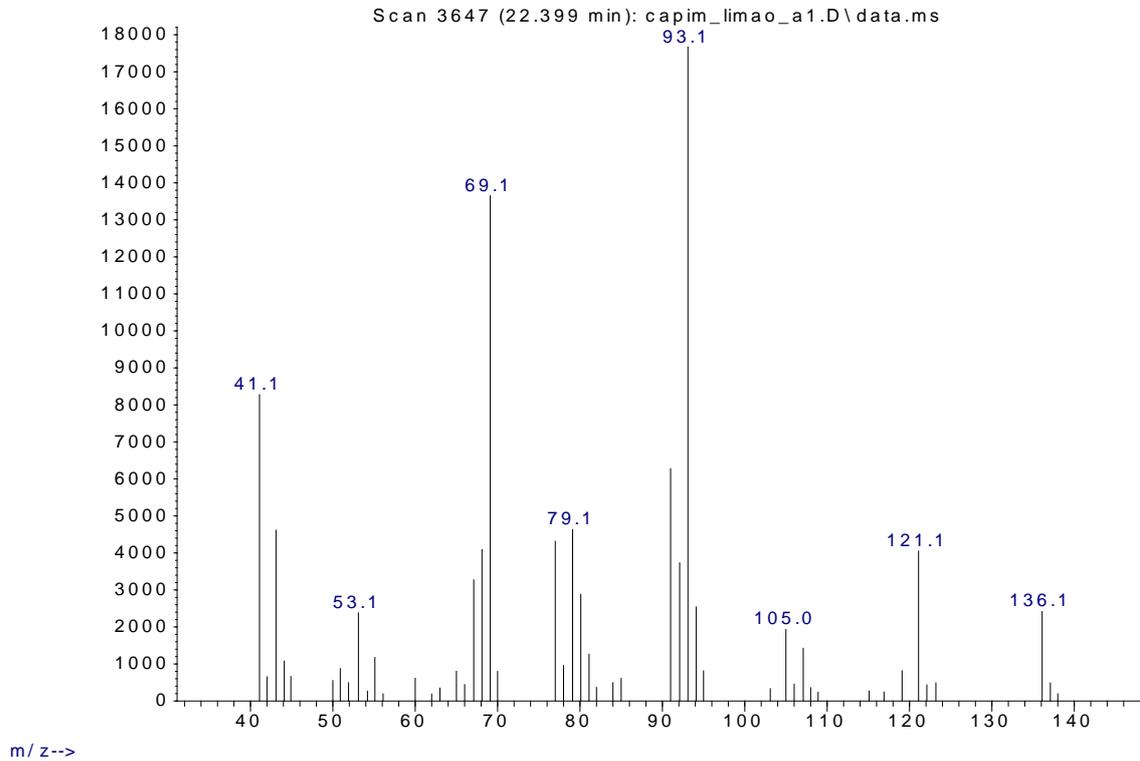


### ANEXO B – Espectros MS: Amostra 1

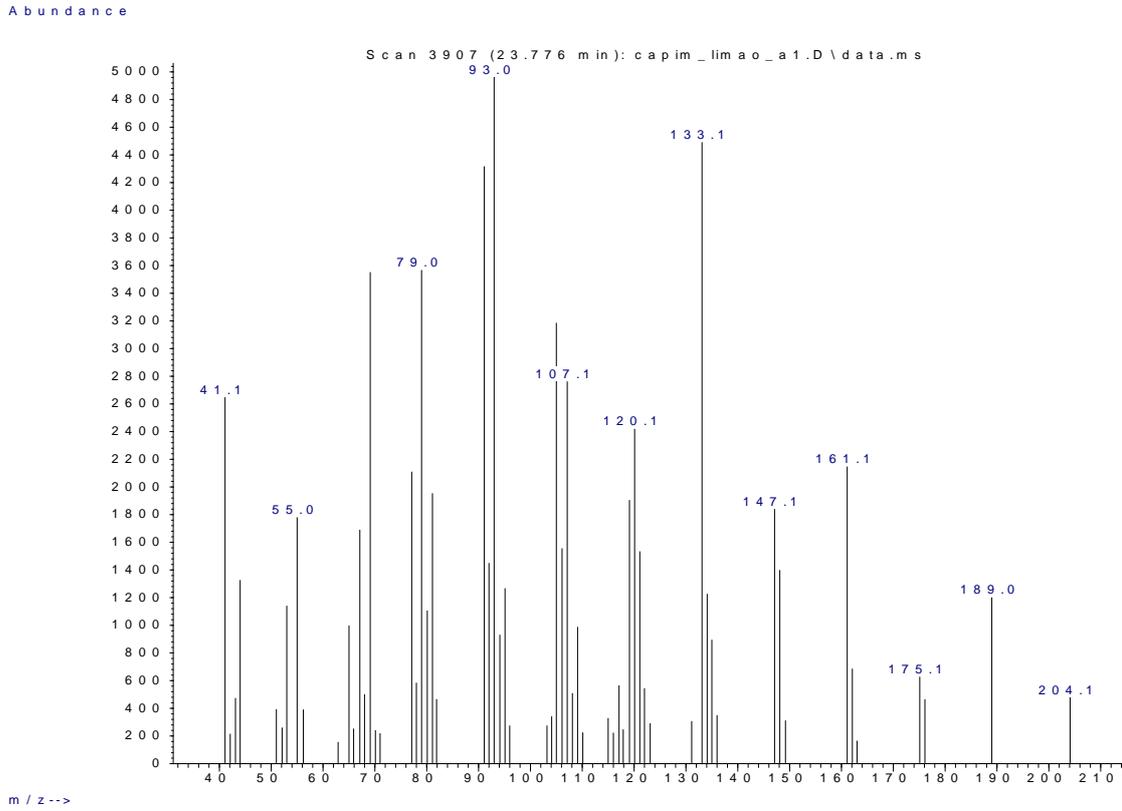
Abundance



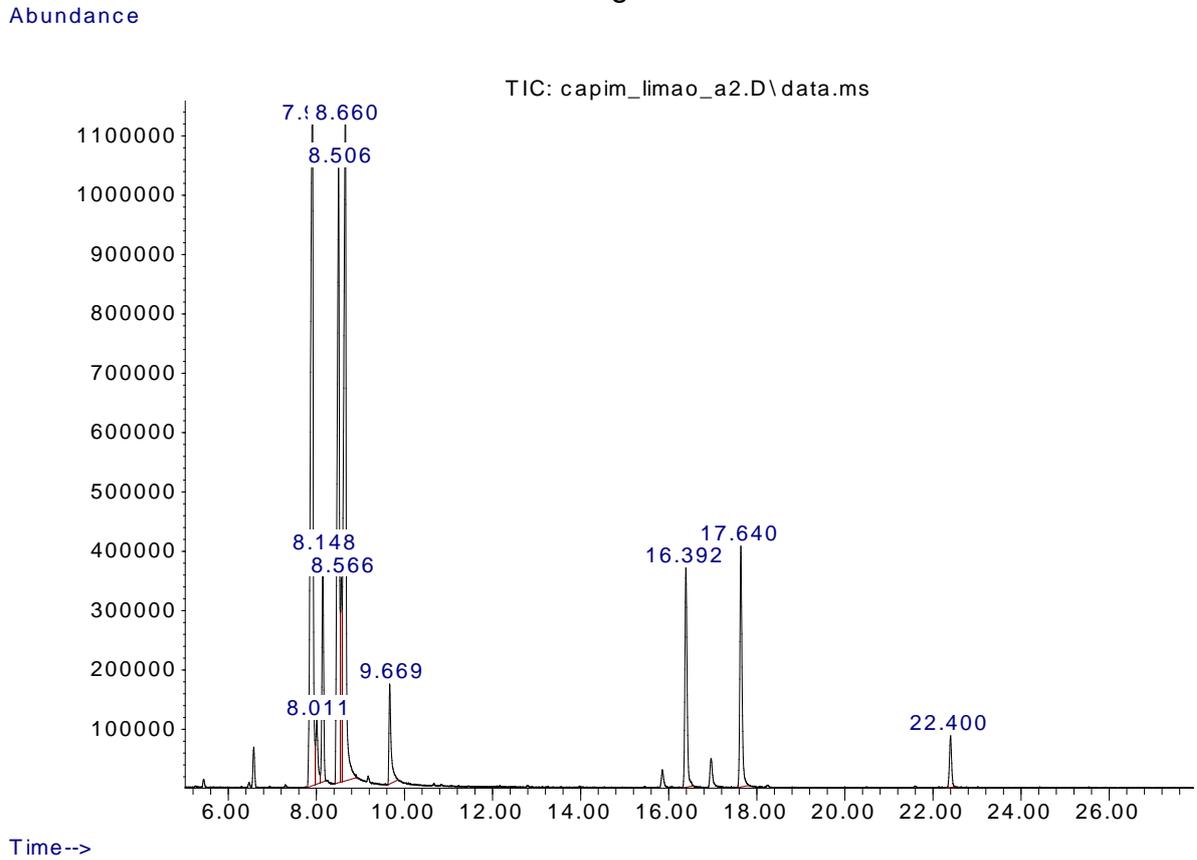
Abundance



### ANEXO B – Espectros MS: Amostra 1

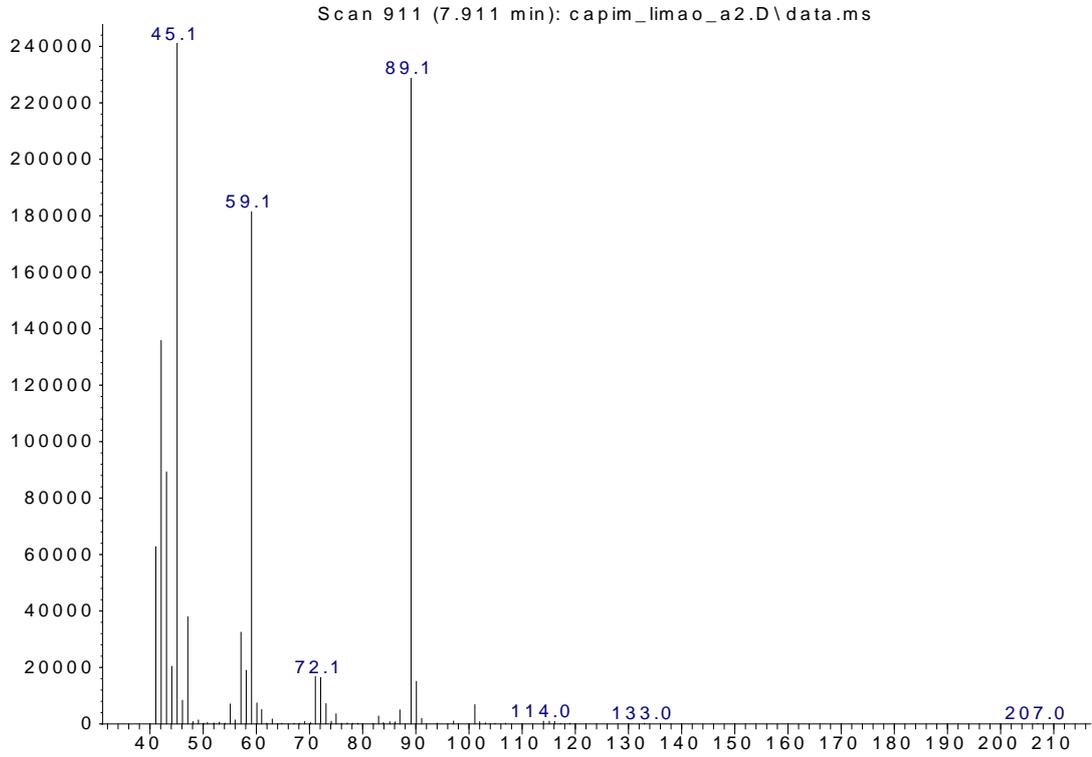


### ANEXO C – Cromatograma CG: Amostra 2



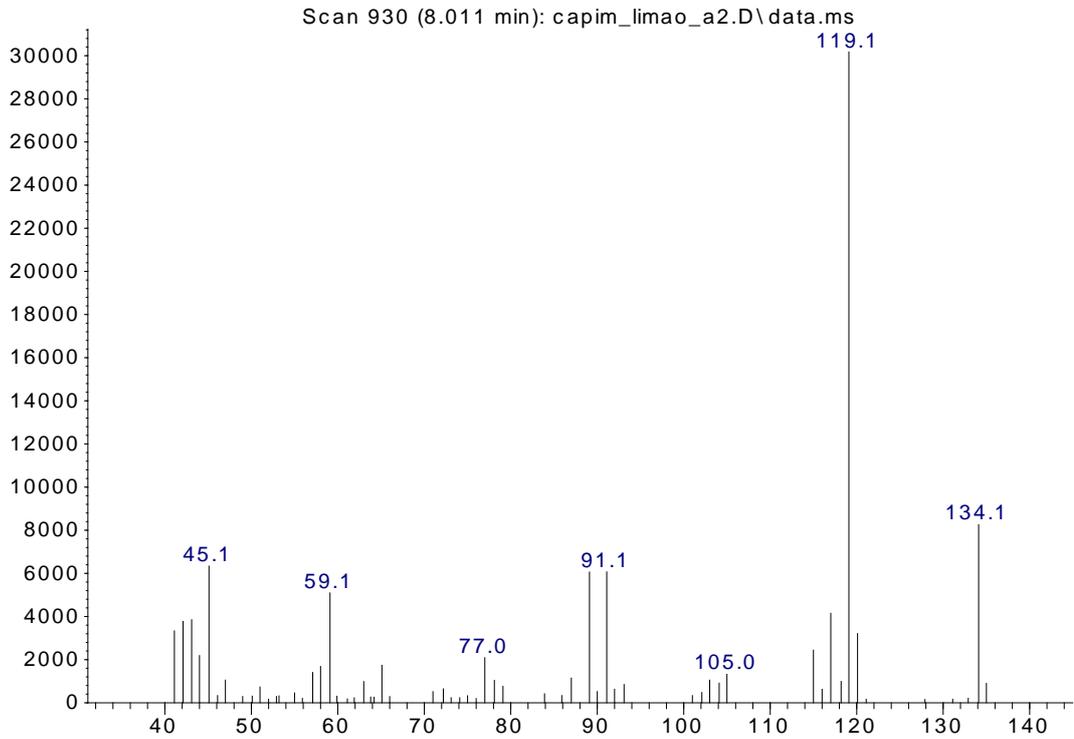
### ANEXO D – Espectros MS: Amostra 2

Abundance



m/z-->

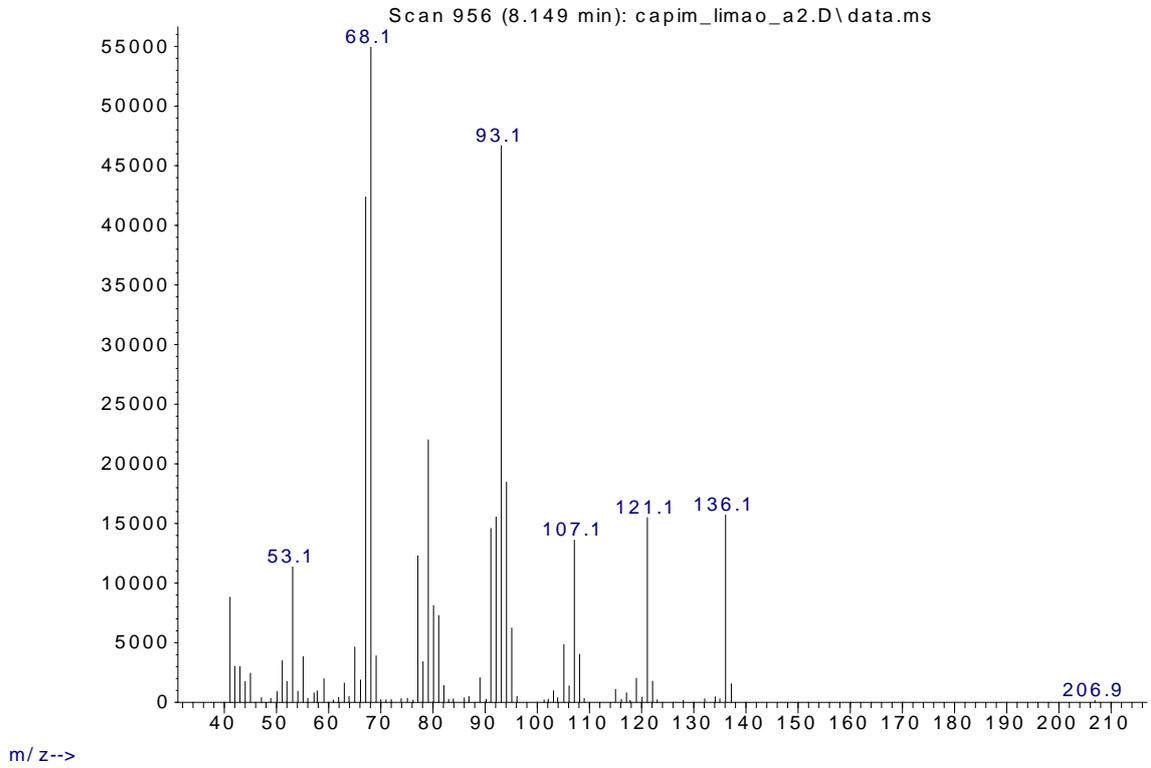
Abundance



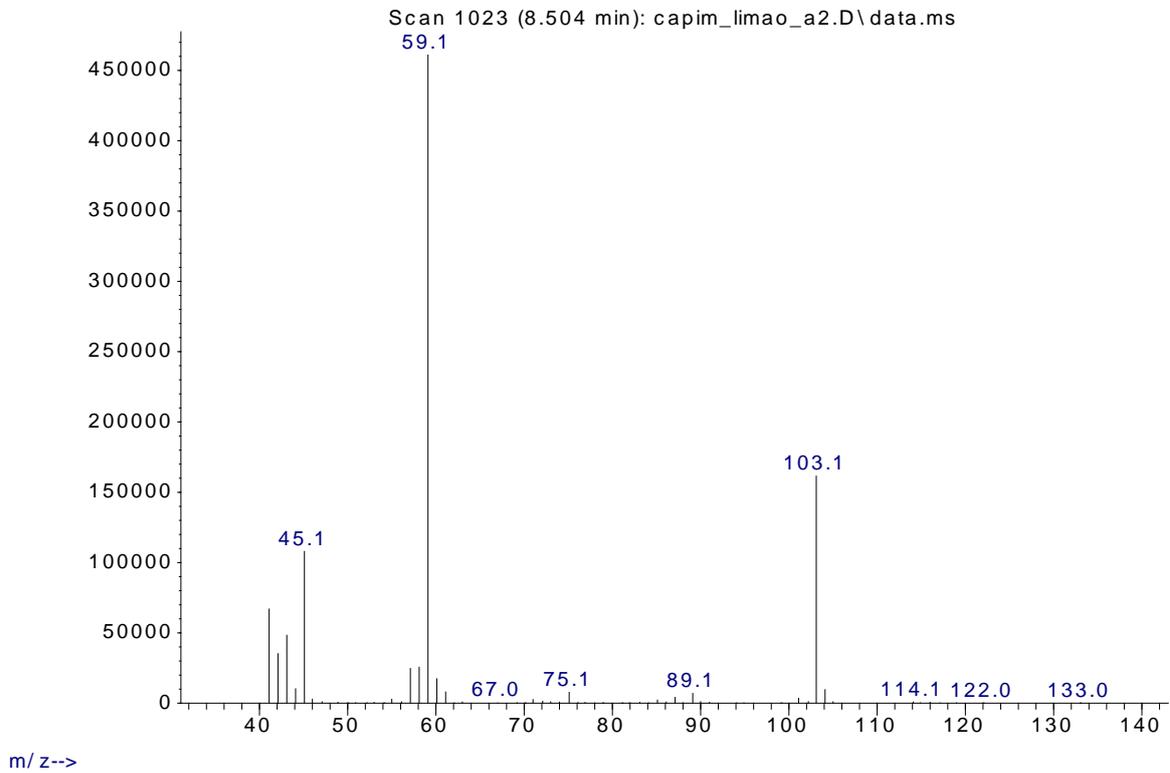
m/z-->

### ANEXO D – Espectros MS: Amostra 2

Abundance

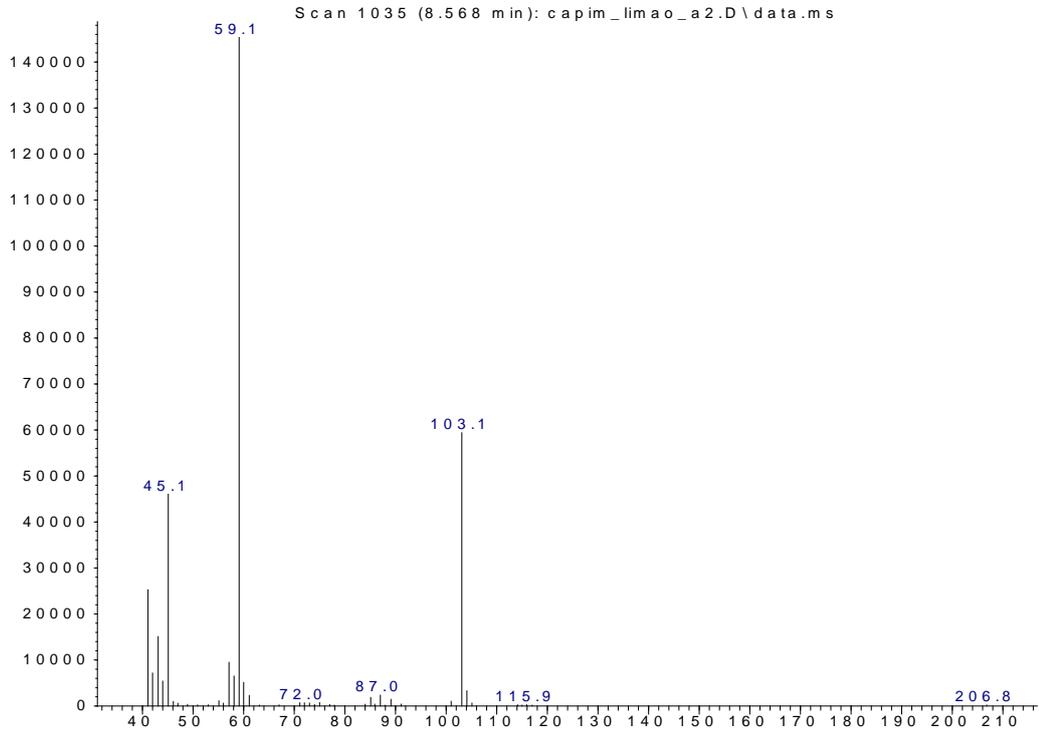


Abundance

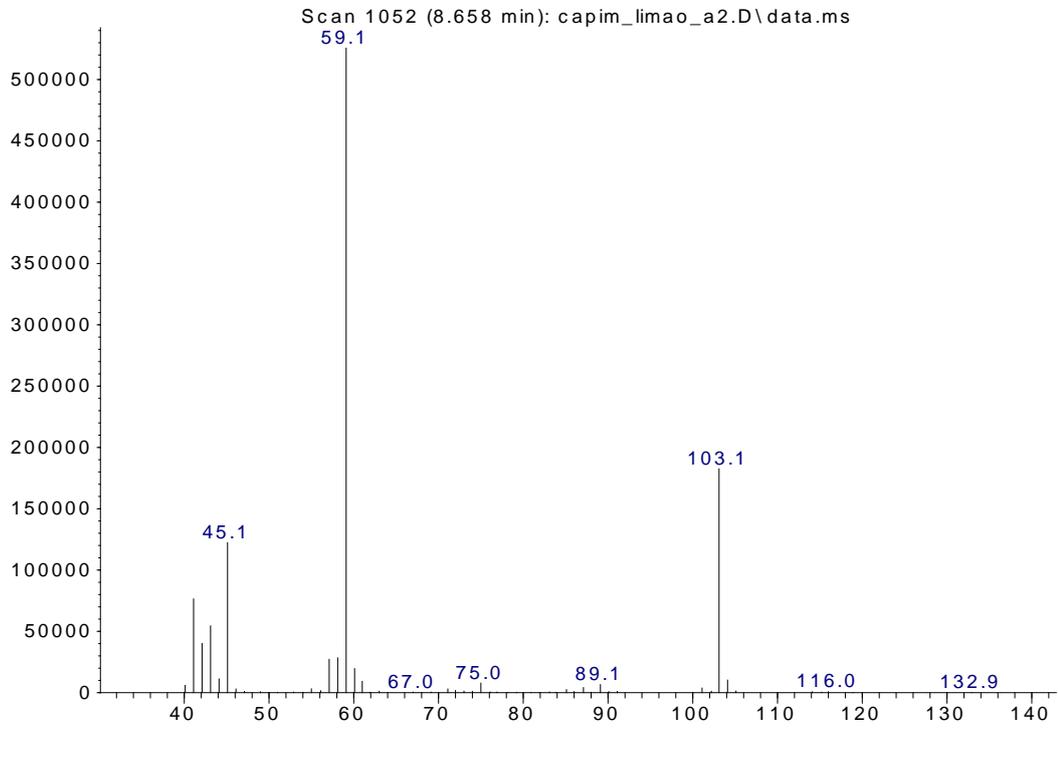


### ANEXO D – Espectros MS: Amostra 2

Abundance

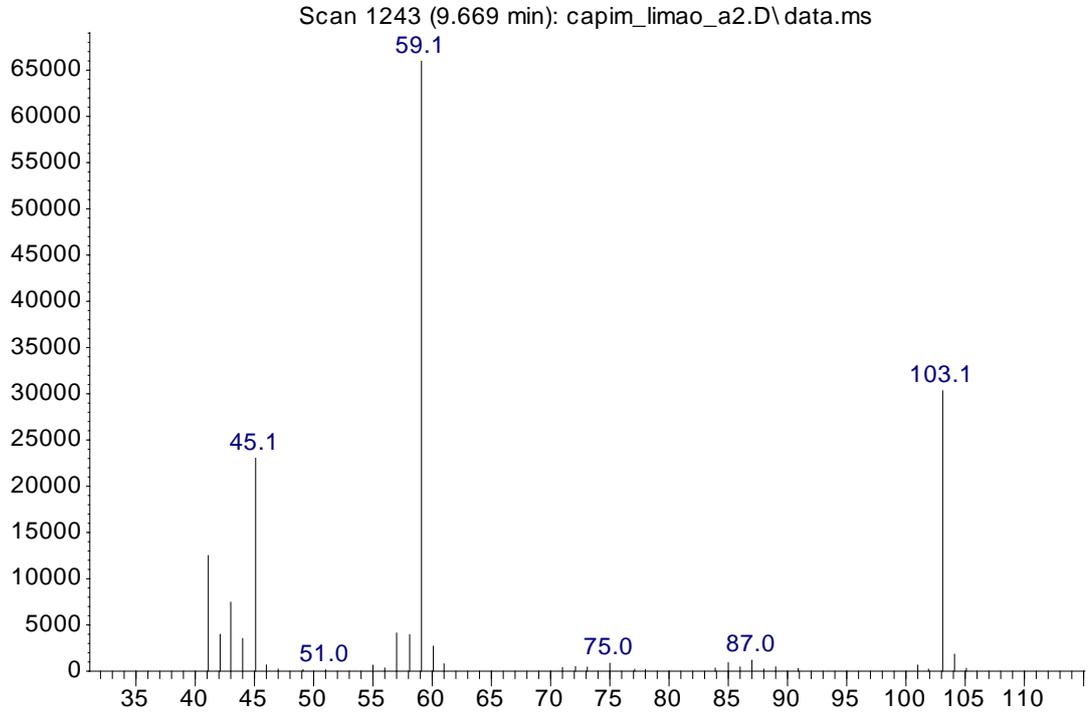


Abundance



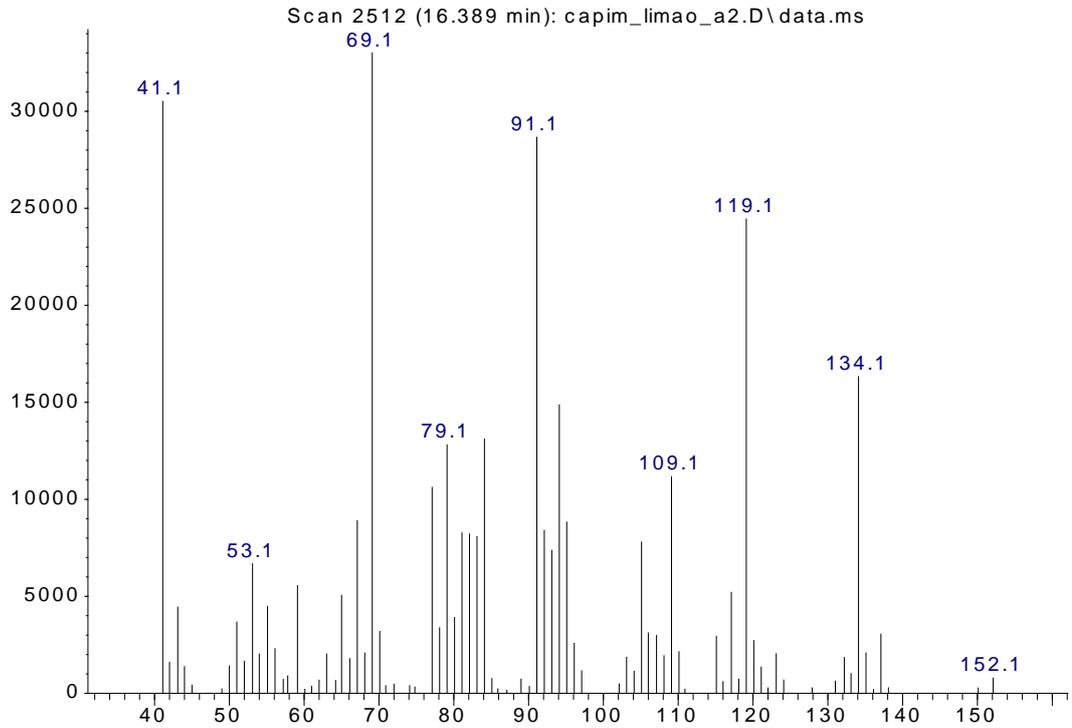
### ANEXO D – Espectros MS: Amostra 2

Abundance



m/z-->

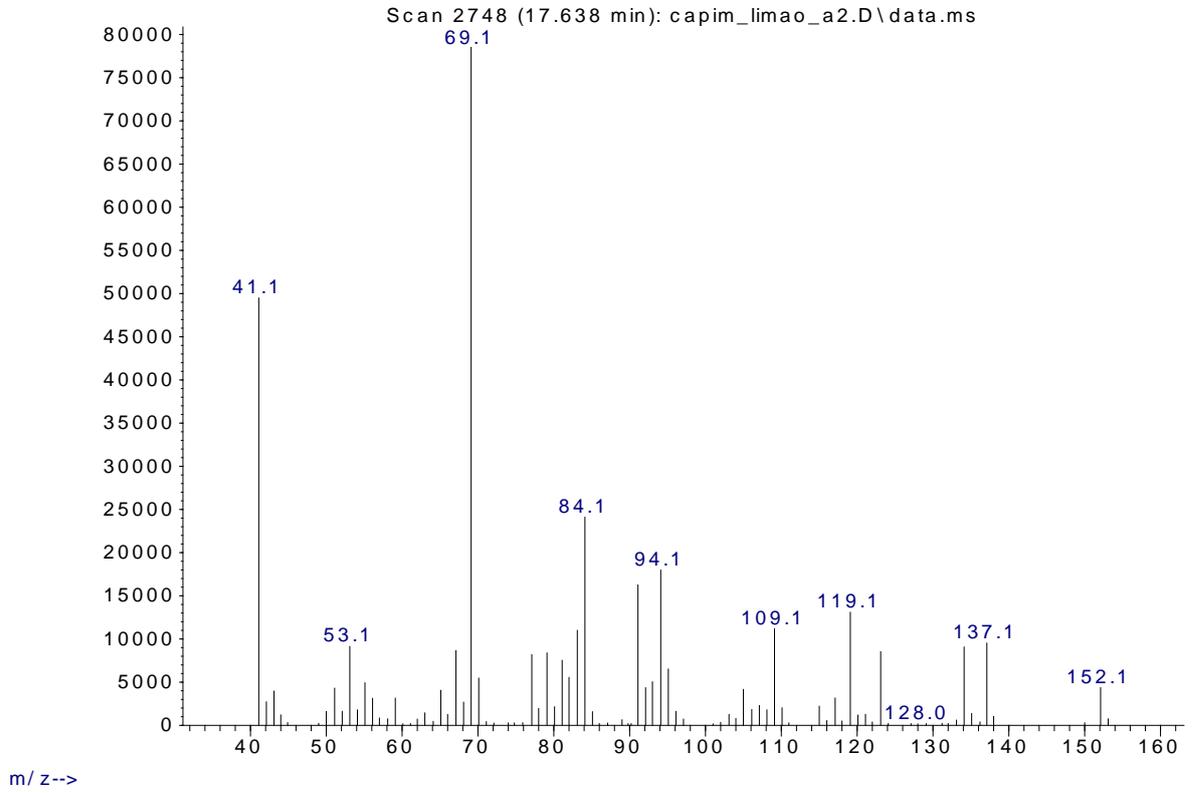
Abundance



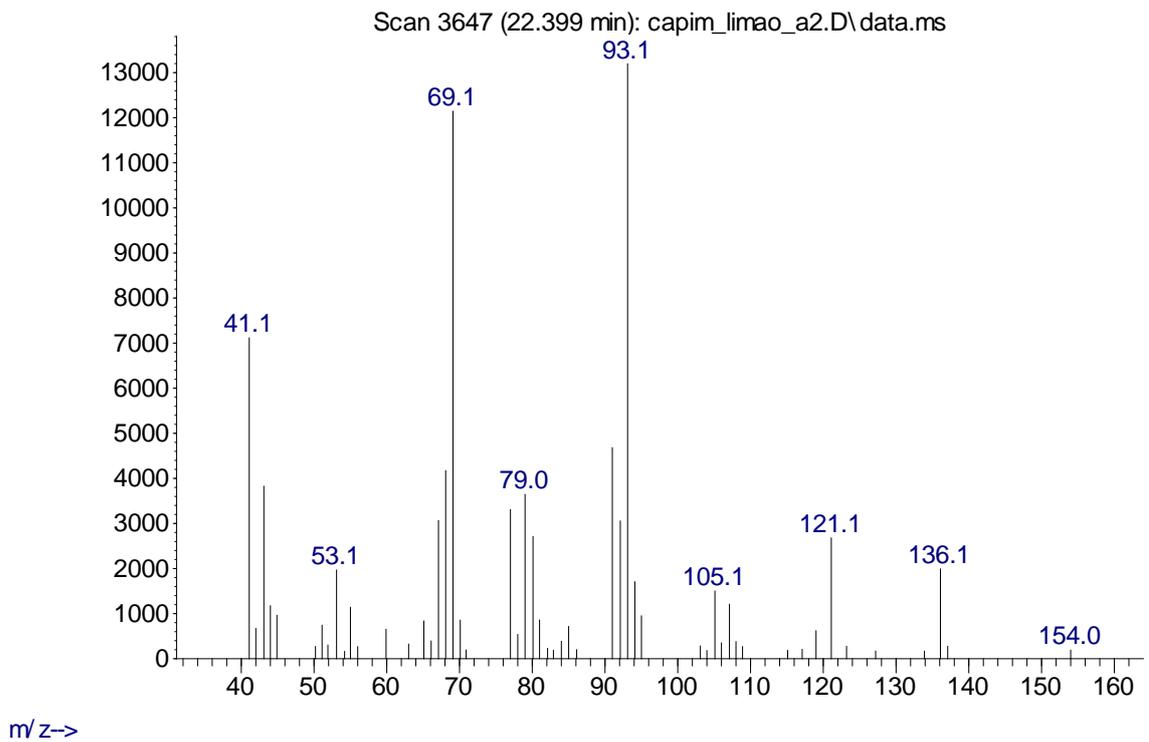
m/z-->

### ANEXO D – Espectros MS: Amostra 2

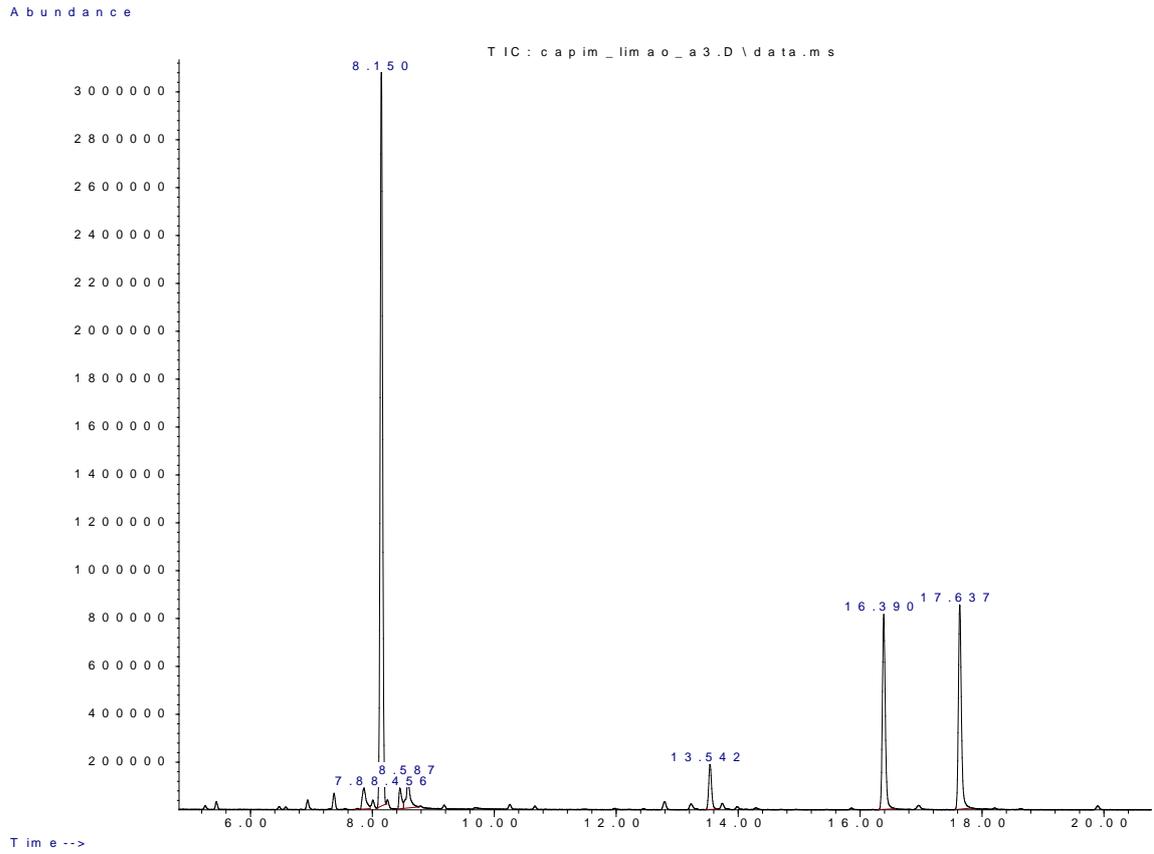
Abundance



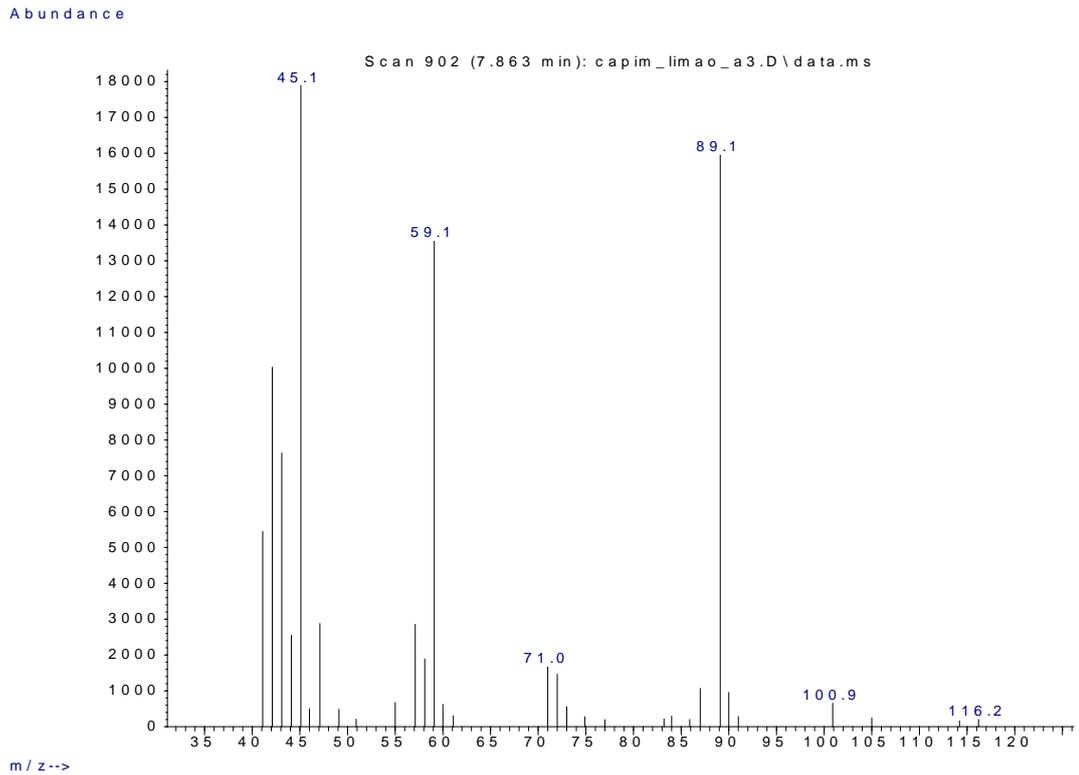
Abundance



### ANEXO F – Cromatograma CG: Amostra 3

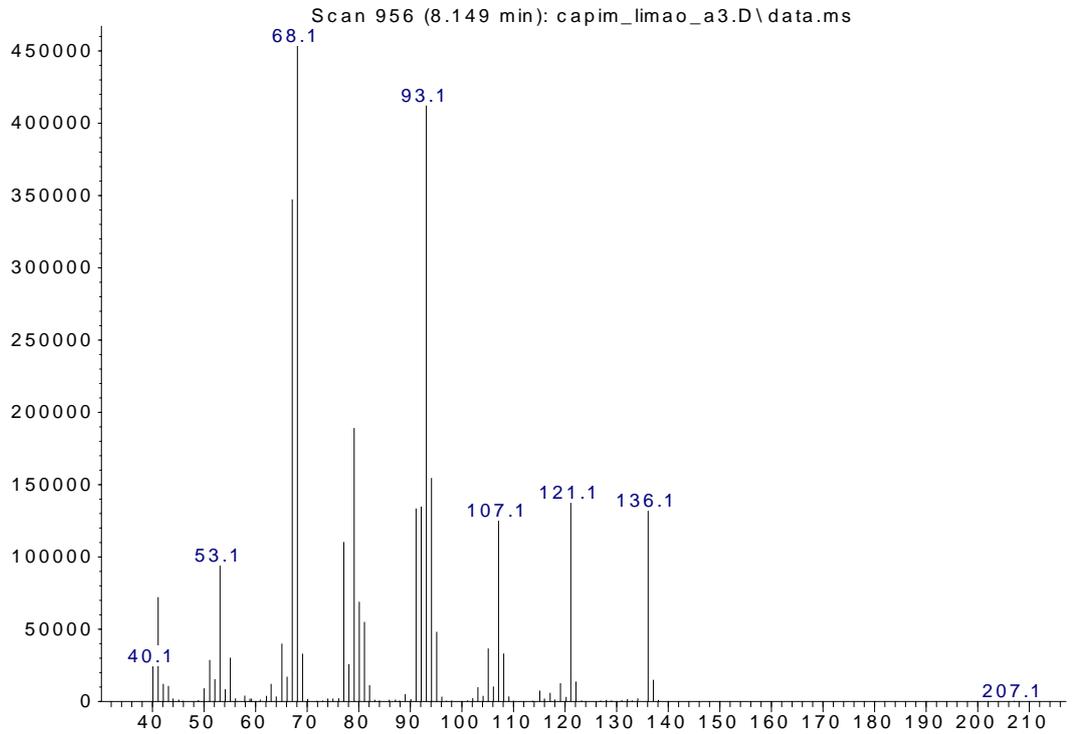


### ANEXO G – Espectro MS: Amostra 3



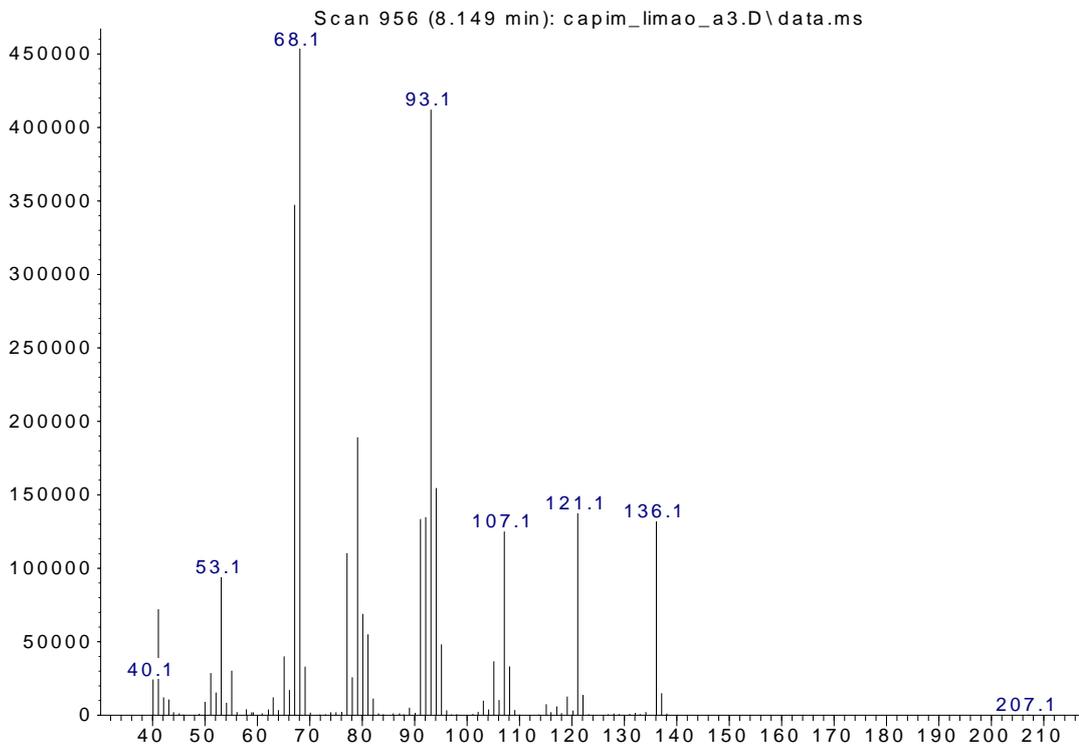
### ANEXO G – Espectro MS: Amostra 3

Abundance



m/z-->

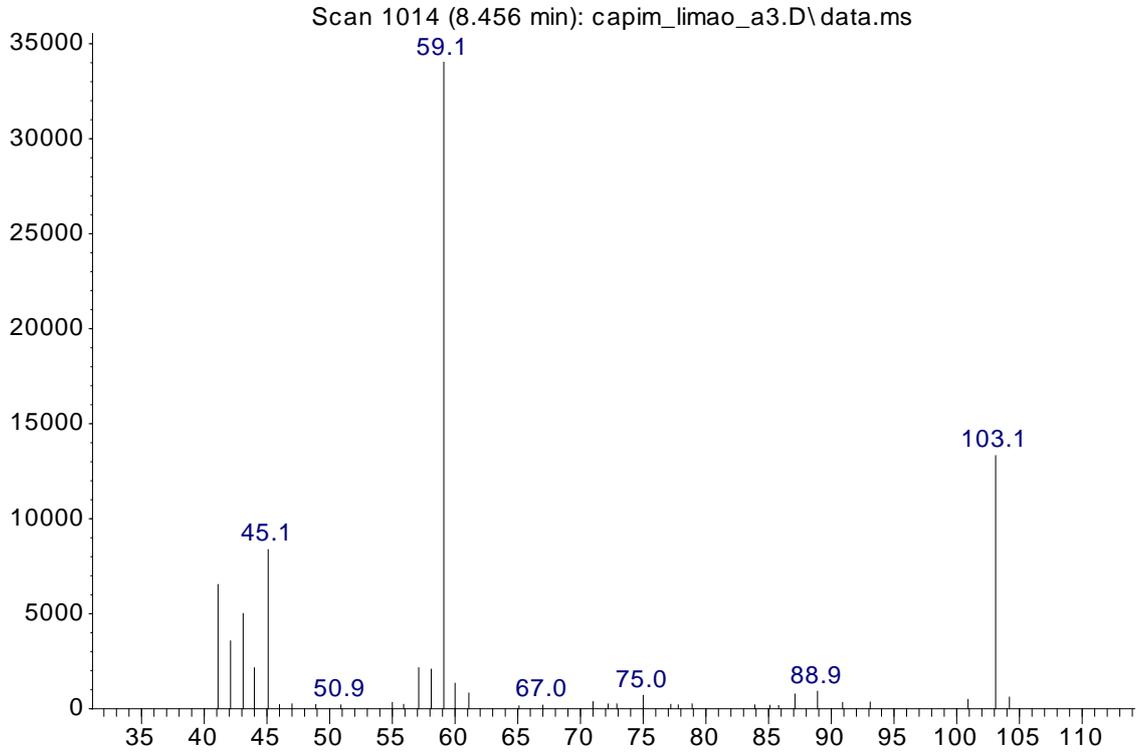
Abundance



m/z-->

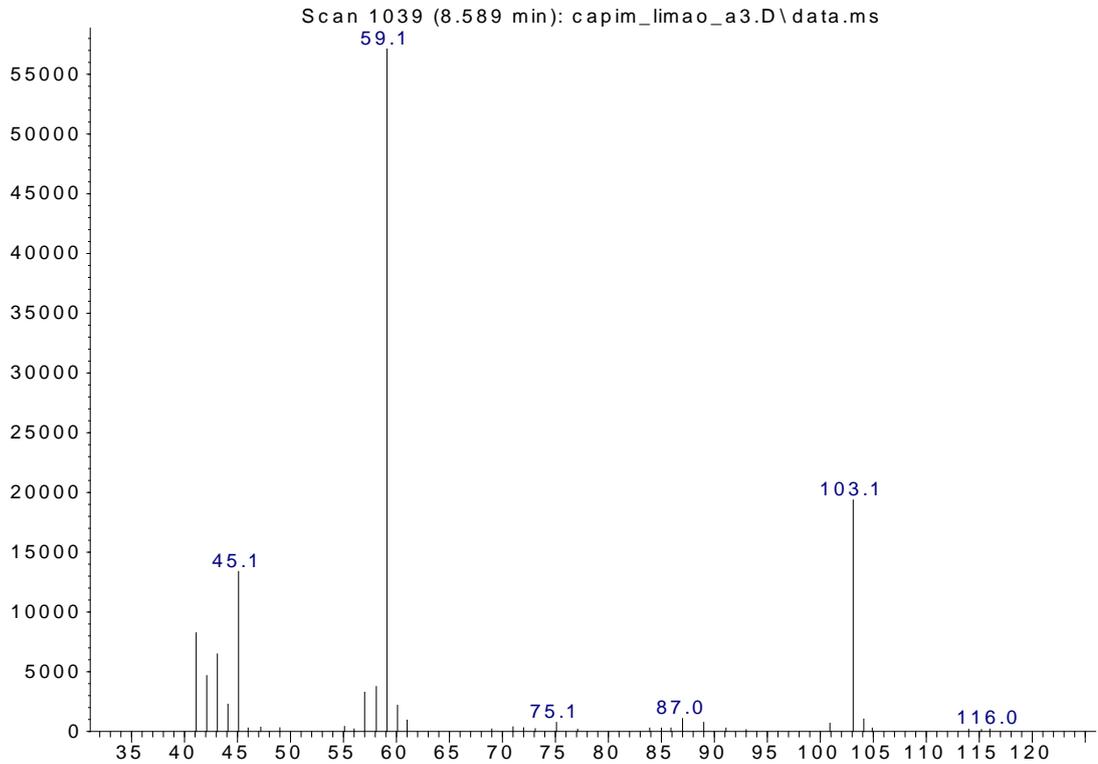
### ANEXO G – Espectro MS: Amostra 3

Abundance



m/z-->

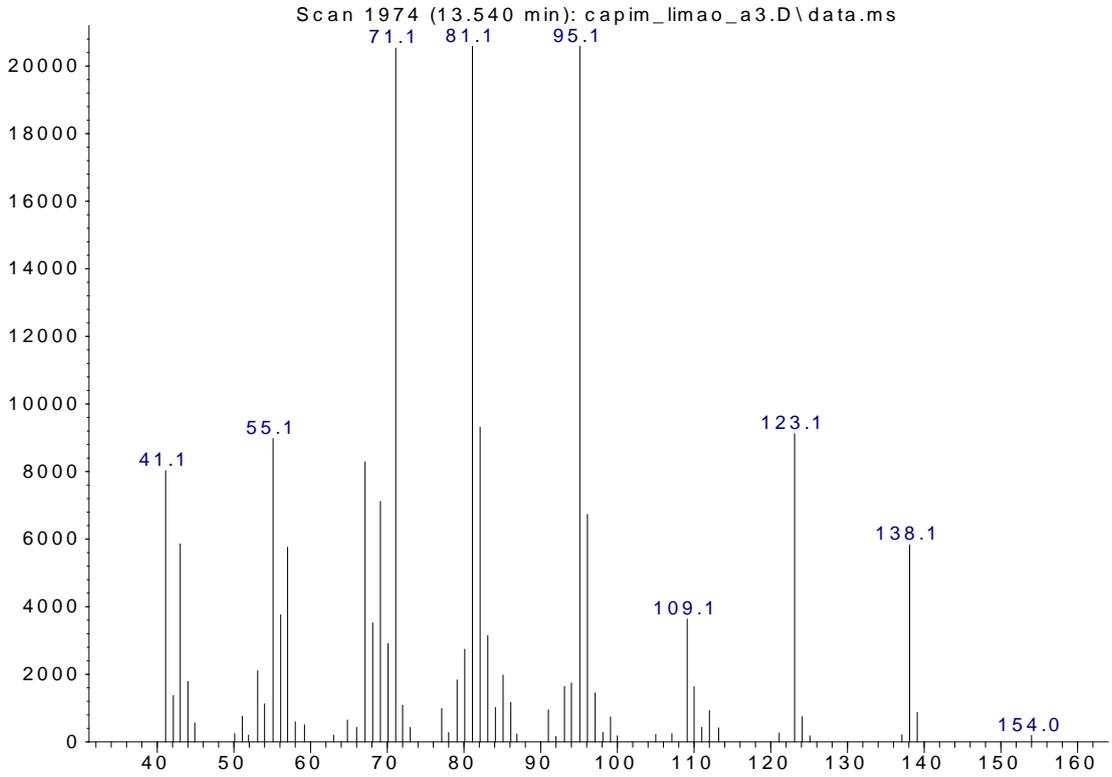
Abundance



m/z-->

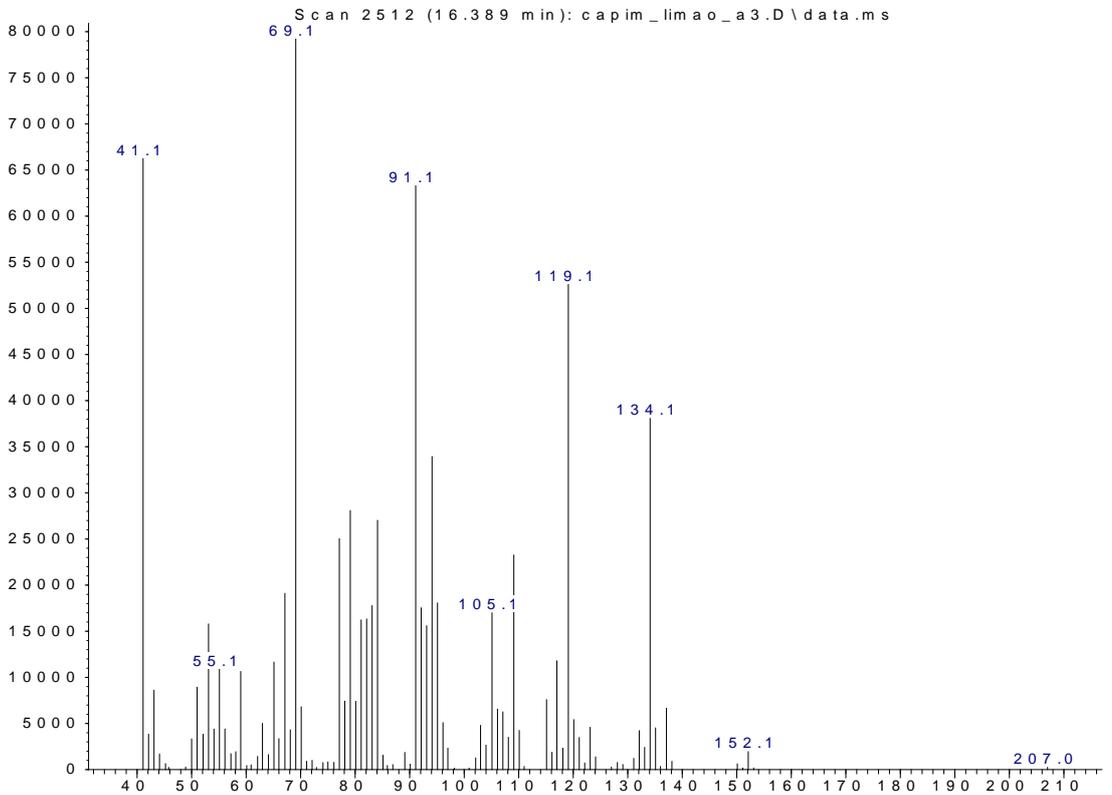
### ANEXO G – Espectro MS: Amostra 3

Abundance



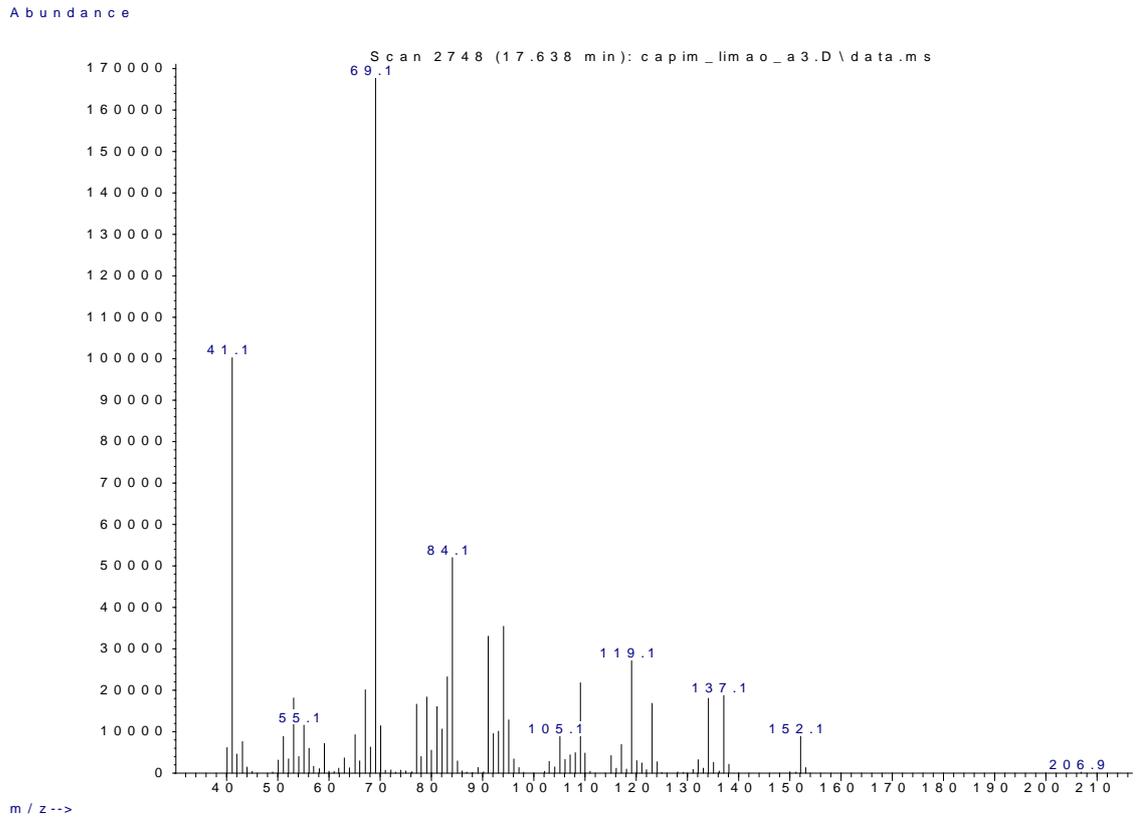
m/z-->

Abundance

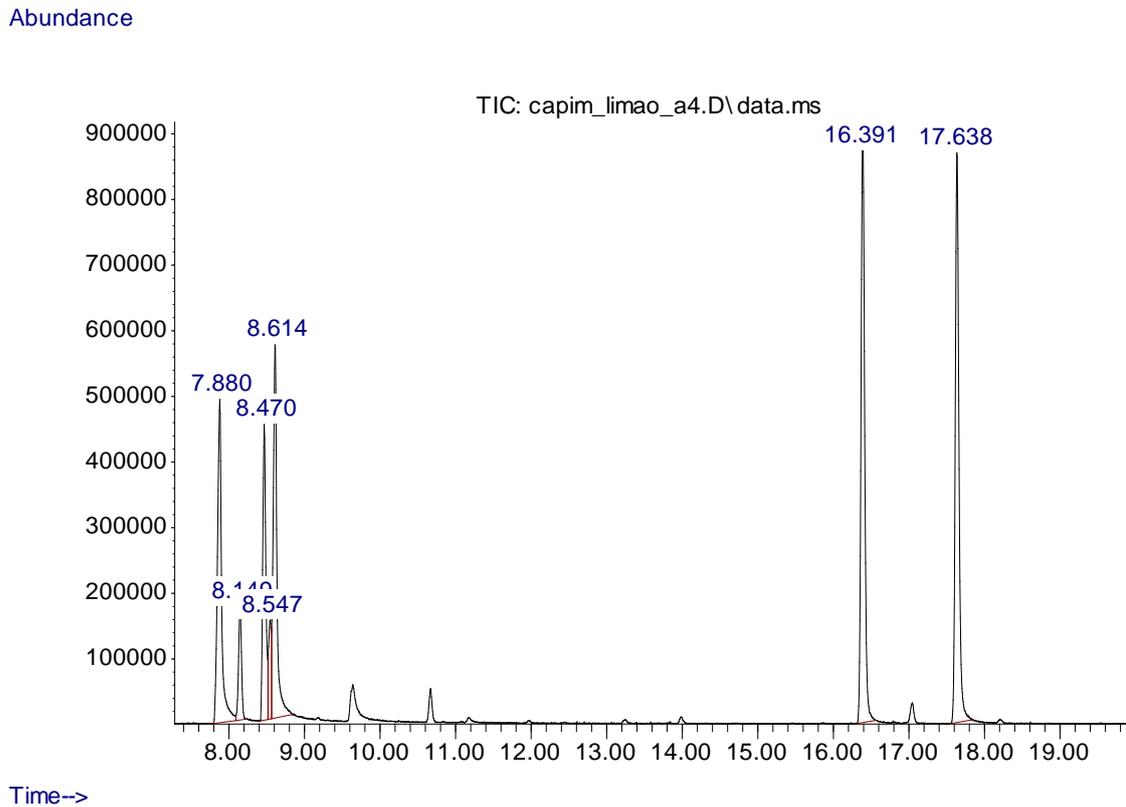


m/z-->

### ANEXO G – Espectro MS: Amostra 3

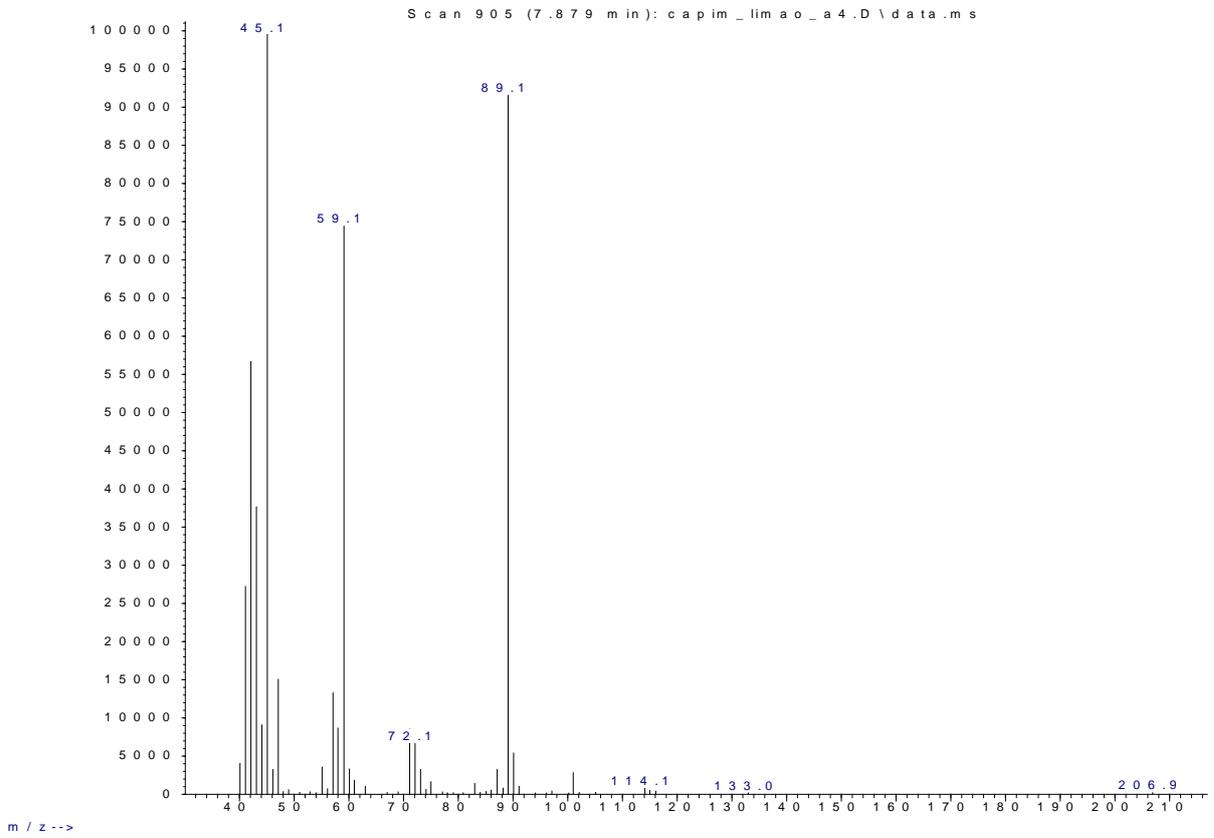


### ANEXO H – Cromatograma CG: Amostra 4

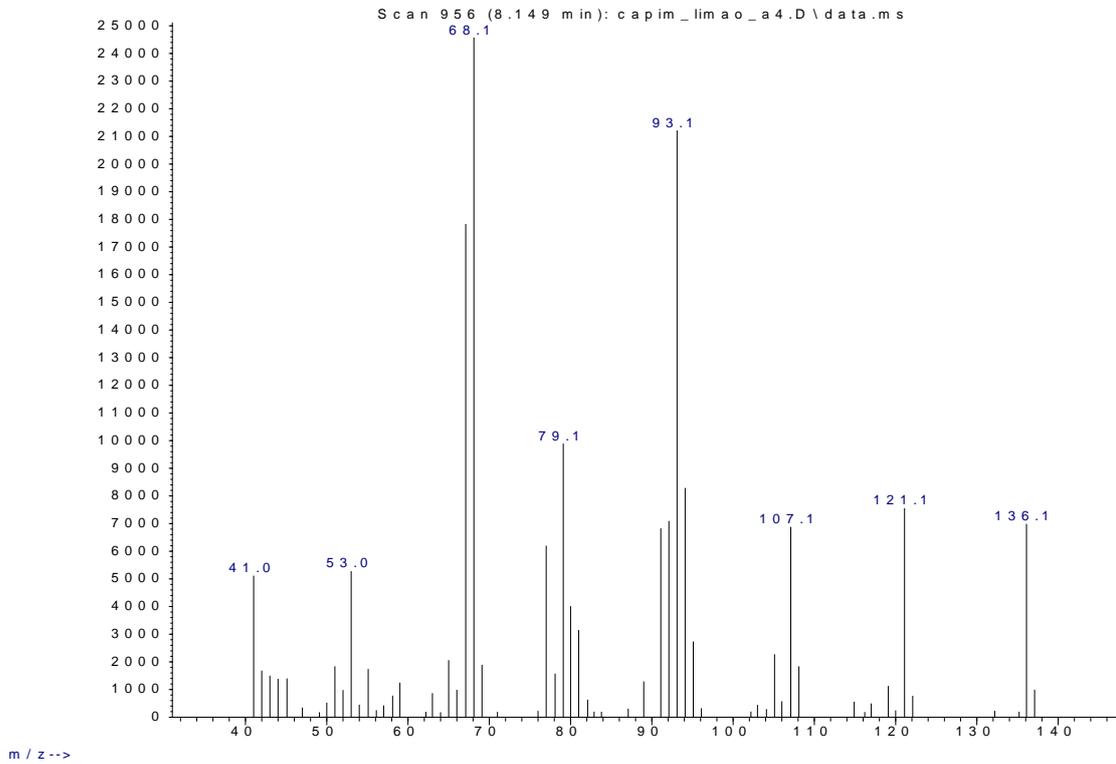


### ANEXO I – Espectro MS: Amostra 4

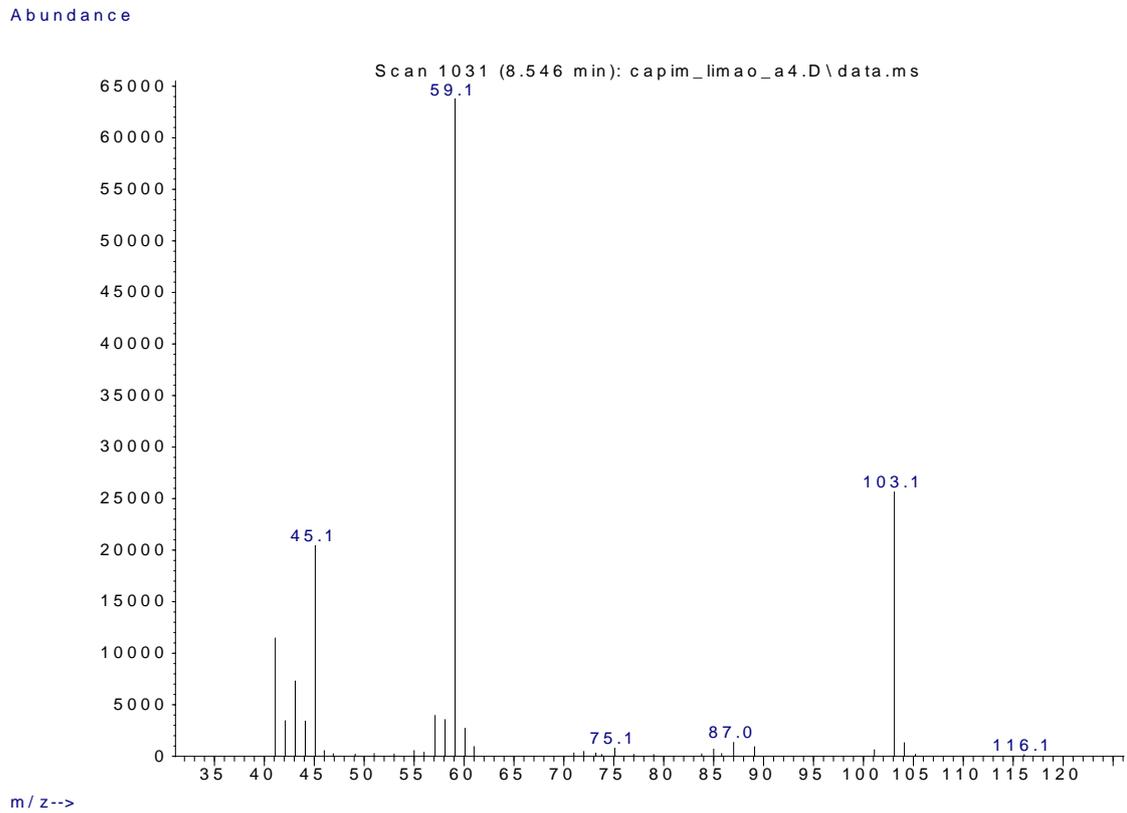
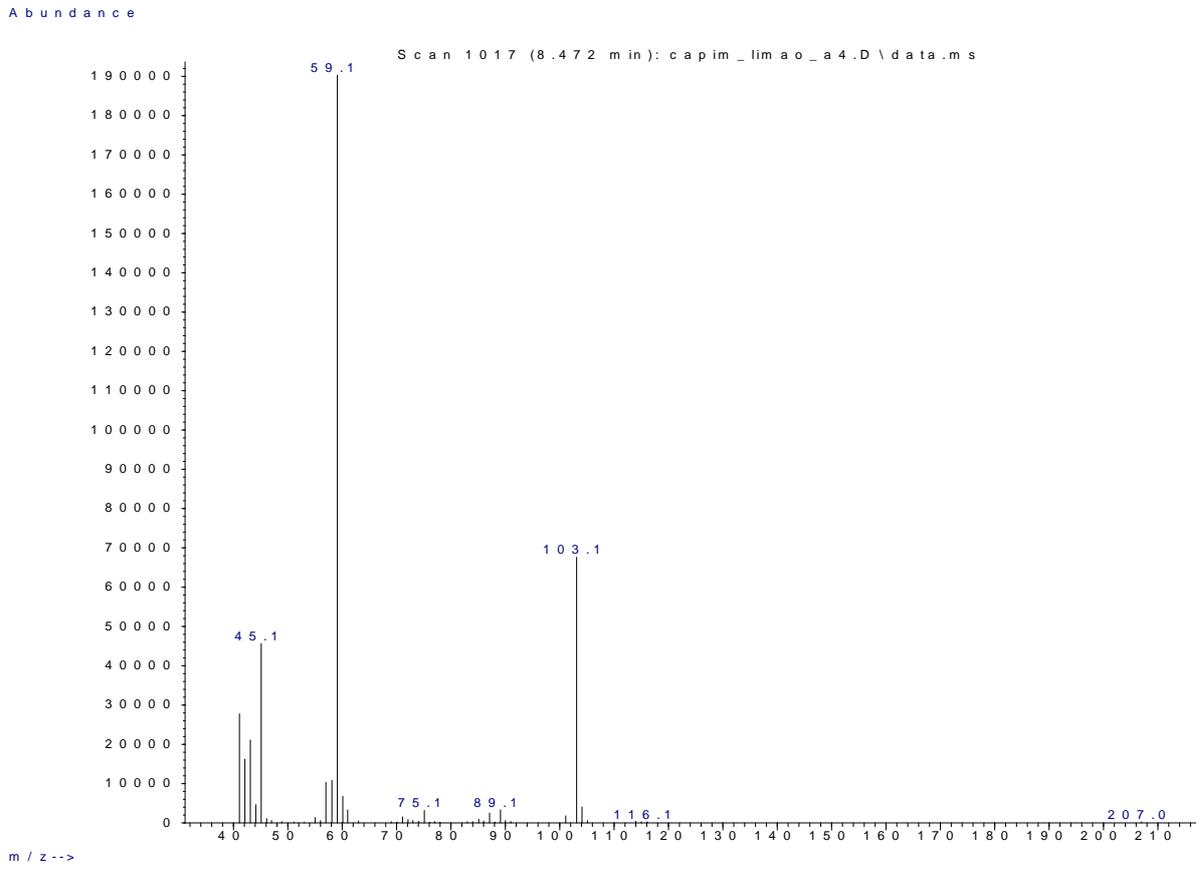
Abundance



Abundance

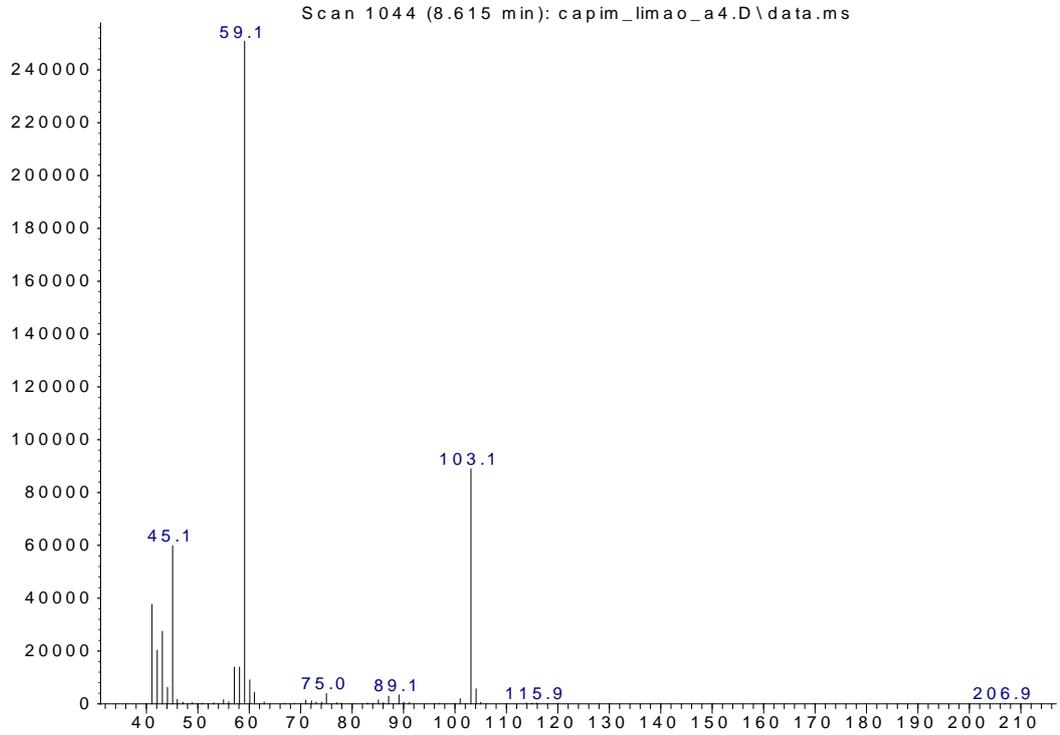


### ANEXO I – Espectro MS: Amostra 4



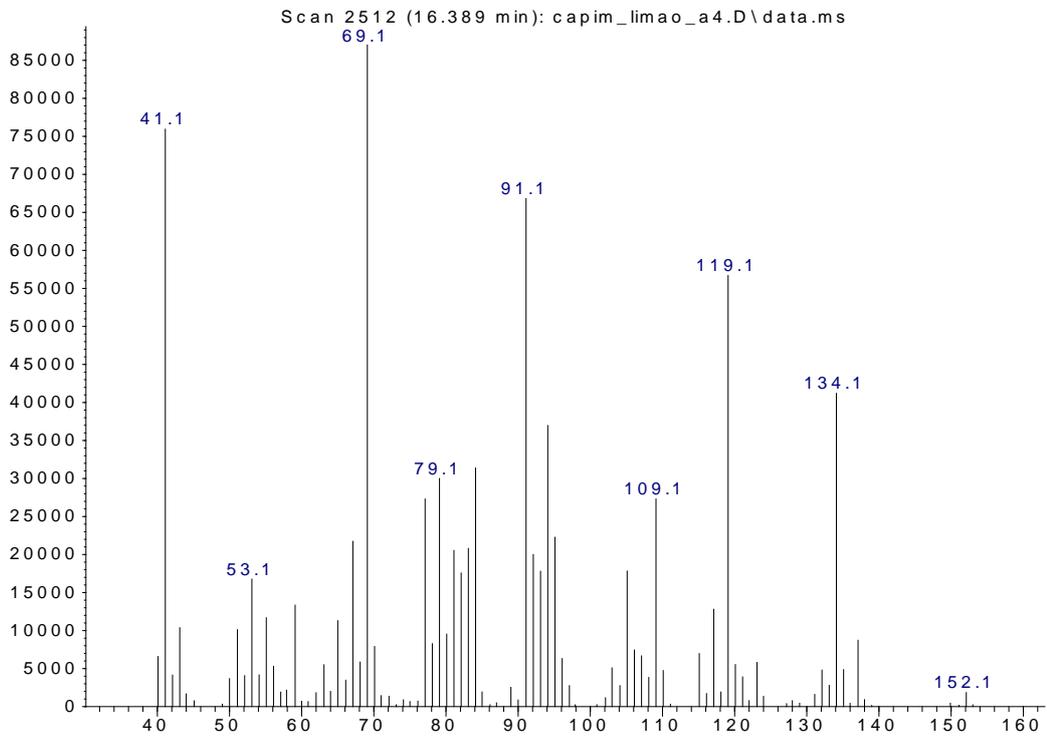
### ANEXO I – Espectro MS: Amostra 4

Abundance



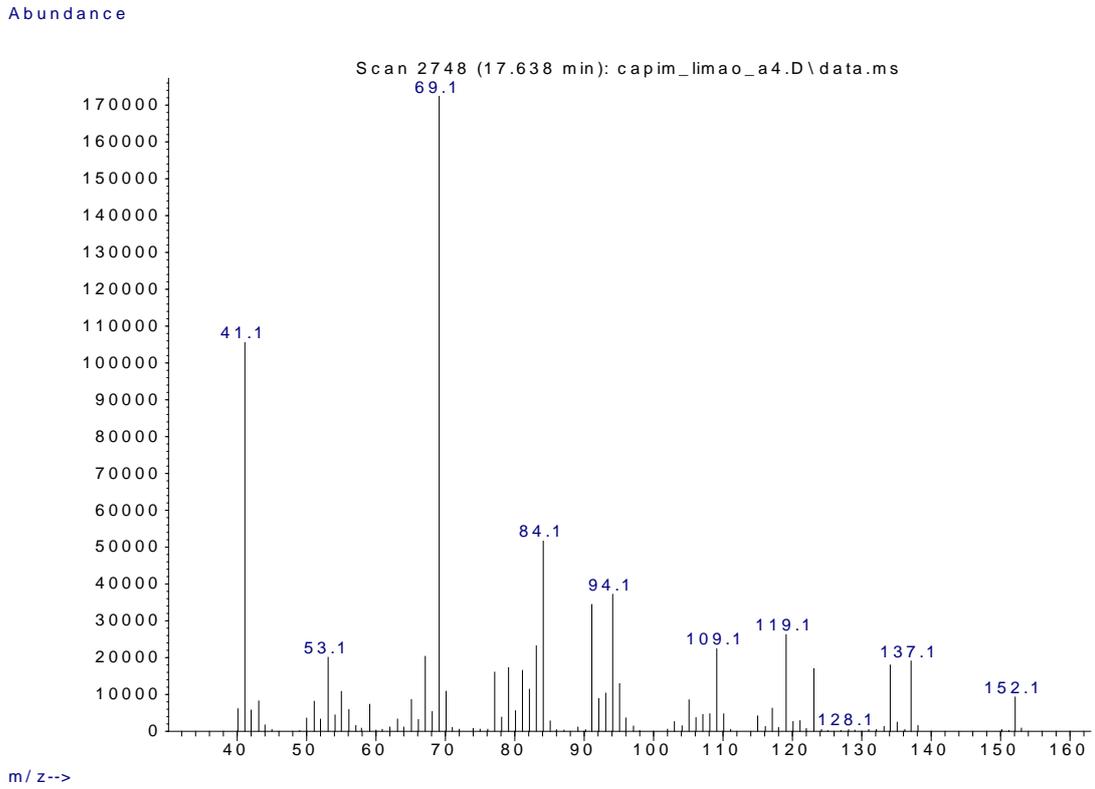
m/z-->

Abundance

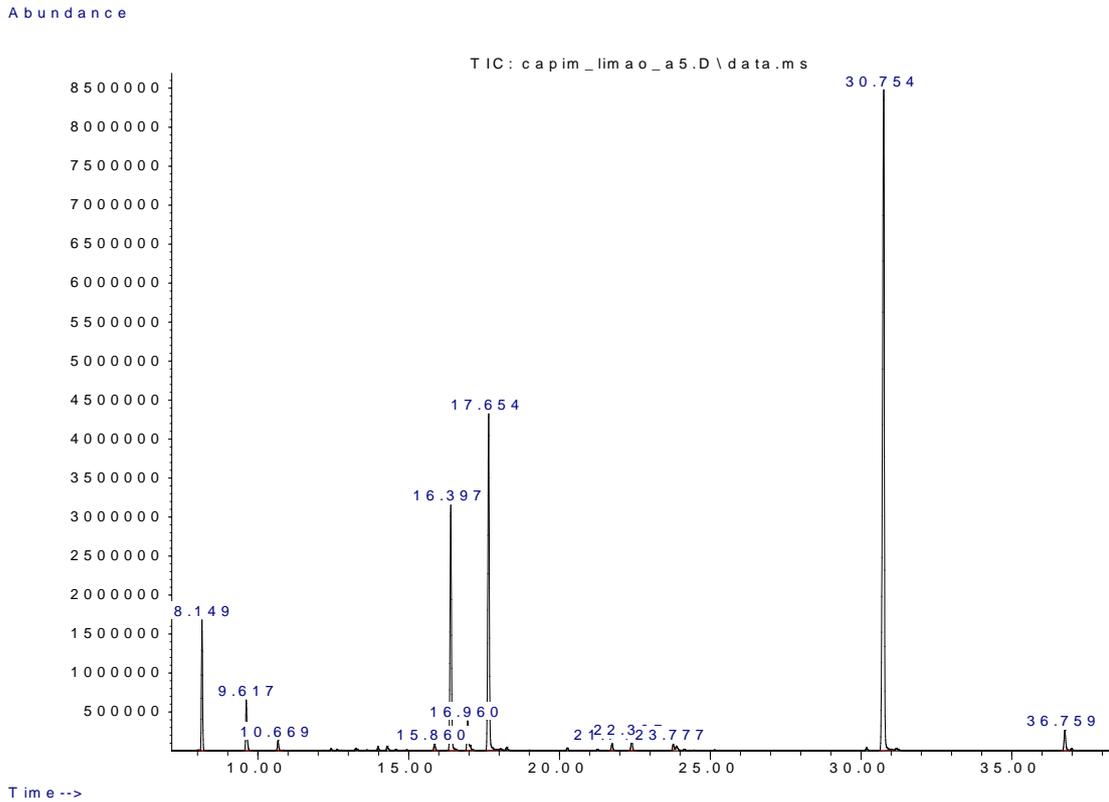


m/z-->

### ANEXO I – Espectro MS: Amostra 4

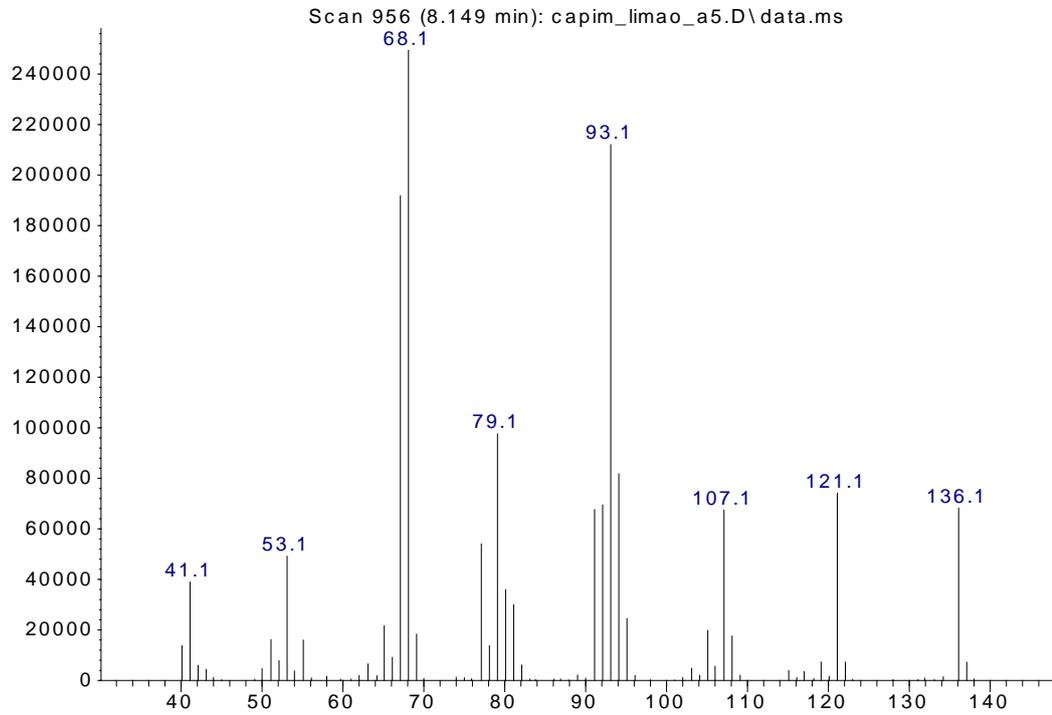


### ANEXO J – Cromatograma CG: Amostra 5



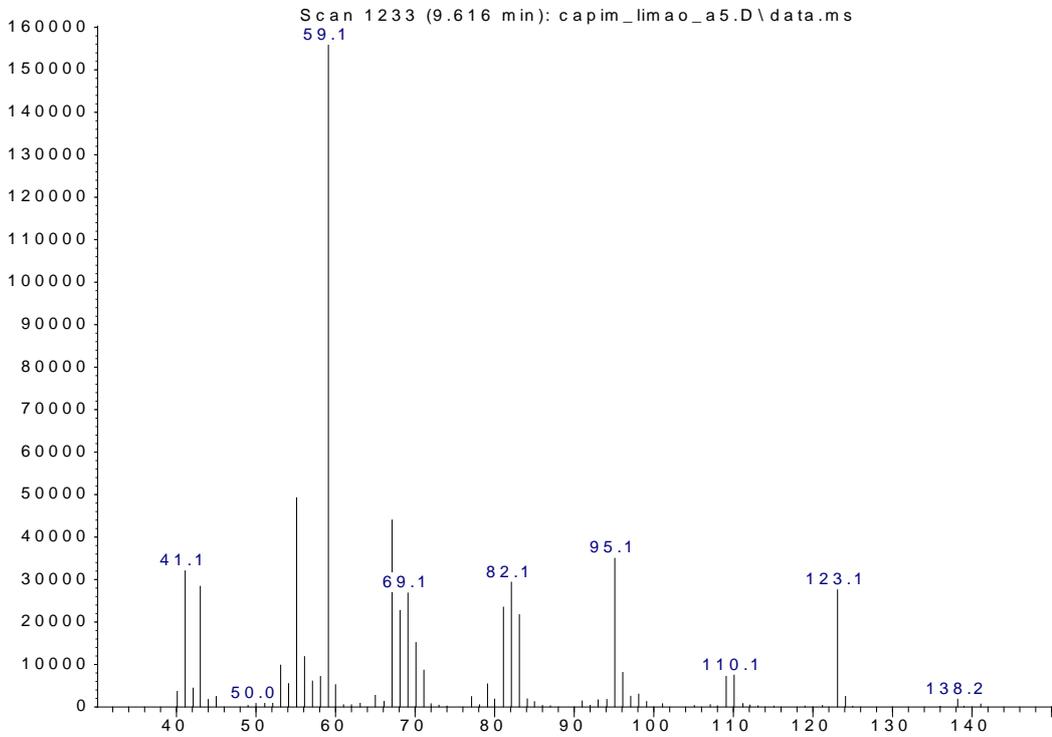
### ANEXO K – Espectro MS: Amostra 5

Abundance



m/z-->

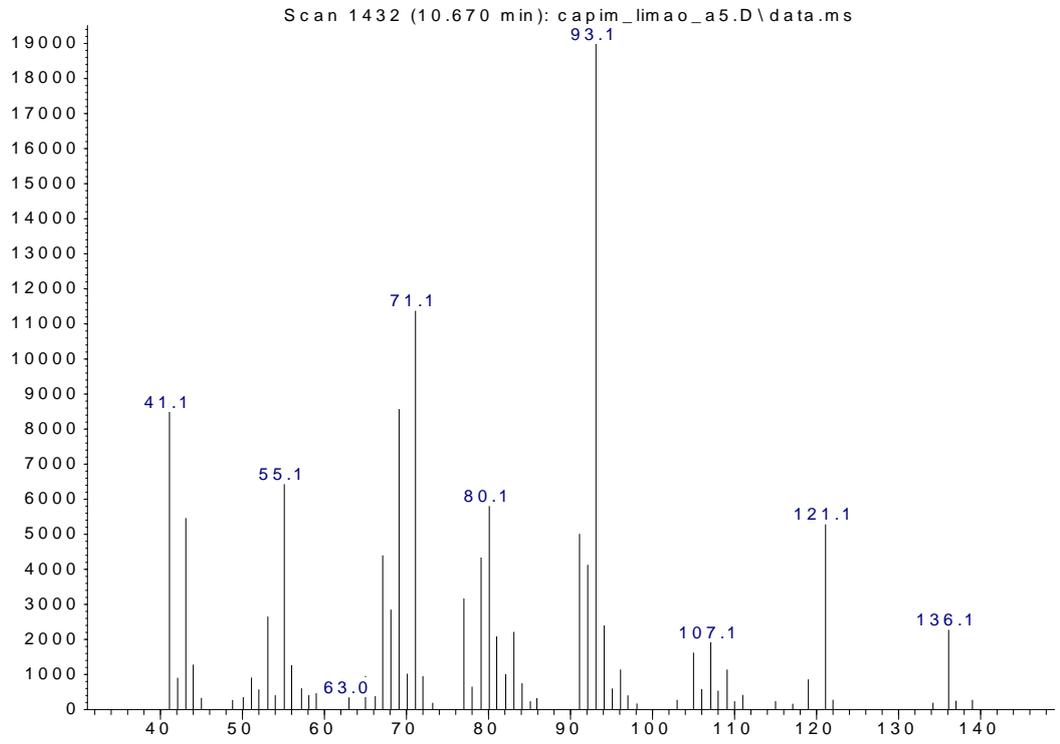
Abundance



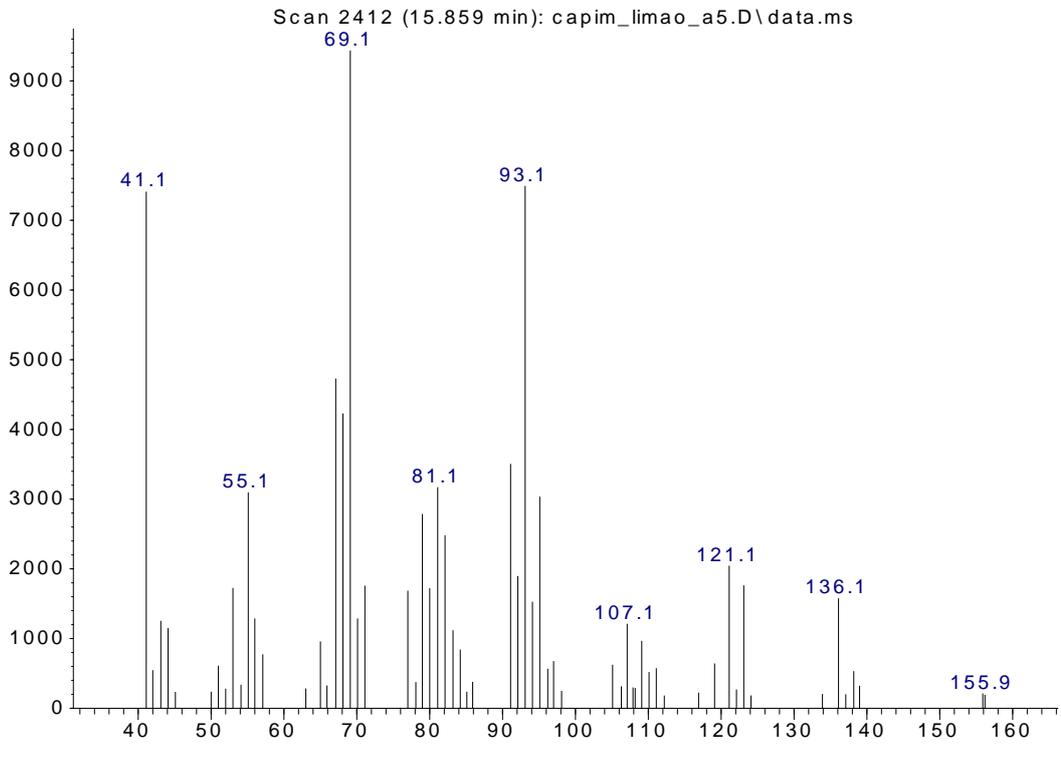
m/z-->

### ANEXO K – Espectro MS: Amostra 5

Abundance

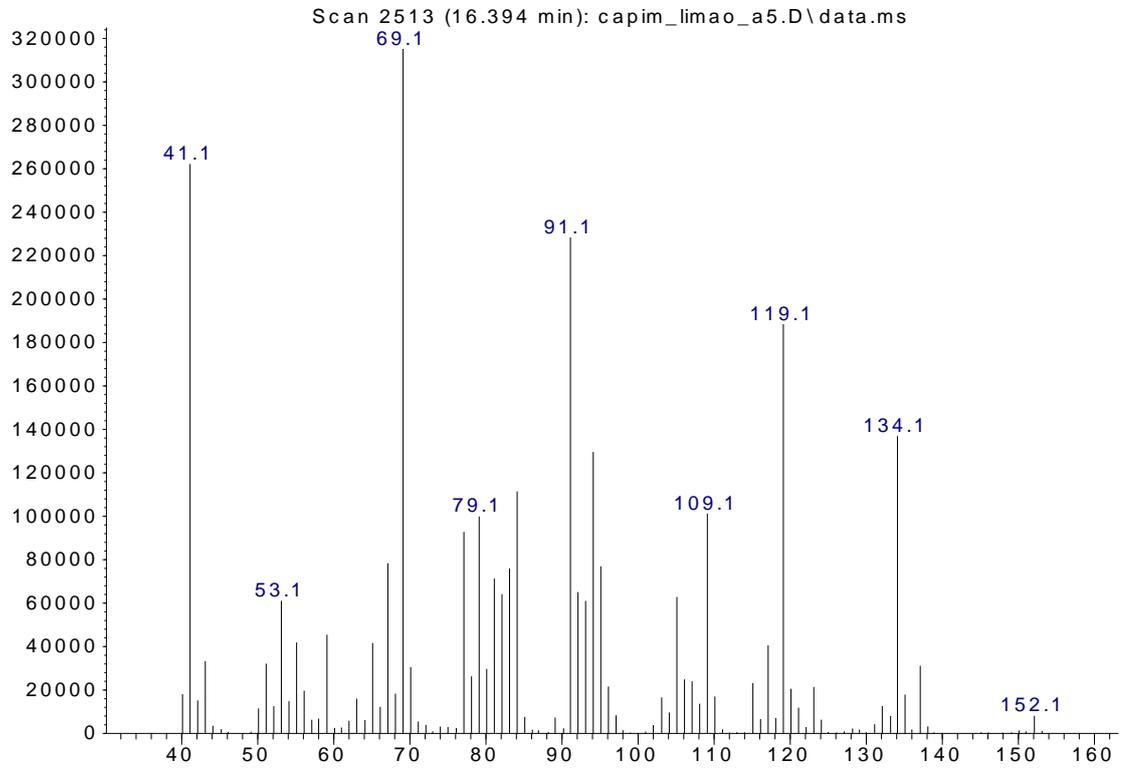


Abundance



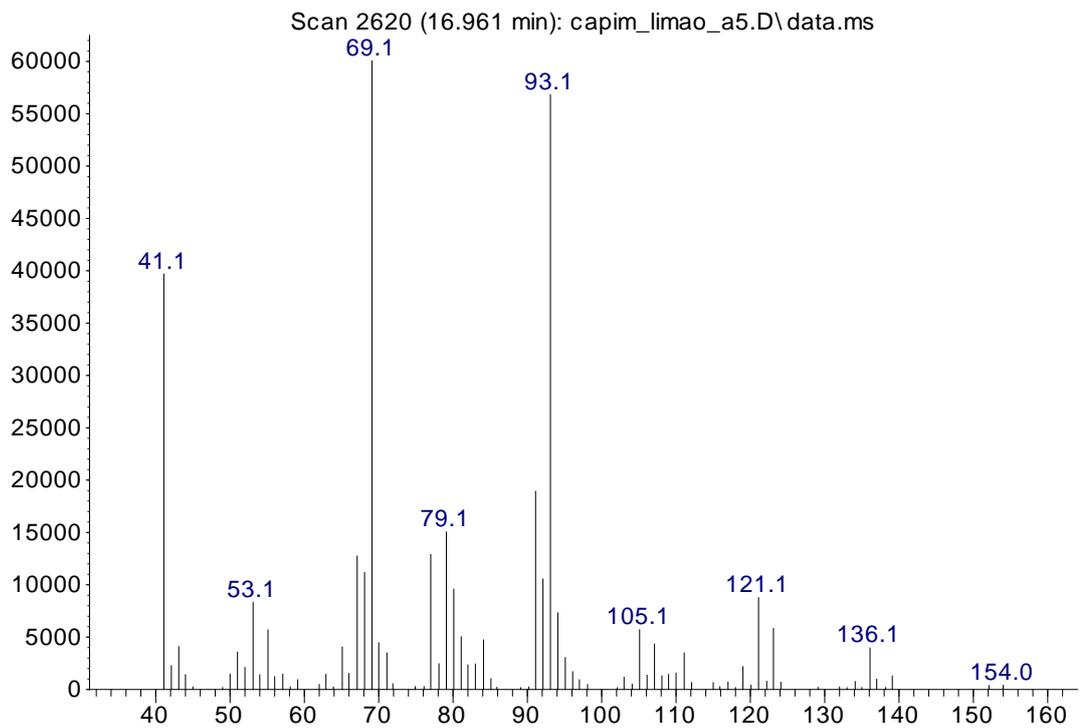
### ANEXO K – Espectro MS: Amostra 5

Abundance



m/z-->

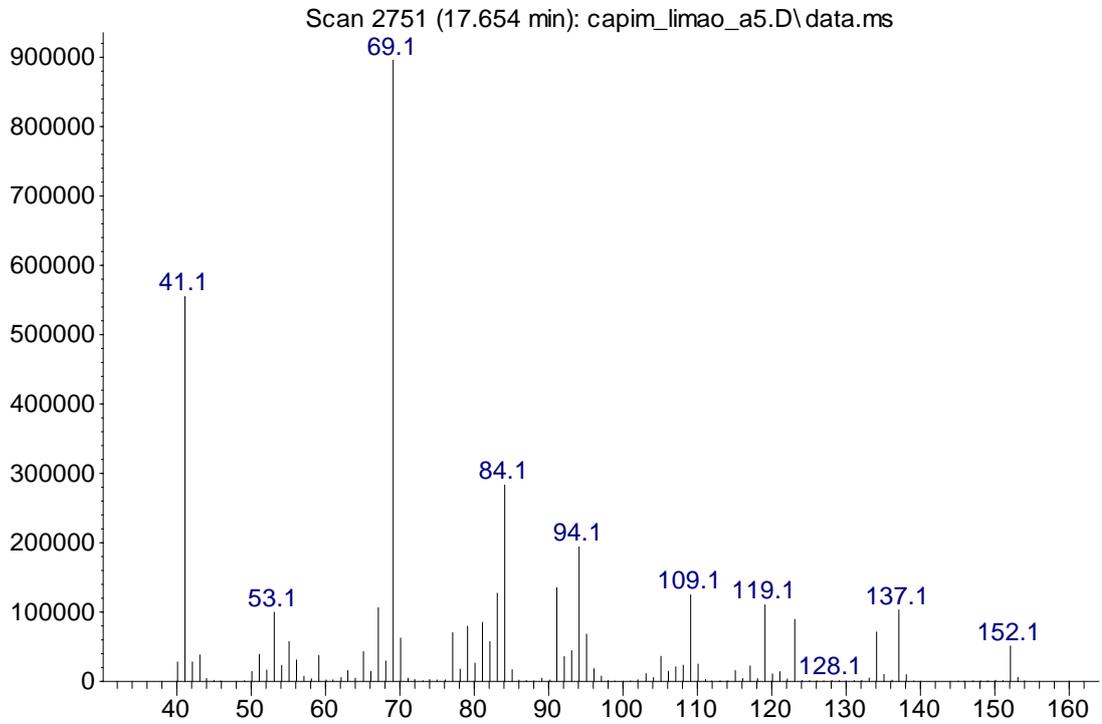
Abundance



m/z-->

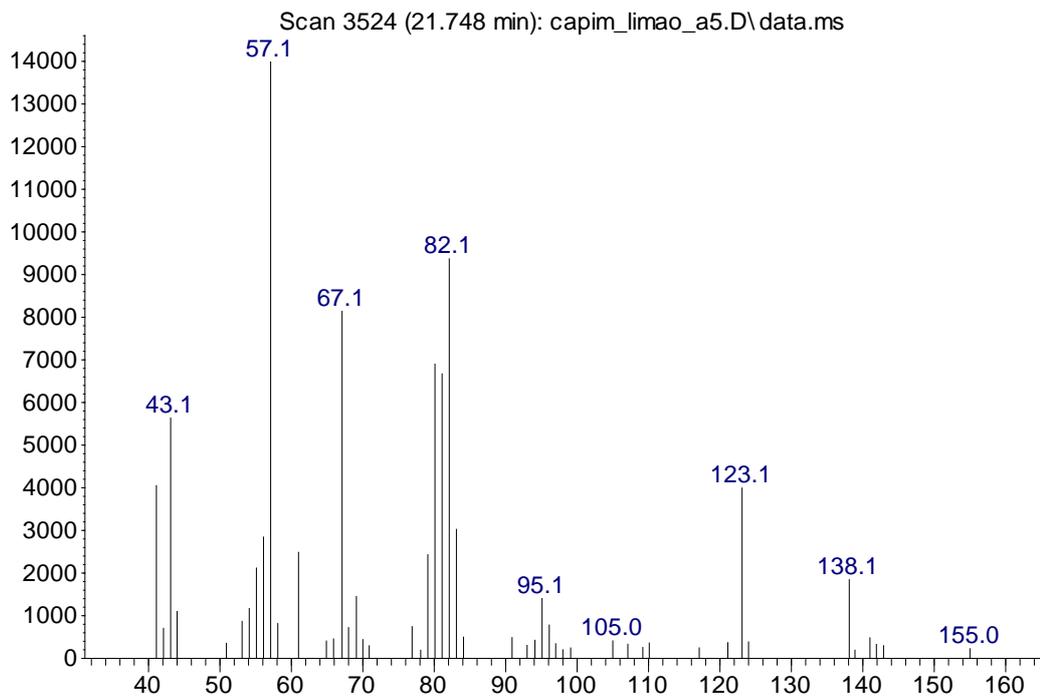
### ANEXO K – Espectro MS: Amostra 5

Abundance



m/z-->

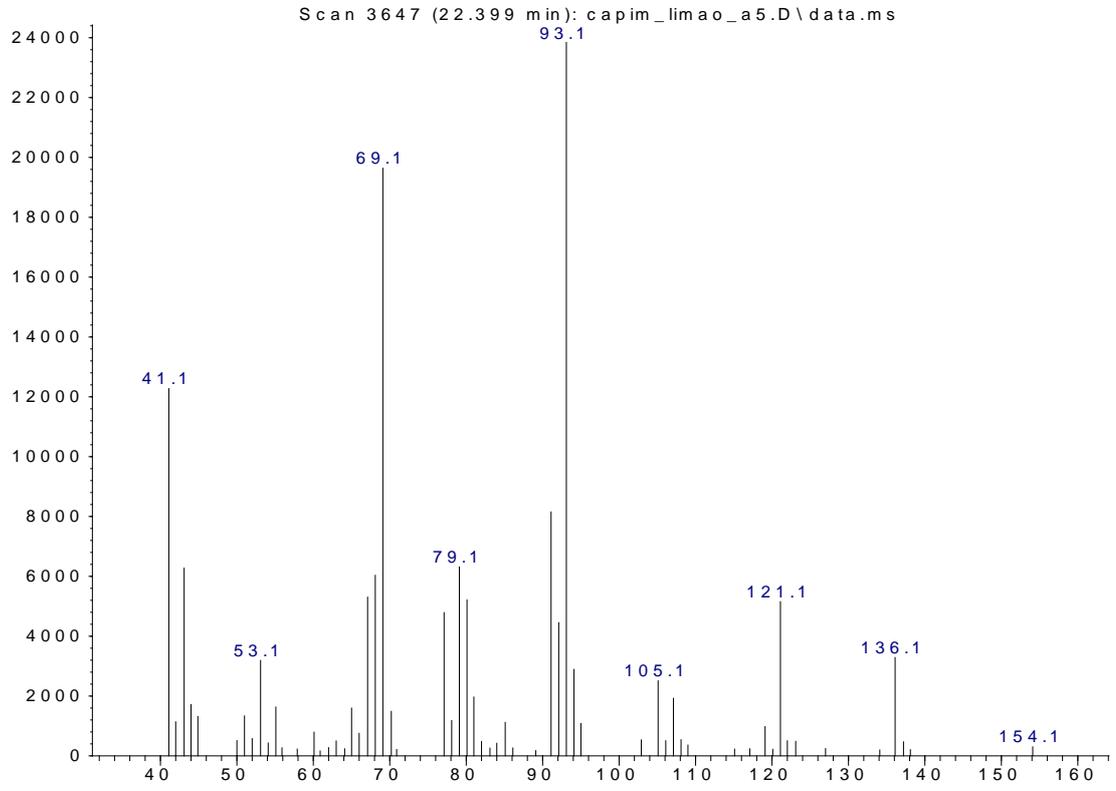
Abundance



m/z-->

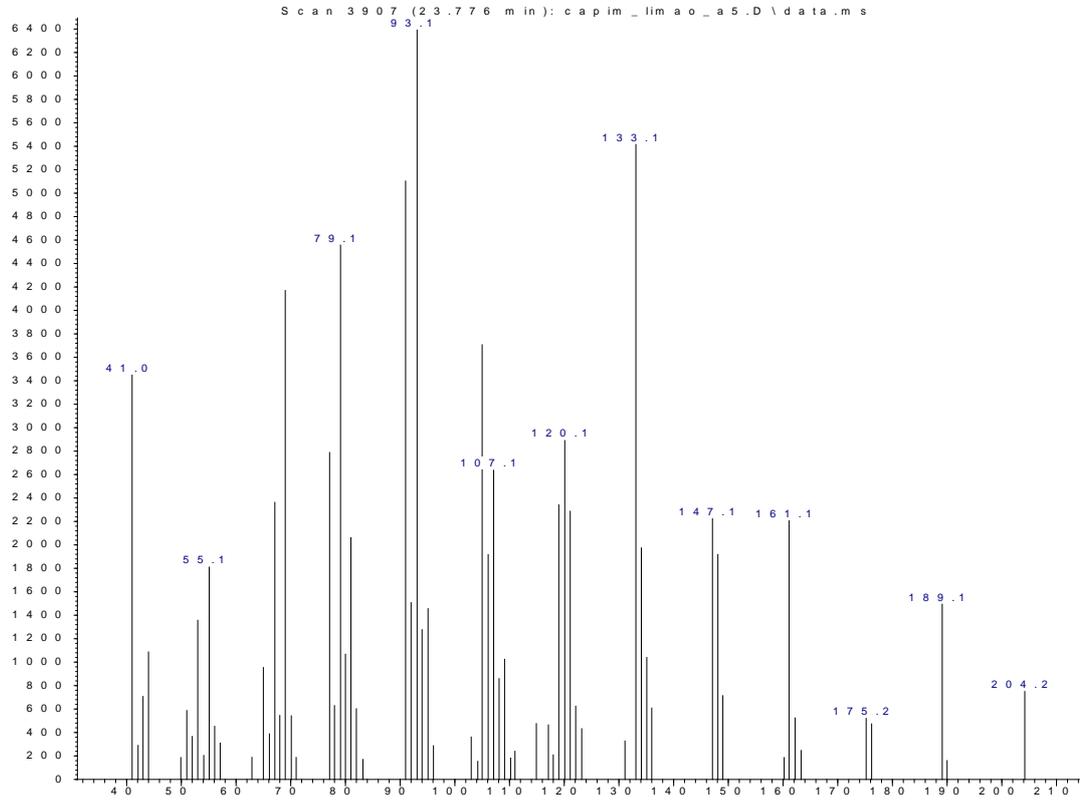
### ANEXO K – Espectro MS: Amostra 5

Abundance



m/z-->

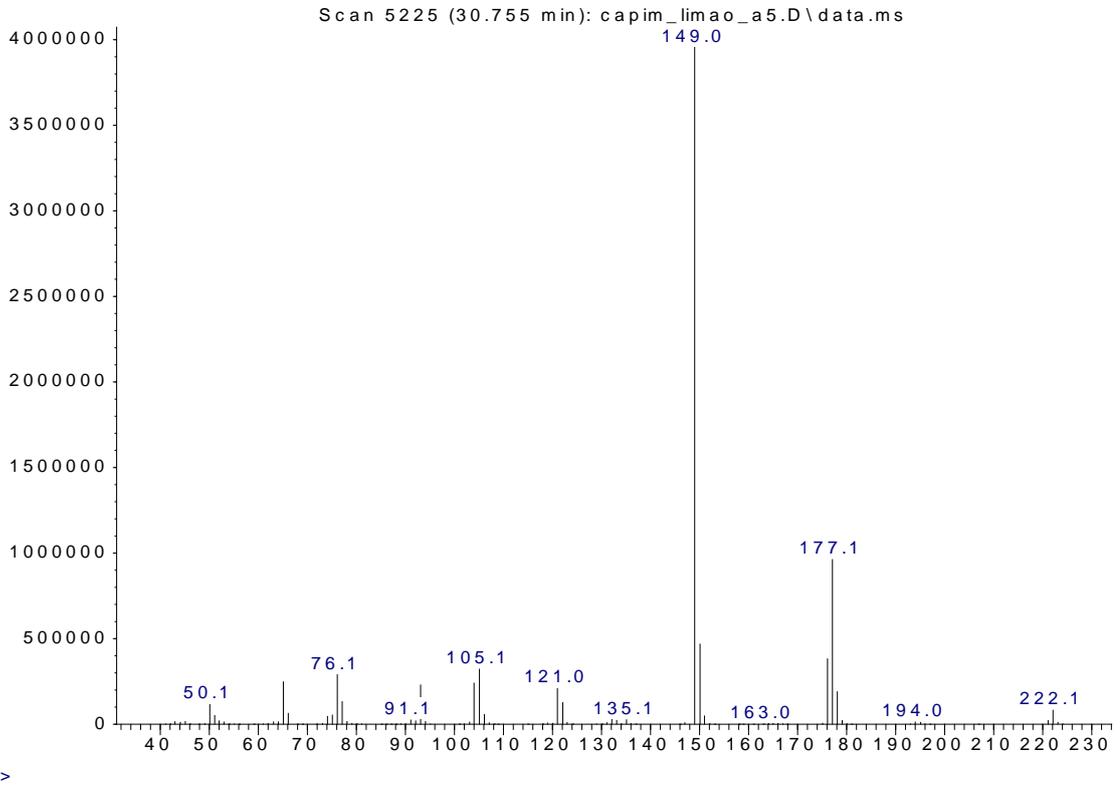
Abundance



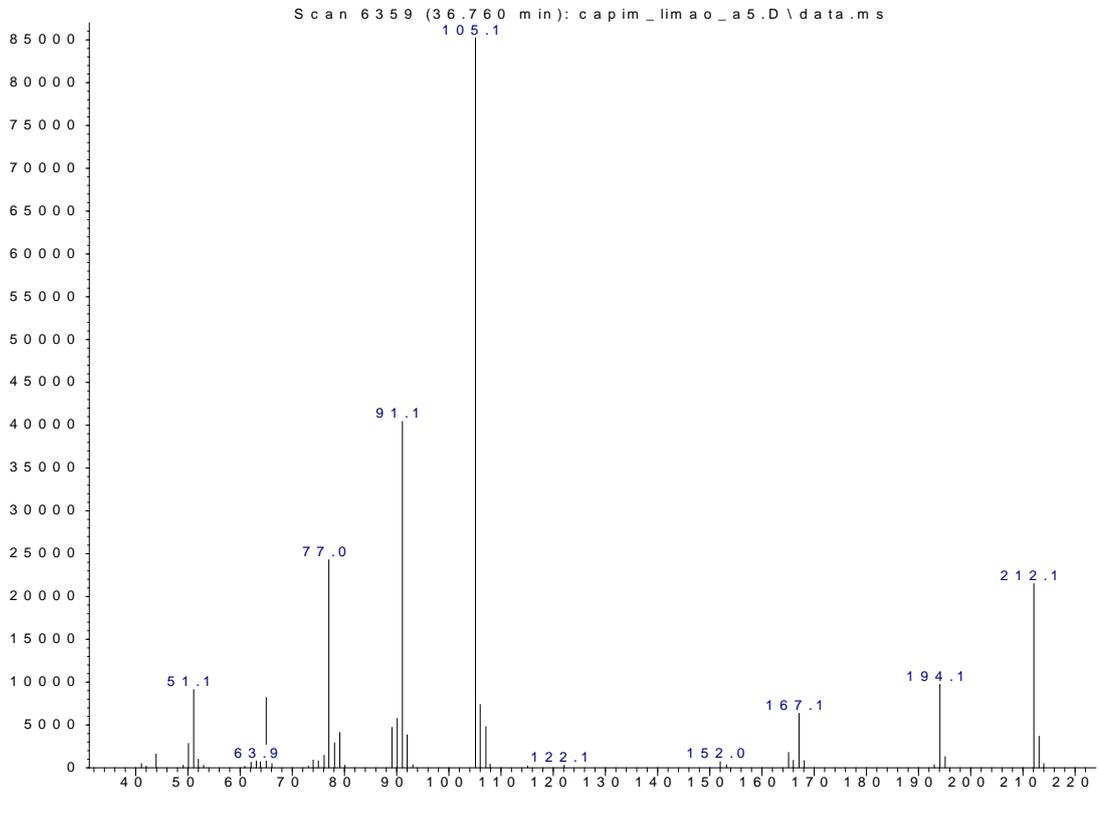
m/z-->

### ANEXO K – Espectro MS: Amostra 5

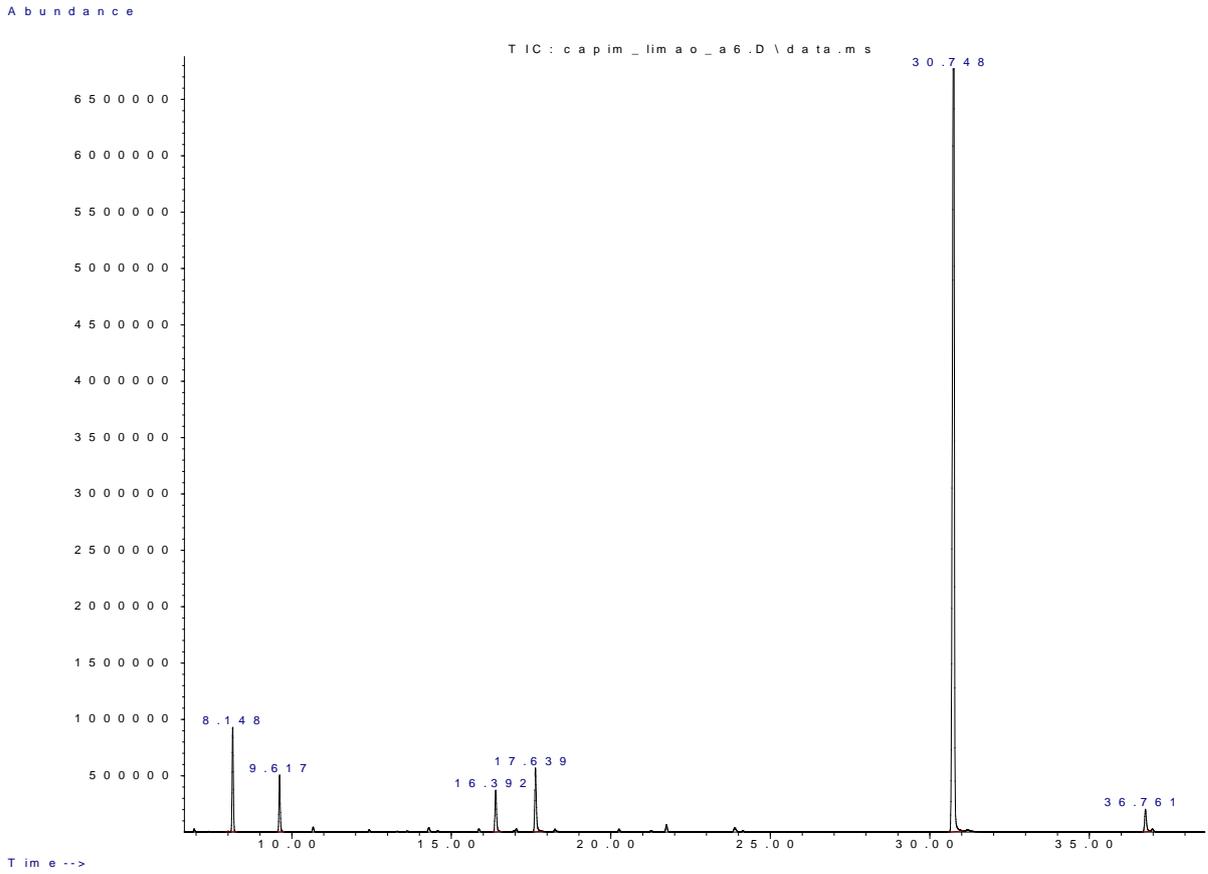
Abundance



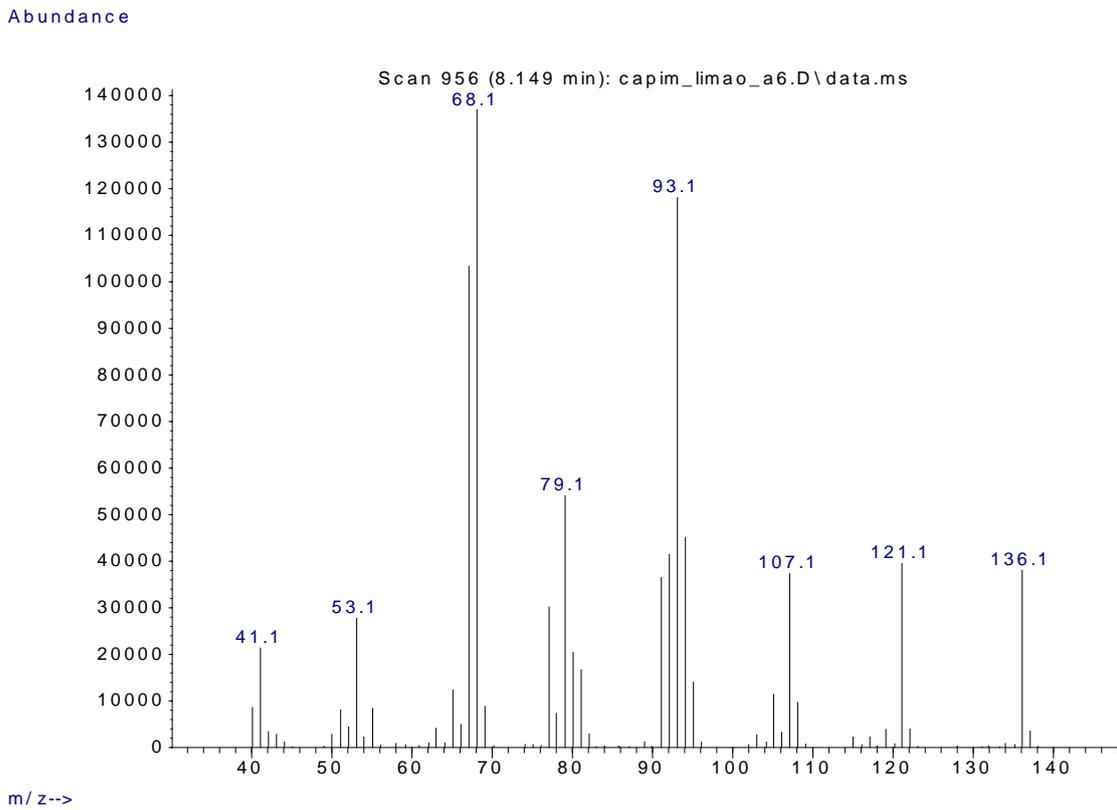
Abundance



### ANEXO L – Cromatograma CG: Amostra 6

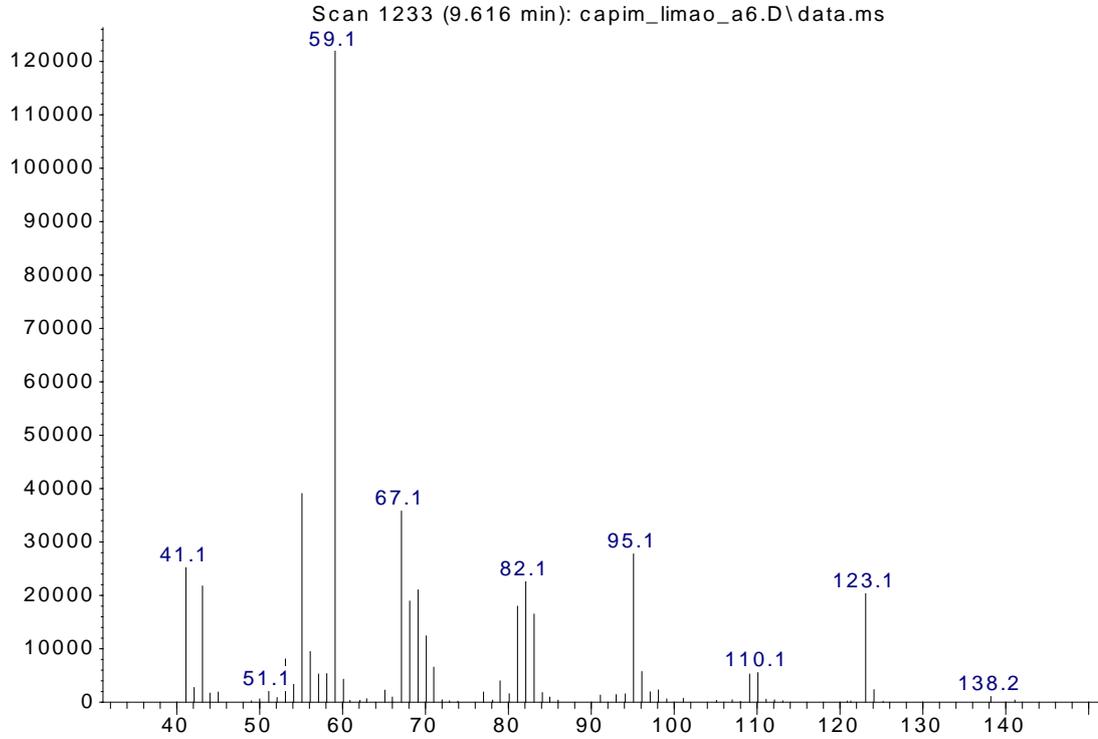


### ANEXO M – Espectro MS: Amostra 6



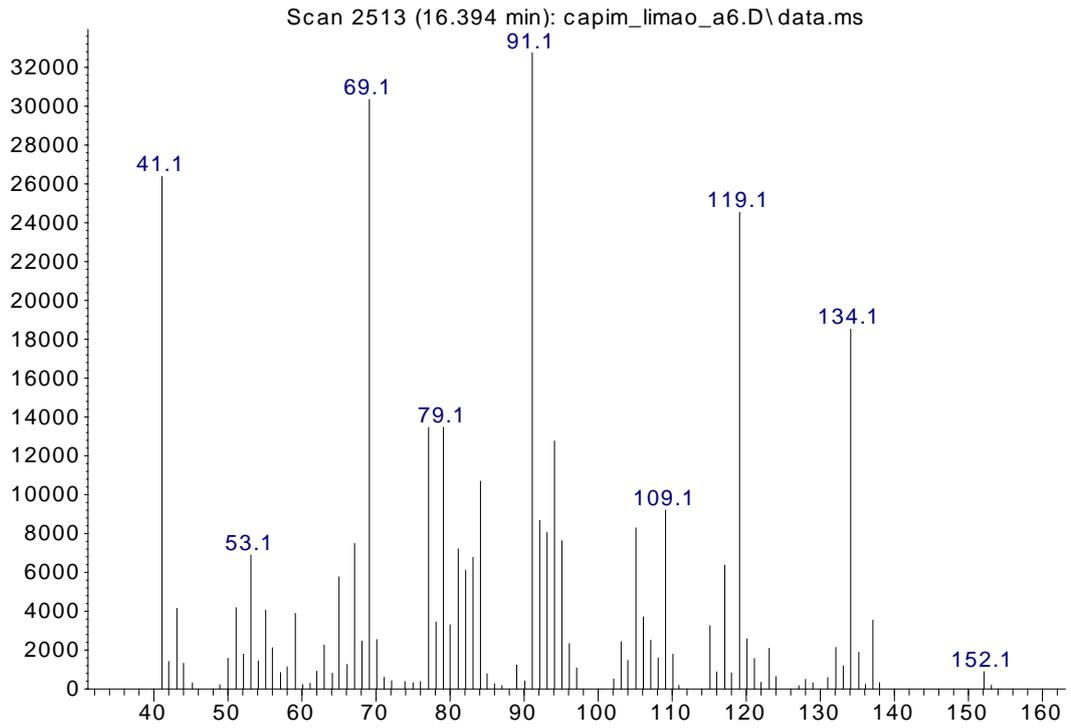
### ANEXO M – Espectro MS: Amostra 6

Abundance



m/z-->

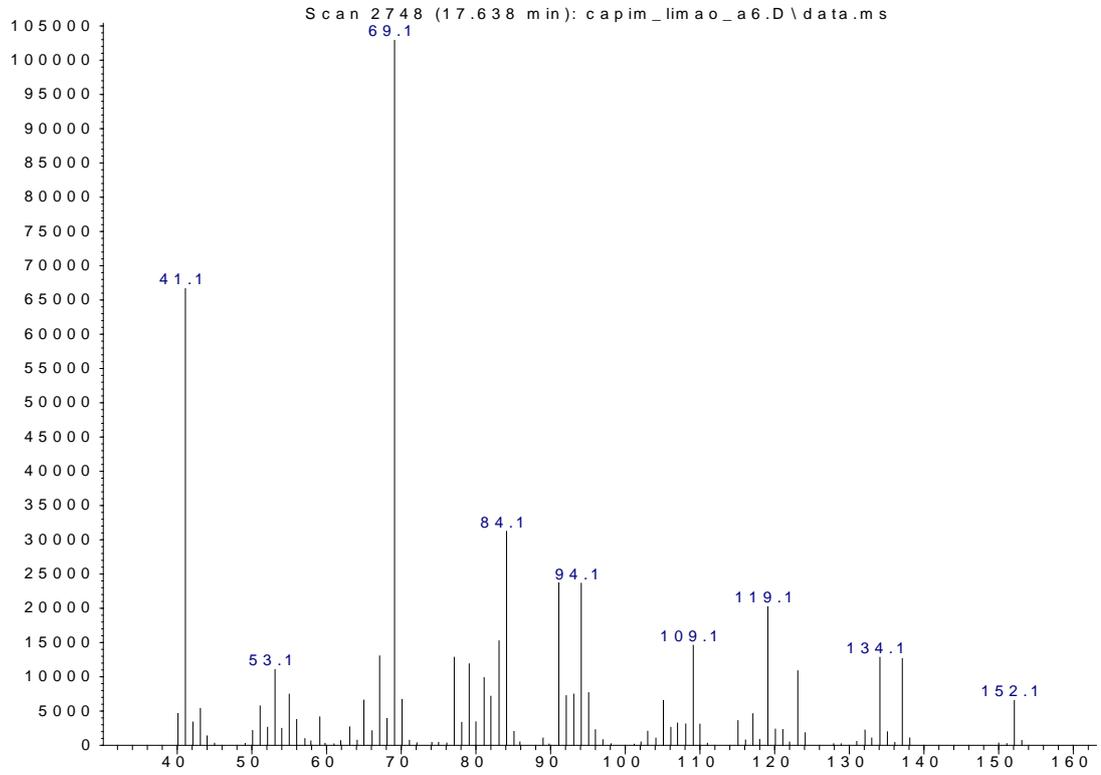
Abundance



m/z-->

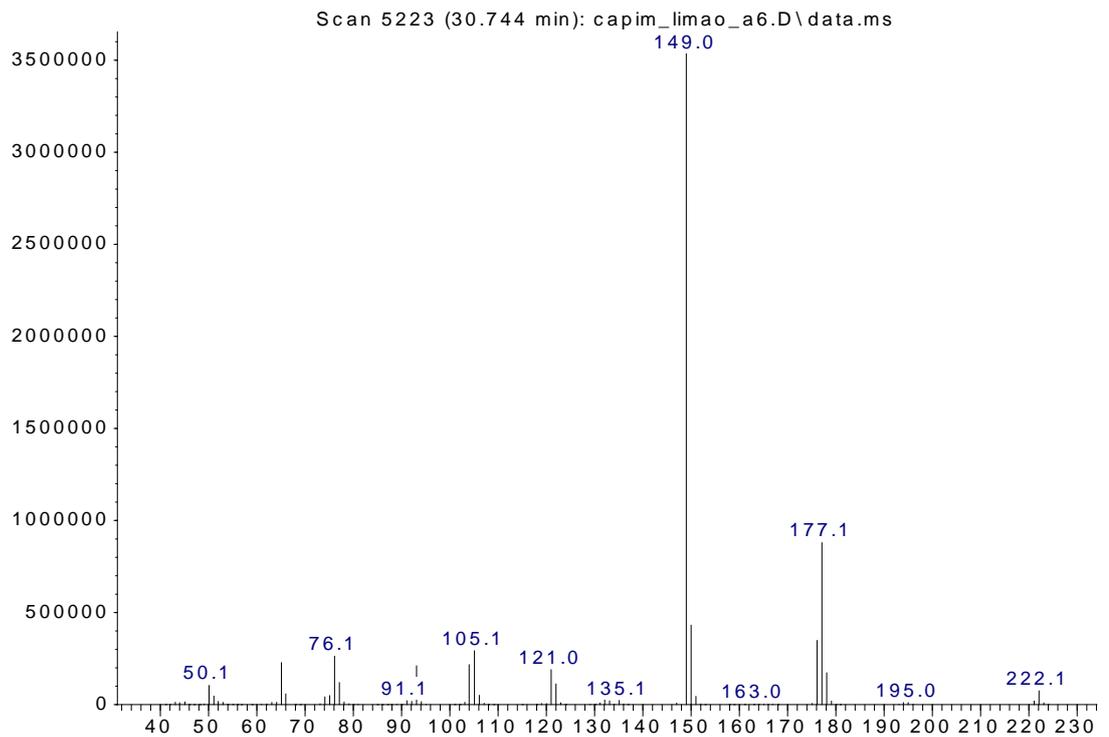
## ANEXO M – Espectro MS: Amostra 6

Abundance



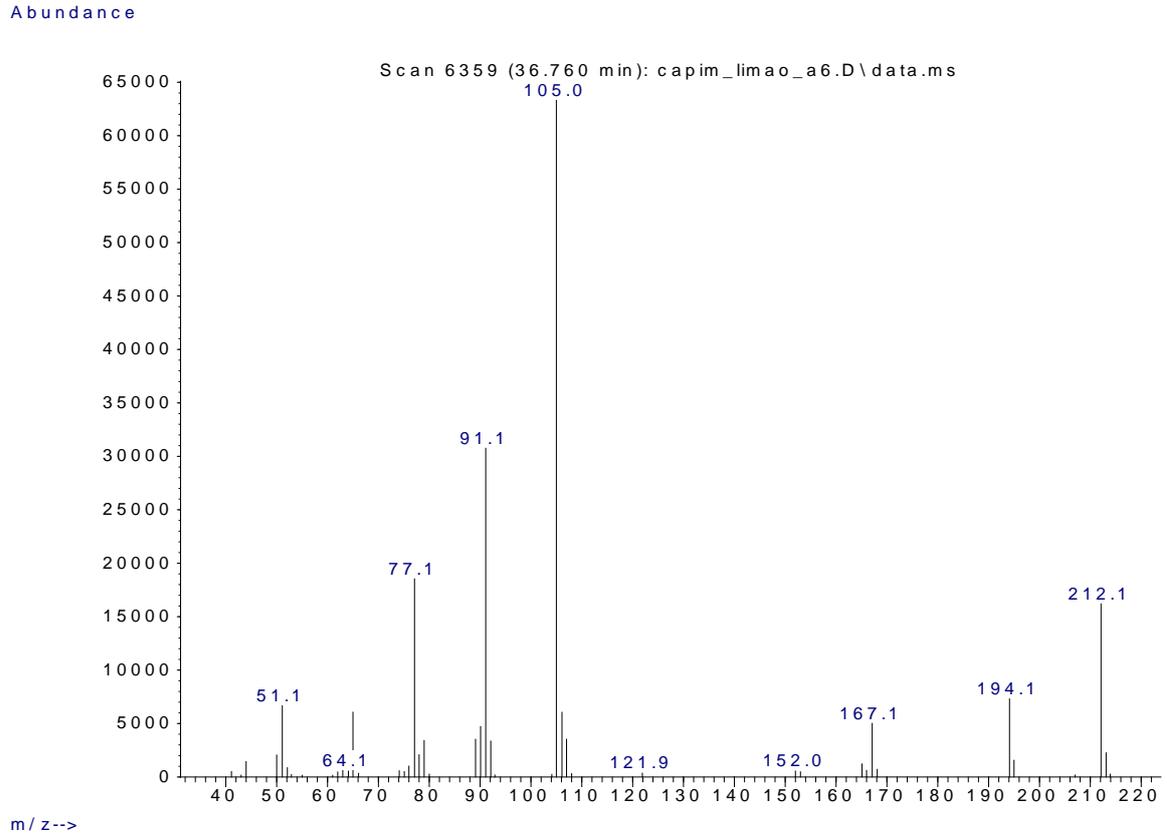
m/z--&gt;

Abundance

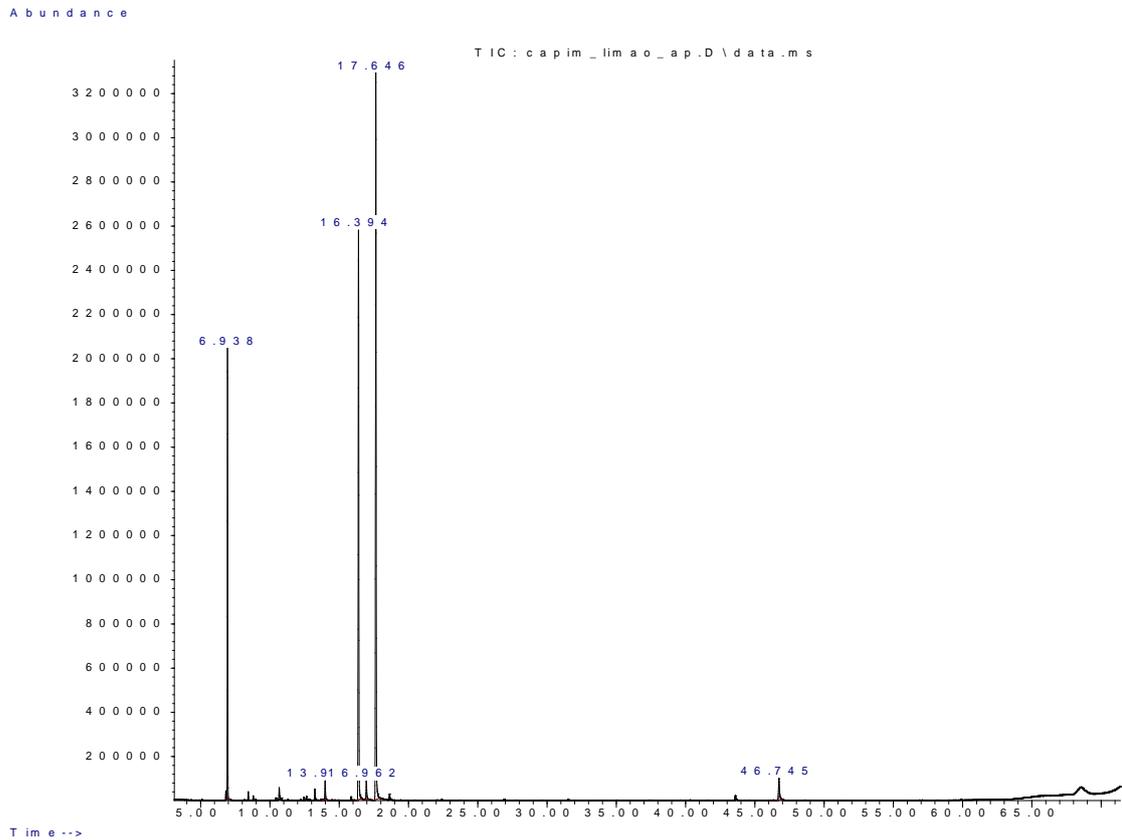


m/z--&gt;

### ANEXO M – Espectro MS: Amostra 6

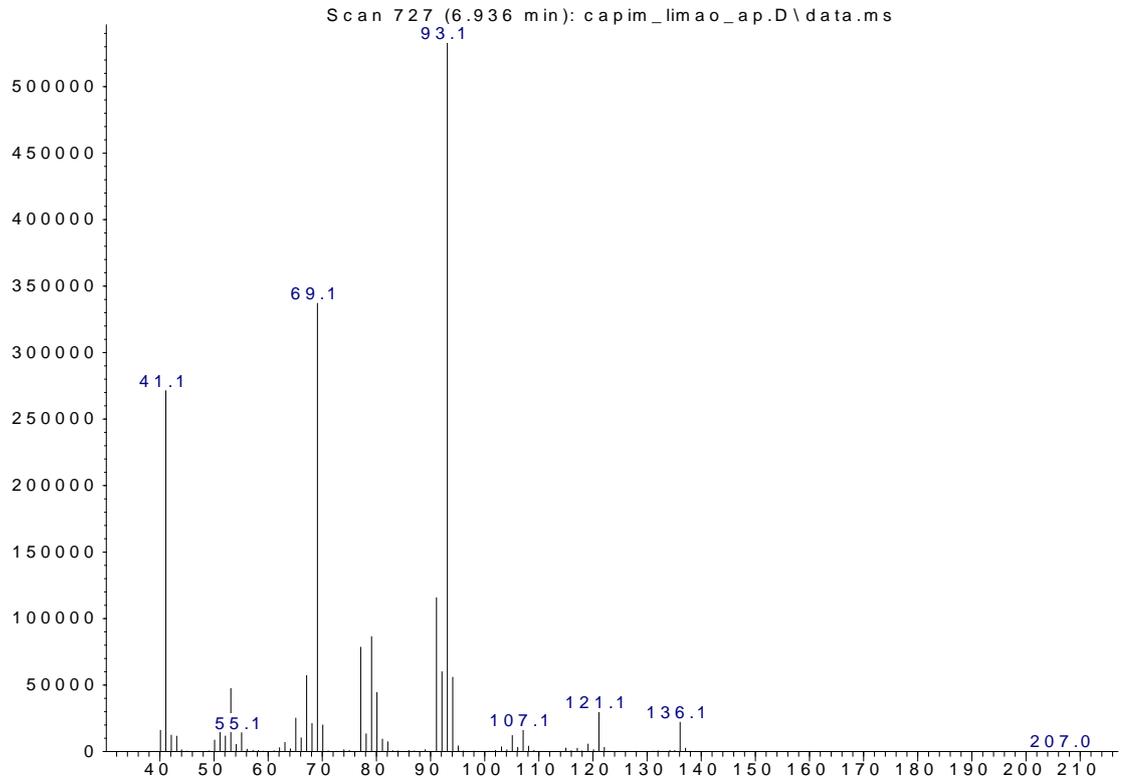


### ANEXO N – Cromatograma CG: Amostra P



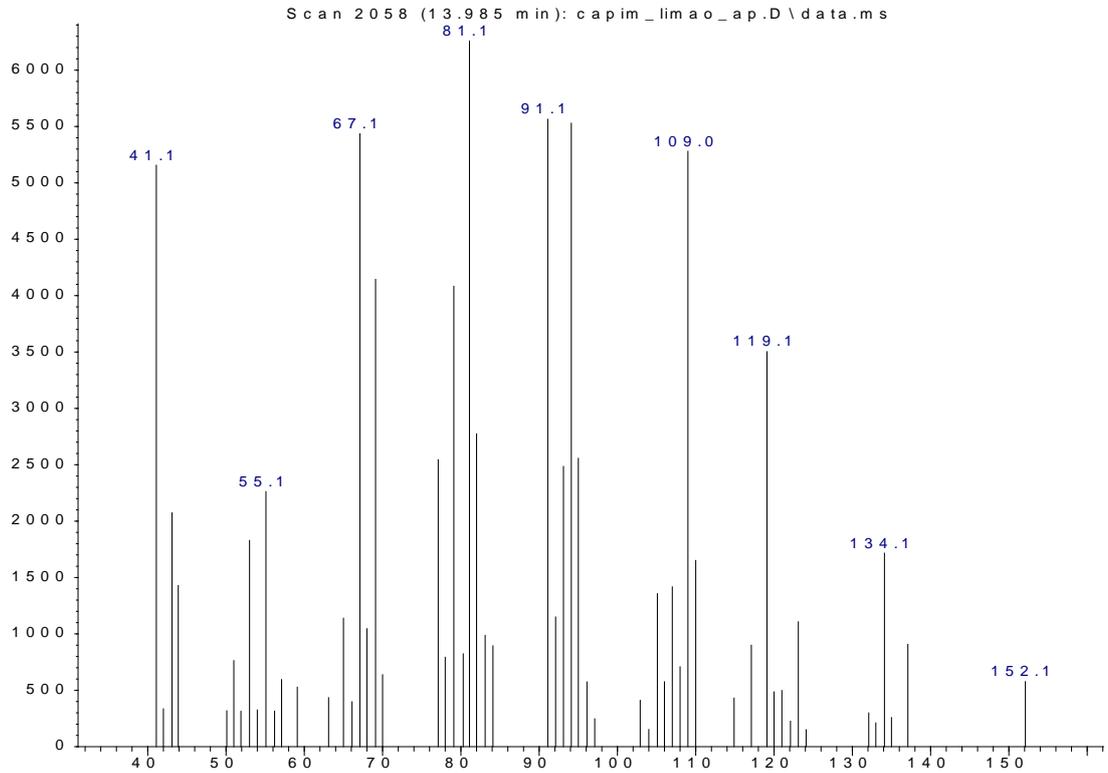
### ANEXO O – Espectro MS: Amostra P

Abundance



m/z-->

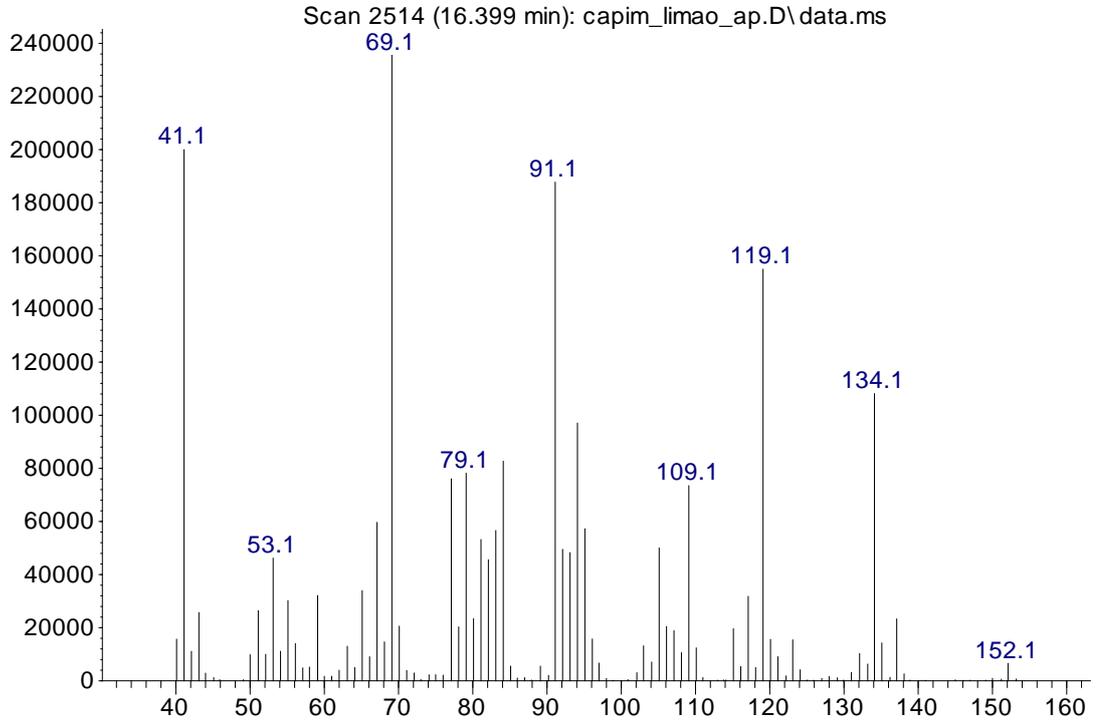
Abundance



m/z-->

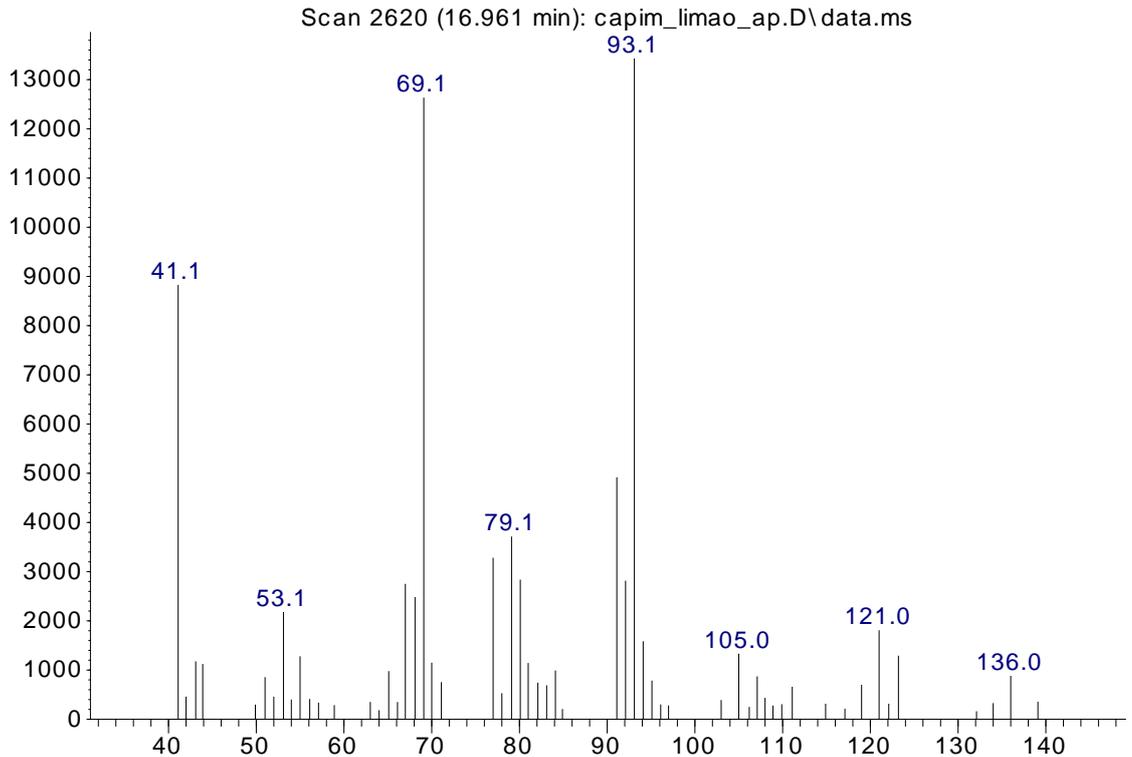
### ANEXO O – Espectro MS: Amostra P

Abundance



m/z-->

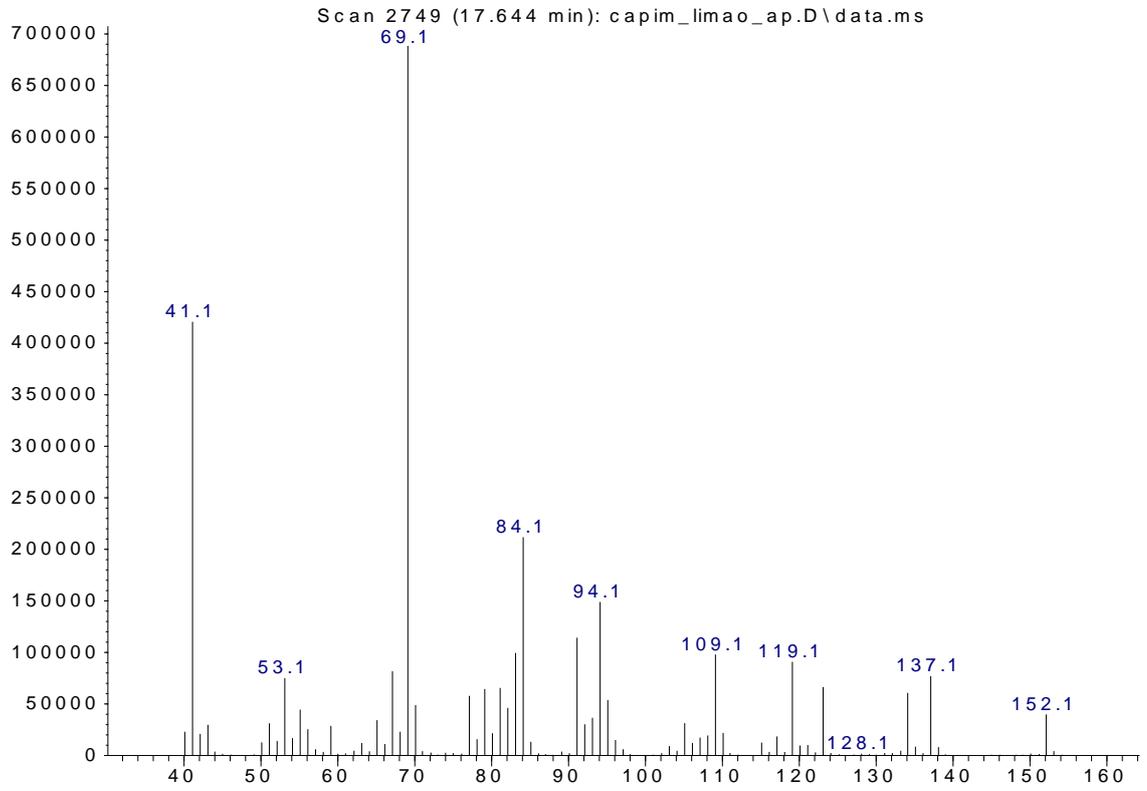
Abundance



m/z-->

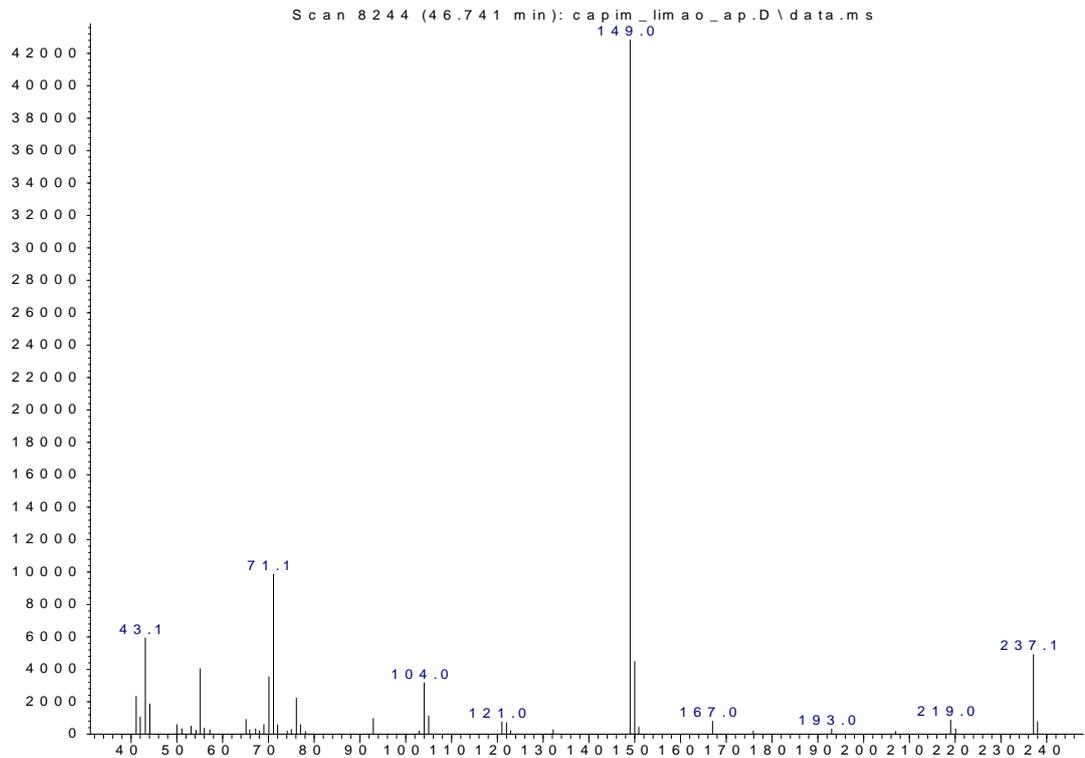
### ANEXO O – Espectro MS: Amostra P

Abundance



m/z-->

Abundance



m/z-->