



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR**



**Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares**

Sarah Andresa Bonfim

**ANÁLISE E AUTENTICIDADE DE ÓLEOS DE COPAÍBA (*Copaifera*  
*spp*), CUMARU (*Dipteryx odorata*), PIMENTA ROSA (*Schinus*  
*terebinthifolius*) E PIMENTA PRETA (*Piper nigrum*)**

BELO HORIZONTE  
2025

Sarah Andresa Bonfim

**ANÁLISE E AUTENTICIDADE DE ÓLEOS DE COPAÍBA (*Copaifera spp*),  
CUMARU (*Dipteryx odorata*), PIMENTA ROSA (*Schinus terebinthifolius*) E  
PIMENTA PRETA (*Piper nigrum*)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciências e Técnicas Nucleares.

Orientador(a): Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira

Área de concentração: Ciências das Radiações

Belo Horizonte  
2025

B713a Bonfim, Sarah Andresa.  
Análise e autenticidade de óleos de copaíba (*Copaifera spp*), cumaru (*Dipteryx odorata*), pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius*) e pimenta preta (*Piper nigrum*) [recurso eletrônico] / Sarah Andresa Bonfim. - 2025.  
1 recurso online (75 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Arno Heeren de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.  
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Radiação - Teses. 3. Óleos essenciais - Teses. 4. Biodiversidade - Teses. I. Oliveira, Arno H.  
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.  
III. Título.

CDU: 621.039(043)



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Análise e autenticidade de óleos essenciais de Copaíba (*Copaifera spp*), Cumaru (*Dipteryx odorata*), Pimenta Rosa (*Schinus terebinthifolius*) e Pimenta Preta (*Piper nigrum*)**

**SARAH ANDRESA BONFIM**

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 18 de agosto de 2025, pela banca constituída pelos membros:



Documento assinado digitalmente  
**ARMO HEEREN DE OLIVEIRA**  
Data: 03/08/2025 12:23:23 -0300  
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

**Prof. Armo Heeren de Oliveira – Orientador**  
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG



Documento assinado digitalmente  
**DANILO CHAGAS VASCONCELOS**  
Data: 11/08/2025 09:26:53 -0300  
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

**Dr. Danilo Chagas Vasconcelos**  
Faculdade IPEMED de Ciências Médicas



Documento assinado digitalmente  
**ALVARO MAURICIO LADINO GÓMEZ**  
Data: 03/08/2025 14:28:22 -0300  
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

**Prof. Alvaro Mauricio Ladino Gómez**  
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG



Documento assinado digitalmente  
**PEDRO HENRIQUE DUTRA**  
Data: 11/08/2025 13:23:02 -0300  
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

**Dr. Pedro Henrique Dutra**  
MDGEO – Hidrologia e Meio Ambiente



Documento assinado digitalmente  
**ELANA APARECIDA NONATO KRUPP**  
Data: 06/ 18/2025 12:13:14 -0300  
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

**Dra. Elana Aparecida Nonato Krupp** Centro de  
Desenvolvimento da Energia Nuclear/CNEN

Belo Horizonte, 18 de agosto de 2025.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, sem Ele nada seria possível. Obrigada por me amparar, sustentar e dar sabedoria para que fosse possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Arno Heeren de Oliveira por me orientar neste desafio.

Ao grande pesquisador Hervé Casabianca, pela essencial contribuição e participação no desenvolvimento do projeto.

Ao DEN/UFMG pela oportunidade de realizar esse trabalho. Agradeço a todos os professores com os quais tive o privilégio de aprender e crescer.

Ao Institut des Sciences Analytiques - Université Claude Bernard Lyon 1 (ISA/UCBL) pelo fundamental apoio nas análises realizadas.

Ao meu pai, meu principal exemplo de sabedoria e determinação. Obrigada por sempre me incentivar e apoiar em todos os meus projetos.

À minha mãe, exemplo de força, que sempre me mostrou que vale a pena lutar pelo que desejo e amo.

Ao Vinícius, meu marido, por tentar entender minhas angústias e estar presente em toda essa jornada.

Aos amigos do DEN/UFMG, agradeço as conversas, o apoio no trabalho, os puxões de orelha e por compartilhar todas as angústias e medos no longo caminho do doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de doutorado.

Em memória ao grande mestre Zildete Rocha que tanto ensinou e dedicou para a realização do trabalho preliminar.

***“Adquire a sabedoria, adquiere o entendimento; não te esqueças das minhas palavras, nem delas te desvies. Não abandones a sabedoria, e ela te guardará; ama-a, e ela te protegerá.”***

***(Provérbios 4:5–8)***

## RESUMO

A análise da autenticidade e qualidade de óleos essenciais extraídos de espécies vegetais brasileiras representa uma estratégia para agregar valor à produtos naturais e consolidar a posição do país no mercado global. O Brasil, detentor de uma das maiores biodiversidades do planeta, é um fornecedor estratégico de óleos com propriedades terapêuticas, cosméticas e alimentícias, como os obtidos de *Copaifera* spp. (copaíba), *Dipteryx odorata* (cumaru), *Schinus terebinthifolia* (pimenta rosa) e *Piper nigrum* (pimenta preta). Neste estudo, foram aplicadas técnicas analíticas consolidadas, incluindo cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrometria de massas de razão isotópica (AE-IRMS) e cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), possibilitando a caracterização detalhada da composição, avaliação da quiralidade, detecção de adulterações e validação da origem de amostras comerciais e extratos obtidos de sementes. No óleo de copaíba, observou-se a distinção entre óleos essenciais, ricos em trans- $\beta$ -cariofileno, e resinas, marcadas pela presença de diterpenos como o ácido copálico. O óleo de cumaru apresentou altos teores de cumarina nas amostras genuínas, enquanto outras indicaram diluição com óleos vegetais; a análise isotópica, realizada apenas na amostra extraída das sementes, confirmou sua autenticidade. Quanto à pimenta rosa, algumas amostras comerciais mantiveram o perfil esperado, com  $\alpha$ -felandreno e  $\delta$ -3-careno como compostos principais, enquanto outras apresentaram desvios e contaminantes sintéticos. Resultados semelhantes foram encontrados para a pimenta preta: parte das amostras exibiu composição e quiralidade compatíveis com extratos autênticos, enquanto outras apresentaram falatos e distorções no perfil enantiomérico. A partir das análises, critérios objetivos de qualidade com base na composição química majoritária, padrões enantioméricos naturais, ausência de contaminantes, rastreabilidade isotópica e correspondência com amostras de referência foram sugeridas. Esses parâmetros podem oferecer suporte técnico para certificações, controle de qualidade e valorização comercial, contribuindo para o uso sustentável da biodiversidade brasileira, a inovação em análises químicas e o fortalecimento da identidade nacional na produção de óleos essenciais de alta qualidade.

Palavras-chave: óleos essenciais; copaíba; cumaru; pimenta rosa; pimenta preta; qualidade; autenticidade.

## ABSTRACT

The analysis of the authenticity and quality of essential oils extracted from Brazilian plant species represents a strategy to add value to natural products and consolidate the country's position in the global market. Brazil, home to one of the planet's richest biodiversities, is a strategic supplier of oils with therapeutic, cosmetic, and food properties, such as those obtained from *Copaifera* spp. (copaiba), *Dipteryx odorata* (cumaru), *Schinus terebinthifolia* (pink pepper), and *Piper nigrum* (black pepper). In this study, consolidated analytical techniques were applied, including gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), high-performance liquid chromatography (HPLC), isotope ratio mass spectrometry (AE-IRMS), and gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID), enabling detailed characterization of composition, chirality assessment, detection of adulteration, and validation of the origin of commercial samples and extracts obtained from seeds. In copaiba oil, a distinction was observed between essential oils, rich in trans- $\beta$ -caryophyllene, and resins, marked by the presence of diterpenes such as copalic acid. Cumaru oil showed high levels of coumarin in genuine samples, while other samples indicated dilution with vegetable oils; isotopic analysis, performed only on the sample extracted from seeds, confirmed its authenticity. As for pink pepper, some commercial samples maintained the expected profile, with  $\alpha$ -felandrene and  $\delta$ -3-carene as main compounds, while others showed deviations and synthetic contaminants. Similar results were found for black pepper: part of the samples displayed composition and chirality consistent with authentic extracts, while others presented phthalates and distortions in the enantiomeric profile. From these analyses, objective quality criteria based on major chemical composition, natural enantiomeric patterns, absence of contaminants, isotopic traceability, and correspondence with reference samples were suggested. These parameters can provide technical support for certification, quality control, and commercial valuation, contributing to the sustainable use of Brazilian biodiversity, innovation in chemical analyses, and strengthening of the national identity in the production of high-quality essential oils.

Keywords: essential oils; copaiba; tonka bean; pink pepper; black pepper; quality; authenticity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura das moléculas de dois dos principais bioativos do óleo de copaíba .....	23
<b>Figura 2:</b> Cumarina, principal composto do óleo de cumaru.....	25
<b>Figura 3:</b> Alguns dos principais compostos do óleo de pimenta rosa, que também são encontrados na pimenta preta .....	27
<b>Figura 4:</b> Dois dos principais compostos presentes do óleo de pimenta preta .....	29
<b>Figura 5:</b> Esquemas das análises cromatográficas – cromatógrafo, detector e sistema de registro. a) cromatografia líquida; b) cromatografia gasosa.....	31

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Amostras de óleos de copaíba analisadas .....	38
<b>Tabela 2:</b> Amostras para análise do óleo de cumaru .....	42
<b>Tabela 3:</b> Amostras para análise dos óleos essenciais de <i>Shinus Terebinthifolia</i> e <i>Piper nigrum</i> .....	45
<b>Tabela 4:</b> condições para análise por HPLC .....	47
<b>Tabela 5:</b> Composição e porcentagem dos óleos de copaíba analisados .....	48
<b>Tabela 6:</b> Porcentagem dos ácidos nas amostras de resina identificadas (CO-03 e CO-04)	50
<b>Tabela 7:</b> Composição da amostra CU-01 .....	52
<b>Tabela 8:</b> Compostos voláteis nas amostras de óleos de cumaru .....	53
<b>Tabela 9:</b> Composição de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo de cumaru.....	54
<b>Tabela 10:</b> Análise isotópica do óleo extraído de CU-07 .....	55
<b>Tabela 11:</b> Resultado das composições dos óleos de Pimenta Rosa .....	57
<b>Tabela 12:</b> Composição da amostra PR-03 .....	58
<b>Tabela 13:</b> Percentuais de enantiômeros S(+) e R(-).....	61
<b>Tabela 14:</b> Resultados de composição dos óleos essenciais de pimenta preta .....	63
<b>Tabela 15:</b> Resultados da análise de quiralidade de monoterpenos .....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AFNOR** - Associação Francesa de Normalização

**CG** - Cromatografia Gasosa

**CG-FID** - Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização de Chama

**CG-MS** - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

**CNRS** - Centre National de la Recherche Scientifique

**COFRAC** - French Accreditation Committee

**EA-IRMS** - Espectrometria de Massa de Razão Isotópica

**HPLC** - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

**DAD** – Detector de Arranjo de Diodos

**ISA** - Institut des Sciences Analytiques de Lyon

**ISO** - International Organization for Standardization

**NIST** - National Institute of Standards and Technology

**SMOW** - Standard Mean Ocean Water

**TFA** - Ácido Trifluoroacético

**VPDB** - Vienna Pee Dee Belemnite

## SUMÁRIO

Introdução .....	13
Objetivos.....	16
1. Objetivo Principal .....	16
2. Objetivos Secundários .....	16
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica .....	17
1.1. Importância dos óleos essenciais brasileiros no cenário nacional e internacional .....	17
1.2. Principais Aplicações dos Óleos Essenciais .....	19
1.3. Controle de Qualidade: Composição, autenticidade e pureza .....	21
1.4. Óleo Essencial de Copaíba ( <i>Copaifera sp</i> ).....	22
1.5. Óleo Essencial de Cumaru ( <i>Dipteryx odorata</i> ) .....	24
1.6. Óleo Essencial de Pimenta Rosa ( <i>Schinus terebinthifolia</i> ) .....	26
1.7. Óleo Essencial de Pimenta Preta ( <i>Piper nigrum</i> ) .....	28
1.8. Instrumentação de análise .....	30
1.8.1. Métodos cromatográficos .....	30
1.8.2 Métodos Espectrométricos .....	35
Capítulo 2 – Materiais e Métodos.....	37
2.1 Metodologia de análise do óleo de copaíba ( <i>Copaifera spp</i> ).....	38
2.1.1. Preparação das amostras.....	39
2.1.2. Análises .....	40
2.2 Metodologia de análise do óleo de cumaru ( <i>Dipteryx odorata</i> ).....	41
2.2.1. Preparação das amostras.....	42
2.2.2. Análises .....	43
2.3 Metodologia de análise do óleo de Pimenta Rosa e Pimenta Preta ( <i>Schinus terebinthifolia</i> e <i>Piper nigrum</i> ) .....	44
2.3.1 Preparação das amostras de sementes .....	45
2.3.2 Análises .....	46
Capítulo 3 - Resultados e discussões.....	48
3.1. Resultados das análises da <i>Copaifera spp</i> .....	48
3.2 Resultados das análises de <i>Dipteryx odorata</i> .....	52
3.3 Resultados das análises de <i>Schinus terebinthifolia</i> .....	57
3.4 Resultados das análises de <i>Piper nigrum</i> .....	62
Conclusão.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

## Introdução

A biodiversidade vegetal brasileira é uma das maiores do mundo, com estimativas indicando que entre 15% e 20% das espécies do planeta estão concentradas no país. Essa riqueza florística é resultado da ampla extensão territorial do Brasil — com 8,5 milhões de quilômetros quadrados — e da diversidade de climas, que vão do tropical úmido no Norte ao semiárido no Nordeste e temperado no Sul. Essa variedade de condições ambientais favorece a formação de biomas distintos, como a Floresta Amazônica, a Mata Atlântica, o Cerrado, a Caatinga, o Pantanal e os Pampas, cada um com uma composição única de espécies vegetais. A localização geográfica privilegiada, aliada à diversidade ecológica, torna o Brasil uma referência global em recursos botânicos, especialmente na produção de óleos essenciais extraídos de plantas nativas — insumos valiosos para as indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia e de aromaterapia —, evidenciando o enorme potencial econômico e científico associado à biodiversidade (CORADIN, 2018; ONU, 2019).

Essa biodiversidade brasileira desempenha um papel estratégico na produção e disponibilidade de óleos essenciais, revelando uma interação singular entre riqueza natural e inovação em diversos setores. O Brasil, como um grande detentor mundial de espécies vegetais, sendo muitas delas ricas em compostos aromáticos, destaca-se como fonte relevante desses insumos. Óleos essenciais obtidos de plantas nativas, como copaíba, aroeira e cumaru (*Copaifera sp*, *Shinus therebinthifolius* e *Dipteryx odorata*, respectivamente), apresentam características organolépticas valorizadas, como aroma e sabor, além de propriedades terapêuticas específicas, respaldadas por evidências científicas (WORLD WILDLIFE FUND; SANTOS, 2019).

Segundo a norma ISO 9235/2021 da International Organization for Standardization, óleos essenciais são produtos aromáticos obtidos exclusivamente de matéria-prima vegetal como sementes, madeiras, cascas, raízes e gomas. Eles são obtidos por meio de processos como destilação por arraste a vapor, destilação a seco ou métodos mecânicos, como a prensagem a frio. Outros métodos de extração, como o uso de solventes, podem gerar produtos aromáticos como resinas, gomas e extratos, mas estes não se

enquadram na definição normativa de óleo essencial. O investimento em pesquisa e desenvolvimento voltado a essas espécies e suas aplicações pode ampliar significativamente as possibilidades econômicas, culturais e ambientais do país (ISO, 2021).

Além da norma já citada a ISO apresenta outras normas para os óleos essenciais de maior importância comercial, sendo mais de 140 normas publicadas que abrangem tanto especificações técnicas, como métodos de análise e aspectos de rotulagem. O objetivo da normatização é permitir que um nome ou termo se refira a um mesmo produto no mercado, ocorrendo apenas pequenas variações lote a lote, devido as características naturais do produto. Contudo, óleos produzidos em pequena escala, a partir de plantas nativas e/ou exóticas (ex.: Cumaru), não possuem especificações bem definidas, além disso a variedade na composição dos metabólitos das plantas e das condições climáticas em que são cultivadas permitem grande variedade qualitativa e quantitativa de composição (BIZZO *et al*, 2022).

Tendo em vista a importância dos óleos essenciais brasileiros para diferentes indústrias e, dada a grande biodiversidade do país, este trabalho buscou estudar a autenticidade e qualidade de três óleos essenciais de plantas tipicamente brasileiras e que possuem importância nacional e internacional. Os óleos estudados foram o de Cumaru (*Dipteryx odorata*), Copaíba (*Copaifera sp*) e Pimenta Rosa (*Shinus therebinthifolius*). Além destes já citados foi estudado o óleo de Pimenta Preta (*Piper nigrum*) que, apesar de seu país de origem ser a Índia, trata-se de um óleo produzido em diversos países, inclusive o Brasil.

Neste contexto, a metodologia adotada no presente trabalho para a análise dos óleos essenciais será composta por técnicas avançadas e sensíveis, como Cromatografia Gasosa (CG), Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-MS), Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização de Chama (CG-FID), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e Espectrometria de Massa de Razão Isotópica (EA-IRMS). A combinação dessas metodologias permitiu uma análise detalhada das composições químicas dos óleos essenciais e forneceram informações sobre sua autenticidade, qualidade e variações em função das condições de extração. As técnicas analíticas empregadas possibilitaram a identificação dos principais compostos dos óleos

essenciais estudados, contribuindo para uma avaliação preliminar de suas qualidade e autenticidade.

Os dados obtidos neste estudo evidenciam o potencial do Brasil como fornecedor internacional de óleos essenciais de alta qualidade, reforçando sua posição de liderança no mercado global. Em 2023, o país exportou cerca de US\$ 476 milhões em óleos essenciais e produtos relacionados (incluindo concretos, absolutos e oleorresinas), sendo o maior exportador da América Latina e responsável por aproximadamente 67% do volume regional, com destaque para os mercados da União Europeia e dos Estados Unidos (TRENDECONOMY, 2024; INDEXBOX, 2024). A comprovação da qualidade e autenticidade desses produtos fortalece não apenas a competitividade da economia nacional, como também promove práticas sustentáveis ao incentivar o uso de espécies nativas, o manejo responsável e a organização de cadeias produtivas que respeitam o meio ambiente.

## Objetivos

### 1. Objetivo Principal

- Analisar óleos essenciais de *Dipteryx odorata*, *Copaifera sp*, *Shinus therebinthifolius* e *Piper nigrum* de forma a produzir dados que comprovem a qualidade, autenticidade e pureza desses óleos.

### 2. Objetivos Secundários

- Desenvolver análises utilizando técnicas avançadas, como cromatografia gasosa (CG), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS), cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (CG-FID), cromatografia líquida de alta eficiência com detector de massas (HPLC-MS) e espectrometria de massa de razão isotópica (EA-IRMS);
- Verificar a composição química dos óleos essenciais, identificando os principais componentes e possíveis variações.
- Avaliar a pureza dos óleos essenciais, identificando presença de impurezas ou adulterantes.

## Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica

### 1.1. Importância dos óleos essenciais brasileiros no cenário nacional e internacional

Garantir a qualidade de produtos como óleos essenciais de plantas exóticas e/ou tipicamente brasileiras é de grande importância para indústrias e pesquisas relacionadas a diversas áreas, como já citado. Óleos essenciais podem ter sua composição adulterada ou suspeita devido à presença de outros óleos e compostos de menor valor comercial, bem como compostos sintéticos que conferem ao produto aroma similar ao natural. Essas alterações, quando detectadas, podem interferir significativamente na utilização desses óleos pelas indústrias e por consumidores que os utilizam de forma terapêutica, considerando os princípios ativos de seus componentes.

Os óleos essenciais configuram-se como recursos estratégicos cuja importância ultrapassa fronteiras geográficas e setores industriais. No Brasil, essa riqueza natural manifesta-se não apenas pelo valor econômico direto, mas também como vetor para o desenvolvimento sustentável, geração de renda em comunidades tradicionais e conservação da biodiversidade. Espécies nativas como *Dipteryx odorata*, *Copaifera* sp. e *Schinus terebinthifolius* destacam-se por suas propriedades aromáticas e funcionais, sendo amplamente utilizadas nos setores cosmético, farmacêutico e alimentício. A produção desses óleos no Brasil abrange diversas regiões, com destaque para a Amazônia, o Cerrado e a Mata Atlântica. Produtores locais, muitas vezes engajados em práticas sustentáveis, contribuem significativamente para o mercado interno. Além disso, a exportação desses óleos atinge diferentes continentes, impulsionando a presença global do país nesse setor (BARBIERI, 2018; RIBEIRO et al., 2018; BIZZO et al., 2009).

Dentre os óleos essenciais tipicamente brasileiros, o cumaru, a copaíba e a pimenta rosa têm importante destaque. O cumaru, proveniente da *Dipteryx odorata*, oferece uma fragrância única e é amplamente utilizado na indústria de perfumes e cosméticos. A copaíba, extraída de árvores do gênero *Copaifera*, apresenta propriedades anti-inflamatórias e antibacterianas, sendo valorizada na medicina tradicional e farmacêutica. A pimenta rosa (*Schinus terebinthifolia*) não apenas adiciona sabor à culinária, mas seus óleos também encontram

aplicações em diversas indústrias. Por sua vez, a pimenta preta (*Piper nigrum*), embora não seja uma planta tipicamente brasileira, tem certa importância econômica para o país e é utilizada em diferentes segmentos industriais.

No cenário internacional, os óleos essenciais brasileiros têm ganhado destaque devido à sua qualidade, diversidade botânica e origem natural, fatores que os tornam altamente valorizados nos mercados internacionais. Esse reconhecimento contribui para fortalecer a imagem do Brasil como um fornecedor confiável e competitivo, com impacto positivo sobre a balança comercial, especialmente no setor de produtos naturais. Em 2023, o país exportou cerca de US\$ 13,6 milhões em óleos essenciais, com destaque para os mercados da União Europeia e dos Estados Unidos (PARREIRAS, 2023). Tal desempenho reflete a crescente demanda por produtos naturais e sustentáveis, consolidando a importância dos óleos essenciais brasileiros no comércio global.

Contudo, apesar dos avanços, ainda persistem desafios relacionados à padronização, rastreabilidade, conformidade com exigências regulatórias internacionais e à garantia de qualidade — aspectos fundamentais para ampliar a inserção desses produtos em cadeias globais de valor (BIZZO et al., 2009). Com tanta diversidade e possibilidades para os óleos essenciais, faz-se necessário um rigoroso controle de qualidade, especialmente quando esses produtos são destinados à exportação.

A ascensão dos óleos essenciais brasileiros no mercado internacional impõe uma responsabilidade proporcional à sua crescente valorização. A manutenção dessa confiança global depende da garantia de qualidade, autenticidade e conformidade com padrões internacionais — fatores assegurados por rigorosos controles analíticos e práticas normativas. O Brasil tem avançado nesse sentido, ao incorporar métodos sustentáveis de produção e investir na rastreabilidade e padronização dos óleos essenciais, fortalecendo sua posição como fornecedor confiável e competitivo. Esse processo não se resume ao aspecto econômico: ele reflete um modelo de bioeconomia baseado no uso responsável da biodiversidade nativa, promovendo a conservação ambiental, a inclusão social e a inovação industrial (MÁTHÉ et al., 2018).

Economicamente, o mercado global de óleos essenciais tem crescido de forma significativa, impulsionado pela crescente demanda por produtos naturais e orgânicos em setores como perfumaria, cosméticos, alimentação e medicina alternativa. Socialmente, a produção desses óleos frequentemente envolve comunidades locais, gerando empregos e promovendo o desenvolvimento sustentável. Ambientalmente, a extração de óleos essenciais pode incentivar práticas agrícolas sustentáveis, promovendo a preservação da biodiversidade. Medicinalmente, muitos óleos essenciais possuem propriedades terapêuticas reconhecidas, contribuindo para abordagens holísticas de cuidados com a saúde (BAKKALI et al., 2008; UNCTAD, 2018).

## **1.2. Principais Aplicações dos Óleos Essenciais**

A natureza oferece grande diversidade de compostos bioativos, muitos dos quais têm sido explorados por suas propriedades terapêuticas, industriais e agroecológicas. Dentre esses, destacam-se os metabólitos secundários produzidos pelas plantas aromáticas, cujas aplicações vão desde a medicina tradicional até a indústria de alta tecnologia. Como observado por BHARADVAJA (2023), esses princípios ativos representam não apenas uma herança cultural, pela utilização popular, mas também uma fonte de inovação científica e tecnológica.

No campo da saúde, esses compostos naturais vêm ganhando espaço como alternativas ou complementos aos tratamentos convencionais. A ciência moderna tem demonstrado que muitos desses extratos vegetais possuem atividades farmacológicas importantes, incluindo efeitos anti-inflamatórios, antimicrobianos e antioxidantes. Pesquisas recentes têm investigado, por exemplo, o potencial de determinadas resinas no combate a processos inflamatórios crônicos, enquanto outros estudos destacam a ação de cumarinas naturais como agentes promissores no cuidado da saúde dermatológica (SANTOS *et al.*, 2019). Essas descobertas abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de terapias mais seguras e eficazes.

O setor de cosméticos está cada vez mais interessado em compostos bioativos, como vitaminas, minerais, ácidos graxos, polifenóis e carotenoides, devido aos seus benefícios para a saúde da pele e combate ao envelhecimento. A indústria

valoriza ativos vegetais que oferecem benefícios funcionais e apelo sustentável, com compostos de espécies amazônicas se destacando por seus antioxidantes naturais. Além disso, princípios ativos de plantas aromáticas são frequentemente usados em fragrâncias premium, proporcionando aroma agradável e propriedades terapêuticas adicionais (MICHALAK *et al.*, 2021).

Na indústria alimentícia, os extratos vegetais surgem como alternativas naturais aos conservantes sintéticos, atendendo à crescente demanda por alimentos mais saudáveis e menos processados. Certos princípios ativos demonstraram capacidade de inibir o crescimento de microrganismos patogênicos e retardar a oxidação lipídica, prolongando assim a vida útil dos produtos alimentícios. Particularmente interessante é o potencial de alguns condimentos naturais, que além de conferirem sabor característico, oferecem benefícios à saúde através de sua atividade antioxidante e digestiva (JAYASENA, 2013).

No contexto agrícola, esses compostos naturais têm revolucionado as práticas de manejo sustentável. Pesquisas mostram que determinados metabólitos vegetais podem atuar como biopesticidas eficazes, oferecendo controle de pragas com menor impacto ambiental (ISMAN, 2020). Além disso, alguns desses princípios ativos como o  $\beta$ -citronelol do óleo de rosa, têm demonstrado capacidade de ativar genes de defesa em plantas hospedeiras, reduzindo significativamente os danos causados por herbívoros e atraindo inimigos naturais das pragas. Esse efeito fito-modulador está em consonância com os princípios da agricultura regenerativa e do manejo ecológico, ao diminuir a dependência de intervenções químicas e promover sistemas mais equilibrados (GUPTA *et al.*, 2023; KANEKO *et al.*, 2024).

Entre os exemplos mais notáveis desses recursos naturais, podemos citar a resina de copaíba, reconhecida por suas propriedades anti-inflamatórias; o cumaru, fonte natural de cumarina com aplicações na perfumaria e fitoterapia; e os extratos de pimenta-rosa e pimenta-preta, que além de seu uso como condimentos, apresentam atividades antioxidantes e digestivas relevantes.

À medida que avançam as pesquisas em fitoquímica e farmacognosia, torna-se cada vez mais claro o potencial desses compostos naturais para enfrentar desafios contemporâneos em diversas áreas. Seu estudo e aplicação

representam uma ponte entre o conhecimento tradicional e a inovação científica, oferecendo soluções que harmonizam eficácia, segurança e sustentabilidade.

### **1.3. Controle de Qualidade: Composição, autenticidade e pureza**

O controle de qualidade é um pilar fundamental para assegurar a eficácia, segurança e aceitação dos óleos essenciais nos mercados nacionais e internacionais. Esses produtos, amplamente utilizados nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia, dependem da garantia de sua composição química, pureza e autenticidade para manter sua reputação e atender às exigências regulatórias globais.

O Brasil, com sua vasta biodiversidade, possui grande potencial na produção de plantas medicinais e aromáticas. No entanto, para que os óleos essenciais derivados dessas plantas atinjam um padrão internacional de excelência, é imprescindível um controle de qualidade rigoroso, que contemple desde a matéria-prima até o produto final (MATHÉ & SILVA, 2018).

Um dos primeiros aspectos avaliados é a composição química dos óleos essenciais. Esta análise, geralmente realizada por técnicas cromatográficas como CG-MS (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas) (ADAMS, 2017), permite identificar os compostos majoritários e minoritários presentes no óleo. A composição é um indicador direto da qualidade e eficácia terapêutica do produto (BAKKALI *et al.*, 2008), além de ser essencial para verificar sua conformidade com os perfis esperados para cada espécie botânica.

A autenticidade é outro ponto crítico. O uso de métodos analíticos, como a cromatografia com diferentes tipos de detectores, pode revelar adulterações, substituições ou misturas com outras espécies ou substâncias sintéticas (ADAMS, 2017). Além disso, técnicas como a análise de isótopos estáveis permitem determinar a origem geográfica da matéria-prima, o que é particularmente relevante para produtos com certificações de procedência ou com características organolépticas influenciadas pelo terroir (MÁTHÉ & SILVA, 2018).

A pureza dos óleos essenciais é igualmente essencial. Impurezas, como solventes residuais, pesticidas, metais pesados ou contaminantes

microbiológicos, podem comprometer a segurança do produto e a saúde do consumidor (BURT, 2004). Portanto, análises rigorosas são exigidas para garantir que os óleos estejam livres dessas substâncias indesejadas, assegurando a conformidade com regulamentações sanitárias internacionais, como as da União Europeia (Ph. Eur.) e ISO 9235. Contudo o foco principal deste trabalho está na composição e autenticidade dos óleos, o que o torna uma análise de qualidade preliminar.

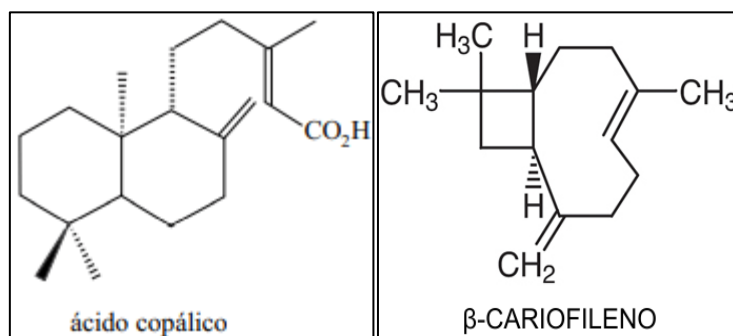
Além dos aspectos técnicos, o investimento em controle de qualidade fortalece a confiança do consumidor e a reputação do produtor. Um sistema robusto de validação da composição, autenticidade e pureza dos óleos essenciais não apenas assegura a excelência do produto, mas também amplia sua aceitação em mercados exigentes e competitivos (BAKKALI *et al.*, 2008).

Portanto, em um cenário global onde a rastreabilidade e a transparência são cada vez mais valorizadas, o controle de qualidade se estabelece como um diferencial estratégico. Para países como o Brasil, que desejam consolidar sua posição como fornecedores confiáveis de óleos essenciais de alta qualidade, o rigor analítico e o comprometimento com boas práticas de produção são requisitos indispensáveis (MÁTHÉ & SILVA, 2018).

#### **1.4. Óleo Essencial de Copaíba (*Copaifera sp*)**

A copaíba, representada por espécies do gênero *Copaifera* como *C. reticulata*, *C. guyanensis*, *C. multijuga* e *C. martii*, destaca-se como um recurso bioeconômico essencial na região Norte do Brasil, integrando medicina tradicional, indústria e conservação ambiental (LAMEIRA *et al.*, 2005). Sua oleoresina, extraída do tronco através de perfurações não destrutivas, é composta por metabólitos bioativos como ácido copálico,  $\beta$ -cariofileno e sesquiterpenos (Figura 1), responsáveis por suas propriedades anti-inflamatórias, antimicrobianas e cicatrizantes (VEIGA-JÚNIOR *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2008). A técnica de extração sustentável, que utiliza tubos de PVC inseridos no tronco para coleta contínua, minimiza danos às árvores e garante a renovação do recurso (LAMEIRA *et al.*, 2005), refletindo um modelo de manejo florestal alinhado à preservação da biodiversidade amazônica.

**Figura 1:** Estrutura das moléculas de dois dos principais bioativos do óleo de copaíba



Na medicina popular, a oleoresina de copaíba é empregada no tratamento de dermatoses, infecções respiratórias e inflamações, com eficácia comprovada em estudos clínicos. Pesquisas demonstram sua ação contra *Staphylococcus* resistentes (ZIECH *et al.*, 2013), além de atividade larvicida contra *Aedes aegypti* e *Culex quinquefasciatus*, vetores de dengue e elefantíase. Na indústria, seu potencial se estende à cosmética, onde atua como fixador de fragrâncias e componente de xampus (2–7% de óleo) e cremes (1–5%) para acne e caspa, bem como na produção de vernizes e solventes industriais (LAMEIRA, *et al.*, 2015; BERTOLUCCI *et al.*, 2008; VEIGA-JÚNIOR & PINTO, 2002).

Economicamente, a cadeia produtiva da copaíba envolve coletores locais, intermediários e exportadores, com destaque para mercados como Alemanha e Estados Unidos. A comercialização gera renda para comunidades extrativistas, embora a falta de padronização e o baixo volume de produção limitem sua inserção em estatísticas econômicas oficiais (SHANLEY *et al.*, 2005). Estudos farmacológicos recentes ampliam seu horizonte de aplicações, evidenciando efeitos antimaláricos (*Plasmodium falciparum*) e neuroprotetores, enquanto análises cromatográficas buscam correlacionar perfis químicos com eficácia terapêutica (LAMEIRA *et al.*, 2015; VEIGA-JÚNIOR *et al.*, 2007).

A conservação das espécies de *Copaifera* enfrenta desafios como a erosão genética e a destruição de habitats, exigindo cultivos organizados e técnicas de agroextrativismo (RIGAMONTE-AZEVEDO, 2004). Programas como o Germoplasma Florestal de Tucuruí/PA demonstram avanços na preservação *ex situ* (VIEIRA *et al.*, 2009), reforçando a necessidade de políticas que equilibrem exploração econômica e sustentabilidade. A padronização da qualidade da

oleoresina, aliada ao aprofundamento de pesquisas sobre seus constituintes, posiciona a copaíba como um ativo estratégico para o desenvolvimento regional e a inovação em bioeconomia.

### **1.5. Óleo Essencial de Cumaru (*Dipteryx odorata*)**

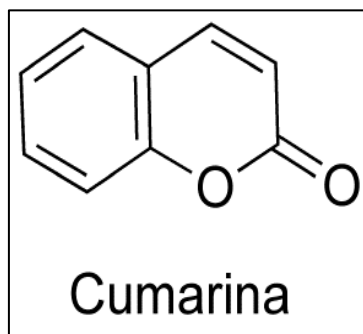
O cumaru (*Dipteryx odorata*), pertencente à família Fabaceae, é uma árvore de grande porte, alcançando de 20 a 30 metros de altura, com tronco ereto e copa globosa. É nativa da região amazônica e apresenta ampla distribuição geográfica no Brasil, ocorrendo nos estados do Acre, Amazonas, Amapá, Pará, Rondônia, Roraima, Maranhão e Mato Grosso. Essa espécie se desenvolve em diversos tipos de formações vegetais, como Floresta de Terra Firme, Floresta Ombrófila Densa e Floresta Estacional Semidecidual, podendo também ser encontrada em áreas de várzea. Trata-se de uma espécie heliófita, perenifólia e com elevada frequência nas matas primárias, onde se destaca como espécie clímax exigente em luz. O cumaru é adaptável a diferentes tipos de solo, embora, no estado do Pará, sua ocorrência natural se concentre em regiões de solos argilosos de alta fertilidade química (NASCIMENTO *et al.*, 2015).

A madeira do cumaru é reconhecida por sua alta densidade (0,75 a 1,10 g/cm<sup>3</sup>), textura fina a média, grã reversa e notável resistência mecânica, sendo imune ao ataque de fungos e cupins. Essa qualidade faz com que seja amplamente utilizada em construções civis e navais, bem como na fabricação de móveis de alta durabilidade e valor comercial. O aproveitamento industrial da madeira de cumaru ainda gera resíduos, os quais têm sido utilizados na produção de painéis aglomerados e na geração de energia elétrica, agregando valor à cadeia produtiva e contribuindo para a redução de impactos ambientais (ZAU *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2015).

O óleo essencial de cumaru é extraído majoritariamente das sementes, conhecidas comercialmente como *favas tonka*. Esse óleo é rico em cumarina (Figura 2), seu principal composto bioativo, que é aromático com odor adocicado semelhante ao da baunilha, que se cristaliza espontaneamente ao repousar. A cumarina representa o principal constituinte ativo do óleo e é empregada amplamente na indústria cosmética e de perfumaria como fixador de fragrâncias, sendo valorizada por seu aroma persistente e sofisticado (NASCIMENTO *et al.*,

2015). Marcas como Natura e L'Occitane au Brésil utilizam o óleo de cumaru em linhas de produtos como desodorantes, colônias e perfumes masculinos, destacando seu caráter exótico e duradouro.

**Figura 2:** Cumarina, principal composto do óleo de cumaru



Além do uso cosmético, o óleo de cumaru é tradicionalmente utilizado na culinária amazônica. Sua aplicação é frequente em receitas regionais, incluindo chocolates, sorvetes, bolos e bebidas artesanais, como a cerveja de cumaru produzida em Belém do Pará. Esses produtos têm ganhado mercado, tanto nacional quanto internacional, demonstrando o potencial gastronômico e comercial da espécie (RÉGO *et al.*, 2014).

As propriedades terapêuticas do óleo de cumaru têm sido objeto de estudo, revelando atividades antifúngica e antioxidante significativas. Ensaio laboratoriais demonstraram eficácia contra fitopatógenos como *Pestalotiopsis* e *Lasiodiplodia*, além de apresentar alta atividade antioxidante, evidenciada por testes com DPPH. Na medicina tradicional amazônica, as sementes e o óleo são utilizados para o tratamento de dores de ouvido, úlceras bucais, distúrbios respiratórios e como tônico capilar. A cumarina, extraída do cumaru, também é precursora de anticoagulantes sintéticos como o dicumarol e a warfarina, além de ser empregada em formulações raticidas (FERREIRA *et al.*, 2013; SUZUKI *et al.*, 2008; STASI *et al.*, 2002).

A crescente valorização do óleo essencial de cumaru nos mercados cosmético e alimentício evidencia a necessidade de se estabelecerem mecanismos rigorosos de controle de qualidade e certificação de autenticidade. A presença de compostos bioativos, como a cumarina, pode ser utilizada como marcador químico para o controle de qualidade de extratos, conforme sugerido por Funasaki *et al.* (2016). Isso garante não apenas a manutenção das propriedades

desejadas no produto final, mas também a segurança do consumidor e a competitividade do cumaru frente a substitutos sintéticos (FUNASAKI *et al.*, 2016).

Portanto, a relevância econômica, ecológica e terapêutica do *Dipteryx odorata* é indiscutível. O aproveitamento sustentável da espécie exige investimentos contínuos em pesquisa, desenvolvimento de tecnologias de extração limpa, estudos de viabilidade comercial e estratégias de conservação *in situ* e *ex situ*. Essas medidas são fundamentais para garantir o uso responsável e duradouro desse recurso valioso da biodiversidade amazônica (NASCIMENTO *et al.*, 2015).

### **1.6. Óleo Essencial de Pimenta Rosa (*Schinus terebinthifolia*)**

A aroeira-vermelha (*Schinus terebinthifolia* Raddi), pertencente à família Anacardiaceae, é uma planta perenifólia de porte arbóreo ou arbustivo, com altura variando entre 5 e 10 metros, sendo comum encontrar indivíduos menores, principalmente em áreas de solos pobres ou encostas. Apresenta copa ampla e tronco com casca grossa, podendo atingir até 60 cm de diâmetro. Suas folhas compostas possuem entre três a dez pares de folíolos aromáticos. A inflorescência, em panículas piramidais terminais, é composta por pequenas flores masculinas e femininas, e seus frutos do tipo drupa, inicialmente verdes, adquirem coloração vermelho vivo brilhante ao amadurecer, com intenso aroma característico (CAMILLO, 2018).

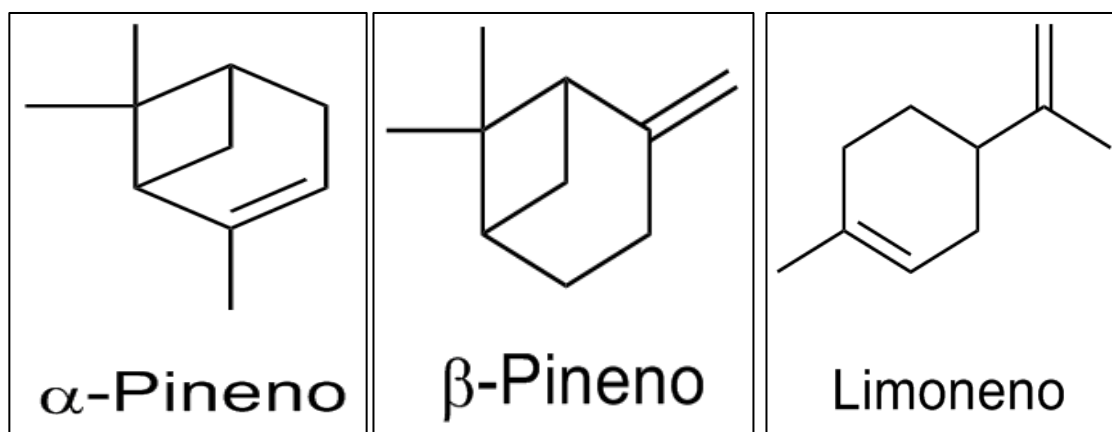
A espécie é nativa do Brasil, mas não endêmica, estando distribuída amplamente nas regiões Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul do país. É encontrada em diferentes formações vegetais, incluindo Cerrado, Mata Atlântica e Pampa, além de ambientes como restinga, manguezal, florestas ombrófilas e áreas antropizadas. Devido à sua rusticidade, plasticidade fenotípica e capacidade de colonização, a aroeira-vermelha é empregada na recuperação de áreas degradadas, inclusive em solos salinos e rochosos, além de ser amplamente utilizada na arborização urbana por sua beleza ornamental e pela atratividade dos frutos (CAMILLO, 2018; NEVES *et al.*, 2016).

A pimenta-rosa, condimento amplamente utilizado na gastronomia, é o fruto processado da aroeira-vermelha. Seu sabor suave e levemente picante permite seu uso em uma variedade de preparações, como carnes, molhos, risotos, doces

e coquetéis. Seu apelo estético e aroma contribuem para sua valorização na culinária internacional, onde é conhecida por nomes como *poivre rose*, *pepe rosa* e *pink pepper*. Introduzida em mercados europeus e americanos, a pimenta-rosa tornou-se um ingrediente de prestígio, frequentemente comercializado a preços elevados, apesar de sua ampla disponibilidade em território brasileiro (MAZZA *et al.*, 2011).

Do ponto de vista fitoquímico, os óleos essenciais extraídos dos frutos da aroeira-vermelha apresentam composição variável, dependendo da origem geográfica, mas geralmente incluem compostos como  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, mirceno, limoneno, germacreno D e  $\alpha$ -felandreno (Figura 3). O limoneno, por exemplo, pode compor até 67% do óleo essencial extraído dos frutos maduros. Esses compostos são responsáveis por propriedades antimicrobianas, antioxidantes e aromáticas, que justificam seu uso na produção de fitoterápicos, cosméticos e produtos de higiene pessoal (SANTOS *et al.*, 2014; GILBERT E FAVORETO, 2011; GEHRKE *et al.*, 2007).

**Figura 3:** Alguns dos principais compostos do óleo de pimenta rosa, que também são encontrados na pimenta preta



A cadeia produtiva da pimenta-rosa representa importante fonte de renda para comunidades locais, especialmente no baixo Rio São Francisco, na divisa entre Alagoas e Sergipe, onde a exploração extrativista predomina. A colheita dos frutos, realizada majoritariamente por mulheres e jovens, gera renda adicional significativa, com safra que pode atingir mais de 1.000 kg por família em meses produtivos. Nos últimos anos, a alta valorização do condimento nos mercados nacional e internacional tem incentivado o cultivo comercial da espécie, principalmente no Espírito Santo e Rio de Janeiro, com introdução de práticas

agrícolas como adubação e seleção de matrizes (JESUS *et al.*, 2013; NEVES *et al.*, 2016).

O aumento da demanda reforça a necessidade de se estabelecer estratégias de manejo sustentável, tanto para conservação de populações naturais quanto para viabilização de cultivos comerciais. A diversidade genética reduzida em algumas populações, devido à fragmentação florestal, destaca a importância de ações de conservação *in situ* e *ex situ*. Além disso, a variação na composição química dos óleos essenciais demanda padronização e estudos complementares para aplicação segura e eficaz em produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos (CARVALHO & JESUS, 2013; CAMILLO, 2018).

Assim, a aroeira-vermelha se consolida como espécie de elevada relevância econômica, cultural e ecológica. Seu uso como condimento e suas propriedades medicinais associadas à possibilidade de cultivo e exploração sustentável a colocam em posição estratégica no contexto da valorização da biodiversidade brasileira. Investimentos em pesquisa, desenvolvimento de boas práticas agrícolas e ampliação do conhecimento público sobre a espécie são fundamentais para promover sua inserção plena e consciente nos mercados nacional e internacional.

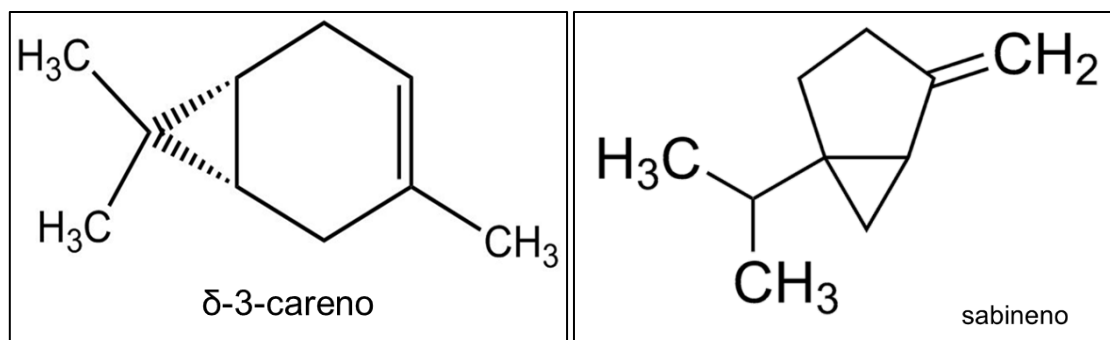
### **1.7. Óleo Essencial de Pimenta Preta (*Piper nigrum*)**

A pimenta-do-reino (*Piper nigrum*) é uma das especiarias mais antigas e comercialmente valorizadas globalmente, cultivada intensivamente no Brasil, especialmente no Pará, sob manejo familiar que gera milhares de empregos rurais e contribui significativamente para a economia regional. Cultiva-se a planta como trepadeira com apoio de tutores vivos (como gliricídia) ou mortos, técnicas recomendadas pela Embrapa para promover sustentabilidade e aumentar produtividade (DUARTE, 2004).

O óleo essencial extraído dos grãos maduros de *P. nigrum* apresenta uma composição fitoquímica complexa, rica em monoterpenos como  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, sabineno,  $\delta$ -3-careno e limoneno, bem como em sesquiterpenos como  $\beta$ -cariofileno (DOSOKY *et al.*, 2019). Estas substâncias aromáticas, cuja estrutura de algumas pode ser visualizada nas Figura 3 e Figura 4, conferem ao óleo propriedades olfativas intensas, além de ação antimicrobiana e antioxidante

robusta, confirmada por testes *in vitro* (DPPH, FRAP) e estudos contra patógenos bacterianos e fúngicos. Além disso, a piperina, embora não volátil, é o principal alcaloide responsável pelo ardor característico da pimenta-do-reino. Seus efeitos incluem atividade anti-inflamatória, antioxidante e melhora da biodisponibilidade de nutrientes e fármacos, via modulação enzimática e interações com transportadores intestinais (BARATA *et al.*, 2021).

**Figura 4:** Dois dos principais compostos presentes do óleo de pimenta preta



Estudos clínicos e pré-clínicos destacam o espectro terapêutico da pimenta-do-reino e seu óleo essencial, que incluem ações neuroprotetoras, analgésicas, anticonvulsivantes, hipoglicemiantes, hipolipemiantes, além de atividade anti-inflamatória e antimicrobiana geral. A revisão por Bakkali *et al.* (2008) corrobora esses efeitos, ressaltando que os óleos essenciais podem modular o estresse oxidativo celular, promover efeitos pró-oxidantes seletivos em mitocôndrias e exercer ação citotóxica contra células-alvo, sem causar danos genotóxicos.

O uso do óleo essencial de pimenta-do-reino é difundido em aromaterapia, cosméticos e formulações farmacêuticas, beneficiando-se de suas propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias e antioxidantes. Sua incorporação em alimentos funcionais e nutracêuticos é facilitada por técnicas de microencapsulação – como a coacervação complexa com gelatina e goma arábica –, que melhoram a estabilidade e a biodisponibilidade dos compostos voláteis.

Em síntese, o óleo essencial de *Piper nigrum* combina composição fitoquímica diversificada e potencial terapêutico sólido. A padronização dos perfis químicos por meio de seleção de cultivares e análises químicas, somado ao

desenvolvimento de tecnologias de extração e microencapsulação, é essencial para garantir qualidade, segurança e eficácia em aplicações farmacêuticas, cosméticas e alimentos funcionais. A investigação contínua sobre sua atividade biológica e toxicologia subsidiará sua inserção responsável em mercados especializados, valorizando ainda mais a pimenta-do-reino como commodity funcional de alto valor agregado.

## **1.8. Instrumentação de análise**

### **1.8.1. Métodos cromatográficos**

A cromatografia é uma técnica amplamente utilizada na análise de óleos essenciais e óleos resina devido à sua capacidade de separar e identificar os diferentes constituintes presentes nessas amostras complexas. Dentre as técnicas cromatográficas mais empregadas estão a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), cromatografia líquida de alta eficiência com detector de massas (HPLC-MS) e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD).

Os cromatógrafos apresentam em comum a presença de uma fase estacionária e de uma fase móvel. A primeira é imobilizada em uma coluna ou sobre uma superfície, enquanto a outra movimenta-se através da fase estacionária transportando a mistura dos analitos, podendo ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico a depender do tipo de cromatógrafo. Neste trabalho abordaremos a cromatografia gasosa e a líquida. Tanto a Cromatografia Gasosa em Fase Sólida (CGS) quanto a Cromatografia Gasosa em Fase Líquida (CGL), consistem em seis componentes básicos que desempenham papéis cruciais na análise de amostras (KAUR *et al*, 2018).

Inicialmente, o sistema de injeção de amostra permite a introdução precisa da amostra na coluna, utilizando uma micro seringa calibrada e uma câmara de vaporização aquecida para garantir a volatilização eficiente. O gás de arraste, geralmente hélio, nitrogênio, argônio ou hidrogênio, é empregado para transportar a amostra através da coluna. As colunas de separação, seja capilar ou empacotada, são essenciais para a separação eficiente dos componentes da

amostra. O controle preciso da temperatura da coluna através do forno ou câmaras termostalizadas é crucial para garantir separações precisas.

Após passar pela coluna cromatográfica os analitos precisam passar por um detector para serem identificados. Há vários tipos de detectores, incluindo o Detector de Massas (MS), Detector de Ionização de Chama (FID) e o detector de arranjo de diodos, que são utilizados para quantificar os componentes eluidos da coluna. Por fim, o sistema de amplificação e gravação registra os sinais do detector e os apresenta em formato gráfico para uma análise compreensível dos constituintes da amostra (KAUR *et al*, 2018; SKOOG *et al*, 2006). A Figura 5 a seguir mostra os passos da análise por cromatografia.

**Figura 5:** Esquemas das análises cromatográficas – cromatógrafo, detector e sistema de registro. a) cromatografia líquida; b) cromatografia gasosa



Além da determinação da composição química global das amostras, os métodos cromatográficos também possibilitaram a avaliação enantiomérica dos óleos essenciais de pimenta rosa e pimenta preta, por meio do uso de coluna quiral. Essa abordagem permitiu investigar a distribuição dos isômeros ópticos presentes, fornecendo informações adicionais sobre a identidade e a pureza estereoquímica dos constituintes voláteis (Skoog, 2009). A proporção entre enantiômeros é característica de cada espécie vegetal e pode ser utilizada como marcador de autenticidade. Alterações significativas nesse perfil podem indicar processos de adulteração, degradação ou até mesmo variações relacionadas à origem geográfica da amostra.

#### 1.8.1.1. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é uma técnica analítica amplamente utilizada na caracterização de compostos voláteis presentes em uma variedade de amostras, incluindo óleos essenciais. Essa

técnica combina a capacidade de separação da cromatografia gasosa com a capacidade de identificação da espectrometria de massas, permitindo a análise detalhada da composição química de uma amostra.

Nesse método a amostra é injetada em um sistema de cromatografia gasosa, onde os componentes são separados com base em suas propriedades físico-químicas, como tamanho e afinidade pela fase estacionária. Os compostos separados são então direcionados para o espectrômetro de massas, onde são ionizados e fragmentados em íons. A análise dos padrões de fragmentação dos íons, de acordo com sua razão massa/carga, permite a identificação dos compostos presentes na amostra, com base em suas características estruturais únicas (SKOOG *et al*, 2006).

A GC-MS é capaz de identificar uma ampla gama de compostos voláteis, como terpenos, fenóis e ésteres, que contribuem para as propriedades aromáticas e terapêuticas dos óleos essenciais. Além disso, a técnica é altamente sensível, permitindo a detecção de compostos em baixas concentrações, o que é essencial para a avaliação precisa da composição dos óleos. A combinação da cromatografia gasosa com a espectrometria de massas oferece uma abordagem abrangente e detalhada para essa análise, fornecendo informações precisas sobre os compostos presentes, suas concentrações e possíveis impurezas. Essa técnica desempenha um papel fundamental na garantia da qualidade e autenticidade dos óleos essenciais, bem como na identificação de marcadores químicos importantes para sua caracterização e padronização (JUGREET, 2020).

#### *1.8.1.2. Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama*

A cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) é uma técnica robusta e de fácil operação, que fornece informações sobre a concentração dos compostos presentes, auxiliando na avaliação da qualidade e autenticidade dos óleos essenciais e resinas. A combinação da cromatografia gasosa com o detector de ionização de chama oferece uma abordagem confiável e eficaz para a análise qualitativa e quantitativa dos óleos. A GC-FID é uma técnica analítica utilizada na análise de compostos orgânicos voláteis, se tratando de um método sensível e seletivo que permite a detecção e

quantificação de diferentes componentes presentes nessas amostras complexas, desempenhando um papel fundamental na identificação dos compostos responsáveis pelo aroma e propriedades terapêuticas dos óleos essenciais (MARRIOTT, 2001).

Como mencionado anteriormente, a técnica de cromatografia gasosa separa os componentes da amostra com base em suas propriedades de interação com a fase estacionária e móvel, por sua vez o detector de ionização de chama gera sinais proporcionais à concentração dos compostos eluídos. A sensibilidade desse detector permite a detecção de muitos de compostos, desde hidrocarbonetos até compostos oxigenados e nitrogenados. A quantificação dos picos cromatográficos gerados pelo detector fornece informações precisas sobre a concentração dos diferentes constituintes dos óleos essenciais, contribuindo para a caracterização completa da composição química dessas amostras (MARRIOTT, 2001).

#### *1.8.1.3. Cromatografia líquida de alta eficiência*

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) é uma técnica analítica utilizada na separação, identificação e quantificação de componentes em misturas complexas de forma rápida, eficiente e sensível, sendo que a principal diferença entre a análise por HPLC e a cromatografia tradicional é exatamente essa eficiência da separação e a sensibilidade de detecção dos componentes presentes nas amostras. Para análise de óleos essenciais, a vantagem da HPLC em relação à cromatografia tradicional é a capacidade de separar e identificar uma maior variedade de compostos presentes nos óleos essenciais, pois ela permite uma separação mais eficiente de compostos polares e não polares, bem como uma melhor resolução de picos cromatográficos, o que é essencial para a caracterização completa da composição química dos óleos (MARRIOTT, 2001).

A análise por HPLC envolve a preparação da amostra, que pode variar dependendo de sua natureza. Amostras líquidas podem ser analisadas diretamente após uma limpeza adequada ou após uma extração para remover interferentes da matriz. Por exemplo, óleos essenciais podem ser analisados diretamente após uma limpeza adequada para remover impurezas ou após uma extração para isolar os componentes de interesse, além disso, na análise de um

óleo essencial para determinar a concentração de compostos específicos, pode ser realizada uma extração para concentrar os analitos e remover interferentes (ALI, 2022).

Após a preparação, a amostra é injetada em um fluxo móvel de líquido que passa por uma coluna com partículas da fase estacionária. Durante a passagem pela coluna, os componentes da amostra são separados com base em suas interações com a fase estacionária. Componentes com diferentes afinidades pela fase estacionária são retidos por tempos variados, permitindo a separação dos constituintes. A detecção dos componentes é realizada pelo detector, cujas respostas são integradas pelo computador para gerar um cromatograma. O computador controla o instrumento HPLC e utiliza o sinal do detector para determinar o tempo de eluição dos componentes (análise qualitativa) e a quantidade da amostra (análise quantitativa) (ALI, 2022).

Dois dos possíveis detectores acoplados ao HPLC são o detector de massas (MS) e o detector de arranjo de diodos (DAD). No caso do detector de massas, ele funciona acoplando a separação cromatográfica à espectrometria de massas, permitindo identificar e quantificar os analitos de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ) dos íons gerados. A amostra eluída é ionizada (por exemplo, por eletrospray ou ionização química à pressão atmosférica), e os íons formados são separados em função de sua relação  $m/z$ , produzindo espectros de massas característicos. Essa técnica fornece elevada sensibilidade e seletividade, além de possibilitar a identificação estrutural dos compostos (SKOOG, 2009).

Já o detector de arranjo de diodos (DAD) é um detector óptico baseado na absorção de radiação ultravioleta-visível. Diferentemente dos detectores de comprimento de onda fixo, o DAD utiliza uma matriz de diodos posicionada de forma que cada diodo detecte a intensidade da luz em um comprimento de onda específico. Dessa forma, obtém-se simultaneamente o espectro completo de absorção (geralmente de 190 a 800 nm) de cada componente que sai da coluna. Isso permite não apenas monitorar a absorbância em diferentes comprimentos de onda em tempo real, mas também obter informações adicionais sobre a pureza e a identidade dos picos cromatográficos (SKOOG, 2009).

## 1.8.2 Métodos Espectrométricos

Os métodos espectrométricos são ferramentas importantes na caracterização e identificação de compostos químicos, especialmente em matrizes complexas. Sua aplicação permite não apenas identificar substâncias conhecidas comparando dados espectrais com bibliotecas existentes, mas também avançar na análise de estruturas inéditas, frequentemente associadas a potenciais biológicos. Embora possuam limitações quando aplicados isoladamente, sua combinação com técnicas de separação adequadas, como cromatografia, amplia significativamente sua eficiência (BROCHINI & LAGO, 2007).

### 1.8.2.1 Espectrometria de massas de Razão Isotópica

A espectrometria de massas de razão isotópica (AE-IRMS) é uma técnica analítica poderosa utilizada para medir com precisão a abundância relativa de isótopos estáveis em diferentes materiais. A técnica permite a identificação de variações sutis nas razões isotópicas de elementos como carbono, oxigênio e hidrogênio, o que é fundamental para a autenticação de produtos naturais e a validação de sua origem (LEIROSE *et al*, 2020; FERREIRA, 2008).

O método funciona convertendo as amostras em gases simples, como CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>, que são introduzidos no espectrômetro de massas junto com um gás de referência. No interior do aparelho, esses gases são ionizados e acelerados por um campo elétrico, separando os íons conforme a relação massa/carga (m/z). Detectores registram simultaneamente os íons e as áreas dos picos formados são integradas quantitativamente, permitindo o cálculo da razão isotópica da amostra em comparação com um padrão de referência (LEIROSE *et al*, 2020; FERREIRA, 2008).

Essa razão é expressa na forma de notação delta ( $\delta$ ), que representa o desvio relativo entre a razão isotópica da amostra ( $R_{amostra}$ ) e a razão do padrão ( $R_{padrão}$ ).

O cálculo é dado pela equação:  $\delta_{jE}^i = \left( \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \right) \times 1000$ , onde E é o elemento químico analisado (por exemplo, C, O ou H); i e j indicam os números de massa dos isótopos pesado e leve do elemento, respectivamente; (por exemplo, <sup>13</sup>C e <sup>12</sup>C, ou <sup>18</sup>O e <sup>16</sup>O);  $R_{amostra} = {}^iE / {}^jE$  é a razão isotópica medida na

amostra;  $R_{\text{padrão}}$  é a mesma razão isotópica medida em um material de referência conhecido (COPLEN *et al.*, 2011).

O resultado é expresso em milésimos (‰). Valores de  $\delta$  positivos indicam que a amostra está enriquecida no isótopo mais pesado em relação ao padrão, enquanto valores negativos indicam empobrecimento. Esse formato padronizado garante que medições de diferentes laboratórios sejam diretamente comparáveis, mantendo alta sensibilidade e precisão (COPLEN *et al.*, 2011).

A AE-IRMS é particularmente eficaz na análise de compostos orgânicos complexos devido à sua capacidade de detectar pequenas diferenças isotópicas. Isso a torna ideal para a autenticação de óleos essenciais, contribuindo para a determinação de sua pureza e origem (FERREIRA, 2008). As variações isotópicas podem revelar características do ambiente de cultivo e métodos de extração, diferenciando produtos genuínos de adulterados e fornecendo uma ferramenta robusta para garantir a qualidade e a credibilidade dos óleos.

## Capítulo 2 – Materiais e Métodos

Para garantir a qualidade e autenticidade dos óleos essenciais analisados neste estudo, foram aplicadas técnicas instrumentais específicas voltadas à caracterização química. Inicialmente, foram realizadas a preparação das amostras, seguidas pela aplicação de cromatografia gasosa e líquida, associadas à espectrometria de massa, além de outros métodos instrumentais quando possível. Os métodos analíticos utilizados permitiram identificar e quantificar os compostos presentes, assegurando uma avaliação em conformidade com padrões técnicos, portanto adequada, de suas composições.

Por meio de técnicas de análise consolidadas, como cromatografia e espectrometria de massa, foram verificadas a composição química e a presença de possíveis contaminantes e compostos sintéticos, garantindo a conformidade dos produtos. A metodologia adotada tem como objetivo fornecer uma avaliação detalhada dos óleos essenciais, que assegure que suas propriedades únicas e os benefícios associados a cada um deles sejam mantidos, pela presença de compostos bioativos autênticos. A utilização dessas abordagens analíticas possibilitou não apenas um controle de qualidade das amostras, mas também a verificação da pureza e autenticidade dos óleos essenciais utilizados.

Todas as análises foram realizadas no *Institut des Sciences Analytiques de Lyon* (ISA/CNRS – Université Claude Bernard Lyon 1), um dos principais centros europeus em química analítica, equipado com instrumentação de ponta, incluindo o maior espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear da Europa, no âmbito de um projeto internacional de cooperação universitária. O laboratório opera segundo rigorosos sistemas de qualidade, sendo acreditado pelo COFRAC (*French Accreditation Committee*) de acordo com a norma ISO/IEC 17025, que estabelece requisitos para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, e mantém conformidade com as normas ISO 9001, ISO 14001 e ISO 50001 (ISA; COFRAC; FRANCE CERTIFICATION).

Os reagentes utilizados foram de marcas amplamente reconhecidas no mercado internacional, como Agilent, Sigma-Aldrich e Merck. Além disso, os padrões de referência utilizados basearam-se nas normas da AFNOR (ASSOCIAÇÃO FRANCESA DE NORMALIZAÇÃO, 2000), conforme descrito nas monografias

especializadas "Óleos Essenciais" (Volumes 1 e 2, 6ª edição). Essas obras, publicadas pela PARA GRAPHIC em março de 2000 (ISBN 2-12-177561-7), constituem referência técnica abrangente para análise de óleos essenciais. Por sua vez, as bibliotecas espectrais utilizadas para identificação dos compostos foram, além das bibliotecas espectrais convencionais (NIST05 e WILEY275), foi empregada a base de dados especializada AROCNRS, desenvolvida internamente pelo ISA/CNRS, garantindo assim maior confiabilidade e especificidade na caracterização dos constituintes dos óleos analisados.

Enfim, para as análises dos óleos essenciais, foram utilizadas as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Essas técnicas analíticas foram escolhidas devido à capacidade de fornecer uma análise abrangente e detalhada da composição química dos óleos, permitindo identificar e quantificar a maioria dos compostos presentes. A aplicação combinada desses métodos permite uma caracterização completa e precisa dos óleos estudados.

## 2.1 Metodologia de análise do óleo de copaíba (*Copaifera spp*)

A seguir são apresentadas a metodologia aplicada à análise de quatro amostras distintas de óleo de copaíba. Foram incluídas três amostras comerciais disponíveis no mercado e um extrato fornecido por empresa especializada em extração e exportação de produtos naturais (**Tabela 1**).

A escolha dos procedimentos analíticos foi fundamentada em protocolos previamente descritos na literatura científica, com base nos estudos de Veiga Junior et al. (1997), Xavier-Junior et al. (2017) e Ciçek et al. (2018), que orientaram a definição dos parâmetros utilizados para caracterização da composição química e avaliação da qualidade das amostras.

**Tabela 1:** Amostras de óleos de copaíba analisadas

Óleo de Copaíba	
Amostras	Tipo
CO-01	Óleo
CO-02	Óleo
CO-03	Óleo
CO-04	Extrato

## 2.1.1. Preparação das amostras

### 2.1.1.1. Extração da oleorresina de copaíba

A primeira etapa pré-análise dos óleos de copaíba envolve a extração dos componentes da oleorresina. Para isso, 5 gramas de oleorresina devem ser dissolvidos em 100mL de éter etílico (Merck Millipore com grau de pureza >99,7%). A escolha do éter etílico se deve à sua eficiência na solubilização dos compostos voláteis presentes na oleorresina. A solução resultante é então lavada com 20mL de uma solução de potássio a 5%. Esse passo é essencial para a remoção de compostos ácidos e impurezas que podem interferir nas análises.

Após a lavagem, as fases aquosas são reunidas e acidificadas até pH 1 utilizando ácido clorídrico concentrado (Sigma-Aldrich 37% HCl, 99,9% de pureza). A acidificação promove a protonação dos ácidos, facilitando sua extração. A fase aquosa acidificada é então extraída com 3 porções de 50mL de éter. O uso do éter permite a separação eficiente dos ácidos diterpenóides. A fase etérea obtida é seca com sulfato de sódio anidro, que remove a água residual, seguida de filtração. O solvente é então evaporado utilizando um evaporador rotativo, resultando no resíduo seco dos ácidos diterpenóides. Este resíduo é pesado para determinar o percentual de ácidos diterpenóides na amostra original.

Para análises posteriores por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), o resíduo é dissolvido em 20mL de metanol (Merck Millipore, pureza  $\geq 99,9\%$ ). A utilização do metanol é apropriada devido à sua miscibilidade com compostos orgânicos e sua compatibilidade com o sistema HPLC.

### 2.1.1.2 Metilação dos ácidos

Para a análise dos ácidos por cromatografia gasosa, os ácidos são convertidos em seus ésteres metílicos. Esta conversão é realizada colocando os ácidos em solução de metanol (20mL) em contato com 1 grama de carbonato de potássio. O metanol atua como solvente e o carbonato de potássio como catalisador para a reação de metilação. A solução é então resfriada a 0°C e 10mL de iodeto de metila são adicionados, promovendo a formação dos ésteres metílicos. Para

garantir a completa metilação dos ácidos, a solução deve ser mantida por cerca de 12 horas. Após a reação, o solvente é evaporado e o resíduo é extraído por 3 vezes com 50mL de éter. A fase etérea é lavada com água até atingir neutralidade e, então, seca com sulfato de sódio, filtrada e evaporada. O resíduo, que consiste nos ésteres metílicos dos ácidos, é dissolvido em clorofórmio para análise por cromatografia gasosa.

## 2.1.2. Análises

### 2.1.2.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A análise dos ácidos diterpenoicos por HPLC-DAD-MS (Agilent Technologies, série 1200) foi realizada utilizando uma coluna YMC-Pack Pro C18 RS (150mm x 3,0mm, com granulometria de 3  $\mu$ m). O sistema é composto por bomba binária/quaternária (modelo G1312B), autoinjeter (modelo G1329B), detector de arranjo de diodos DAD (modelo G1315C), câmara de coluna (modelo G1316B) e espectrômetro de massas LC-MS (modelo InfinityLab LC/MSD G6125B). O fluxo do solvente foi mantido a 0,60 mL/min e a temperatura da coluna controlada a 50°C, tais parâmetros foram escolhidos de forma a otimizar a separação dos compostos presentes na amostra. O volume injetado na coluna foi de 1  $\mu$ l. Para obter seletividades diferentes, foram utilizados dois sistemas de co-solventes: metanol e acetonitrila (Acetonitrila/Água com 0,10 % de ácido trifluoroacético (TFA) e Metanol/Água com 0,10 % de TFA).

### 2.1.2.2. Cromatografia gasosa com detector de massas (GC-MS) e de ionização de chamas

As mesmas condições cromatográficas foram utilizadas para as análises por GC-MS (Agilent 6890N acoplado a um detector de massas 5975 inert XL MSD) e GC-FID, sendo que para essas análises foram utilizadas duas diferentes colunas, uma polar (INNOWAX - dimetilpolisiloxano, *Agilent J&W*) e uma apolar (HP-1 - polietilenoglicol, *Agilent J&W*), cujas características são descritas a seguir:

- Coluna polar INNOWAX

- Comprimento: 60 metros

- Diâmetro interno: 320  $\mu\text{m}$
- Espessura do filme: 0,52  $\mu\text{m}$
- Programa de temperatura: iniciar a 60°C (2 minutos), com uma rampa de aquecimento de 2°C/min até 245°C, mantendo essa temperatura por 25 minutos.
- Gás de arraste: Hélio, com fluxo constante de 1,3 ml/min.
  - Coluna apolar HP-1
    - Comprimento: 50 metros
    - Diâmetro interno: 320  $\mu\text{m}$
    - Espessura do filme: 0,5  $\mu\text{m}$
    - Programa de temperatura: iniciar a 80°C (8 minutos), com uma rampa de aquecimento de 2°C/min até 200°C, seguida de uma rampa de 10°C/min até 310°C, mantendo essa temperatura por 15 minutos.
    - Gás de arraste: Hélio, com pressão constante de 13 psi.

Para a análise por GC-FID a injeção é realizada em modo split 1/100 das amostras puras, mantendo a temperatura do injetor e do detector a 250°C. Por sua vez a análise por GC-MS é realizada no modo SCAN, varrendo uma faixa de 35 a 450 daltons. A temperatura do quadrupolo é mantida a 150°C, enquanto a fonte de ionização é mantida a 230°C.

## **2.2 Metodologia de análise do óleo de cumaru (*Dipteryx odorata*)**

Para a análise dos principais componentes do cumaru, foram estudadas sete amostras, divididas em três óleos essenciais, três extratos e uma porção de sementes. A investigação da composição química dessas amostras visa avaliar as diferenças entre as fontes e tipos analisados. As amostras foram obtidas de diferentes origens: uma porção de sementes de cumaru adquirida em um mercado local de Belém, no estado do Pará; três extratos de cumaru, sendo um deles fornecido por uma empresa exportadora de óleos vegetais brasileiros; e três óleos essenciais, todos obtidos no mercado brasileiro. A **Tabela 2** apresenta os códigos e descrições dessas amostras, facilitando a identificação e a comparação entre os diferentes óleos de cumaru.

**Tabela 2:** Amostras para análise do óleo de cumaru

Amostras para análise do Cumaru	
Amostras	Tipo
CU-01	Óleo essencial
CU-02	Óleo essencial
CU-03	Óleo essencial
CU-04	Extrato
CU-05	Extrato
CU-06	Extrato
CU-07	Semente

## 2.2.1. Preparação das amostras

### 2.2.1.1. Preparação das sementes de cumaru

A preparação das amostras de sementes de cumaru (*Dipteryx odorata*) iniciou-se com a trituração dessas sementes, utilizando um moinho de lâminas para reduzir o tamanho das partículas. O objetivo dessa etapa foi aumentar a superfície de contato, facilitando a eficiência da extração dos compostos químicos durante as próximas etapas do processo.

O processo de extração foi realizado utilizando o método Soxhlet, onde aproximadamente 20 g das sementes trituradas foram submetidas a ciclos de extração durante 24 horas. A escolha dos solventes seguiu diretrizes de regulamentações europeias tal como a Farmacopeia Europeia, utilizando uma mistura de solventes para maximizar a obtenção dos extratos. O solvente principal utilizado foi o ciclo-hexano (Merck, pureza  $\geq 99.9\%$ ), um solvente apolar, inicialmente aplicado puro para extração. Em seguida, foram realizadas misturas de 80% de ciclo-hexano com 20% de outros solventes, a saber:

- Acetato de metila (Merck Millipore,  $\geq 99.8\%$ )
- Butanona-2 (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5\%$ )
- Isopropanol (VWR Chemicals,  $\geq 99.7\%$ )
- Etanol (Merck Millipore,  $\geq 99.9\%$ )

Após a extração, o solvente foi evaporado utilizando um evaporador rotativo, resultando em um resinoide viscoso. O resinoide foi então submetido a uma purificação adicional com etanol de alta pureza (96%), com a finalidade de remover ceras e impurezas. Esse processo envolveu o resfriamento da mistura

durante uma noite em temperatura de 4 °C, permitindo a precipitação das ceras. A solução foi então filtrada a frio, obtendo-se o absoluto, que apresentou alta pureza de aproximadamente (>98% de cumarina).

#### *2.2.1.2. Preparação das amostras de óleos e extratos*

As amostras de extrato foram inicialmente processadas para a obtenção do resinoide, utilizando o método Soxhlet, como descrito para as sementes. Em seguida, os resinoides foram transformados em absoluto, repetindo o processo de purificação com etanol para remoção de ceras e outras impurezas não voláteis.

Quanto aos óleos essenciais, eles foram inicialmente filtrados com o objetivo de eliminar partículas sólidas. As amostras foram então armazenadas em frascos de vidro âmbar, protegidos de luz e oxigênio, para evitar degradações oxidativas.

#### **2.2.2. Análises**

Após preparadas as amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção por arranjo de diodos e espectrometria de massa (HPLC-DAD-MS - Agilent Technologies, série 1200), sendo essa técnica essencial na separação e identificação de compostos com alta precisão, fornecendo um perfil detalhado da composição química das amostras. A técnica de HPLC-DAD-MS foi empregada para identificar os compostos presentes nas amostras, com ênfase na detecção da cumarina, principal componente volátil associado ao aroma característico do cumaru. Também foram observados ácidos fenólicos, como o ácido cumárico, além de outros metabólitos secundários, registrados com o objetivo de caracterizar o perfil químico e bioativo das amostras.

As amostras modificadas por solventes polares, como o etanol, passaram ainda por outra análise para a identificação dos açúcares presentes, afinal durante a extração com solventes polares, foram identificados açúcares como frutose, glicose e sorbitol. Para facilitar essa análise, os açúcares passaram por uma silanização, transformação química que torna os compostos mais voláteis e detectáveis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-

MS), uma vez que aumentam a adesão desses compostos orgânicos. A GC-MS permitiu a identificação dos açúcares presentes, contribuindo para a caracterização dos extratos e auxiliando na diferenciação entre as amostras.

Por fim, a análise isotópica foi realizada exclusivamente na amostra de óleo essencial extraído das sementes de cumaru (CU-07), em virtude da quantidade insuficiente das demais amostras para esse tipo de avaliação. As razões isotópicas de carbono-13 ( $\delta^{13}\text{C}$ ), oxigênio-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e deutério ( $\delta\text{D}$ ) foram determinadas por espectrometria de massa de razão isotópica acoplada a analisadores elementares (EA-IRMS), utilizando os sistemas Flash HT EA e TC-EA conectados, respectivamente, aos espectrômetros Delta V Advantage e Delta V Plus via interface Conflo V (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha). As amostras foram acondicionadas em cápsulas de estanho e prata (~200  $\mu\text{g}$ ) e submetidas à combustão (950 °C) ou pirólise (1450 °C), conforme o protocolo. Os gases gerados ( $\text{CO}_2$ , CO e  $\text{H}_2$ ) foram conduzidos para análise, com calibração realizada por meio dos padrões internacionais IAEA CH7, USGS40 e IAEA-601, ajustados às escalas Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) e Standard Mean Ocean Water (SMOW). Os resultados foram expressos em unidades delta ( $\delta$ , ‰), com precisão analítica de  $\pm 0.2\text{‰}$  para  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\pm 5\text{‰}$  para  $\delta\text{D}$  e  $\pm 0.6\text{‰}$  para  $\delta^{18}\text{O}$ .

A finalidade da análise foi investigar marcadores isotópicos associados à origem e autenticidade do óleo essencial, especialmente na identificação de possíveis traços de cumarina sintética, que possui perfil isotópico distinto. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  permitem inferir condições ambientais de cultivo, como localização geográfica e características fisiológicas da planta. Apesar da limitação amostral, os dados obtidos constituem uma base preliminar relevante para futuras investigações, contribuindo para a caracterização química e o controle de qualidade do produto.

### **2.3 Metodologia de análise do óleo de Pimenta Rosa e Pimenta Preta (*Schinus terebinthifolia* e *Piper nigrum*)**

As análises dos óleos essenciais de pimenta rosa e pimenta preta, bem como a extração dos óleos das sementes com posterior análise, foram realizados de

maneira igual e conduzidas por técnicas de cromatografia gasosa acoplada à detecção por ionização em chama (GC-FID) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Foram utilizados os cromatógrafos Agilent 7890 A GC System com detector de ionização de chamas e Agilent 700 triplo quadrupolo interligado com um Agilent 7890A GC System e amostrador automático Agilent 7683 com injetor split/splitless, respectivamente. A metodologia seguiu rigorosos protocolos de preparação, destilação e análise, desenvolvidos pelo ISA/CNRS, para garantir a precisão e reprodutibilidade dos resultados.

A **Tabela 3** lista as amostras utilizadas nas análises, tanto dos óleos de pimenta rosa, como os de pimenta preta. As amostras de sementes foram empregadas como controle de qualidade e parâmetro de autenticidade para as amostras de óleos comerciais obtidas no mercado brasileiro, complementadas por dados internos do laboratório do ISA/CNRS.

**Tabela 3:** Amostras para análise dos óleos essenciais de *Shinus Terebinthifolia* e *Piper nigrum*

Amostras dos óleos essenciais de pimentas	
Pimenta Rosa ( <i>Shinus Terebinthifolia</i> )	
Amostra	Tipo
PR-01	Óleo essencial
PR-02	Óleo essencial
PR-03	Óleo essencial
PR-04	Semente
Pimenta Preta ( <i>Piper nigrum</i> )	
Amostra	Tipo
PP-01	Óleo essencial
PP-02	Óleo essencial
PP-03	Óleo essencial
PP-04	Semente
PP-05	Semente
PP-06	Semente

### 2.3.1 Preparação das amostras de sementes

As sementes das pimentas foram submetidas a um processo de destilação por arraste a vapor durante um período de quatro horas. Foram utilizadas 50 gramas de sementes finamente trituradas para essa extração. O óleo essencial obtido foi então armazenado em frascos herméticos para posterior análise cromatográfica.

### 2.3.2 Análises

Inicialmente as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID), sendo que duas colunas distintas, uma polar (INNOWAX - dimetilpolisiloxano, Agilent J&W) e uma apolar (HP-1 - polietilenoglicol, Agilent J&W), foram empregadas para obter um perfil abrangente dos compostos voláteis:

- Coluna polar INNOWAX

- Comprimento: 60 metros
- Diâmetro interno: 320  $\mu\text{m}$
- Espessura do filme: 0,52  $\mu\text{m}$
- Programa de temperatura: iniciar a 60°C (2 minutos), com uma rampa de aquecimento de 2°C/min até 245°C, mantendo essa temperatura por 35 minutos.
- Gás de arraste: Hélio, com fluxo constante de 1,3 ml/min.
- Injeção: 1  $\mu\text{l}$  de óleo essencial puro, em modo split 1:120. A temperatura do injetor e a detecção FID ocorreu a 250°C.

- Coluna apolar HP-1

- Comprimento: 50 metros
- Diâmetro interno: 320  $\mu\text{m}$
- Espessura do filme: 0,5  $\mu\text{m}$
- Programa de temperatura: iniciar a 80°C (8 minutos), com uma rampa de aquecimento de 2°C/min até 220°C, seguida de uma rampa de 10°C/min até 300°C, mantendo essa temperatura por 20 minutos.
- Gás de arraste: Hélio, com pressão constante de 13 psi.
- Injeção: 1  $\mu\text{l}$  de óleo essencial puro, em modo split 1:120. A temperatura do injetor e a detecção FID ocorreu a 250°C.

A calibração foi realizada utilizando uma mistura de n-alcanos (C5 a C30) para o cálculo dos índices de retenção, permitindo uma identificação precisa dos compostos presentes nos óleos essenciais.

Posteriormente foi realizada análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC-MS), para identificação detalhada dos componentes, sendo utilizado a mesma coluna da análise GC-FID. A análise foi realizada em modo SCAN, abrangendo uma faixa de massa de 35 a 350 Daltons. Os compostos foram identificados por comparação com bibliotecas espectrais, como NIST/WILEY e biblioteca interna do CNRS.

Para a análise de piperina e outros alcaloides, componentes não voláteis das sementes de pimenta, foi conduzida por extração em sistema Soxhlet com etanol (Merck Millipore,  $\geq 99.9\%$ ) durante 24 horas. Foram utilizadas de 5 a 10 gramas de sementes trituradas. Após a extração e resfriamento, o extrato foi transferido para uma proveta de 200 ml, filtrado e analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A análise por HPLC foi conduzida de acordo com parâmetros cuidadosamente otimizados, de forma a assegurar a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados. Essa metodologia empregada permitiu uma análise detalhada dos componentes dos óleos essenciais, garantindo uma caracterização química dos constituintes voláteis e não voláteis dos óleos de pimenta rosa e pimenta preta. A **Tabela 4** resume as principais condições cromatográficas empregadas.

**Tabela 4:** condições para análise por HPLC

Parâmetro	Condição
Coluna	YMC-Pack Pro C18 RS (150 mm × 3,0 mm, 3 $\mu$ m)
Fluxo	0,5 mL/min
Temperatura da coluna	40 °C
Volume de injeção	2 $\mu$ L
Fase móvel	Acetonitrila (99,8%, grau HPLC) + Água (grau HPLC) + Ácido fosfórico (85%)
Programa de eluição	Gradiente: 35% → 100% acetonitrila (0–25 min); retorno ao inicial (30 min)
Padrão/calibração	Piperina ( $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich), dissolvida em metanol

## Capítulo 3 - Resultados e discussões

### 3.1. Resultados das análises da *Copaifera spp*

Os resultados obtidos foram interpretados considerando as características dos picos cromatográficos, como tempos de retenção e áreas dos picos. A identificação dos compostos foi realizada com base na comparação dos espectros de massas obtidos com os padrões de referência dos bancos de dados do ISA/CNRS. A composição das amostras obtida pela cromatografia líquida pode ser visualizada na **Tabela 5** que mostra os constituintes identificados em cada amostra, bem como a porcentagem verificada para cada um.

**Tabela 5:** Composição e porcentagem dos óleos de copaíba analisados

Composto	Concentrações (%)			
	CO-01	CO-02	CO-03	CO-04
Alfa Ylangene	0,02	0,05	0,05	0,08
Germacreno B	0,03	0,04	0,51	0,23
Bicicloelemeno	0,04	0,04	0,04	0,05
Cânfora de zimbro	0,04	0,03	0,24	0,13
Beta Bisabolol	0,05	0,07	0,19	0,16
Alfa Cadinol	0,13	0,14	0,43	0,41
Beta Cubebeno	0,16	0,15	0,61	0,55
Alfa Cadineno	0,18	0,11	0,14	0,11
Cis-alfa-bergamoteno	0,19	0,25	-	0,18
Álcool cariofileno	0,19	0,26	0,42	0,50
Alfa Muurulol	0,23	0,15	0,74	0,55
T-Muurulol	0,24	0,18	0,94	0,75
Aromandreno	0,26	0,27	0,25	0,34
Óxido de Cariofileno	0,30	0,19	0,65	0,19
Cipereno	0,33	0,46	0,34	0,27
Fonenol	0,37	0,24	0,80	0,75
Delta Elemene	0,44	0,77	0,69	0,44
Trans-beta-Farneseno	0,44	0,51	0,34	0,51
Alfa Selineno	0,47	0,25	0,38	0,32
Alo-Aromandreno	0,53	0,46	0,52	0,38
Alfa Cubebene	0,69	1,1	0,93	0,56
(E)-Alfa-Bisaboleno	0,78	0,66	0,70	0,48
Beta Sesquifelandreno	0,80	0,77	0,56	0,70
Sesquisabineno-A	0,82	0,85	0,41	0,68
Beta Selineno	0,95	0,73	1,7	0,50
Gama Cadineno	1,1	0,80	0,98	0,83
Beta Elemeno	1,6	1,7	2,1	1,4
Ledene	2,0	0,60	2,6	1,8
Gama Muurulene	2,6	2,0	2,2	1,9
Elemeno Gama	3,2	2,8	0,55	0,29
Delta Cadineno	3,5	2,6	3,3	2,5
Beta Bisaboleno	4,0	3,9	2,9	2,3
Alfa Copaeno	4,2	5,5	6,2	3,8
Germacrena D	4,3	1,1	7,3	10
Alfa Humuleno	7,3	7,4	6,1	6,6

Composto	Concentrações (%)			
	CO-01	CO-02	CO-03	CO-04
Trans-alfa-bergamoteno	7,9	9,1	4,4	7,0
Trans Beta Cariofileno	49	52	44	48
Manool	-	-	0,29	0,21
Kolavelool	-	-	1,0	0,50
Kovalenato de Metila	-	-	0,31	0,23
Éster metílico do ácido Hardwickico	-	-	0,14	0,09
<b>Total (%)</b>	<b>99,7</b>	<b>98,3</b>	<b>97,9</b>	<b>98,0</b>
<b>Incerteza das medidas: ~3%</b>				

A composição das quatro amostras de óleo de copaíba, identificadas como CO-01, CO-02, CO-03 e CO-04, mostra diferenças significativas na composição química das amostras, permitindo distinguir entre óleos essenciais e óleos resina, sendo este um ponto importante para a correta classificação e utilização desses produtos. A distinção entre esses tipos de óleos é necessária para garantir seu uso adequado e aumentar os benefícios aromáticos e terapêuticos.

As amostras CO-01 e CO-02 destacam-se pela alta concentração de compostos voláteis e aromáticos, como o trans-beta-cariofileno, que representa 49,22% na amostra CO-01 e 52,13% na CO-02. Este sesquiterpeno é um dos componentes mais comuns em óleos essenciais, reconhecido por suas propriedades terapêuticas e fragrância marcante. Além dele, outros sesquiterpenos como o delta-cadineno, beta-bisaboleno e alfa-humuleno, que também estão presentes em concentrações significativas, reforçam a natureza essencial dessas amostras. Esses compostos são característicos de óleos voláteis, sendo frequentemente utilizados em aromaterapia e na formulação de produtos cosméticos devido às suas propriedades anti-inflamatórias, antimicrobianas e calmantes.

Em contraste, as amostras CO-03 e CO-04 exibem uma composição química que inclui diterpenos como Manool, Kolavelool, Kovalenato de Metila e o Éster Metílico do Ácido Hardwickico. A presença desses compostos, que são ausentes em CO-01 e CO-02, é indicativa de que essas amostras são, na verdade, óleos resina e não óleos essenciais. Os diterpenos, por serem menos voláteis e terem uma estrutura molecular mais complexa, são típicos de resinas. Eles desempenham um papel estrutural e de proteção nas plantas, sendo responsáveis pela viscosidade e pelas propriedades cicatrizantes dos óleos de copaíba resina. Isso faz com que esses óleos sejam mais adequados para usos

que exploram suas propriedades cicatrizantes e anti-inflamatórias, em vez de aplicações aromáticas.

Além disso, a análise comparativa das amostras revela que CO-03 e CO-04 possuem uma maior concentração de compostos como Germacreno D, com 7,29% e 10,45% respectivamente, e Alfa Copaeno, com 6,21% e 3,78%. Esses valores contrastam com as concentrações muito menores desses compostos em CO-01 e CO-02, reforçando a diferenciação entre os tipos de óleo. Outro ponto de destaque é a presença significativa de sesquiterpenos em CO-03 e CO-04, como o beta-elemeno e gama-muuruleno, que, apesar de também estarem presentes em CO-01 e CO-02, aparecem em concentrações mais elevadas nas amostras de óleo resina.

As amostras CO-01 e CO-02 podem ser classificadas como óleos essenciais devido à sua alta concentração de compostos voláteis e aromáticos, que são amplamente reconhecidos por suas propriedades terapêuticas e fragrância. Esses óleos são adequados para aplicações em aromaterapia, cosméticos e outros produtos que exploram suas propriedades voláteis. Por outro lado, as amostras CO-03 e CO-04, devido à presença de diterpenos e outros compostos típicos de resinas, são classificadas como óleos resina. Esses óleos possuem aplicações mais adequadas para o uso medicinal e terapêutico, aproveitando suas propriedades cicatrizantes e anti-inflamatórias.

Como exposto, as amostras CO-01 e CO-02 não possuem di-terpenoides, o que indicam que essas duas amostras são óleos essenciais e não óleo resinas. As amostras CO-03 e CO-04, por sua vez, são óleo resinas. Os resultados das análises por CG-MS da composição de ácidos encontrados nessas duas amostras podem ser visualizados na **Tabela 6**:

**Tabela 6:** Porcentagem dos ácidos nas amostras de resina identificadas (CO-03 e CO-04)

Identificação dos ácidos após isolamento e metilação (análise por GC-MS)			
Ácidos	% CO-03	Ácidos	% CO-04
Copálico	30,3	Copálico	29,6
Hardwickico	25,6	Hardwiskiico	20,8
Colavênico	8,70	Ácido Eperúico	11,0
3-acetoxi copálico	7,10	Ent-19-Kauranoico	8,78
7-Acetoxi Hardwickico	6,20	3-acetoxi copálico	7,15
Hidroxicopálico	5,50	7-Acetoxi Hardwickico	6,18

Identificação dos ácidos após isolamento e metilação (análise por GC-MS)			
Ácidos	% CO-03	Ácidos	% CO-04
desconhecido	4,70	Agático	3,26
Epuráxico	3,30	4-Hidroxi Hardwickic	2,60
Agático	2,34	Crolequínico	2,08
Crolequínico	2,12	3-Hidroxi copálico	1,95
desconhecido	2,06	Pinofólico	1,30
Kaurênico	1,00	Kaurênico	1,04
-	-	Catívico	1,17
<b>Total %</b>	<b>98,9</b>	<b>Total %</b>	<b>96,6</b>
<b>Incerteza das medidas: ~3%</b>			

As amostras CO-03 e CO-04 foram analisadas por GC-MS após o isolamento e metilação dos ácidos presentes, revelaram composição rica e diversificada de ácidos resínicos, que são característicos desses tipos de óleos. Na amostra CO-03, o ácido copálico é o mais abundante, representando 30,27% do total. Esse ácido é conhecido por suas propriedades anti-inflamatórias e cicatrizantes, sendo um dos marcadores característicos da resina de copaíba. O ácido hardwickico, compõe 25,63% da amostra, reforçando o perfil químico típico da copaíba resina, uma vez que este ácido também está associado a propriedades terapêuticas importantes, como atividade antimicrobiana. O ácido colavênico, com 8,7%, e o 3-acetoxi copálico, com 7,1%, seguem em concentração, ambos contribuindo para a complexidade química e funcionalidade da resina. Outros ácidos como o 7-acetoxi hardwickico e o hidroxicopálico também aparecem em quantidades consideráveis, indicando uma diversidade de compostos bioativos.

Quanto a amostra CO-04 ela apresenta uma composição similar, porém com diferenças marcantes. O ácido copálico também é o mais abundante, compondo 29,58% da amostra, o que é consistente com a amostra CO-03 e reforça sua presença como um marcador chave da resina de copaíba. Entretanto, o ácido hardwickico aparece em menor concentração (20,81%) comparado à amostra CO-03, o que pode indicar uma variação natural entre as resinas extraídas de diferentes árvores ou em diferentes condições ambientais. Outro ponto de destaque é a maior variedade de ácidos, embora em menores concentrações individuais, presentes na amostra CO-04. Por exemplo, o ácido eperúico, que compõe 11,05% da amostra CO-04 e é o terceiro mais abundante, está ausente em CO-03, o que pode conferir à CO-04 propriedades terapêuticas adicionais ou

diferentes das encontradas em CO-03, além de sugerir uma diversidade química maior.

A maior diversidade de CO-04 pode refletir em uma gama mais ampla de propriedades terapêuticas, mas pode também indicar uma resina menos concentrada em termos de compostos específicos, o que pode afetar a potência do óleo em determinadas aplicações. A presença de ácidos como o agático, crolequínico e kaurênico em ambas as amostras, embora em concentrações variáveis, sugere que ambos os óleos possuem uma composição robusta que contribui para a sua funcionalidade como agentes terapêuticos. No entanto, as diferenças na concentração de ácidos específicos entre as amostras podem resultar em variações na eficácia dependendo da aplicação pretendida. A CO-03, com suas concentrações mais elevadas de ácido copálico e hardwickico, pode ser mais eficaz em aplicações que requerem ações anti-inflamatórias mais pronunciadas. Por outro lado, a CO-04, com sua maior diversidade de ácidos, pode oferecer uma gama mais ampla de efeitos terapêuticos, embora talvez de forma menos concentrada. A escolha entre esses óleos resina deve, portanto, ser guiada pelas necessidades específicas do tratamento ou aplicação desejada.

### 3.2 Resultados das análises de *Dipteryx odorata*

Os resultados das análises realizadas determinam tanto a composição quanto a autenticidade das amostras estudadas. Na avaliação inicial de todos os óleos, constatou-se que a amostra identificada como CU-01 não correspondia a óleo de cumaru, mas sim a uma formulação de perfumaria devido a presença de produtos sintéticos e ftalatos. Embora a composição química dessa amostra tenha sido identificada (**Tabela 7**), não foi realizada a quantificação dos compostos, visto que a amostra não era o produto de interesse do estudo, apesar de ter sido comercializada como óleo de cumaru.

**Tabela 7:** Composição da amostra CU-01

COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA CU-01 (%)	
1,8-cineol	Acetato de geranila
1,1'-oxibis propanol-2	Éter difenílico
2,2'-oxibis propanol-2	Bht (estabilizador)
Linalol	Metileugenol
Cânfora	Helional
Para menth-2-ene-ol-8	Diethyl ftalato (tóxico)

COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA CU-01 (%)	
Citronelol	Diidrojasmonato de metila
Acetato de linalila	Álcool patchouli
Acetato de bornila	Miristato de isopropil
Propionato de bornila	Galaxolida
Acetato de alfa terpinila	Almíscar t
Eugenol	
<b>Incerteza das medidas: ~3%</b>	

Após análise preliminar e exclusão da amostra CU-01, prosseguiu-se com a identificação e quantificação percentual dos compostos presentes nas demais amostras. A seguir, são apresentados os resultados obtidos para cada uma das metodologias aplicadas.

- Composição dos compostos voláteis nos óleos de cumaru por HPLC-DAD

A análise por HPLC-DAD das amostras de extratos e óleos essenciais de cumaru mostrou composição distinta entre os extratos e óleos essenciais, com destaque para a concentração de cumarina, composto fundamental na identificação do cumaru verdadeiro. As amostras CU-02, CU-03 e CU-05 apresentaram elevados níveis de cumarina, em contraste com os níveis mais baixos nas amostras CU-04 e CU-06, sugerindo produtos modificados. A **Tabela 8** apresenta os resultados e composição das amostras analisadas.

**Tabela 8:** Compostos voláteis nas amostras de óleos de cumaru

Concentração (%)						
	Cumarina	Diidro Cumarina	Ac. Meliótico	p-Cumárico	o-Cumárico	Melilolato de Etila
<b>CU-02</b>	1,64	0,015	0,090	0,029	0,002	0,794
<b>CU-04</b>	0,001	0,010	-	0,025	traces	0,004
<b>CU-06</b>	0,110	0,011	0,010	-	0,002	0,024
<b>CU-03</b>	5,54	0,023	0,680	0,123	1,63	0,900
<b>CU-05</b>	0,773	0,004	0,020	0,133	1,39	0,531
<b>CU-07-Soxhlet AE</b>	2,28	0,061	0,600	0,371	0,055	0,860
<b>CU-07-Soxhlet EtOH</b>	2,24	0,165	0,610	0,427	0,049	0,828
<b>Incerteza das medidas: ~3%</b>						

Observa-se que as amostras CU-02, CU-03 e CU-05 possuem alta concentração de cumarina e derivados, quando comparadas aos padrões desenvolvidos pela ISA/CNRS, apresentam características consistentes com os extratos autênticos de cumaru. Em contraste, as amostras CU-04 e CU-06 contêm baixos níveis de cumarina e alta proporção de ácidos graxos vegetais, conforme identificado na

análise de ácidos graxos (**Tabela 9**), indicando possível adulteração com óleos vegetais.

- Composição de Ácidos Graxos por GC-MS

A análise de ácidos graxos revelou diferenças significativas entre as amostras. CU-04 e CU-06, além de apresentar baixa concentração de cumarina, exibiram perfis de ácidos graxos mais próximos de óleos vegetais. A **Tabela 9** resume o perfil de ácidos graxos nas amostras.

**Tabela 9:** Composição de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo de cumaru

Análises de ácidos graxos				
	CU-02 (%)	CU-04 (%)	CU-06 (%)	CU-07 (%)
<b>C10</b>	-	0,12	-	-
<b>C12</b>	-	0,07	-	-
<b>C14</b>	0,03	0,09	0,11	0,03
<b>C16</b>	7,6	11	5,8	7,6
<b>C16-1</b>	0,04	0,09	0,07	0,07
<b>C17</b>	0,07	0,09	0,07	0,07
<b>C18</b>	6,3	3,9	4,7	6,2
<b>Oleico</b>	50	25	32	48
<b>Isomérico</b>	0,29	1,6	0,56	0,28
<b>Linoleico</b>	18	49	54	18
<b>Linolênico</b>	0,03	4,6	0,14	-
<b>C20</b>	1,8	0,45	0,39	1,9
<b>C20-1</b>	2,2	0,25	0,20	2,4
<b>C22</b>	7,5	0,55	0,90	8,6
<b>C22-1</b>	0,34	0,27	-	0,45
<b>C24</b>	5,3	0,21	0,31	6,1
<b>Soma (%)</b>	<b>99,5</b>	<b>97,3</b>	<b>99,2</b>	<b>99,7</b>
<b>Incerteza das medidas: ~3%</b>				

Os resultados indicam que CU-04 e CU-06 contêm quantidades mais altas de ácidos linoleico e oleico, além de ácidos graxos de cadeia longa (C20 e C22), o que sugere a presença de óleos vegetais. Em contraste, as amostras CU-02 apresentam um perfil de ácidos graxos mais condizente com o cumaru autêntico, que pode ser verificado comparando-o com o a amostra CU-07 (sementes), confirmando a legitimidade dessas amostras. Esses perfis corroboram a hipótese de que CU-04 e CU-06 podem ter sido adulteradas com óleos vegetais.

- Análise Isotópica (EA-IRMS) da Amostra CU-07

A **Tabela 10** apresenta os resultados da análise isotópica de duas amostras de referência e da amostra CU-07, extraída com etanol (ETOH) e acetato de etila

(AE). As duas primeiras linhas referem-se a padrões de cumarina extraídos com etanol e acetato de etila, enquanto as duas últimas correspondem à amostra CU-07 processada pelos mesmos solventes. Os resultados para o carbono-13 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) mostram médias de  $-33,50\text{‰}$  e  $-33,62\text{‰}$  para os padrões, e  $-33,48\text{‰}$  e  $-33,49\text{‰}$  para a amostra CU-07, com desvios padrões baixos (variando de  $0,02\text{‰}$  a  $0,17\text{‰}$ ), indicando consistência nas medições. Os valores de deutério ( $\delta\text{D}$ ) variaram de  $-115\text{‰}$  a  $-112\text{‰}$ , tanto para os padrões quanto para CU-07, com um desvio padrão de  $1\text{‰}$ , sugerindo homogeneidade na assinatura isotópica das amostras. Para o oxigênio-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ), as médias obtidas foram de  $21,7\text{‰}$  a  $22,2\text{‰}$ , com variações mínimas entre padrões e CU-07, evidenciando a autenticidade e pureza das amostras analisadas.

**Tabela 10:** Análise isotópica do óleo extraído de CU-07

Amostras	D13C (‰)					
	Data da análise	Medida 1	Medida 2	Média	Desvio Padrão	
Cumarina (padrão) ETOH	16/11/2023	-33,4	-33,6	-33,5	0,130	
Cumarina (padrão) AE	16/11/2023	-33,7	-33,5	-33,6	0,170	
Cumarina CU-07 ETOH	16/11/2023	-33,5	-33,4	-33,5	0,080	
Cumarina CU-07 AE	16/11/2023	-33,5	-33,5	-33,5	0,020	
Amostras	DH (‰)					
	Data da análise	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio Padrão
Cumarina (padrão) ETOH	01/12/2023	-115	-114	-116	-115	1,00
Cumarina (padrão) AE	01/12/2023	-112	-112	-113	-112	1,00
Cumarina CU-07 ETOH	01/12/2023	-113	-114	-113	-113	1,00
Cumarina CU-07 AE	01/12/2023	-114	-116	-116	-115	1,00
Amostras	D18O (‰)					
	Data da análise	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio Padrão
Cumarina (padrão) ETOH	01/12/2023	21,8	21,9	22,0	21,9	0,100
Cumarina (padrão) AE	01/12/2023	21,8	21,8	21,6	21,7	0,100
Cumarina CU-07 ETOH	01/12/2023	22,3	22,2	22,2	22,2	0,100
Cumarina CU-07 AE	01/12/2023	22,1	22,1	22,1	22,1	0,000

Os resultados das análises isotópicas mostraram que o carbono-13 apresentou valores médios para as amostras padrão de  $-33,5\text{‰}$  (ETOH) e  $-33,6\text{‰}$  (AE), enquanto para a amostra CU-07, os resultados foram de  $-33,5\text{‰}$  e  $-33,5\text{‰}$ , respectivamente, com variações mínimas (desvios padrões de  $0,020\text{‰}$  a  $0,170\text{‰}$ ). Esses resultados indicam consistência da análise e comprovam a autenticidade da cumarina de origem natural. Cumarinas sintéticas costumam

apresentar valores de  $\delta^{13}\text{C}$  menos negativos, devido às diferenças nas fontes de carbono utilizadas durante a síntese industrial.

Os resultados de deutério ( $\delta\text{D}$ ) mostraram valores médios entre  $-115\text{‰}$  e  $-112\text{‰}$ , com um desvio padrão de apenas  $1,00\text{‰}$  para todas as amostras. Essa pequena variação sugere uma origem homogênea das amostras, possivelmente derivadas de plantas cultivadas em condições ambientais semelhantes, uma vez que o deutério é sensível a fatores como precipitação e temperatura da região de cultivo. A ausência de grandes discrepâncias nos resultados reforça a hipótese de que não houve adulteração com cumarina sintética, cujos processos de fabricação poderiam alterar significativamente o perfil isotópico de hidrogênio.

Para o oxigênio-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ), os resultados apresentaram médias de  $21,9\text{‰}$  e  $21,7\text{‰}$  para as amostras padrão e de  $22,2\text{‰}$  e  $22,1\text{‰}$  para a amostra CU-07, extraída com etanol e acetato de etila, respectivamente. Os desvios padrões foram mínimos, variando de  $0,0\text{‰}$  a  $0,1\text{‰}$ , demonstrando a alta consistência dos valores entre os diferentes métodos de extração. Os perfis de  $\delta^{18}\text{O}$  observados são típicos de compostos naturais e indicam que a assinatura isotópica da cumarina não foi significativamente alterada pelo tipo de solvente utilizado na extração. Como o oxigênio-18 reflete, em parte, a composição isotópica da água utilizada pela planta durante o seu metabolismo, a similaridade dos resultados entre as amostras padrão e CU-07 sugere uma origem natural e autêntica.

Os resultados isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  indicaram que a homogeneidade observada entre os diferentes métodos de extração evidencia que o tipo de solvente utilizado não afetou significativamente o perfil isotópico, comprovando a consistência e autenticidade do produto. Esses resultados são fundamentais para assegurar a rastreabilidade e a confiabilidade dos produtos derivados de cumaru, garantindo que o óleo essencial oferecido no mercado seja puro e genuíno, sem contaminações ou adição de compostos sintéticos. Os dados aqui obtidos são, portanto, importante base de referência para futuras análises e pesquisas envolvendo compostos e produtos à base de cumarina.

### 3.3 Resultados das análises de *Schinus terebinthifolia*

Os resultados obtidos das análises das quatro amostras de óleos essenciais de pimenta rosa (comerciais: PR-01, PR-02 e PR-03 e extração controlada de sementes: PR-04) mostram diferenças importantes na composição química, o que permite uma avaliação crítica da qualidade e autenticidade dos óleos estudados. Assim, a amostra PR-04, por representar o padrão obtido diretamente da matéria-prima natural, foi utilizada como uma amostra de referência fundamental para esta comparação. A seguir é apresentado os resultados da composição das amostras (**Tabela 11**). A amostra PR-03 será apresentada separadamente por ter apresentado uma composição diferente (

**Tabela 12):**

**Tabela 11:** Resultado das composições dos óleos de Pimenta Rosa

Óleos essenciais de Pimenta Rosa - HP-1 (%)	Sementes destiladas		
	PR-01	PR-02	PR-04
ALFA TUYENO + TRICICLENO	0,13	0,47	0,21
ALFA PINENO	41	14	11
ALFA FENCHENO	0,00	0,02	0,01
CAMFENO	0,21	0,17	0,12
3,7,7-TRIMETIL CICLOHEPTATRIENO	0,05	0,06	0,04
SABINENO	0,64	0,72	2,2
BETA PINENO	4,7	0,95	3,0
MIRCENO	9,5	3,2	5,0
ALFA FELANDRENO	7,0	28	16
DELTA 3 CARENO	12	16	17
ALFA TERPINENO	0,03	0,16	0,09
PARA-CIMENO	1,9	4,6	1,2
LIMONENO	7,6	13	18
BETA FELANDRENO			
(Z) BETA OCIMENO			
(E) BETA OCIMENO	0,04	0,05	0,06
GAMA TERPINENO	0,03	0,14	0,09
p-CIMENO	0,02	0,05	0,01
ISOTERPINOLENO	0,04	0,03	0,06
TERPINOLENO	0,35	1,5	1,0
LINALOL	0,02	0,02	0,07
ÓXIDO ALFA PINENO	0,03	0,01	0,01
ALFA FENCHOL	0,02	0,01	0,01
(Z)-p-MENTH-2-EN-1-OL	0,01	0,04	0,03
ÓXIDO (Z)-LIMONENO	0,01	0,01	0,01
ÓXIDO (E)-LIMONENO	0,01	0,01	0,01
(E)-p-MENTH-2-EN-1-OL	0,05	0,05	0,04
EPOXI TERPINOLENO	0,04	0,03	0,02
BORNEOL	0,03	0,09	0,01
CRYPTONE	0,06	0,06	0,01
p-CYMEN-8-OL	0,06	0,08	0,02

Óleos essenciais de Pimenta Rosa - HP-1 (%)	Sementes destiladas		
	PR-01	PR-02	PR-04
TERPINEN 4 OL	0,06	0,17	0,09
ALFA TERPINEOL	0,02	0,03	0,03
(Z)-PIPERITOL	0,17	0,48	0,17
(E)-PIPERITOL	0,01	0,04	0,01
(E)-CARVEOL	0,06	0,12	0,01
CITRONELOL	0,11	0,08	0,05
CUMINALDEÍDO	0,09	0,22	0,03
CARVOTANACETONA	0,03	0,07	0,01
PIPERITONA	0,02	0,02	0,02
p-MENTANO	0,01	0,02	0,01
ACETATO DE BORNILA	0,04	0,18	0,12
ACETATO DE ISOBORNILA	0,01	0,05	0,04
ACETATO DE $\alpha$ -TERPENILA+ACETATO DE CITRONELIL	0,08	0,13	0,15
DELTA ELEMENE	0,18	0,48	0,30
ALFA CUBENO	0,04	0,07	0,20
ALFA YLANGENO	0,05	0,15	0,07
ALFA COPAENO	0,45	0,35	0,15
BETA CUBENO	0,23	0,41	0,46
BETA ELEMENE			
(E) BETA CARIOFILENO	2,9	3,1	2,6
AROMADENDRENO	0,03	0,05	0,01
(E) BETA FARNESENO	0,39	0,16	0,10
ALFA HUMULENO	0,27	0,30	0,33
ALLOAROMADENDRENO	0,03	0,08	0,09
$\gamma$ -MUUROLENO+7 $\alpha$ H,10 $\beta$ H CADINA 1(6)4DIENO	0,15	0,32	0,14
GERMACRENO D	4,6	2,6	4,8
BETA SELINENO			
ALLOAROMADENDRENO 9 ENO	0,02	0,05	0,05
LEDENO	0,35	0,33	0,38
BICYCLOGERMACRENO			
ALFA MUUROLENO			
BETA BISABOLENO	0,05	0,10	0,06
GAMA CADINENO	0,14	0,19	0,21
CALAMENENO	0,02	0,03	0,02
DELTA CADINENO	0,38	0,58	0,98
EPOXY ISOCARYOFYLENO	0,16	0,06	1,8
ÓXIDO DE CARIOFILENO	0,15	0,17	0,51
VIRIDIFLOROL	0,01	0,01	0,13
CUBEBAN-11-OL	0,02	0,03	0,29
ISOSPATULENOL	0,02	0,04	0,22
ALFA CADINOL + TAU CADINOL	0,42	0,31	0,03
GERMACRA 4(15),5,10(14)TRIEN 1 $\alpha$ OL (isom 1)	0,04	0,31	0,77
GERMACRA 4(15),5,10(14)TRIEN 1 $\alpha$ OL (isom 2)	0,02	0,02	0,16
<b>Total (%)</b>	<b>97,4</b>	<b>95,4</b>	<b>90,9</b>

**Incerteza das medidas: ~3%**

Tabela 12: Composição da amostra PR-03

Pimenta Rosa - HP-1 (%)	
	PR-03
ALPHA PINENO	0,03
SABINENO	0,02
BETA PINENO	0,10

Pimenta Rosa - HP-1 (%)	
	PR-03
2-PROPANOL,1,1' OXYBIS	13
DIPROPYLENO GLYCOL	17
2-BUTANOL,3,3' OXYBIS	2,9
LIMONENO +1,8-CINELOL	0,72
derivado DIPROPYLENO GLYCOL	2,6
GAMMA TERPINENO	0,09
DIHYDROMYRCENOL	3,7
LINALOL	1,3
ETHYL LINALOL (Z ou E)	0,18
p-MENTH-1,3-DIOL	0,14
ETHYL LINALOL (Z ou E)	0,31
3,4-DIMETHYL-3-HEXEN-2-ONE	0,13
CITRONELLOL	0,08
GERANIOL	0,16
LINALYL ACETATO	0,55
(E)-ANETHOLE	0,09
EUGENOL	0,32
$\alpha$ -TERPENYL ACETATO	0,06
p-METHOXY PHENYL ACETONA	0,04
VANILLINA	0,18
DAMASCENONA	0,05
COUMARINA	0,84
BETA DAMASCONA	0,07
ALFA CEDRENO	0,18
p-PENTIL ANISOL	1,1
TUJOPSENO	0,26
ALFA GUAIEENO	0,12
SEICHELENO	0,06
ALFA ISOMETIL IONONA	0,26
CASHMERAN	0,33
GAMMA ISOMETHYL IONONA	0,07
BETA GUAIDIENO	0,15
HELIONAL	0,21
BACDANOL	4,8
DIETHYL PHTHALATO	3,6
CEDROL	0,22
CURCUMENOL	0,10
BETA IRONE	0,16
METIL DIIDROJASMONATO	0,35
EPICEDROL	1,7
ISEO ISOMEROS	26
ACETATO DE CEDRILA	1,1
6,7-DIETIL-1,1,4,4-tetrametiltetralina	0,51
GALAOXIDO	6,8
ISÔMEROS DE GALOÓXIDO	0,77
MUSK T (ETILENO BRASSILATO)	1,5
<b>Total (%)</b>	<b>95,0</b>
<b>Incerteza das medidas: ~3%</b>	

A análise cromatográfica demonstrou que os principais marcadores característicos do óleo autêntico de pimenta rosa incluem o  $\beta$ -felandreno, o  $\alpha$ -felandreno e o delta-3-careno, compostos que predominam na amostra PR-04,

com concentrações de 18,48%, 15,94% e 16,64%, respectivamente. Esses monoterpenos são consistentes com os observados em outros estudos que descrevem o perfil químico típico do óleo essencial de *Schinus terebinthifolius* (ex.: OLIVEIRA, 2018), corroborando a autenticidade da amostra PR-04 como referência confiável.

Em contraste, as amostras comerciais apresentaram variações notáveis em sua composição, levantando questões sobre sua pureza e possível adulteração. A amostra PR-01 exibiu uma concentração anômala de  $\alpha$ -pineno (41,24%), valor consideravelmente superior ao observado na amostra de sementes, tida aqui como referência (11,13%). Tal discrepância sugere a adição de óleos estranhos ou uma possível contaminação durante o processamento, uma vez que o  $\alpha$ -pineno não é um constituinte majoritário em óleos de pimenta rosa puros. Além disso, as concentrações reduzidas de  $\beta$ -felandreno (coeluição com limoneno e (z)  $\beta$ -ocimeno) e  $\alpha$ -felandreno (6,98%) reforçam a hipótese de que essa amostra foi alterada, podendo comprometer sua qualidade e eficácia terapêutica.

A amostra PR-02 apresentou perfil químico semelhante ao padrão de referência, com teores de  $\alpha$ -pineno (13,58%) e  $\beta$ -felandreno (13,27%) próximos aos esperados. No entanto, o nível elevado de  $\alpha$ -felandreno (27,96% contra 15,98% esperado) indica variações significativas. Essa diferença pode estar relacionada ao estágio de maturação dos frutos, condições de processamento pós-colheita ou influência ambiental, já que fatores como oxidação e composição do solo podem alterar o perfil químico. A possível inclusão acidental de folhas ou galhos durante a extração também pode explicar a discrepância, uma vez que essas partes vegetais contêm naturalmente maiores concentrações desse composto. Análises complementares seriam necessárias para confirmar essas hipóteses.

A amostra PR-03 apresenta características distintas das demais, levantando questões fundamentais sobre sua autenticidade. Enquanto as outras amostras apresentam teores significativos de alfa-pineno (variando de 11,13% a 44,5% nas amostras PR-01, PR-02 e PR-04), este composto está praticamente ausente na PR-03, com apenas 0,03% de detecção. Da mesma forma, outros monoterpenos fundamentais como beta-pineno e delta-3-careno, que aparecem em proporções consideráveis nas demais amostras, são virtualmente

indetectáveis na PR-03. Esta discrepância na composição química de PR-03 pode sugerir que ela se trata de um óleo essencial de outra espécie vegetal; que é um produto extremamente diluído ou adulterado; ou mesmo que foi submetido a processos de extração ou purificação que alteraram radicalmente seu perfil químico.

A análise comparativa entre as amostras evidenciou, portanto, que apenas a amostra PR-02 atende aos critérios de autenticidade esperados para um óleo essencial de pimenta rosa, servindo como base confiável para futuros estudos. As amostras comerciais, especialmente PR-01 e PR-03, apresentam indícios de adulteração, seja por diluição, contaminação ou adição de compostos não característicos. Tais alterações podem, não apenas comprometer a qualidade do produto, mas também impactar suas propriedades farmacológicas e segurança de uso.

Além da composição química, a análise da quiralidade dos principais monoterpenos das amostras de óleo de pimenta rosa dão um entendimento sobre sua autenticidade. A **Tabela 13** apresenta os percentuais de enantiômeros S(+) e R(-) para diversos compostos quirais, permitindo uma avaliação mais refinada da pureza e origem dos óleos.

**Tabela 13:** Percentuais de enantiômeros S(+) e R(-)

Amostras pimenta rosa	R (-) – (%)	Quiralidade de Monoterpenos S (+) – (%)									
	Linalol quiralidade	$\alpha$ - tujeno	$\alpha$ - pineno	$\alpha$ - fencheno	canfeno	sabineno	$\beta$ - pineno	$\alpha$ - phell	$\delta$ -3- careno	limoneno	$\beta$ - phell
PR1	57,3	0	7,81	0	n.d	49,2	6,30	100	100	18,6	90,3
PR2	53,3	0	3,26	0	n.d	7,80	18,5	100	100	63,2	99,3
PR3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PR4 (sementes)	52,2	0	44,5	0	n.d	4,70	6,70	100	100	88,8	95,8

A análise da quiralidade dos componentes permite observações adicionais sobre as diferenças observadas entre os óleos quanto às composições. Enquanto a PR-04 apresenta configurações enantioméricas naturais, a PR-01 mostra alterações significativas nas proporções quirais do sabineno e limoneno, sugerindo adulteração por adição de compostos sintéticos ou mistura com outros óleos. A amostra PR-02, por sua vez, mantém algumas características quirais

naturais, mas com proporções alteradas de certos componentes, como o limoneno, o que pode indicar processamento inadequado ou diluição moderada.

Quanto à amostra PR-03, a ausência completa de dados quirais, associada às anomalias em sua composição geral, confirma sua natureza não autêntica como óleo de pimenta rosa. Esses resultados destacam que, além da identificação dos compostos, a análise das proporções enantioméricas é importante para detectar adulterações sutis e garantir a qualidade do produto.

### **3.4 Resultados das análises de *Piper nigrum***

Foram analisadas seis amostras de óleos essenciais de *Piper nigrum* (pimenta preta), visando caracterizar sua composição química e avaliar possíveis variações entre produtos comerciais e óleos extraídos diretamente de sementes. As três primeiras amostras (PP-01, PP-02 e PP-03) correspondem a óleos essenciais de marcas reconhecidas e amplamente disponíveis no mercado brasileiro, enquanto as demais (PP-04, PP-05 e PP-06) foram obtidas por extração das sementes adquiridas no mesmo mercado, servindo como referência para comparação de autenticidade e pureza.

A análise foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS), utilizando um sistema Agilent 7000 triplo quadrupolo acoplado a um cromatógrafo Agilent 7890A, garantindo alta sensibilidade e precisão na identificação e quantificação dos compostos voláteis. Essa abordagem permitiu não apenas a detecção dos principais constituintes químicos dos óleos, como  $\beta$ -cariofileno, limoneno e 3-careno, mas também a avaliação de marcadores de qualidade e possíveis adulterações.

Os resultados apresentados na **Tabela 14** a seguir fornecem uma visão comparativa entre os óleos comerciais e os extraídos em laboratório, destacando semelhanças, discrepâncias e aspectos relevantes para a garantia de qualidade desses produtos. Essa comparação é fundamental para compreender a influência do processamento industrial e das condições de armazenamento na composição final dos óleos essenciais disponíveis no mercado.

**Tabela 14:** Resultados de composição dos óleos essenciais de pimenta preta

Concentração (%)						
	Óleos Essenciais			Sementes		
	PP-01	PP-02	PP-03	PP-04	PP-05	PP-06
Alfa tuieno	0,320	0,260	0,690	1,00	1,18	1,38
Alfa pineno	5,54	6,26	6,57	4,39	2,85	4,51
Alfa fencheno	0,010	0,020	0,020	0,010	0	0,020
Camfeno	0,120	0,170	0,170	0,090	0,060	0,090
Sabineno	6,28	6,60	9,75	10,2	13,3	14,7
Beta pineno	5,32	12,0	9,37	10,3	5,32	9,84
Mirceno	0,490	0,570	1,15	1,69	0,900	1,59
Alfa fellandreno	0,640	0,470	1,18	0,610	0,220	0,640
DELTA 3 careno	5,15	18,7	14,2	1,87	0	1,71
Alfa terpineno	0,080	0,100	0,050	0,040	0,100	0,050
Para-cimeno	0,350	1,31	1,06	0,080	0,100	0,100
Limoneno	6,16	11,8	12,1	16,3	7,06	14,4
1,8 cineol + beta fellandreno	0,650	1,26	1,30	1,75	2,39	2,61
(Z)beta ocimeno	0,190	0,360	0,360	0,490	1,09	1,18
(E) beta ocimeno	0,040	0,010	0,070	0,110	0,110	0,110
Gama terpineno	0,160	0,030	0,180	0,080	0,220	0,110
(E) thujanol 4	0,040	0,030	0,070	0,080	0,370	0,160
(Z) óxido de linalol	0	0,010	0,010	0	0,030	0,010
(E) óxido de linalol	0,010	0,010	0,020	0,010	0	0,020
Terpinoleno	0,100	0,200	0,350	0,210	0,130	0,200
Linalol	0,210	0,190	0,240	0,160	0,240	0,150
(Z) thujanol 4	0,080	0,070	0,090	0,070	0,070	0,090
Alfa fenchol	0	0,060	0,030	0	0	0,030
(Z)-p-MENTH-2-EN-1-OL	0,010	0,020	0,020	0,010	0	0,020
Óxido de (z)-limoneno	0,010	0,120	0,040	0,010	0	0,040
(E)-p-MENTH-2-EN-1-OL	0,020	0,170	0,060	0,020	0	0,060
Epóxi terpinoleno	0,010	0,050	0,010	0,010	0	0,010
Pinocampfone	0,010	0,070	0,100	0,010	0	0,100
Criptona	0,010	0,070	0,040	0,010	0	0,040
P-CYMEN-8-OL	0,020	0,060	0,110	0,020	0	0,110
Terpinen 4 ol	0,290	0,290	0,160	0,170	0,690	0,240
Alfa terpineol	0,040	0,240	0,240	0,060	0,070	0,060
Mirtenol	0,010	0,200	0,050	0,010	0	0,050
Bicilemeno	0,010	0,040	0,050	0,040	0,090	0,040
Delta elemeno	0,530	1,93	1,83	0,590	2,01	0,620
Alfa cubebeno	0,100	0,150	0,120	0,190	0,140	0,180
Ciclosativo						
Alfa ylangene	0,040	0,060	0,050	0,110	0,120	0,110
Alfa copaeno	1,010	1,42	1,79	4,26	3,37	4,74
Beta cubeno						
Beta Elemeno	0,200	0,480	0,630	0,820	0,860	0,770
Alfa gurjunene						
(Z) alfa bergamoteno	0,060	0,090	0,070	0,250	0,060	0,140
Beta maalieno						
(E) beta cariofileno	15,2	22,8	27,4	27,9	38,6	22,3
Gama guaieno	0,020	0,070	0,100	0,020	0,030	0,100
(E) beta farneseno	0,030	0,030	0,140	0,370	0,160	0,360
Alfa humulene	0,780	0,630	0,920	1,52	2,09	1,20
Germacreno d						
(E) beta bergamoten	0,080	0,040	0,150	0,440	0,390	0,390
Beta selineno	0,080	0,420	0,690	0,310	0,340	0,180

Concentração (%)						
	Óleos Essenciais			Sementes		
	PP-01	PP-02	PP-03	PP-04	PP-05	PP-06
Ledene	0,280	0,310	0,490	0,930	0,590	0,680
Bicyclogermacreno						
Alfa selineno						
Alfa muuroleno						
Beta bisaboleno	0,350	0,110	0,600	2,80	1,50	4,11
Gama cadineno	0,110	0,020	0,030	1,10	1,97	1,09
Calameneno	0,040	0,030	0,030	0	0	0
Delta cadineno	0,360	0,250	0,330	1,82	1,70	2,07
(E) alfa bisaboleno	0,120	0,020	0,040	0,120	0	0,040
(E) nerolidol	0,050	0,200	0,120	0,210	0,140	0,250
Espatuleno	0,050	0	0,040	0,120	0,120	0,190
Epóxi isocariofileno	0,100	0,790	0,320	0,060	0,190	0,090
Óxido de cariofileno	0,510	2,51	1,20	0,300	2,10	0,470
Epóxido de humuleno	0,090	0,060	0,010	0,110	0,140	0,090
Isospatulenol	0,010	0,040	0,020	0,010	0,150	0,030
<b>DI HEXIL FTALATO***</b>	<b>46,2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Total (%)</b>	<b>98,8</b>	<b>94,18</b>	<b>97,1</b>	<b>94,3</b>	<b>93,3</b>	<b>94,7</b>

Incerteza das medidas: ~3%

\*\*\* Contaminante

A análise comparativa entre os óleos essenciais comerciais (PP-01, PP-02, PP-03) e aqueles extraídos diretamente de sementes (PP-04, PP-05, PP-06) revela um panorama complexo sobre a qualidade e autenticidade dos produtos disponíveis no mercado. Os dados demonstram variações importantes na composição química.

Os óleos comerciais apresentam perfis químicos heterogêneos, com diferenças marcantes nos teores dos principais compostos. O  $\beta$ -cariofileno, sesquiterpeno característico da pimenta-preta, mostra concentrações que variam de 15,2% a 27,4% nos óleos comerciais, enquanto nas amostras de sementes essa variação é mais ampla (22,3% a 38,6%). Particularmente, o PP-01 destaca-se negativamente por apresentar o menor teor (15,2%) e ainda conter di-hexil ftalato (46,15%), um contaminante que sugere adulteração ou problemas no processamento desse óleo.

Os monoterpenos apresentam comportamento distinto entre os grupos analisados. O limoneno, por exemplo, mostra teores mais equilibrados nos óleos comerciais (6,16-12,1%) em comparação com a ampla variação nas sementes (7,06-16,3%). Já o sabineno apresenta concentrações menores nos óleos comerciais (6,28-9,75%) frente às sementes (10,2-14,7%), o que pode indicar

perdas durante o processamento industrial ou seleção inadequada da matéria-prima.

As diferenças significativas aparecem na análise do  $\delta$ -3-careno, com teores mais altos nos óleos comerciais (5,15-18,7%) em comparação com as sementes (0-1,87%). Esta discrepância pode estar relacionada a processos de oxidação ou transformação química durante a produção em escala industrial. Por outro lado, o  $\alpha$ -copaeno mostra comportamento inverso, com concentrações mais elevadas nas sementes (3,37-4,74%) do que nos óleos comerciais (1,01-1,79%).

A análise dos compostos minoritários revela padrões interessantes. O óxido de cariofileno, por exemplo, apresenta teores elevados no PP-02 (2,51%) e PP-03 (1,20%), superiores aos encontrados nas sementes (0,300-2,10%), possivelmente indicando processos oxidativos acelerados durante o armazenamento dos óleos comerciais. Já o  $\beta$ -bisaboleno mostra concentrações notavelmente mais altas nas sementes (1,50-4,11%) do que nos óleos comerciais (0,110-0,600%).

As amostras extraídas de sementes demonstram maior consistência nos perfis químicos, especialmente para os sesquiterpenos, que apresentam distribuição mais equilibrada. No entanto, é importante ressaltar que mesmo entre as sementes há variações naturais significativas, como evidenciado pela concentração de  $\beta$ -cariofileno no PP-05 (38,6%) em contraste com o PP-06 (22,3%).

Em termos de autenticidade, os óleos PP-02 e PP-03 mostram perfis mais próximos aos das sementes, enquanto o PP-01 apresenta desvios importantes que questionam sua qualidade. A presença de contaminantes no PP-01 e as variações nos teores de compostos-chave nos demais óleos comerciais destacam a necessidade de maior controle de qualidade na cadeia produtiva.

Esta análise mostra que, embora alguns óleos comerciais apresentem características químicas parcialmente alinhadas com os padrões naturais, existem diferenças composicionais significativas que podem afetar tanto a qualidade quanto as propriedades funcionais dos produtos. Os resultados reforçam a importância da utilização de múltiplos marcadores químicos para uma

avaliação confiável da autenticidade de óleos essenciais, bem como a necessidade de se estabelecer faixas de variação aceitáveis que considerem tanto a variabilidade natural quanto os efeitos do processamento industrial.

Para complementar a caracterização química dos óleos essenciais, foi realizada a análise da distribuição enantiomérica dos principais monoterpenos, um parâmetro fundamental para avaliação da autenticidade e pureza destes produtos. A **Tabela 15** apresenta os resultados detalhados desta análise para todas as amostras estudadas, incluindo tanto os óleos comerciais quanto aqueles extraídos diretamente das sementes. Esta abordagem fornece informações valiosas sobre a integridade botânica dos óleos, uma vez que a proporção entre enantiômeros é característica de cada espécie vegetal e pode ser alterada por processos de adulteração ou degradação.

**Tabela 15:** Resultados da análise de quiralidade de monoterpenos

ID	R (+) (%)	Quiralidade de monoterpenos S (+) (%)									
	Linalol	$\alpha$ - tujeno	$\alpha$ - pineno	$\alpha$ - fencheno	canfeno	sabineno	$\beta$ - pineno	$\alpha$ -fell	$\delta$ -3- careno	Limo neno	$\beta$ - fell
PP-01	87,0	0	44,5	0	n.d	1,50	5,30	92,5	100	72,5	7,4
PP-02	73,0	0	27,8	0	n.d	1,90	1,90	n.d	100	38,4	n.d
PP-03	74,2	0	46,6	0	30,4	1,70	1,70	96,7	100	39,9	8,3
PP-04	43,8	0	7,80	0	4,6	2,60	7,90	75,4	99,8	42,0	2,5
PP-05	77,3	0	3,30	0	n.d	2,30	1,20	2,50	100	36,4	0,9
PP-06	39,2	0	6,50	0	n.d	1,90	3,00	66,1	99,9	42,4	1,6

A análise da quiralidade dos monoterpenos complementa a caracterização química dos óleos essenciais da pimenta preta, evidenciando variações estruturais entre os extratos comerciais (PP01–PP03) e os óleos obtidos diretamente das sementes (PP04–PP06). O linalol na forma R(+), apresentou concentrações elevadas nas amostras comerciais, chegando a 87% em PP-01. Essa predominância em amostras industriais contrasta com os níveis mais moderados encontrados nas amostras extraídas das sementes que variou de 39,2% a 77,3%, sugerindo a possibilidade de adição intencional de linalol isolado ou enriquecimento com frações aromáticas específicas, prática comum para fins de padronização sensorial.

Além disso, os óleos comerciais apresentam teores significativamente superiores de monoterpenos como  $\alpha$ -tujeno,  $\beta$ -pineno e  $\alpha$ -felandreno, enquanto

nas amostras de referência esses compostos aparecem em concentrações mais reduzidas. Por exemplo, o  $\alpha$ -pineno atinge até 46,6% na PP03, enquanto não ultrapassa 7,81% nas amostras das sementes (autênticas), podendo ser um marcador útil para discriminar óleos potencialmente manipulados. A ausência total de  $\alpha$ -tujeno em todas as amostras pode estar relacionada aos métodos de extração que não favorecem sua preservação, ou pela própria origem botânica da amostra, indicando que este composto não está presente em níveis detectáveis no óleo essencial da pimenta preta nas condições analisadas.

A análise comparativa revela que os teores de sabineno nas amostras de sementes (1,91-2,55%) mantêm-se consistentemente superiores e com menor variação relativa em comparação aos óleos comerciais (1,5-1,9%), sugerindo possível perda deste componente durante os processos industriais. O comportamento do limoneno é particularmente revelador: enquanto as amostras de sementes apresentam variação moderada (36,43-42,4%), os óleos comerciais mostram dispersão acentuada (38,4-72,5%), com destaque para a amostra PP01 (72,5%) que apresenta valor significativamente desviante. Esta discrepância, associada à maior uniformidade dos parâmetros quirais nas amostras de sementes, reforça a tese de que os processos de industrialização podem alterar substancialmente o perfil natural dos óleos essenciais.

Por fim observa-se que os óleos essenciais obtidos diretamente das sementes apresentam um perfil químico mais equilibrado e condizente com a assinatura fitoquímica característica de *Piper nigrum*. As modificações observadas nas amostras de óleo essencial comercial podem comprometer não apenas a autenticidade botânica dos produtos, mas também suas propriedades funcionais e aplicações terapêuticas que dependem da integridade da matriz fitoquímica original.

## Conclusão

O estudo dos óleos de *Copaifera* spp. (copaíba), *Dipteryx odorata* (cumaru), *Schinus terebinthifolia* (pimenta rosa) e *Piper nigrum* (pimenta preta), utilizou métodos avançados de análise química, incluindo GC-MS, HPLC, AE-IRMS. Essas técnicas permitiram uma caracterização detalhada da composição química dos óleos, a detecção de adulterações e a validação da origem botânica e geográfica dos extratos, o que permitiu avaliação da autenticidade e da qualidade desses produtos.

As análises dos óleos de copaíba revelaram uma clara distinção entre produtos com predominância de compostos voláteis, como o trans- $\beta$ -cariofileno — principal marcador de óleos essenciais (CO-01 e CO-02) — e aqueles com maior teor de diterpenos, como os ácidos copálico e hardwickico, típicos de resinas (CO-03 e CO-04). Essa diferenciação é essencial para orientar o uso adequado de cada tipo: enquanto os óleos essenciais são mais indicados para a aromaterapia e cosmética, as resinas apresentam melhor desempenho em aplicações terapêuticas e farmacêuticas.

No caso do cumaru, a análise confirmou a cumarina como composto majoritário nas amostras genuínas (CU-02, CU-03 e CU-05), consolidando sua importância para as indústrias de perfumaria e cosméticos. Em contrapartida, amostras como CU-04 e CU-06 apresentaram perfis químicos incompatíveis, com predomínio de ácidos graxos, indicando provável adulteração com óleos vegetais mais baratos. A análise isotópica se mostrou importante na validação da autenticidade de óleos essenciais, mostrando ser eficaz na rastreabilidade e na confiança na cadeia produtiva.

As análises do óleo essencial de pimenta rosa evidenciaram a complexidade química dessa espécie e a vulnerabilidade do produto a adulterações. A amostra de referência (PR-04), obtida de sementes por extração controlada, apresentou altos teores de  $\alpha$ -felandreno (27,96%),  $\beta$ -felandreno (15,98%) e  $\delta$ -3-careno (16,64%), constituindo o perfil químico autêntico de *Schinus terebinthifolia*. A amostra PR-02 demonstrou similaridade com esse padrão, enquanto PR-01 e PR-03 apresentaram indícios de adulteração, com adição de compostos

sintéticos e solventes industriais. A análise enantiomérica reforçou essas conclusões, mostrando padrões quirais compatíveis apenas nas amostras autênticas, enquanto as demais revelaram perfis distorcidos.

No caso da pimenta preta, a comparação entre óleos comerciais (PP-01 a PP-03) e amostras obtidas por extração direta das sementes (PP-04 a PP-06) evidenciou discrepâncias importantes. Os óleos autênticos demonstraram maior consistência nos níveis de  $\beta$ -cariofileno (22,25% a 38,6%), sabineno e limoneno, compostos-chave para as propriedades aromáticas e terapêuticas do óleo. Já o óleo PP-01 apresentou contaminação com di-hexil ftalato (46,15%) e baixos níveis de  $\beta$ -cariofileno, sinalizando adulteração ou má prática no processamento. As análises de quiralidade revelaram padrões irregulares nos óleos comerciais, contrastando com a assinatura enantiomérica característica das amostras naturais, especialmente quanto ao limoneno e ao linalol.

A integração das análises permitiu não apenas validar a autenticidade dos óleos essenciais brasileiros estudados, mas também estabelecer critérios objetivos de qualidade, com base em múltiplos marcadores químicos, parâmetros enantioméricos e dados isotópicos. Os principais critérios que podem ser estabelecidos são:

- Perfil químico majoritário característico, com identificação de compostos-chave esperados para cada espécie (ex.: trans- $\beta$ -cariofileno para copaíba; cumarina para cumaru;  $\alpha$ -felandreno para pimenta rosa;  $\beta$ -cariofileno para pimenta preta).
- Padrões enantioméricos naturais, com proporções específicas dos enantiômeros que distinguem óleos autênticos de adulterados.
- Ausência de contaminantes e solventes industriais, como di-hexil ftalato e derivados glicólicos, cuja presença compromete a integridade do produto.
- Rastreabilidade isotópica, com uso de AE-IRMS para validar a origem geográfica e o modo de cultivo das matérias-primas.
- Estabilidade química e frescor, avaliados por marcadores oxidativos e produtos de degradação.

- Correspondência com amostras de referência, como PR-04 (pimenta rosa), PP-05 (pimenta preta) e CU-07 (cumaru), que servem como padrão comparativo para controle de qualidade.

Esses critérios apresentados fornecem uma base sólida para a padronização da cadeia produtiva de óleos essenciais, desde a extração até a comercialização, e permitem o desenvolvimento de protocolos de certificação de autenticidade. Os resultados obtidos reforçam a importância de análises multidimensionais para prevenir adulterações, assegurar a eficácia terapêutica dos produtos e promover a valorização das espécies nativas brasileiras no mercado internacional.

Por fim, os dados aqui apresentados e discutidos contribuem para o avanço do conhecimento sobre a composição, autenticidade e aplicabilidade dos óleos de copaíba, cumaru, pimenta rosa e pimenta preta, evidenciando o papel da ciência analítica para a sustentabilidade e competitividade da biodiversidade brasileira. A continuidade desta linha de pesquisa poderá subsidiar políticas públicas, práticas industriais e certificações que assegurem a origem, qualidade e segurança dos óleos essenciais nacionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, ROBERT P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**, 4.1. Allured Publ Crop Carol Steam, IL, 2017.
- ALI, Abdu Hussen. **High-performance liquid chromatography (HPLC): a review**. Ann. Adv. Chem, v. 6, p. 010-020, 2022.
- ASSOCIAÇÃO FRANCESA DE NORMALIZAÇÃO. **Óleos Essenciais: monografias sobre óleos essenciais (A a Y)**. 6. ed. Paris: PARA GRAPHIC, 2 v. ISBN 2-12-177561-7. 2000.
- BAKKALI, F. *et al.* **Biological effects of essential oils – A review**. Food and Chemical Toxicology, 46(2), p. 446-475, 2008.
- BARATA, L. M., ANDRADE, E. H., RAMOS, A. R., LEMOS, O. F., SETZER, W. N., BYLER, K. G., MAIA, J. G., SILVA, J. K. R. **Secondary metabolic profile as a tool for distinction and characterization of cultivars of black pepper (*Piper nigrum* L.) cultivated in Pará State, Brazil**. International journal of molecular sciences, v. 22, n. 2, p. 890, 2021.
- BARBIERI, Cinzia *et al.* **Essential oils: market and legislation**. Potential of essential oils, p. 107-127. doi:10.5772/intechopen.77725. 2018.
- BHARADVAJA, Navneeta. **Aromatic plants: a multifaceted asset**. Brazilian Journal of Botany, v. 46, n. 2, p. 241-254, 2023.
- BIZZO, Humberto R.; REZENDE, Claudia M. **O mercado de óleos essenciais no Brasil e no mundo na última década**. Química Nova, v. 45, p. 949-958, 2022.
- BROCHINI, C. B.; LAGO, J. H. G. **Aplicação de técnicas cromatográficas e espectrométricas como ferramentas de auxílio na identificação de componentes de óleos voláteis**. Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 17, n. 2, p. 266-270, 2007.
- BURT, Sara. **Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review**. International Journal of Food Microbiology, v. 94, n. 3, p. 223-253, 2004.
- CAMILLO, Julcéia. ***Shinus terebinthifolius*: Aroeira-vermelha. Plantas para o Futuro: Região Nordeste**. Embrapa. Cap. 5; p. 615-627. 2018.
- CARVALHO, S.V.A.; JESUS, N.B. Uma breve apresentação. In: GOMES, L.J.; SILVA-MANN, R.; MATTOS, P.P.; RABBANI, A.R.C. **Pensando a biodiversidade: aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi)**. Editora UFS, São Cristovao, CE. 2013.
- ÇIÇEK, Serhat Sezai; BARBOSA, Anna Laís Pfeifer; GIRRESER, Ulrich. **Quantification of diterpene acids in Copaiba oleoresin by UHPLC-ELSD and heteronuclear two-dimensional qNMR**. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 160, p. 126-134, 2018.
- COFRAC. **Normes et référentiels d'accréditation**. Disponível em: <https://www.cofrac.fr/laccreditation/normes-et-referentiels>. Acesso em: junho de 2025.

COPLEN, Tyler B *et al.* **Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results.** Rapid communications in mass spectrometry, v. 25, n. 17, p. 2538-2560, 2011.

CORADIN, Lidio; CAMILLO, Julcélia; PAREYN, Frans Germain Corneel (Ed.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Nordeste.** MMA. Brasília, DF. Cap. 5, p. 402-413. 2018.

DOSOKY, N. S., SATYAL, P., BARATA, L. M., SILVA, J. K. R., & SETZER, W. N. **Volatiles of black pepper fruits (*Piper nigrum* L.).** Molecules, v. 24, n. 23, p. 4244, 2019.

DUARTE, Maria de Lurdes Reis. **Cultivo de Pimenta-do-reino na Região Norte.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. MAPA. 2004.

FERREIRA, A. I. A. J. V. **Espectrometria de massa de razões isotópicas.** Tese Doutorado em Química – Especialidade em Química Analítica – Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2008.

FERREIRA, T.C.; BERNARDES, V.P.; SOUZA, B.C.M. **Trichoderma e óleo vegetal: alternativas para o controle de fitopatógenos de espécies florestais.** Cadernos de Agroecologia, 8(2), 2013.

FRANCE-CERTIFICATION. **ISO 17025 – Qu'est-ce que l'ISO 17025?** Disponível em: <https://www.france-certification.com/cofrac-accreditation-laboratoire/iso-17025/>. Acesso em: junho de 2025.

FUNASAKI, M.; BARROSO, H.C.; FERNANDES, V.L.A.; MENEZES, I.S. **Amazon rainforest cosmetics: chemical approach for quality control.** Química Nova, 39(2), 194-209, 2016.

GEHRKE, I.T.S.; STUKER, C.Z.; STOLZ, E.D. E MOREL, A.F. **Identificação dos principais constituintes do óleo essencial dos frutos de (*Schinus terebinthifolius* Raddi) da região noroeste do RS e atividade antimicrobiana.** Anais. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, PN-148, Águas de Lindóia. 2007.

GILBERT, B.; FAVORETO, R. ***Schinus terebinthifolius* Raddi.** Revista Fitos, 6(1), 43-56, 2011.

GUPTA, I.; SINGH, R.; MUTHUSAMY, S.; SHARMA, M.; GREWAL, K.; SINGH, H. P.; BATISH, D. R. **Plant essential oils as biopesticides: Applications, mechanisms, innovations, and constraints.** Plants, v. 12, n. 16, p. 2916, 2023.

INDEXBOX. **Latin America and the Caribbean's Essential Oils Market Overview 2024.** 2024. Disponível em: <https://www.indexbox.io/blog/essential-oils-latin-america-and-the-caribbean-market-overview-2024-1/>. Acesso em: 5 jul. 2025.

ISA - Institut des Sciences Analytiques. **Présentation de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA).** Université Claude Bernard Lyon 1, 2025. Disponível em: <https://www.univ-lyon1.fr/>. Acesso em: 05 de julho de 2025.

ISMAN, M. B. **Botanical insecticides in the twenty-first century.** Annual Review of Entomology, v. 65, p. 233-249, 2020.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 9235:2021 – Aromatic natural raw materials — Vocabulary.** 3. ed. 8 p. Genebra: ISO, jun. 2021.

JAYASENA, Dinesh D.; JO, Cheorun. **Essential oils as potential antimicrobial agents in meat and meat products: A review**. Trends in Food Science & Technology, v. 34, n. 1, p. 96-108, 2013.

JESUS, N.B.; SOUZA, A.L.G.; SANTOS, S.L.M.; GOMES, L.J. Cadeia produtiva. In: GOMES, L.J.; SILVA-MANN, R.; MATTOS, P.P.; RABBANI, A.R.C. **Pensando a biodiversidade: aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi.)**. São Cristóvão: Editora UFS, 372 p. 2013.

JUGREET, B. Sharmeen *et al.* **Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils**. Trends in Food Science & Technology, v. 101, p. 89-105, 2020.

KANEKO, E.; MATSUI, K.; NAKAHARA, R.; ARIMURA, G. I. **Novel potential of rose essential oil as a powerful plant defense potentiator**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 72, n. 12, p. 6526-6532, 2024.

KAUR, Gurleen; SHARMA, Sahil. **Gas chromatography-a brief review**. International Journal of Information and Computing Science, v. 5, n. 7, p. 125-131, 2018.

LAMEIRA, O.A.; OLIVEIRA, E.C.P.; ZOGHBI, M.G.B. **Identificação da época de coleta do óleo de copaíba (*Copaifera* sp.) no município de Moju-PA**. Horticultura Brasileira, 23(2), 1-4, 2005.

LAMEIRA, Osmar Alves *et al.* ***Copaifera* spp. Copaíba**. Plantas para o Futuro: Região Norte. Embrapa. p. 1028-1040. 2015.

LEIROSE, G. D.; LOUSTALOT, M. F. G.; OLIVEIRA, A. H. **A aplicação de multi-isótopos para controle de qualidade: ácido tartárico**. Brazilian Applied Science Review, Curitiba, v. 4, n. 6, p. 3837-3844, 2020.

LIMA, Ana Laura. **Agricultores plantam árvores para cultivar pimenteira-do-reino. Embrapa Amazônia Oriental**. 2023. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/78210390/agricultores-plantam-arvores-para-cultivar-pimenteira-do-reino>. Acesso em julho de 2024.

MARRIOTT, Philip J.; SHELLIE, Robert; CORNWELL, Charles. **Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils**. Journal of chromatography A, v. 936, n. 1-2, p. 1-22, 2001.

MÁTHÉ, Ákos; SILVA, José Crisólogo de Sales. **Introduction to medicinal and aromatic plants in Brazil**. Medicinal and Aromatic Plants of South America: Brazil, p. 47-69, 2018.

MAZZA, M.C.M.; MAZZA, C.A.S.; NADOLNY, G.A.; CARVALHO, P.E.R. ***Schinus terebinthifolius* (Aroeira-pimenteira)**. Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. Biodiversidade 40. 2011.

MICHALAK, Monika; PERZAK, Monika; KRECISZ, Beata; SULIGA, Edyta. **Bioactive Compounds for Skin Health: A Review**. Nutrients. v. 13, n. 1, p. 203, 2021.

NASCIMENTO, Lidiane Diniz *et al.* ***Dipteryx Odorata*. Cumarú**. Plantas para o Futuro: Região Norte - Aromáticas. Embrapa. Cap. 5; p. 615-627. 2015.

NEVES, E.J.M.; SANTOS, A.M.; GOMES, J.B.V.; RUAS, F.G.; VENTURA, J.A. **Cultivo da aroeira-vermelha (*Schinus terebinthifolius* Raddi) para produção de pimenta-rosa**. Colombo: Embrapa Florestas. 2016.

OLIVEIRA, Mariana S. *et al.* **Chemical composition and antifungal and anticancer activities of extracts and essential oils of *Schinus terebinthifolius* Raddi fruit**. Revista Fitos, 2018.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Brasil é o país com maior biodiversidade do mundo**. ONU News. 2019. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2019/03/1662482>. Acesso em: 5 jul. 2025.

PARREIRAS, N. de S. **Aromaterapia: mercado em ascensão no Brasil**. Campo & Negócios, 1 fev. 2023. Disponível em: <https://campoenegocios.com/aromaterapia-mercado-em-ascensao-no-brasil/>. Acesso em: 5 jul. 2025.

RÊGO, L.J.S. **Análise econômica da produção da amêndoa de cumaru e caracterização do seu mercado em Santarém e Alenquer, Pará**. 124f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2014.

RIBEIRO, Victor Pena *et al.* **Brazilian medicinal plants with corroborated anti-inflammatory activities: a review**. Pharmaceutical biology, v. 56, n. 1, p. 253-268, 2018.

RIGAMONTE-AZEVEDO, O.C. **Copaíba: estrutura populacional, produção e qualidade do oleoresina em populações nativas do sudoeste da Amazônia**. 87p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Acre, Rio Branco. 2004.

SANTOS, A.O.; UEDA-NAKAMURA, T.; DIAS FILHO, B.P.; VEIGA JÚNIOR, V.F.; PINTO, A.C.; NAKAMURA, C.V. **Antimicrobial activity of Brazilian copaiba oils obtained from different species of the *Copaifera* genus**. Memórias do Instituto Oswaldo Cruz, 103(3), 277-281, 2008.

SANTOS, Deyvison Luz; MORAES, Jones Souza; ARAÚJO, Zilah Therezinha de Souza; SILVA, Iracely Rodrigues. **Saberes tradicionais sobre plantas medicinais na conservação da biodiversidade amazônica**. Ciências em foco, v. 12, n. 1. São Paulo. 2019.

SANTOS, I.T.B.F.; SANTOS, T.S.; SILVA, F.L.S.; GAGLIARDI, P.R.; OLIVEIRA-JUNIOR, L.F.G.; BLANK, A.F. **Óleo essencial de *Schinus terebinthifolius* Raddi como controle alternativo de *Colletotrichum gloeosporioides* e *Lasiodiplodia theobromae*, fungos fitopatogênicos de pós-colheita**. International Symposium on Technological Innovation. Anais. Aracajú-SE. 2014.

SHANLEY, P.; LEITE, A.; ALECHANDRE, A.; AZEVEDO, C. **Copaíba**. In: Shanley, P. & Medina, G. (eds.). Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica. CIFOR/Imazon, Belém, 300p. 2005.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Cengage Learning. 8ª edição. 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

STASI, L.C. *et al.* **Fabales medicinais**. In: DI STASI, L.C.; HIRUMA-LIMA, C.A. Plantas medicinais na Amazônia e na Mata Atlântica, 2 ed. Editora UNESP, p. 276-320. São Paulo. 2002.

SUZUKI, R.; MATSUSHITA, Y.; IMAI, T.; SAKURAI, M.; JESUS, J.M.H.; OZAKI, S.K.; FINGER, Z.; FUKUSHIMA, K. **Characterization and antioxidant activity of Amazonian woods**. Journal of Wood Science, 54(2), 174-178, 2008.

TRENDECONOMY. Brazil. Exports. **Essential oils, including concretes and absolutes; resinoids; extracted oleoresins; concentrates of essential oils in fats, in fixed oils, in waxes or the like - 2023**. Disponível em: [https://trendeconomy.com/data/export\\_h2?commodity=3301&reporter=Brazil&time\\_period=2023&trade\\_flow=Export](https://trendeconomy.com/data/export_h2?commodity=3301&reporter=Brazil&time_period=2023&trade_flow=Export). Acesso em: 5 jul. 2025.

United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD). **Trade in Natural Resources: Challenges in International Trade**. 2018.

VEIGA-JÚNIOR, V.F., ROSAS, E.C., CARVALHO, M.V., HENRIQUES, M.G.M.O., PINTO, A.C. **Chemical composition and anti-inflammatory activity of copaíba oils from *Copaifera cearensis* Huber ex Ducke, *Copaifera reticulata* Ducke and *Copaifera multijuga* Hayne – A comparative study**. Journal of Ethnopharmacology, 112, 248-254, 2007.

VEIGA-JUNIOR, Valdir F.; PATITUCCI, Maria Lucia; PINTO, Ângelo C. **Controle de autenticidade de óleos de copaíba comerciais por cromatografia gasosa de alta resolução**. Química Nova, v. 20, p. 612-615, 1997.

VEIGA-JUNIOR, Valdir F.; PINTO, Ângelo C. 2002. **O gênero *Copaifera* L.** Química Nova, 25, 273-286, 2002.

VIEIRA, I.C.G.; VEIGA, J.B.; YARED, J.A.G.; SALOMÃO, R.P.; OHASHI, S.T.; BRIENZA-JUNIOR, S. **Bases Técnicas e Referenciais para o Programa de Restauração Florestal do Pará: Um Bilhão de Árvores para a Amazônia**. Pará Desenvolvimento, 2, 2009.

WORLD WILDLIFE FUND. **Benefícios e custos do uso da biodiversidade**. Disponível: [https://www.wwf.org.br/natureza\\_brasileira/especiais/biodiversidade/beneficios\\_custos\\_biodiversidade/#:~:text=%C3%89%20ela%20que%20fornece%20alimentos,tamb%C3%A9m%20econ%C3%B4mico%20para%20os%20homens](https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/especiais/biodiversidade/beneficios_custos_biodiversidade/#:~:text=%C3%89%20ela%20que%20fornece%20alimentos,tamb%C3%A9m%20econ%C3%B4mico%20para%20os%20homens). Acesso em: fevereiro de 2024.

XAVIER-JUNIOR, Francisco Humberto *et al.* **Development of a gas chromatography method for the analysis of copaiba oil**. Journal of chromatographic science, v. 55, n. 10, p. 969-978, 2017.

ZAU, M.D.L.; VASCONCELOS, R.P.; GIACON, V.M.; LAHR, F.A.R. **Avaliação das propriedades química, física e mecânica de painéis aglomerados produzidos com resíduo de madeira da Amazônia - *Cumaru* (*Dipteryx odorata*) e resina poliuretana à base de óleo de mamona**. Polímeros, 24(6), 726-732, 2014.

ZIECH, R.E.; FARIAS, L.D.; BALZAN, C.; ZIECH, M.F.; HEINZMANN, B.M.; LAMEIRA, O.A.; VARGAS, A.C. de. **Atividade antimicrobiana do oleorresina de copaíba (*Copaifera reticulata*) frente à *Staphylococcus coagulase positiva* isolados de casos de otite em cães**. Pesquisa Veterinária Brasileira, 33(7), 909-913, 2013.