

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

Jhonatan Bispo de Oliveira

Desenvolvimento de um Cartucho Microporoso Hidrofílico para Microextração Verde e sua Aplicação na Análise de Amostras Ambientais e Alimentares por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

Belo Horizonte

2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.694

T. 768

Jhonatan Bispo de Oliveira

Desenvolvimento de um Cartucho Microporoso Hidrofílico para Microextração Verde e sua Aplicação na Análise de Amostras Ambientais e Alimentares por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Zenilda de Lourdes Cardeal.

Coorientador: Prof. Dr. Patterson Patricio de Souza.

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

O48d
2025
T

Oliveira, Jhonatan Bispo de.

Desenvolvimento de um cartucho microporoso hidrofílico para microextração verde e sua aplicação na análise de amostras ambientais e alimentares por cromatografia gasosa bidimensional abrangente [manuscrito] / Jhonatan Bispo de Oliveira. 2025.

325 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.

Coorientador: Patterson Patrício de Souza.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 201-222.

Apêndices: f. 223-325.

1. Química analítica – Teses. 2. Preparação de amostra (Química) – Teses. 3. Inovações tecnológicas – Teses. 4. Química verde – Teses. 5. Cromatografia a gás – Teses. I. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Orientadora. II. Souza, Patterson Patrício de, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Desenvolvimento de um Cartucho Microporoso Hidrofílico para Microextração Verde e sua Aplicação na Análise de Amostras Ambientais e Alimentares por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente"

Jhonatan Bispo de Oliveira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora
UFMG

Prof. Patterson Patrício de Souza - Coorientador
CEFET-MG

Profa. Elina Bastos Caramão
UFS

Prof. Humberto Ribeiro Bizzo
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Profa. Adriana Ferreira Faria
UFMG

Prof. Ricardo Mathias Orlando
UFMG

Belo Horizonte, 17 de dezembro de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Zenilda de Lourdes Cardeal, Professora do Magistério Superior**, em 18/12/2025, às 09:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adriana Ferreira Faria, Professora do Magistério Superior**, em 18/12/2025, às 13:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Mathias Orlando, Professor do Magistério Superior**, em 19/12/2025, às 08:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patterson Patricio de Souza, Usuário Externo**, em 19/12/2025, às 09:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Humberto Ribeiro Bizzo, Usuário Externo**, em 19/12/2025, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elina Bastos Caramão, Usuária Externa**, em 24/12/2025, às 15:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4824189** e o código CRC **38AB39FC**.

Dedico esse trabalho à minha avó, Edith de Almeida Bispo (in memoriam), cuja luz e amor continuam iluminando meu caminho. Esta conquista é também dela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, fonte de toda sabedoria, minha eterna gratidão. A Ele agradeço por ter me dado forças nos momentos difíceis, serenidade diante dos desafios e inspiração para seguir em frente. Agradeço ainda pela oportunidade de trilhar o caminho da pesquisa e por despertar em mim a paixão pelo conhecimento e pelo ensino, dois pilares que hoje definem minha vocação profissional e pessoal.

Expresso minha profunda gratidão às instituições que foram fundamentais na minha formação acadêmica e pessoal: a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Ambas me proporcionaram uma base sólida de conhecimento, experiências inesquecíveis e um ambiente acadêmico fértil para o desenvolvimento intelectual. Agradeço às estruturas institucionais, aos programas de pesquisa e às oportunidades de participação em projetos desafiadores que me permitiram crescer como estudante, pesquisador e cidadão.

Aos docentes dessas instituições, minha sincera reverência. Cada aula, cada orientação e cada conversa contribuíram para moldar minha visão crítica e minha postura ética diante da ciência e da vida. Em especial, deixo um agradecimento especial aos meus orientadores, Zenilda e Patterson, que acolheram minhas ideias, acreditaram no meu potencial e me abriram as portas da pesquisa com generosidade e comprometimento. Sua dedicação, paciência, incentivo e apoio foram decisivos para que este trabalho se concretizasse. Mais do que orientadores, tornaram-se amigos para toda a vida, e sou imensamente grato por essa parceria que transcende os muros da universidade. Registro também minha gratidão a outros professores que desempenharam papéis importantes na minha jornada: Patrícia, Binatti, Emerson e Hélvecio. Suas contribuições, orientações e palavras de encorajamento em diferentes momentos foram essenciais para o meu desenvolvimento acadêmico e humano.

À minha família, meu porto seguro, minha base e meu maior alicerce. Aos meus pais, Donizete e Vilcivane, dedico com amor e gratidão este trabalho. Sua força, resiliência e apoio incondicional foram fundamentais em todos os momentos da minha vida. Mesmo diante das dificuldades, nunca deixaram de acreditar em mim. Foram vocês que me ensinaram o valor do esforço, da honestidade e da educação como caminho de transformação. À minha irmã, companheira de tantas jornadas, meu agradecimento especial. Seu apoio na execução deste trabalho, seu incentivo constante e sua admiração

sincera me motivaram a dar o meu melhor. Aos meus familiares que, de forma direta ou indireta, contribuíram para minha formação, minha gratidão. Cada gesto, cada palavra de apoio, cada oração e cada demonstração de carinho teve valor imensurável. Obrigado por caminharem ao meu lado mesmo nos bastidores.

À minha noiva Hemily, minha parceira de vida, amor e sonhos. Sua presença foi fundamental em todas as fases deste doutorado. Obrigado por estar ao meu lado nos momentos de incerteza, por me lembrar da minha capacidade quando duvidei de mim mesmo, e por comemorar cada pequena conquista como se fosse sua. Seu amor, paciência, generosidade e incentivo foram combustíveis essenciais para que eu completasse esta etapa com serenidade e confiança.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para que esta tese se tornasse realidade, amigos, colegas de pesquisa, técnicos de laboratório, servidores administrativos, e tantos outros que cruzaram meu caminho e deixaram marcas positivas. Cada colaboração, por menor que pareça, teve grande importância e será lembrada com gratidão.

“A fé e a razão são como as duas asas com as quais o espírito humano se eleva para a contemplação da verdade. Deus colocou no coração humano o desejo de conhecer a verdade e, em última instância, de conhecer a Ele próprio.”

São João Paulo II (Fides et Ratio)

RESUMO

Esta tese apresenta o desenvolvimento e a validação de um cartucho microporoso hidrofílico (HMCart), uma inovação em preparo de amostras para análises ambientais e alimentares complexas. Associado à técnica de microextração em fase sólida por imersão direta (DI-SPME), o dispositivo atua como um filtro seletivo, protegendo a fibra e permitindo seu contato direto com amostras sólidas sem a necessidade de etapas agressivas de pré-tratamento. A robustez da metodologia foi demonstrada por meio de sua aplicação bem-sucedida em diversas matrizes complexas, incluindo a detecção de adulterantes em fitoterápicos, a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solos, a investigação de HPAs e agrotóxicos em especiarias e ervas. Além do mais, o método permitiu a caracterização de compostos orgânicos voláteis (COVs) e semivoláteis (COSVs) em cascas de jabuticaba, plantas alimentícias não convencionais (PANCs) e especiarias, com ênfase para a identificação de terpenos bioativos e o cálculo de seus valores de atividade de odor (OAV). A combinação do HMCart-DI-SPME com a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) foi fundamental para superar a complexidade das matrizes analisadas. Esta abordagem sinérgica proporcionou elevada capacidade de separação, identificação e quantificação, aliada a alta sensibilidade analítica, garantindo assim a robustez e confiabilidade dos resultados. A avaliação do método sob a ótica da química analítica verde (QAV), utilizando a ferramenta *AGREE*, comprovou sua contribuição para a redução no consumo de solventes, no tempo de análise e no desgaste de consumíveis. Esses avanços demonstram não apenas a robustez e versatilidade analítica do sistema, mas também seu elevado nível de maturidade tecnológica, posicionando-o como uma solução promissora para aplicação em rotinas laboratoriais e processos de monitoramento em escala real. Assim, a tese consolida uma contribuição original para o campo de preparo de amostras, oferecendo uma estratégia inovadora e sustentável com grande potencial de aplicação em controle de qualidade, monitoramento ambiental e exploração de compostos bioativos de interesse alimentar e sensorial.

Palavras-chave: cartucho microporoso hidrofílico; microextração em fase sólida por imersão direta; cromatografia gasosa bidimensional abrangente; volatiloma; química analítica verde.

ABSTRACT

This thesis presents the development and validation of a hydrophilic microporous cartridge (HMCart), an innovation in sample preparation for complex environmental and food analyses. Combined with the direct immersion solid-phase microextraction (DI-SPME) technique, the device serves as a selective filter, protecting the fiber and enabling direct contact with solid samples without the need for harsh pre-treatment steps. The robustness of the methodology was demonstrated through successful application to various complex matrices, including the detection of adulterants in herbal medicines, the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils, and the analysis of PAHs and pesticides in spices and herbs. Additionally, the method enabled the characterization of volatile organic compounds (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs) in jaboticaba peels, unconventional edible plants (PANCs), and spices, with emphasis on identifying bioactive terpenes and calculating their odor activity values (OAVs). The combination of HMCart-DI-SPME with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) was essential to address the complexity of the analyzed matrices. This synergistic approach provided high separation, identification, and quantification capacity, along with excellent analytical sensitivity, ensuring the robustness and reliability of the results. Evaluation of the method from a green analytical chemistry perspective, using the AGREE tool, confirmed its contribution to reducing solvent consumption, analysis time, and consumable wear. These advances demonstrate not only the analytical robustness and versatility of the system but also its high level of technological maturity, positioning it as a promising solution for implementation in laboratory routines and real-scale monitoring processes. Therefore, this thesis consolidates an original contribution to the field of sample preparation, offering an innovative and sustainable strategy with significant potential for application in quality control, environmental monitoring, and the exploration of bioactive compounds of food and sensory interest.

Keywords: hydrophilic microporous cartridge; direct immersion solid phase microextraction; comprehensive two-dimensional gas chromatography; volatilome; green analytical chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição dos tipos de preparo de amostra utilizados em combinação com GC×GC no período de 2016 a 2020, aplicação na área biomédica, alimentos e plantas. FG – Fase gasosa; FL – Fase líquida; FS – Fase sólida (FRANCHINA <i>et al.</i> , 2021). ..	34
Figura 2. Esquema do dispositivo comercial genérico para SPME – Modificado (PAWLISZYN; LORD, 2010).	36
Figura 3. Tipos de amostragem por SPME. (a) DI. (b) HS – Modificado (ZHAKUPBEKOVA; BAIMATOVA; KENESSOV, 2019).	37
Figura 4. Esquema do método extração DI-CF-SPME usando resfriamento com nitrogênio líquido (MENEZES, H. C., 2011).	38
Figura 5. Esquema representativo do processo de geração dos diagramas por GCxGC (COELHO, 2023).	45
Figura 6. Esquema do sistema de modulação longitudinalmente criogênica em <i>loop</i> – Modificado (BAHAGHIGHAT; FREYE; SYNOVEC, 2019).	46
Figura 7. Esquema do modulador de fluxo diferencial <i>Reverse Fill/Flush</i> CFT GCxGC. a) Direção do fluxo de coleta. b) Direção do fluxo de injeção - Modificado (GIARDINA <i>et al.</i> , 2018).	47
Figura 8. Modelo de diagrama de derivado de petróleo estruturado – Modificado (AREY <i>et al.</i> , 2022).	48
Figura 9. As regiões estruturais de COVs provenientes de óleo essencial – Modificado (HE <i>et al.</i> , 2023).	48
Figura 10. Exemplo de pictograma obtido pela calculadora AGREE.	50
Figura 11. Representação esquemática do funcionamento e das aplicações do HMCart na análise de fitoterápicos por GC×GC.	53
Figura 12. Esquema do preparo de amostras com o HMCart na extração DI-SPME. a) Amostra de fitoterápico. b) Amostra inserida no HMCart. c) HMCart inserido no frasco SPME contendo 19,0 mL de água. d) Transferência de massa e retenção de partículas nas condições otimizadas.	56
Figura 13. Fibra de SPME danificada por impregnação com partículas de matriz sólida. A imagem foi tirada com uma Lupa Eletrônica de Microscópio Digital com ampliação de 1600x.	58

Figura 14. Exemplo de materiais testados para confecção do filtro para análise DI-SPME. (a) Papel de fibra. (b) Filtro confeccionado de papel de fibra. (c) Papel de filtro.....	59
Figura 15. Ilustração do HMCart que filtra partículas sólidas de amostras, permitindo a transferência de massa dos analitos para a solução.	60
Figura 16. Método de utilização de HMCart em amostras sólidas. a) HMCart e suas dimensões. b) Amostra 11 – Espirulina. c) Posicionamento do HMCart com amostra no frasco SPME e diluição. d) Resultado da transferência de massa e retenção de partículas após condicionamento.	60
Figura 17. Pictogramas da métrica analítica AGREE. a) SPME. b) DLLME. c) SLE. d) SPE. e) HMCart-DI-SPME. f) HS-SPME.....	61
Figura 18. Diagramas de cores de GCxGC dos brancos analisados. a) Branco da fibra após o condicionamento. b) Branco da extração da fibra com o HMCart.....	62
Figura 19. Análises de caracterização da membrana hidrofílica microporosa. a) Espectro de FTIR. b) Análise termogravimétrica (preto) e 1ª derivada (vermelho). c) Imagem de MEV. d) Imagem de MEV.	64
Figura 20. Gráfico de efeitos padronizados para os ensaios do planejamento fatorial completo 3 ³	65
Figura 21. Superfícies de resposta 3D do planejamento fatorial. a) Temperatura x Rotação. b) Tempo x Rotação. c) Temperatura x Tempo.	66
Figura 22. Diagrama de ápices das series homólogas dos terpenos: monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos.	68
Figura 23. Avaliação da seletividade do método HMCart-DI-SPME. a) Padrão de cafeína. b) Padrão de fluoxetina. c) Amostra branca (<i>Sceletium tortuosum</i>).	69
Figura 24. Diagrama de cores da análise da amostra de <i>Moder Diet</i> . 1D HP-5MS e 2D HP-INNOWax, demais condições descritas na parte experimental.	72
Figura 25. Comparação do diagrama de cor do perfil da cafeína em amostras adulteradas e não adulteradas. a) Amostra 1 (não adulteradas). b) Amostra 2 (não adulteradas). c) Amostra 5 (não adulteradas). d) Amostra 4 (adulteradas). e) Amostra 6 (adulteradas). f) Amostra 14 (adulteradas).....	73
Figura 26. Representação esquemática do funcionamento e das aplicações do HMCart na análise de solos por GCxGC/FID e avaliação de risco à saúde.....	77
Figura 27. Locais de coleta de amostras de solo na cidade de Divinópolis, Brasil.	78

Figura 28. Distribuição <i>boxplot</i> para PAHs e Σ PAHs (n = 20) em amostras de solo coletadas em diferentes áreas (industrial, comercial, residencial, rural e rodovia) no município de Divinópolis, Brasil.....	87
Figura 29. Distribuição das concentrações de HPAs em amostras de solo analisadas pelo método HMCart-DI-SPME-GC \times GC/FID. a) Composição percentual de cada HPA nas amostras de solo. b) Concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs de LMW e HMW. c) Concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs com 2 a 6 anéis aromáticos. d) Composição percentual de HPAs com 2 a 6 anéis aromáticos.	90
Figura 30. Distribuição da fonte de Σ HPAs. Perfis de fatores da solução PMF: (a) Biomassa (b) Veicular (diesel); (c) Veicular (gasolina); (d) Contribuição da fonte.	92
Figura 31. Gráfico de <i>scores</i> PCA (a) e gráfico de <i>loadings</i> (b) para 20 amostras de solo.	93
Figura 32. Dendograma de HCA para 20 amostras de solo.	94
Figura 33. Razões diagnósticas de HPAs em amostras de solo.	95
Figura 34. Concentrações de BAP _{eq} dos HPAs em cada amostra de solo em relação ao valor de segurança recomendado pela EPA (RBSL) de 210,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$	98
Figura 35. Representação esquemática da contaminação por HPAs e agrotóxicos em temperos e avaliação de risco à saúde.	102
Figura 36. Diagramas de cores GC \times GC das misturas padrão de HPAs (1D: DB-5MS e 2D: DB-17HT). Os HPAs foram extraídos utilizando o sistema HMCart-DI-SPME-GC \times GC/MS. a) HPAs. b) Derivados oxigenados e nitrogenados.....	111
Figura 37. Diagramas de cores GC \times GC das misturas padrão de agrotóxicos (1D: DB-5MS e 2D: DB-17HT). extraídos utilizando o sistema HMCart-DI-SPME-GC \times GC/MS. a) Agrotóxicos organoclorados. b) Agrotóxicos organofosforados.	111
Figura 38. Otimização experimental do método HMCart-DI-SPME para análise de HPAs em especiarias e ervas secas usando um planejamento fatorial fracionado 2IV5 – 1 . (a) Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a extração dos HPAs parentais. (b) Superfície de resposta para a eficiência de extração dos HPAs parentais. (c) Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a extração de oxi- e nitro-HPAs. (d) Superfície de resposta para a eficiência de extração de oxi- e nitro-HPAs.	112
Figura 39. Otimização experimental de um planejamento fatorial fracionado 2IV5 – 1 HMCart-DI-SPME aplicado à extração de agrotóxicos em especiarias e ervas secas. (a) Diagramas de Pareto dos efeitos padronizados para a extração de agrotóxicos. (b)	

Superfície de resposta para a eficiência de extração em função do modificador e do tempo de extração. (c) Superfície de resposta para a eficiência de extração em função da temperatura e do tempo de extração. (d) Superfície de resposta para a eficiência de extração em função dos tempos de extração e de equilíbrio.	114
Figura 40. <i>Boxplot</i> das concentrações de HPAs (n = 44) nas amostras de ervas e especiarias analisadas pelo método HMCart-DI-SPME acoplado à GC×GC/MS.	122
Figura 41. Gráfico das razões diagnósticas utilizadas para avaliar as fontes de HPAs em especiarias e ervas.	126
Figura 42. Valores totais de PAH4 e PAH8 e dos respectivos limites legais obtidos nas análises de ervas e especiarias pelo método HMCart-DI-SPME com GC×GC/MS. ...	127
Figura 43. <i>Boxplot</i> das concentrações de agrotóxicos (n = 29) nas amostras de ervas e especiarias analisadas pelo método HMCart-DI-SPME acoplado à GC×GC/MS.	130
Figura 44. Representação gráfica das concentrações de epóxido de heptacloro nas amostras e do limite legal estabelecido pelo Regulamento (CE) nº 396/2005 da União Europeia (EFSA, 2008a, 2015).....	131
Figura 45. Mapa de cores dos agrotóxicos detectados em amostras de especiarias e ervas. Azul claro: não detectado; amarelo: < LQ do método; laranja: < LMR; vermelho: > LMR. Valores de LMR (em $\mu\text{g kg}^{-1}$): α -BHC (50), β -BHC (50), γ -BHC (50), δ -BHC (50), Aldrin (50), Epóxido de heptacloro B (50); Endossulfano I (250); 4,4'-DDE (250); Dieldrin (50); Sulfotep (10); Forate (100); Dimetoato (10); Dissulfotona (100); Paration (100).	133
Figura 46. Esquema do desenvolvimento e otimização de método HMCart-DI-SPME com GC×GC/Q-TOFMS aplicado à análise de volatiloma de casca de jabuticaba.	143
Figura 47. Gráfico de Pareto para a extração de compostos identificados da jabuticaba utilizando HMCart-DI-SPME, em função dos fatores: (A – tempo de extração, B – temperatura, C – efeito do sal).....	147
Figura 48. Diagramas de cores GC×GC da análise de jabuticaba utilizando DI-SPME sem e com adição de sal. Condições de extração: (a) 20 min, 60,0 °C e 0 % m/v de NaCl. (b) Condições de extração: 20 min, 60,0 °C e 10,0 % m/v de NaCl.....	148
Figura 49. Gráfico de contorno da resposta Doehlert obtido por meio da função de desejabilidade para a interação entre temperatura e tempo de extração na extração de jabuticaba por HMCart-DI-SPME.....	149

Figura 50. Distribuição das classes de compostos detectadas nas cascas de jabuticaba utilizando o método HMCart-DI-SPME-GC×GC/Q-TOFMS.	150
Figura 51. Diagrama de ápice de pico das séries homólogas de compostos na jabuticaba analisada por HMCart-DI-SPME-GC×GC/Q-TOFMS. (a) Terpenos. (b) Ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e ésteres etílicos.	154
Figura 52. Representação esquemática dos objetivos do capítulo com aplicação do HMCart na análise de PANCs.	156
Figura 53. Distribuição por classe química dos compostos identificados em plantas alimentícias não convencionais.	159
Figura 54. Representação esquemática dos objetivos do capítulo com aplicação do HMCart na análise de temperos e avaliação de OAV.	178
Figura 55. Diagrama de cores das séries homólogas de compostos terpênicos em pimentarosa (<i>Schinus terebinthifolia</i>), analisadas por HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS.	184
Figura 56. Resultados gráficos da otimização experimental realizada com planejamento fatorial fracionado para o método HMCart-DI-SPME aplicado à extração de terpenos em especiarias. a) Diagramas de Pareto indicando os efeitos significativos dos fatores avaliados sobre a eficiência da extração. b) Superfície de resposta representando a influência da composição do modificador e da velocidade de agitação na extração dos terpenos.	186
Figura 57. Mapa de calor representando as concentrações dos terpenos identificados nas especiarias analisadas.	190
Figura 58. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV.	197
Figura A1. Teste de retenção do HMCart. a) A amostra é adicionada diretamente à fase aquosa. b) A amostra é adicionada à fase aquosa no HMCart.	233
Figura A2. Diagrama de ápices das series homólogas de diferentes grupos funcionais identificados nas amostras de fitoterápicos. a) Aldeídos. b) Álcoois. c) Aromáticos. d) Cetonas. e) Ésteres. f) Fenóis. g) Furanos. h) Hidrocarbonetos. i) Compostos nitrogenados.	233
Figura A3. Diagrama de cores da análise de seletividade pelo método HMCart-DI-SPME-GC×GC/FID no estudo dos solos. a) Diagrama de cores do padrão de PAHs a 1000 µg/kg, (1) NAP; (2) ACY; (3) ACE; (4) FLU; (5) PHE; (6) ANT; (7) FLA; (8) PYR; (9) BAN;	

(10) CRY; (11) BBF; (12) BKF; (13) BAP; (14) IND; (15) BGP; (16) DBA. b) Diagrama de cores da amostra em branco.....	234
Figura A4. Diagramas de cores das amostras de PANCs. A) <i>Allium tuberosum</i> indicando compostos de enxofre: (a) dissulfeto de metil 2-propenila; (b) (Z)-1-metil-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (c) (E)-1-metil-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (d) trissulfeto de dimetila; (e) dissulfeto de dialila; (f) (E)-1-alila-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (g) (Z)-1-alila-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (h) 3-metil-3H-1,2-ditioi; (i) 2-etil[1,3]ditiano; (j) trissulfeto de metil 2-propenila; (k) trissulfeto de metil propila; (l) (Z)-1-metil-3-(prop-1-en-1-il)trissulfano; (m) (E)-1-metil-3-(prop-1-en-1-il)trissulfano; (n) 4H-1,2,3-tritiina; (o) 2-vinil-4H-1,3-ditiina; (p) trissulfeto de alila; (q) (Z)-1-alila-3-(prop-1-en-1-il)trissulfano; (r) 1,2,4,5-tetratiano; (s) 5-metil-1,2,3,4-tetratiano; (t) 1-(1-(metiltio)propil)-2-propildissulfano; (u) 4-etil-2,3,5,6-tetratia-heptano. B) <i>Bidens alba</i> indicando compostos sesquiterpênicos. C) <i>Xanthosoma sagittifolium</i> indicando os ácidos palmítico e linolênico.....	235
Figura A5. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).	236
Figura A6. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).	237
Figura A7. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).	238
Figura A8. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).	239

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre diferentes dispositivos de proteção aplicados à fibra de SPME.....	42
Tabela 2. Precisão e recuperação para validação analítica da cafeína e fluoxetina.....	69
Tabela 3. Concentração de cafeína e fluoxetina em amostras analisadas neste método.	73
Tabela 4. Resultados de desempenho na validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GCxGC/FID para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação.	82
Tabela 5. Resultados de desempenho da validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GCxGC/MS para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação	116
Tabela 6. Resultados de desempenho na validação da análise de ervas e especiarias pelo método HMCart-DI-SPME-GCxGC/MS, para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação.....	118
Tabela 7. Comparação do número de compostos entre os resultados do presente estudo e outros métodos de extração.	160
Tabela 8. Resultados de desempenho na validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GCxGC/MS para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação	186
Tabela A1. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte.	240
Tabela A2. Experimentos realizados na otimização do processo de extração dos analitos dos fitoterápicos.....	241
Tabela A3. Adulterantes detectados em amostras de fitoterápicos analisadas por HMCart-DI-SPME e GCxGC/Q-TOFMS.....	241
Tabela A4. Locais de amostragem de solo: coordenadas e descrições.	242
Tabela A5. Avaliação comparativa de métodos analíticos para determinação de HPAs em amostras de solo: métodos convencionais de GC/LC versus o método desenvolvido HMCart-DI-SPME-GCxGC/FID	243
Tabela A6. Concentrações de HPAs em amostras de solo e os níveis normativos da USEPA, Espanha, Itália e China, em $\mu\text{g kg}^{-1}$	243

Tabela A7. Concentrações de HPAs em amostras de solo e os níveis normativos brasileiros (Resolução CONAMA 420/2009), em $\mu\text{g kg}^{-1}$	244
Tabela A8. Resultados da razão diagnóstica para cada amostra de solo.....	245
Tabela A9. Concentração BAP_{eq} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs em amostras de solo.....	246
Tabela A10. Condições para a otimização experimental realizada com modelos de planejamento fatorial completo 2IV5 – 1 com três pontos centrais, para análise de especiarias e ervas.	247
Tabela A11. Avaliação comparativa de métodos analíticos para determinação de HPAs em especiarias e ervas, comparando métodos convencionais de GC/LC com a abordagem desenvolvida HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS.....	247
Tabela A12. Um estudo comparativo de alguns parâmetros do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS foi realizado utilizando um método relacionado à análise de resíduos de agrotóxicos por GC em especiarias e ervas.	248
Tabela A13. Concentrações de HPAs em amostras de especiarias e ervas secas (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).	249
Tabela A14. Concentrações de Oxi- e Nitro-HPAs em amostras de especiarias e ervas (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).	251
Tabela A 15. Concentrações de resíduos de agrotóxicos em amostras de especiarias e ervas secas.	252
Tabela A16. Concentração BAP_{eq} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs em amostras de especiarias e ervas secas.....	253
Tabela A17. Avaliação Quantitativa de Risco à saúde de HPAs em especiarias e ervas: BAP_{eq} , CDI, MOE e ILCR.	255
Tabela A18. Estimativa do potencial risco à saúde não carcinogênico de resíduos de agrotóxicos em especiarias e ervas por meio da EDI e do HI.	256
Tabela A19. Respostas observadas em cada condição experimental e valores experimentais e preditos para o volume total de picos e o número de compostos detectados nas cascas de jabuticaba.	257
Tabela A20. Comparação do perfil químico da jabuticaba reportado em estudos da literatura.....	257
Tabela A21. A lista de PANCs utilizadas para o varredura de compostos.	258

Tabela A22. Condições para a otimização experimental realizadas com modelos de planejamento fatorial completo 2IV5 – 1 t com três pontos centrais, na extração de terpenos de especiarias.	258
Tabela A23. Valores de OAVs dos principais terpenos em amostras de especiarias...	259
Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (I) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).....	260
Tabela A25. Identificação dos compostos da casca da jaboticaba (Capítulo V) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).	275
Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).	280
Tabela A27. Concentrações estimadas de terpenos em amostras de especiarias (Capítulo VII) (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).	304

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Primeira dimensão/coluna cromatográfica
2D	Segunda dimensão/coluna cromatográfica
ADI	Ingestão Diária Aceitável (do inglês: <i>Acceptable Daily Intake</i>)
AGREE	<i>Analytical GREENness Metric Approach</i>
AHC	Ácido hidroxicítrico
ANOVA	Análise de variância (do inglês: <i>Analysis of Variance</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BAP _{eq}	Equivalentes de Benzo[a]pireno (do inglês: <i>Benzo[a]pyrene equivalents</i>)
BMDL	Limite inferior de confiança da dose de referência (do inglês: <i>Benchmark Dose Lower Confidence Limit</i>)
BPF	Boas Práticas de Fabricação
CF	Fibra resfriada (do inglês: <i>cold fiber</i>)
CFT	Tecnologia de fluxo capilar (do inglês: <i>Capillary Flow Technology</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COSVs	Compostos orgânicos semivoláteis
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DED	Dispositivo de extração direta (do inglês: <i>Direct Extraction Device</i>)
DI-CF-SPME	Microextração em fase sólida por imersão direta e fibra resfriada (do inglês: <i>Direct Immersion Cold Fiber Solid-Phase Microextraction</i>)
DI-SPME	Microextração em fase sólida por imersão direta (do inglês: <i>Direct Immersion Solid-Phase Microextraction</i>)

DLLME	Microextração dispersiva líquido-líquido (do inglês: <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>)
DVB/CAR/PDMS	Divinilbenzeno/Carboxeno/Polidimetilsiloxano
EDI	Ingestão Diária Estimada (do inglês: <i>Estimated Daily Intake</i>)
EFSA	Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (do inglês: <i>European Food Safety Authority</i>)
EI	Ionização eletrônica (do inglês: <i>Electronic ionization</i>)
ePTFE	Politetrafluoroetileno expandido (do inglês: <i>Expanded Polytetrafluoroethylene</i>)
FID	Detector de ionização de chama (do inglês: <i>Flame Ionization Detector</i>)
FG	Fase gasosa
FS	Fase sólida
FL	Fase líquida
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	Cromatografia gasosa (do inglês: <i>Gas Chromatography</i>)
GC-MS	Cromatografia gasosa e espectrometria de massas (do inglês: <i>Gas chromatography and mass spectrometry</i>)
GC×GC	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês: <i>Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography</i>)
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos (do inglês: <i>Hierarchy Clusters Analysis</i>)
HD	Hidrodestilação
HI	Índice de risco (do inglês: <i>Hazard index</i>)
HMCart	Cartucho microporoso hidrofílico (do inglês: <i>Hydrophilic Microporous Cartridge</i>)

HMCart-DI-SPME	Microextração em fase sólida por imersão direta com cartucho microporoso hidrofílico (do inglês: <i>Hydrophilic Microporous Cartridge Direct Immersion Solid Phase Microextraction</i>)
HMW	Alto peso molecular (do inglês: <i>high molecular weight</i>).
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês: <i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)
HS	<i>Headspace</i>
HS-SDME	Microextração por gota única no modo <i>headspace</i> (do inglês: <i>Headspace single-drop microextraction</i>)
HS-SE	Extração sorptiva no modo <i>headspace</i> (do inglês: <i>Headspace Sorptive extraction</i>)
HS-SPME	Microextração em fase sólida no modo <i>headspace</i> (do inglês: <i>headspace Solid Phase Microextraction</i>)
HFLM-SPME	Microextração fase sólida protegida por membrana líquida de fibra oca (do inglês: <i>Hollow-Fiber Liquid Membrane-Protected Solid-Phase Microextraction</i>)
ILCR	Risco incremental de câncer ao longo da vida (do inglês: <i>Incremental Lifetime Cancer Risk</i>)
INCAT	Armadilha de adsorção capilar com agulha interna (do inglês: <i>Inside Needle Capillary Adsorption Trap</i>)
LC	Cromatografia líquida (do inglês: <i>Liquid Chromatography</i>)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LMW	Baixo peso molecular (do inglês: <i>low molecular weight</i>)
LSE	Extração líquido-sólido (do inglês: <i>Liquid-Solid Extraction</i>)
MAE	Extração assistida por micro-ondas (do inglês: <i>Microwave-Assisted Extraction</i>)

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOE	Margem de exposição (do inglês: <i>Margin of Exposure</i>)
MS	Espectrometria de massas (do inglês: <i>Mass Spectrometry</i>)
MSPD	Dispersão de matriz em fase sólida (do inglês: <i>Matrix Solid-Phase Dispersion</i>)
NaCl	Cloreto de sódio
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês: <i>National Institute of Standards and Technologies</i>)
OAV	Valor de atividade de odor (do inglês: <i>Odor Activity Value</i>)
OEs	Óleos essenciais
PANI/MWCNT	Polianilina/nanotubos de carbono de parede múltipla (do inglês: <i>Polyaniline/Multi-Wall Carbon Nanotubes</i>)
PC	Componentes Principais (do inglês: <i>Principal Components</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês: <i>Principal Components Analysis</i>)
PFE	Extração de fluido pressurizado (do inglês: <i>Pressurized Fluid Extraction</i>)
PDMS	Polidimetilsiloxana
PDMS/DVB	Polidimetilsiloxana/Divinilbenzeno
PMF	Fatoração de Matrizes Positivas (do inglês: <i>Factoring Positive Matrices</i>)
PSD	Dispositivo pneumático de comutação (do inglês: <i>Pneumatic Switching Device</i>)
RBSL	Limite de Triagem Baseado em Risco (do inglês: <i>Risk-Based Screening Threshold</i>)
Q	Quadrupolo
Q-TOFMS	Espectrômetro de massa quadrupolo e tempo de voo (do inglês: <i>Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry</i>)

RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
rpm	rotações por minuto
SD	Desvio padrão (do inglês: <i>Standard deviation</i>)
SDE	Extração por arraste de vapor (do inglês: <i>Steam Drag Extraction</i>)
SFE	Extração com fluido supercrítico (do inglês: <i>Supercritical Fluid Extraction</i>)
SPME	Microextração em fase sólida (do inglês: <i>Solid-Phase Microextraction</i>)
SPE	Extração em fase sólida (do inglês: <i>Solid-Phase Extraction</i>)
TEF	Fator de Equivalência Tóxica (do inglês: <i>Toxic Equivalent Factor</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TOFMS	Espectrômetro de massa de tempo de voo (do inglês: <i>Time-of-Flight Mass Spectrometry</i>)
USE	Extração assistida por ultrassom (do inglês: <i>Ultrasound-Assisted Extraction</i>)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês: <i>United States Environmental Protection Agency</i>)

Sumário

RELEVÂNCIA E OBJETIVOS.....	30
CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
1.1. Preparo de amostras para análises cromatográficas	33
1.2. Microextração em fase sólida	35
1.3. Mecanismos e dispositivos para proteção da fibra de SPME.....	40
1.4. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente	44
1.5. Química analítica verde	48
CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CARTUCHO MICROPOROSO HIDROFÍLICO E ANÁLISE DE FITOTERÁPICOS.....	52
2.1. Introdução	52
2.2. Materiais e métodos.....	53
2.2.1. Reagentes.....	53
2.2.2. Amostras de suplementos fitoterápicos	54
2.2.4. Membrana microporosa hidrofílica	55
2.2.5. Procedimento HMCart-DI-SPME	55
2.2.6. Validação analítica	56
2.2.7. Planejamento fatorial experimental.....	57
2.2.8. Identificação dos compostos.....	57
2.3. Resultados e Discussões.....	58
2.3.1. Confeção do cartucho microporoso hidrofílico	58
2.3.2. Caracterização da membrana microporosa hidrofílica de politetrafluoroetileno expandido	63
2.3.3. Otimização do planejamento fatorial experimental.....	64
2.3.4. Perfil cromatográfico e identificação dos compostos.....	66
2.3.5. Validação analítica	68
2.3.6. Detecção de adulterantes nas amostras.....	70
2.4. Conclusão	74

CAPÍTULO III – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMCart-DI-SPME COM GC×GC À ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SOLOS URBANOS 75

3.1. Introdução 75

3.2. Materiais e métodos..... 77

3.2.1. Reagentes..... 77

3.2.2. Área de estudo e amostragem do solo 78

3.2.3. Condições cromatográficas: GC×GC/FID 79

3.2.4. Procedimento HMCart-DI-SPME 79

3.2.5. Validação Analítica 80

3.2.6. Identificação de fontes por razões diagnósticas, análise multivariada e modelo de Fatoração de Matrizes Positivas (PMF)..... 80

3.3. Resultados e Discussão 82

3.3.1. Validação Analítica 82

3.3.2. Análise de amostras reais 86

3.3.3. Determinação das fontes de emissão 89

3.3.4. Avaliação do risco carcinogênico com base nas concentrações equivalentes de Benzo[a]pireno (BAP_{eq}) 97

3.4. Conclusão 98

CAPÍTULO IV – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMCart-DI-SPME COM GC×GC EM ESTUDOS DE SEGURANÇA DO ALIMENTO: QUANTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E AGROTÓXICOS EM ESPECIARIAS E ERVAS SECA..... 100

4.1. Introdução 100

4.2. Materiais e métodos..... 102

4.2.1. Reagentes..... 102

4.2.2. Seleção das amostras 103

4.2.3. Procedimento HMCart-DI-SPME 104

4.2.4. Planejamento Fatorial Experimental 105

4.2.5. Condições cromatográficas do sistema GC×GC/MS 105

4.2.6. Validação Analítica 106

4.2.7. Análise estatística 106

4.2.8. Razões diagnósticas.....	106
4.2.9. Avaliação do risco à saúde	107
4.3. Resultados e Discussões.....	110
4.3.1. Otimização do método.....	110
4.3.2. Validação Analítica	115
4.3.3. Análise das amostras	121
4.3.4. Avaliação do risco à saúde	135
4.4. Conclusão	139
CAPÍTULO V – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMCart-DI-SPME COM GC×GC NO ESTUDO DO VOLATILOMA DE CASCAS DE JABUTICABA (<i>Plinia cauliflora</i>).....	141
5.1. Introdução	141
5.2. Materiais e métodos.....	143
5.2.1. Seleção dos frutos.....	143
5.2.2. Procedimento HMCart-DI-SPME	144
5.2.3. Condições cromatográficas: GC×GC/Q-TOFMS	144
5.2.4. Identificação dos compostos.....	145
5.2.5. Planejamento fatorial experimental.....	145
5.3. Resultados e discussões	146
5.3.1. Otimização do planejamento fatorial experimental.....	146
5.3.2. Perfil químico e identificação dos compostos	149
5.4. Conclusão	154
CAPÍTULO VI – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMCart-DI-SPME COM GC×GC EM ESTUDO EXPLORATÓRIO DO VOLATILOMA DE PLANTAS ALIMENTÍCIAS NÃO CONVENCIONAIS BRASILEIRAS	155
6.1. Introdução	155
6.2. Materiais e métodos.....	157
6.2.1. Seleção das amostras vegetais	157
6.2.2. Condições cromatográficas: GC×GC/Q-TOFMS	157
6.2.2. Procedimento HMCart-DI-SPME	158
6.2.3. Identificação dos compostos.....	158

6.3. Resultados e discussões	158
6.3.1. Comparação com métodos reportados na literatura	159
6.3.2. Estudo do volatiloma dos compostos nas plantas alimentícias não convencionais	162
6.4. Conclusão	175
 CAPÍTULO VII – CARACTERIZAÇÃO DE TERPENOS EM ESPECIARIAS BRASILEIRAS USANDO HMCart-DI-SPME COM GC×GC E APLICAÇÃO DO VALOR DE ATIVIDADE DE ODOR.....	
7.1. Introdução	177
7.2. Materiais e métodos.....	179
7.2.1. Reagentes.....	179
7.2.2. Seleção das amostras	179
7.2.3. Procedimento HMCart-DI-SPME	180
7.2.4. Condições cromatográficas: GC×GC/MS	180
7.2.5. Planejamento fatorial experimental	181
7.2.6. Validação Analítica	181
7.2.7. Identificação e quantificação dos terpenos	181
7.2.8. Valor de atividade de odor (OAV)	182
7.3. Resultados e Discussões.....	183
7.3.1. Otimização do planejamento fatorial experimental.....	183
7.3.2. Validação Analítica	186
7.3.3. Identificação e quantificação de terpenos em especiarias	188
7.3.4. Principais terpenos responsáveis pelo aroma identificados por OAV nas especiarias	191
7.3.5. Perfis aromáticos dos terpenos identificados nas amostras de especiarias.....	194
7.4. Conclusão	195
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	198
REFERÊNCIAS	200
APÊNDICE	222
APÊNDICE A - Lista de materiais certificados.....	222
APÊNDICE B - Lista de trabalhos apresentados em eventos	229

APÊNDICE C – Produção científica	231
APÊNDICE D – FIGURAS	233
APÊNDICE E – TABELAS	240

RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

Nas últimas décadas a química analítica tem evoluído em resposta à crescente complexidade de matrizes ambientais de alimentos e à necessidade premente de métodos analíticos que conjuguem alta sensibilidade e seletividade com sustentabilidade. A etapa de preparo de amostras, em especial, constitui um dos principais desafios analíticos, uma vez que concentra as principais fontes de erro, como perdas, contaminações e variações que afetam diretamente a confiabilidade e a representatividade dos resultados. Portanto, técnicas que aliem eficácia na extração, minimização no uso de reagentes e adaptabilidade a matrizes complexas tornam-se essenciais para o avanço das ciências analíticas modernas. A proposta de inovação tecnológica, que amplia o escopo de aplicação das fibras SPME, está fundamentada nos princípios da Química Analítica Verde (QAV), visando não apenas reduzir o impacto ambiental das práticas laboratoriais, mas também o desenvolvimento de métodos mais seguros, rápidos, econômicos e alinhados às exigências contemporâneas de sustentabilidade.

Nesse contexto, esta tese apresenta o desenvolvimento, caracterização e aplicação de um novo dispositivo para preparo de amostras: o cartucho microporoso hidrofílico (HMCart). Projetado para atuar como um sistema de proteção e filtração dos analitos em amostras complexas, o dispositivo possibilita o uso de fibras de microextração em fase sólida (SPME) no modo de inserção direta em soluções aquosas, além de facilitar o tratamento dessas amostras sem a necessidade de etapas agressivas ou uso de solventes tóxicos. O HMCart foi desenvolvido para solucionar desafios recorrentes em análises laboratoriais, como a impregnação de partículas nas fibras de SPME, a dificuldade de tratamento de amostras com alta carga sólida e a degradação de compostos durante a manipulação. Constituído por uma membrana hidrofílica de politetrafluoroetileno expandido (ePTFE), o HMCart atua como uma interface seletiva, permitindo a passagem de analitos enquanto retém micropartículas sólidas que poderiam comprometer a integridade do sistema analítico.

Aliado ao novo dispositivo, este trabalho demonstra o potencial da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) usando moduladores de fluxo e térmico com detectores de ionização por chama (FID), espectrometria de massas (MS) e espectrômetro de massas híbrido quadrupolo-tempo de voo (QTOFMS). O uso de GC×GC proporcionou

não apenas maior resolução e separação de compostos em matrizes complexas, mas também ampliou significativamente a capacidade de identificação estrutural e quantificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) e semivoláteis (COSVs) de relevância toxicológica, ambiental e sensorial. O sistema HMCart-DI-SPME-GC×GC mostrou-se versátil e robusto, sendo aplicado com sucesso a uma diversidade de matrizes: desde fitoterápicos e alimentos até amostras ambientais e vegetais.

A relevância deste trabalho está na união entre uma inovação instrumental prática e sua ampla aplicabilidade multidisciplinar. Ao propor um novo dispositivo e validá-lo em múltiplos cenários analíticos, incluindo o controle de qualidade de produtos naturais, a investigação de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), o estudo do volatiloma de frutas nativas e avaliação sensorial de especiarias, esta tese evidencia não apenas a robustez do sistema, mas também sua versatilidade, demonstrada pela capacidade de adaptação às mais diversas necessidades analíticas. Essa evolução demonstra o potencial do HMCart-SPME não apenas como ferramenta de pesquisa, mas também como uma tecnologia transferível para rotinas laboratoriais e processos de monitoramento em escala ampliada. Além disso, a aplicação da métrica AGREE ao longo do estudo reforça o compromisso metodológico com os pilares da Química Verde.

Portanto, esta tese teve como principal objetivo o desenvolvimento de um HMCart associado à técnica de DI-SPME, criando um sistema robusto, aplicável a diferentes matrizes ambientais e de alimentos, como alternativa sustentável aos métodos convencionais. Os objetivos específicos foram:

- Desenvolver e caracterizar o HMCart para uso em microextrações de matrizes complexas;
- Explorar a aplicação da GC×GC como ferramenta essencial para aumentar a capacidade de separação, identificação e quantificação de COVs e COSVs em matrizes ambientais e alimentares complexas.
- Propor e validar analiticamente os métodos;
- Aplicar os métodos desenvolvidos para análise de fitoterápicos e detecção de adulterantes;
- Avaliar a efetividade do HMCart em diferentes matrizes complexas como: HPAs em solos urbanos; contaminantes em especiarias e ervas secas; volatiloma de cascas de jabuticaba;
- Avaliar COVs em plantas alimentícias não convencionais (PANCs);

- Caracterizar terpenos em especiarias brasileiras por meio de valores de atividade de odor (OAV);
- Comparar a abordagem proposta com métodos convencionais de preparo de amostras utilizados para as mesmas matrizes, destacando os ganhos em sustentabilidade, eficiência e redução de impactos ambientais de acordo com os princípios da QAV.

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Preparo de amostras para análises cromatográficas

No processo analítico, todas as fases que antecedem a medição são tão importantes quanto a escolha da técnica para a construção de um método eficaz. Destaca-se a preparação da amostra que se inicia no ponto de coleta e se estende até o momento da análise instrumental. A amostra precisa ser preparada de maneira apropriada para garantir que sua forma final seja compatível com a técnica analítica empregada, preservando a integridade dos analitos e evitando modificações não planejadas. Na prática, o tratamento da amostra exerce um impacto ainda maior sobre a exatidão e a confiabilidade dos resultados do que a própria etapa de medição.

O preparo de amostras é uma etapa particularmente crítica nas análises cromatográficas, com o objetivo de gerar uma solução representativa, reprodutível e homogênea, adequada para injeção na coluna cromatográfica. O preparo deve gerar alíquotas com menos interferentes, que não danifique o sistema analítico, e que seja compatível com o método utilizado. Especificamente na cromatografia gasosa (GC), a amostra deve ser injetável sem comprometer a retenção ou a resolução cromatográfica, sem afetar a fase estacionária, nem interferir no sistema de detecção. Adicionalmente, é desejável que o preparo permita a concentração dos analitos, favorecendo a sensibilidade da detecção e a eficiência da separação (FALAKI, 2021).

Apesar de sua relevância, o preparo de amostras ainda é frequentemente realizado por técnicas convencionais, muitas vezes manuais, demoradas, constituída de múltiplas etapas e com uso intensivo de solventes orgânicos. Esses solventes, além de onerosos, apresentam riscos à saúde e ao meio ambiente, exigindo descarte adequado. A complexidade das etapas envolvidas, especialmente quando se busca isolar os analitos de matrizes complexas, aumenta a probabilidade de erros e pode comprometer a recuperação dos compostos de interesse.

Obter um extrato verdadeiramente representativo constitui um dos maiores desafios do processo analítico. Há uma ampla gama de métodos e técnicas específicas

voltadas ao preparo de amostras oriundas de matrizes complexas, como fitoterápicos, plantas, solo e alimentos, especialmente quando se trata de análises por GC. Dentre os principais métodos utilizados, destacam-se (Figura 1): Extração em Fase Líquida (FL) [1] ou extração Líquido-Líquido (*Liquid-liquid extraction* - LLE) (CABALEIRO *et al.*, 2013); extração com Fluido Supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction* - SFE) (WICKER *et al.*, 2018); extração Assistida por Micro-ondas (*Microwave-Assisted Extraction* - MAE) (HUMBERT *et al.*, 2022); extração Assistida por Ultrassom (*Ultrasound-Assisted Extraction* - USE) (GHIASVAND; YAZDANKHAH, 2017); Dispersão de matriz em fase sólida (*Matrix Solid-Phase Dispersion* - MSPD) (PENA *et al.*, 2007); extração por Soxhlet (TIAN *et al.*, 2023); extração de fluido pressurizado (*Pressurized Fluid Extraction* - PFE) (BARCO-BONILLA *et al.*, 2009). Extração em fase gasosa (FG) como extrações em *headspace* (HS) (ZYGMENT; NAMIENSKI, 2000). Extração em Fase Sólida (FS) (*Solid-phase extraction* - SPE) e Microextração em Fase Sólida (*Solid-phase microextraction* – SPME) (BUCZYŃSKA *et al.*, 2015).

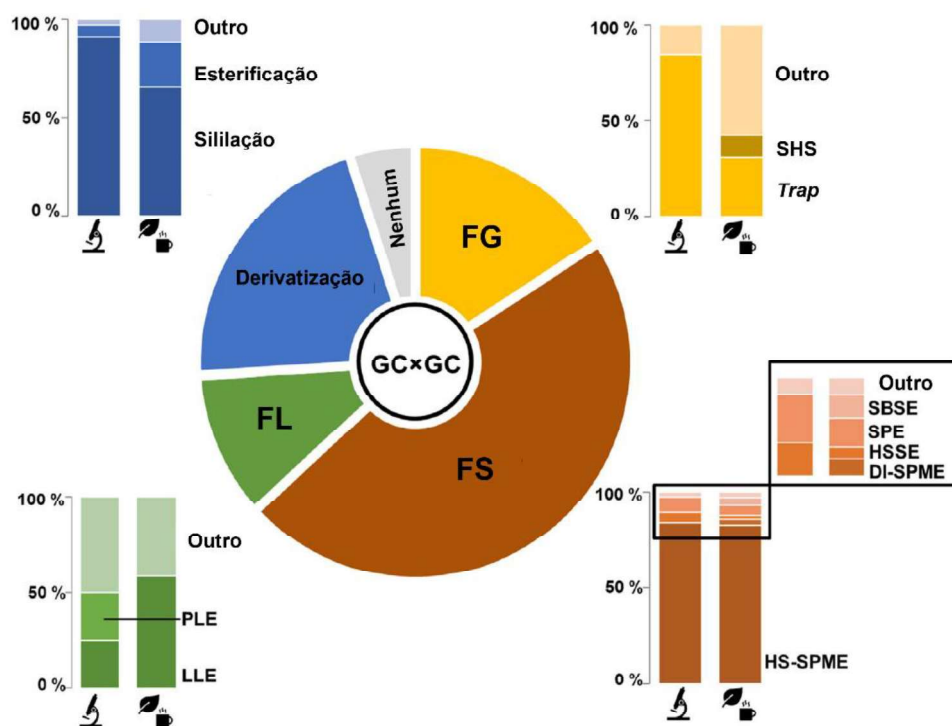


Figura 1. Distribuição dos tipos de preparo de amostra utilizados em combinação com GC×GC no período de 2016 a 2020, aplicação na área biomédica, alimentos e plantas. FG – Fase gasosa; FL – Fase líquida; FS – Fase sólida (FRANCHINA *et al.*, 2021).

A escolha da técnica de preparo de amostras para cromatografia deve considerar a natureza dos analitos, as características da matriz e os objetivos específicos da análise. Cada técnica possui vantagens e limitações próprias, e a seleção adequada pode ser determinante para a obtenção de dados analíticos precisos, reprodutíveis e confiáveis. A constante evolução das estratégias de preparo de amostras reflete a busca por métodos mais eficientes, rápidos, sustentáveis e compatíveis com os princípios da química verde. Pesquisas contínuas têm impulsionado o desenvolvimento de novas abordagens capazes de superar desafios relacionados à complexidade das matrizes heterogêneas, ao baixo nível de concentração dos analitos e à necessidade de maior seletividade e sensibilidade nos procedimentos analíticos. Nesse contexto, a automação tem assumido um papel cada vez mais relevante, promovendo a padronização das etapas, a minimização de erros operacionais e o aumento da produtividade laboratorial. Sistemas automatizados representam um avanço importante, ao integrar tecnologia e eficiência no preparo de amostras, contribuindo para a melhoria do desempenho analítico e da qualidade dos resultados obtidos (BURATO *et al.*, 2020).

1.2. Microextração em fase sólida

Dentre as diversas técnicas de preparo de amostras, a microextração em fase sólida (*Solid-Phase Microextraction – SPME*) destaca-se pela ampla utilização em laboratórios analíticos. Desenvolvida em 1990, a técnica baseia-se no uso de um dispositivo composto por uma agulha de aço inoxidável cuja na extremidade há uma fibra revestida com um material polimérico para extrair COVs e COSVs (Figura 2) (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990). Essa configuração confere praticidade ao processo de amostragem, aliando resistência mecânica à possibilidade de uso repetido. A estrutura do dispositivo permite que o revestimento seja exposto e retraído conforme necessário, possibilitando o controle preciso do tempo de extração e minimizando riscos de contaminação durante o manuseio da amostra.

Além disso, o suporte da agulha é equipado com um sistema que permite definir a profundidade exata de inserção no injetor do cromatógrafo, otimizando a eficiência da dessorção. Após a etapa de amostragem, que envolve a exposição controlada da fibra à

amostra, o dispositivo é removido do recipiente e transferido diretamente para o injetor do sistema de GC, onde ocorre a dessorção térmica dos analitos previamente extraídos.

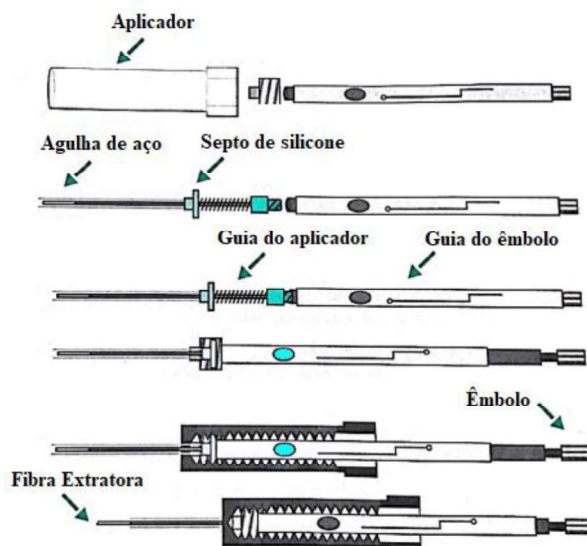


Figura 2. Esquema do dispositivo comercial genérico para SPME – Modificado (PAWLISZYN; LORD, 2010).

A amostragem com SPME é realizada de duas maneiras, por imersão direta (*direct immersion solid-phase microextraction* – DI-SPME) e *headspace* (*headspace solid-phase microextraction* - HS-SPME). No modo DI (Figura 3a), a fibra é exposta diretamente à amostra líquida, permitindo a partição dos analitos com o polímero extrator. No modo HS (Figura 3b), o dispositivo é exposto acima da amostra e a fibra extrai os analitos voláteis, que estão em equilíbrio com a fase gasosa.

A escolha do modo de extração mais apropriado, DI-SPME ou HS-SPME, depende das características da matriz e da volatilidade dos analitos-alvo. Entretanto, estudos comparativos consistentes demonstram a superioridade do modo DI-SPME em termos de eficiência de extração para uma ampla gama de amostras e analitos.

Banitaba, Davarani e Movahed (2014) investigaram o desempenho da DI-SPME e da HS-SPME utilizando um novo revestimento nanocompósito à base de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e óxido de grafeno para a extração de seis HPAs em amostras de água. Os resultados demonstraram que o modo DI-SPME apresentou maior eficiência de extração. Como consequência, foram obtidos menores limites de detecção (LDs) e de quantificação (LQs) com a imersão direta, LDs variando entre 0,16–0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQs

entre $0,53\text{--}0,90\ \mu\text{g L}^{-1}$. Para a extração no HS, os LDs variaram entre $0,21\text{--}0,48\ \mu\text{g L}^{-1}$ e os LQs entre $0,70\text{--}1,60\ \mu\text{g L}^{-1}$ (BANITABA; HOSSEINY DAVARANI; KAZEMI MOVAHED, 2014).

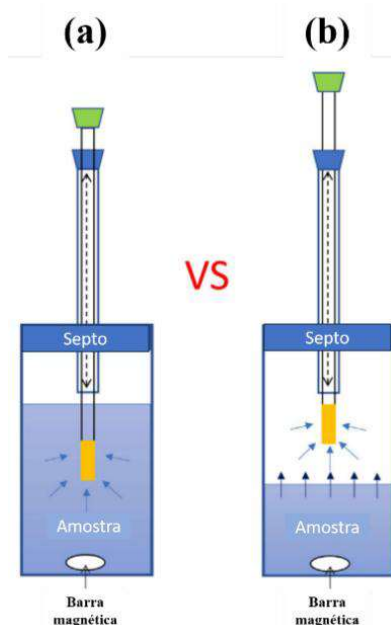


Figura 3. Tipos de amostragem por SPME. (a) DI. (b) HS – Modificado (ZHAKUPBEKOVA; BAIMATOVA; KENESSOV, 2019).

Para aprimorar a extração de HPAs de material particulado, Menezes e Cardeal (2011) desenvolveram um dispositivo para resfriamento da fibra no modo DI-SPME (MENEZES, H. C.; DE LOURDES CARDEAL, 2011). O sistema consistia em um tubo de cobre em espiral, acoplado ao suporte da fibra, resfriado por meio da evaporação de nitrogênio líquido. A troca térmica ocorria entre o gás e a agulha de SPME, promovendo o resfriamento da fibra. Essa configuração, denominada microextração em fase sólida por imersão direta com fibra resfriada (*Direct Immersion Cold Fiber Solid-Phase Microextraction – DI-CF-SPME* - Figura 4), apresentou desempenho superior ao da DI-SPME convencional. Pois, o processo de sorção dos analitos na fibra é exotérmico, e a redução da temperatura favorece a transferência de massa. Além disso, Santos e colaboradores (2021) aplicaram esse mesmo sistema de resfriamento para quantificação de HPAs e derivados em cervejas (SANTOS *et al.*, 2021). Esses achados reforçam a importância do controle térmico da fibra como uma estratégia eficaz para melhorar a eficiência de extração de compostos.

Um sistema aquoso contendo diversos analitos como aldeídos, álcoois, cetonas, ésteres e compostos aromáticos, com distintas hidrofobicidades, massas molares e funcionalidades químicas, foi investigado com o objetivo de comparar os modos de extração DI-SPME e HS-SPME. Observou-se que as diferenças na massa molar influenciam os mecanismos de transferência de massa, resultando em uma saturação pronunciada do revestimento da fibra por compostos apolares no modo HS-SPME. Por outro lado, a extração por DI-SPME minimizou a ocorrência de artefatos relacionados à saturação do revestimento, proporcionando uma extração mais eficiente de compostos tanto polares quanto apolares (GIONFRIDDO; SOUZA-SILVA; PAWLISZYN, 2015).

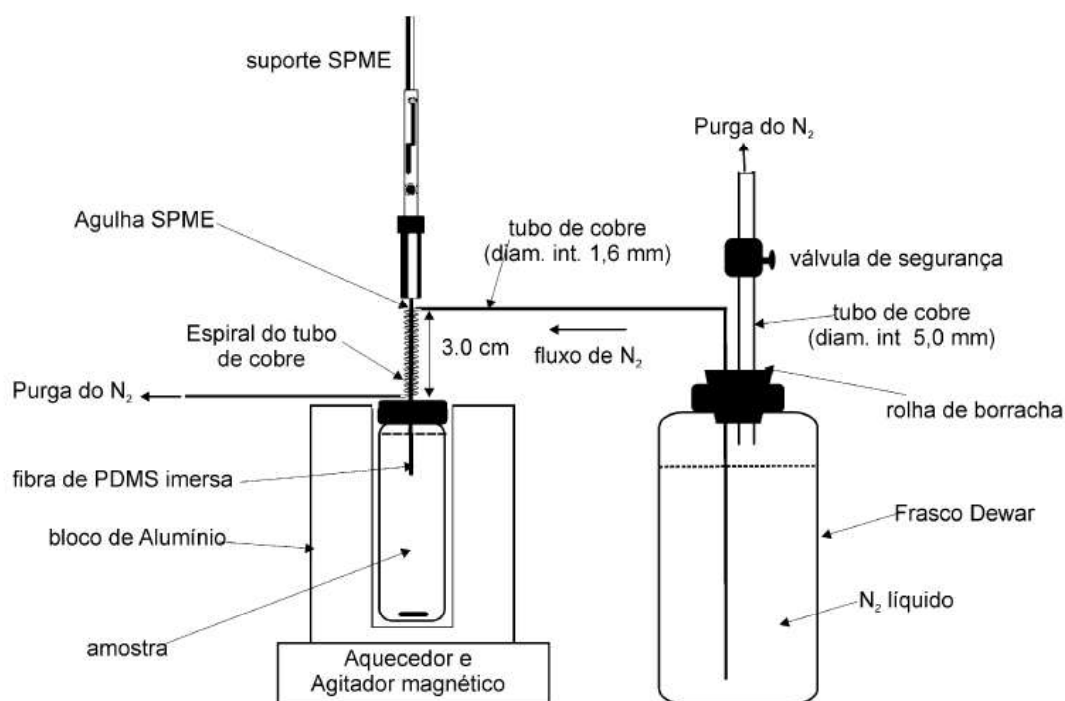


Figura 4. Esquema do método extração DI-CF-SPME usando resfriamento com nitrogênio líquido (MENEZES, H. C., 2011).

Althoff e colaboradores (2017) estudaram ésteres de tiofosfato tóxicos em matrizes aquosas complexas e concluíram que o modo DI-SPME apresenta desempenho superior ao HS-SPME (ALTHOFF *et al.*, 2017). O método de imersão direta foi considerado mais sensível, rápido e confiável para a detecção dos analitos. Os autores destacaram o menor tempo de extração no modo DI (10 min) em comparação ao modo HS (30 min), além de LQs entre 2,25–4,84 $\mu\text{g mL}^{-1}$, cinco vezes menores que os obtidos

com HS-SPME, e LDs entre 0,66–1,43 $\mu\text{g mL}^{-1}$, até 20 vezes menores. A superioridade da extração por imersão direta em matrizes complexas também foi destacada em um estudo comparativo analisando 14 HPAs em amostras de água, urina e café coado (PACHECO-FERNÁNDEZ *et al.*, 2020). Nesse estudo, observou-se um efeito de matriz mais acentuado no modo HS-SPME, decorrente de interações dos analitos com componentes da matriz, o que não foi observado no modo DI-SPME.

Buscando contornar as limitações individuais dos modos DI e HS, Lenti e colaboradores (2021) propuseram uma abordagem híbrida (DI-HS-SPME) para a extração de ácidos orgânicos, ésteres, aldeídos e terpenos de vinhos (LENTI *et al.*, 2021). No modo DI-SPME, a principal restrição está associada à interferência de compostos de matriz e à possibilidade de saturação ou degradação da fibra em contato direto com a amostra. Já no modo HS-SPME, a limitação ocorre devido à menor extração de compostos de baixa volatilidade ou de alta polaridade, que permanecem preferencialmente na fase líquida. Na metodologia de DI-HS-SPME, a fibra foi inicialmente exposta diretamente à amostra de vinho sob agitação magnética por 15 min. Após esse tempo, a fibra foi lavada em água ultrapura por 30 s e, em seguida, exposta novamente ao HS da amostra por mais 15 min antes da dessorção térmica no GC. A combinação dos dois modos proporcionou uma eficiência mais equilibrada para diferentes classes de compostos, mantendo o mesmo tempo total de análise dos modos individuais (30 min).

Com base nas evidências disponíveis, percebe-se que quando o objetivo é realizar uma análise não direcionada, visando à detecção de uma ampla gama de compostos com diferentes propriedades físico-químicas, o modo DI-SPME tende a fornecer resultados mais representativos. Isso se deve à maior eficiência de partição entre a fase aquosa e a fibra, favorecendo a transferência de massa e acelerando o equilíbrio analito-polímero. No entanto, o uso do modo DI é mais indicado para matrizes que não ofereçam risco à integridade do revestimento da fibra. Em muitas situações, torna-se necessária uma etapa de limpeza prévia para evitar a sorção irreversível de macromoléculas (carboidratos, proteínas e lipídeos) e particulados, que comprometem a vida útil da fibra.

Por outro lado, o modo HS-SPME, ao não envolver contato direto com a matriz, prolonga significativamente a durabilidade da fibra, sendo ideal para amostras que contenham substâncias potencialmente danosas ao revestimento. Entretanto, sua aplicação é mais adequada à extração de COVs, sendo menos eficiente para COSVs,

devido à cinética de extração mais lenta. Além disso, o aquecimento da amostra, necessário para promover a volatilização dos analitos, pode reduzir os coeficientes de partição e afetar negativamente a reprodutibilidade e a repetibilidade da extração. Considerando as particularidades de cada modo de extração com SPME, ambos compartilham a limitação de apresentar baixa tolerância a matrizes complexas e heterogêneas, o que pode resultar em efeitos de matriz significativos, redução da eficiência de extração e necessidade de etapas adicionais de preparo de amostra para garantir resultados confiáveis.

1.3. Mecanismos e dispositivos para proteção da fibra de SPME

A impregnação de partículas, a quebra e a perda do caráter extrator de fibras de SPME têm motivado o desenvolvimento de novos métodos e dispositivos capazes de proteger a fibra extratora das interferências provenientes da matriz analisada e aumentar a vida útil da fibra polimérica. Nesse contexto, os diversos dispositivos propostos estão apresentados na Tabela 1.

O avanço no desenvolvimento de dispositivos para SPME busca não apenas aumentar a seletividade analítica, mas também promover maior proteção física da fibra e melhorar a eficiência global da extração. Souza-Silva e colaboradores (2016) propuseram o uso de uma fibra SPME com revestimento adicional de polidimetilsiloxano (PDMS), o que retardou a incrustação da fibra em matrizes complexas, como suco de uva, permitindo a extração simultânea de analitos com polaridades distintas (SOUZA-SILVA, É. A. *et al.*, 2016). Sarafraz-Yazdi e colaboradores (2012) desenvolveram o dispositivo HFLM-SPME (*Hollow Fiber Liquid Membrane - SPME*), que utiliza uma membrana líquida de fibra oca para envolver a fibra extratora. Essa estratégia resultou em melhor limpeza dos extratos e maior seletividade na análise de fármacos em amostras de urina (SARAFRAZ-YAZDI *et al.*, 2012).

Mo e colaboradores (2021) aplicaram a técnica DI-SPME com uma membrana de diálise para a extração de esteroides em leite, demonstrando alta estabilidade e reusabilidade do dispositivo, com desempenho consistente ao longo de múltiplas análises (MO *et al.*, 2021). Outra inovação foi apresentada por Ruiz, Ventanas e Cava (2001), que

desenvolveram o dispositivo DED (*Direct Extraction Device*), destinado à extração direta no interior de amostras sólidas, como produtos alimentícios. Essa abordagem preserva a integridade da amostra e evita o uso de solventes, sendo especialmente útil para análise *in situ* (ANDRÉS; CAVA; RUIZ, 2002; MARTIN; RUIZ, 2007; RUIZ; VENTANAS; CAVA, 2001).

Valenzuela e colaboradores (2023) utilizaram fibras revestidas com nanomateriais de carbono para a extração de resíduos de agrotóxicos em maçãs. A metodologia combinou homogeneização e limpeza assistida por ultrassom, resultando em alta eficiência analítica mesmo em uma matriz altamente complexa (VALENZUELA *et al.*, 2023).

Por fim, Mendes e colaboradores (2018) propuseram um método ecológico baseado na técnica DI-SPME para resíduos sólidos. O sistema consistia em um disco rotativo de Teflon acoplado a uma barra magnética, que promovia a lixiviação da amostra em água simultaneamente à extração dos analitos pela fibra. Essa abordagem permitiu a redução significativa do uso de solventes e da quantidade de amostra, mantendo desempenho analítico comparável a métodos convencionais (MENDES *et al.*, 2018).

Tabela 1. Comparação entre diferentes dispositivos de proteção aplicados à fibra de SPME.

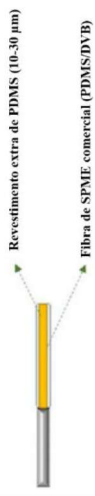
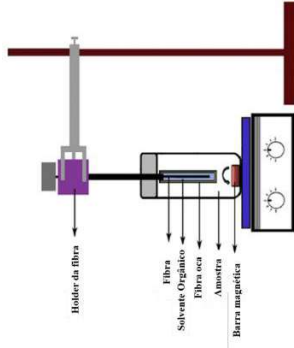
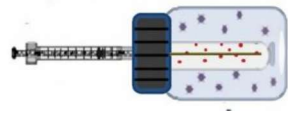
Nome do Dispositivo	Esquema	Funcionamento	Vantagens	Desvantagens
Fibra SPME com revestimento extra de PDMS (SOUZA-SILVA, É. A. <i>et al.</i> , 2016)		Fibra SPME revestida com camada extra de PDMS que protege contra incrustações em matrizes com alto teor de açúcares e pigmentos, extraindo analitos de polaridades diferentes.	Retarda incrustação na fibra; compatível com matrizes complexas (ex: suco de uva); extrai múltiplos tipos de analitos.	Custo elevado; Tempo de extração maior; Compatibilidade limitada com certas matrizes.
HFLM-SPME (<i>Hollow-fiber liquid membrane-protected SPME</i>) (SARAFRAZ-YAZDI <i>et al.</i> , 2012)		Fibra protegida por membrana líquida de fibra oca preenchida com fase orgânica imiscível em água; impede moléculas grandes e partículas da amostra de contato com a fibra.	Processo rápido, simples e eficaz; extratos muito limpos; evita contaminação da fibra.	Membrana pode reduzir eficiência em alguns casos.
DJ-SPME com membrana de diálise (MO <i>et al.</i> , 2021)		Fibra SPME protegida com membrana de diálise para extração de esteroides em leite; aumenta estabilidade da fibra durante múltiplos usos.	Maior estabilidade da fibra; mantém eficiência com pequena redução; boa recuperação em amostras reais.	Eficiência reduzida em cerca de 7% após 160 usos.
Dispositivo DED (<i>Direct-extraction device</i>) (ANDRÉS; CAVA; RUIZ,		Permite inserção da fibra SPME no interior do núcleo de sólidos sem	Mantém integridade do produto; evita contaminação; adequado para controle de	Limitado aos COVs; Difusão limitada de analitos internos;

Tabela 1. Comparação entre diferentes dispositivos de proteção aplicados à fibra de SPME.

Nome do Dispositivo	Esquema	Funcionamento	Vantagens	Desvantagens
2002; MARTIN; RUIZ, 2007; RUIZ; VENTANAS; CAVA, 2001)		<p>damificar a fibra; usado para extração de voláteis de alimentos sólidos.</p>	<p>qualidade e pesquisa alimentar.</p>	
Fibra com nanomateriais de carbono (VALENZUELA <i>et al.</i> , 2023)		<p>Fibra revestida com nanomateriais de carbono usada para extração de resíduos de agrotóxicos em maçãs; extrato é dessorvido quimicamente antes da análise.</p>	<p>Adequada para extrair resíduos de agrotóxicos; processo assistido por ultrassom melhora extração.</p>	<p>Procedimento envolve etapa de dessorção química; pode exigir solventes.</p>
Dispositivo DI-SPME ecológico com corpo de teflon (MENDES <i>et al.</i> , 2018)		<p>Disco de teflon com barra magnética para rotação; amostra sólida é lixiviada com água e fibra SPME é imersa diretamente na fase aquosa para extração dos analitos.</p>	<p>Método ecológico; uso de pequena quantidade de amostra; sem solventes; etapa única de preparo; boa performance analítica.</p>	<p>Pode ser limitado a certos tipos de resíduos sólidos; Possibilidade de contaminação cruzada.</p>

1.4. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

A GC×GC é uma excelente alternativa para a caracterização detalhada da composição de amostras complexas. Esse sistema é composto por duas colunas cromatográficas com seletividades distintas, acopladas por um modulador que atua como interface crítica entre as duas dimensões de separação. A primeira coluna (1D), geralmente contendo uma fase estacionária apolar, realiza a separação inicial com base em propriedades como volatilidade. Os analitos eluídos da 1D são periodicamente concentrados no modulador e reinjetados na segunda coluna (2D), que possui uma fase de polaridade distinta. Essa segunda separação, ortogonal à primeira, permite a discriminação adicional dos compostos com base em outras propriedades físico-químicas, como polaridade ou funcionalidade molecular (CARDEAL *et al.*, 2008).

A GC×GC apresenta vantagens significativas em relação à GC, especialmente na análise de matrizes complexas, como alimentos, plantas e amostras ambientais. Sua principal vantagem está no aumento substancial da capacidade de separação, resultando em maior resolução, menor incidência de coeluições e, conseqüentemente, na possibilidade de detectar e quantificar um número muito maior de compostos. Adicionalmente, o sistema oferece sensibilidade aumentada, em razão do efeito de focagem entre as dimensões, e proporciona uma visualização mais clara dos dados por meio de diagramas bidimensionais. Essa representação facilita a identificação de padrões químicos e de classes específicas de compostos, tornando a GC×GC uma ferramenta poderosa para estudos de perfil químico, análise de traços e descoberta de marcadores. Dessa forma, ela supera de maneira expressiva as limitações da GC convencional em termos de seletividade, abrangência e profundidade analítica (BIEDERMANN; GROB, 2019).

A peça-chave do desempenho da separação em GC×GC é o modulador, que coleta as frações eluídas da primeira coluna cromatográfica e as transfere para a segunda coluna por meio de pulsos curtos e repetitivos. A função do modulador é condensar e dividir o eluente da 1D em pequenas frações, que são então reinjetadas na 2D, sincronizando as duas dimensões analíticas. Essa operação é controlada pelo período de modulação, que corresponde ao intervalo de tempo entre duas injeções sucessivas durante um ciclo completo. O controle rigoroso desse tempo é essencial para evitar o fenômeno conhecido

como *wrap-around*, que ocorre quando o tempo de eluição de determinados compostos na 2D excede o período de modulação, resultando em picos fora do ciclo normal.

Por fim, com o auxílio de programas especializados, é possível converter os dados obtidos em cromatogramas convencionais em representações bidimensionais ou tridimensionais em escala de cor, permitindo a visualização intuitiva dos compostos distribuídos em um espaço cromatográfico mais informativo (Figura 5).

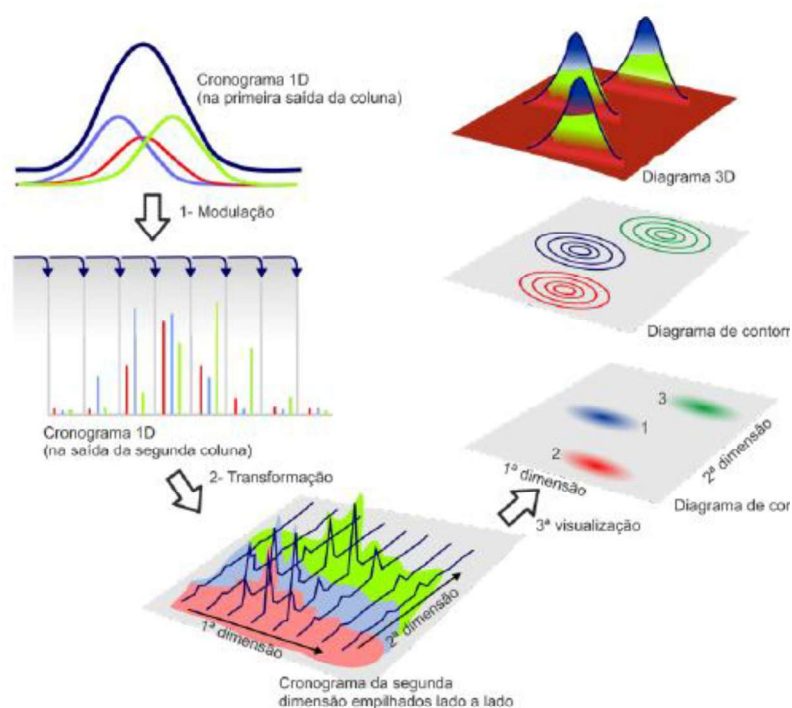


Figura 5. Esquema representativo do processo de geração dos diagramas por GCxGC (COELHO, 2023).

Existem diversos tipos de moduladores utilizados em GC×GC, que podem ser classificados em três categorias principais: térmicos ou criogênicos, moduladores de válvula e moduladores baseados em fluxo.

No sistema criogênico (Figura 6), a coluna capilar da segunda dimensão (2D) é posicionada no suporte interno do forno de modo que dois segmentos da coluna formem um loop passando por dois jatos de gás. Essa configuração permite uma modulação de estágio duplo utilizando apenas dois jatos. O jato frio contínuo promove a retenção e a focalização dos compostos eluídos da primeira coluna, tanto no início quanto no final da segunda coluna. Logo em seguida, um jato quente pulsado é acionado regularmente para

liberar os compostos focalizados, que são então encaminhados para o final do processo cromatográfico. (BAHAGHIGHAT; FREYE; SYNOVEC, 2019).

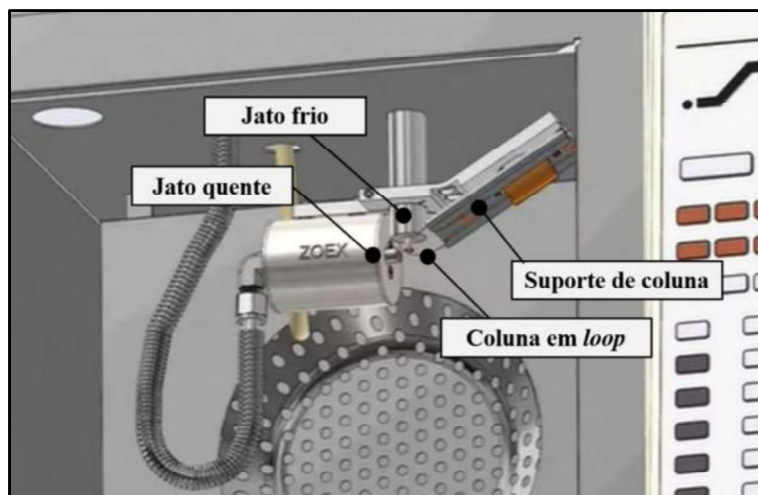


Figura 6. Esquema do sistema de modulação longitudinalmente criogênica em *loop* – Modificado (BAHAGHIGHAT; FREYE; SYNOVEC, 2019).

O sistema de modulação de fluxo utilizado neste trabalho baseia-se no princípio de desvio de fluxo diferencial, uma tecnologia introduzida pela Agilent Technologies denominada *Capillary Flow Technology* (CFT). Esse sistema (Figura 7) consiste em uma placa CFT conectada a uma válvula solenóide de três vias, que recebe um fornecimento controlado de gás de arraste de um dispositivo pneumático auxiliar de comutação (*Pneumatic Switching Device* - PSD). A dinâmica da modulação é controlada por um sistema de temporização altamente preciso e sincronizado, que alterna o fluxo entre dois estados da válvula: coleta e injeção (GIARDINA *et al.*, 2018). No ciclo de coleta (Figura 7a), eluente da 1D entra na conexão T intermediária do modulador e flui para o canal coletor, onde os analitos são focados. No ciclo de injeção (Figura 7b), a válvula de três vias é acionada para direcionar o fluxo para o canal modulador, e o gás de arraste limpa rapidamente o canal coletor, transferindo o eluente para a 2D para a continuação da análise (STILO; GABETTI; *et al.*, 2020).

Os estudos que envolvem GC×GC destacam as características dessa técnica, como a alta detectabilidade dos picos, decorrente da melhora significativa na relação sinal/ruído, permitindo a detecção de analitos em limites muito baixos. Além disso, o ganho na resolução cromatográfica proporcionado pela ortogonalidade das duas

dimensões é uma vantagem amplamente reconhecida. A ortogonalidade em GC×GC possibilita diagramas estruturados dos componentes, com uma visualização clara dos agrupamentos em amostras complexas, o que facilita a identificação dos compostos presentes. A estruturação é particularmente vantajosa para a análise de misturas complexas contendo famílias de compostos homólogos. Por essa razão, o uso inicial de GC×GC foi em análises de petróleo. Arey e colaboradores (2022) demonstraram que é possível obter diagramas organizados com os compostos alinhados conforme suas características estruturais (Figura 8), o que facilitou a construção de uma biblioteca específica para essas amostras, dispensando a necessidade de um MS (AREY *et al.*, 2022).

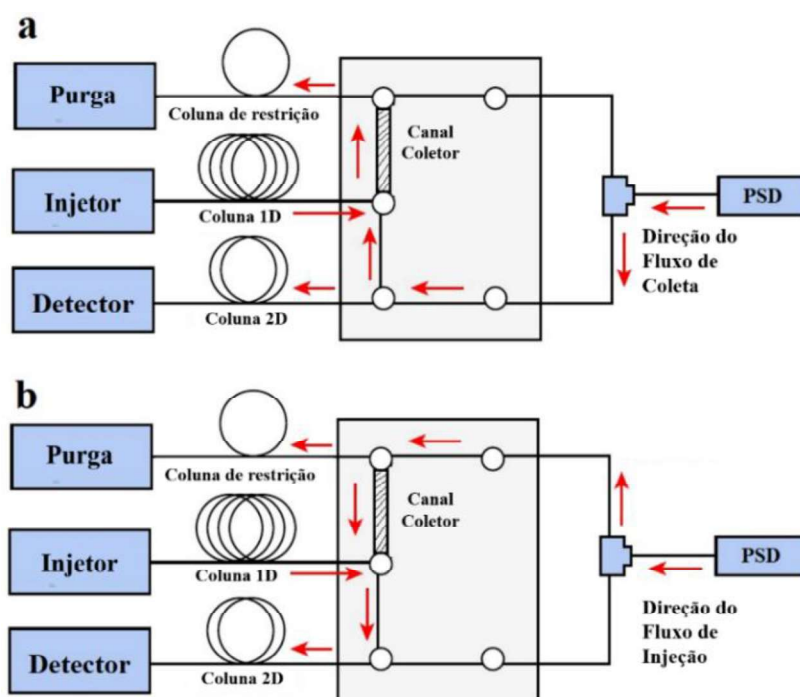


Figura 7. Esquema do modulador de fluxo diferencial *Reverse Fill/Flush* CFT GCxGC. a) Direção do fluxo de coleta. b) Direção do fluxo de injeção - Modificado (GIARDINA *et al.*, 2018).

A técnica GC×GC vem sendo amplamente empregada em análises ambientais, como a determinação de agrotóxicos (MUSCALU *et al.*, 2011), HPAs (GALLACHER *et al.*, 2017) e poluentes orgânicos persistentes (MEGSON *et al.*, 2016). A capacidade de estruturar os compostos em diagramas organizados permitiu avanços significativos nas análises de produtos naturais, especialmente em estudos fitoquímicos, controle de qualidade e investigação do volatiloma (NICOLOTTI *et al.*, 2013; SQUARA *et al.*, 2022;

STILO *et al.*, 2023; STILO; GABETTI; *et al.*, 2020; STILO; TREDICI; *et al.*, 2020). Assim como foi possível estruturar famílias homólogas de derivados de petróleo, diversos pesquisadores também conseguiram agrupar e estruturar várias classes de terpenos presentes em óleos essenciais (OEs), como ilustrado na Figura 9 (HE *et al.*, 2023).

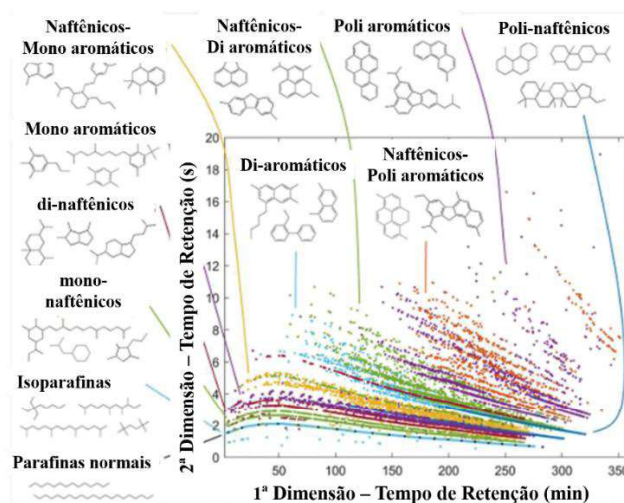


Figura 8. Modelo de diagrama de derivado de petróleo estruturado – Modificado (AREY *et al.*, 2022).

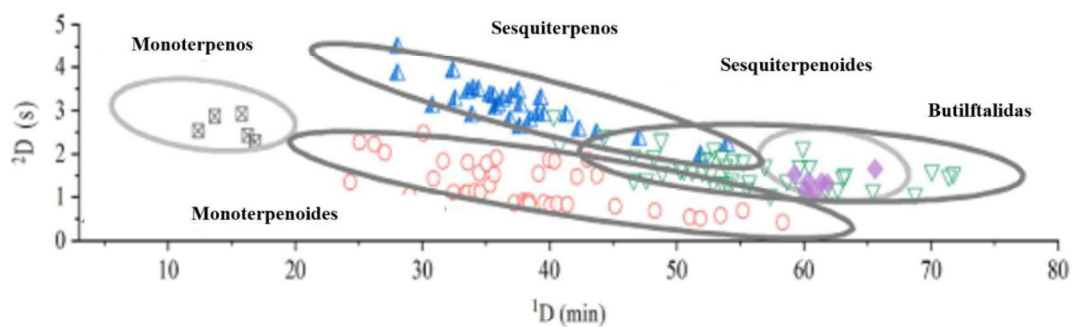


Figura 9. As regiões estruturais de COVs provenientes de óleo essencial – Modificado (HE *et al.*, 2023).

1.5. Química analítica verde

O desenvolvimento de novos métodos, mecanismos e dispositivos analíticos deve avaliar não apenas o desempenho analítico, mas também sua aderência aos princípios da QAV. A QAV visa o desenvolvimento de metodologias analíticas ambientalmente

responsáveis, promovendo a realização de análises diretas e a minimização das etapas de preparo de amostras, especialmente aquelas que envolvem consumo elevado de energia, reagentes tóxicos e geração de resíduos (GALUSZKA *et al.*, 2012). A determinação de analitos em níveis traço ou em matrizes complexas frequentemente exige etapas prévias de extração, pré-concentração ou limpeza. Essa necessidade, contudo, representa uma oportunidade estratégica para adaptar os métodos clássicos e torná-los mais sustentáveis.

Nesse contexto, metodologias analíticas consideradas verdes devem apresentar alternativas mais sustentáveis quando comparadas aos métodos tradicionais. Os principais aspectos que contribuem para tornar o preparo de amostras e a extração de analitos mais ecológicos incluem a miniaturização dos procedimentos, com o objetivo de reduzir o consumo de amostra, reagentes e geração de resíduos; a automação, que contribui para a reprodutibilidade e segurança do processo; a redução dos riscos ambientais e da exposição a substâncias perigosas; a eficiência energética, por meio da otimização do uso de energia; a economia de consumíveis, com destaque para a eliminação de plásticos descartáveis; e o tratamento de resíduos em linha, o que reduz custos e evita o acúmulo de resíduos tóxicos (ARMENTA *et al.*, 2019).

A avaliação da sustentabilidade de metodologias analíticas é complexa devido à diversidade de analitos, métodos e critérios de desempenho, além da variabilidade das matrizes analisadas. Em muitos casos, torna-se difícil ou até impossível cumprir integralmente todos os critérios da QAV. Além disso, a natureza multifásica dos procedimentos analíticos, que envolvem etapas distintas como amostragem, preparo, extração, separação, detecção e quantificação, exige que cada fase do processo seja analisada separadamente e de forma integrada, considerando-se seu impacto ambiental e sua viabilidade prática (TOBISZEWSKI; MECHLINSKA; NAMIE, 2010).

Com o objetivo de facilitar essa avaliação, Pena-Pereira, Wojciech e Tobiszewski (2020) propuseram a ferramenta AGREE (*Analytical GREENness Metric*), que oferece uma abordagem objetiva, direta e comparativa para avaliação da “ecologicidade” de procedimentos analíticos. Essa ferramenta, disponível gratuitamente como software, transforma as características de um método em uma pontuação numérica entre 0 e 1, baseada nos 12 princípios da QAV (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020). O resultado da avaliação é apresentado por meio de um pictograma circular semelhante a um gráfico de setores, que indica o desempenho do procedimento em cada princípio por meio de uma escala de cores intuitiva, variando do vermelho (desempenho

insatisfatório) ao verde (desempenho satisfatório). A largura de cada segmento do gráfico representa o peso atribuído a cada princípio, permitindo uma visualização clara dos pontos fortes e fracos da metodologia avaliada. Dessa forma, o AGREE oferece uma ferramenta prática para orientar o desenvolvimento de métodos analíticos mais sustentáveis, contribuindo para a consolidação da QAV como um pilar essencial na ciência analítica contemporânea (Figura 10).



Figura 10. Exemplo de pictograma obtido pela calculadora AGREE.

Por fim, os 12 princípios avaliados pela ferramenta AGREE fornecem uma base sólida para a análise crítica da sustentabilidade de métodos analíticos. São eles: (1) as técnicas analíticas devem ser aplicadas diretamente à amostra, sempre que possível, evitando etapas de tratamento ou preparação; (2) o tamanho da amostra e o volume de reagentes utilizados devem ser minimizados; (3) as medições devem ser preferencialmente realizadas *in situ*, reduzindo a necessidade de transporte e manipulação da amostra; (4) as operações analíticas devem ser integradas, com vistas à economia de energia e redução do consumo de reagentes; (5) os métodos devem ser automatizados e miniaturizados, promovendo maior eficiência e menor geração de resíduos; (6) etapas de derivatização devem ser evitadas, uma vez que geralmente aumentam o uso de reagentes e a complexidade do procedimento; (7) a geração de resíduos deve ser minimizada, e a gestão adequada dos mesmos deve ser garantida; (8) os métodos devem ser multianalíticos, ou seja, capazes de detectar simultaneamente múltiplos compostos, aumentando a eficiência da análise; (9) o consumo energético deve ser o menor possível; (10) os reagentes utilizados devem ser provenientes de fontes renováveis; (11) reagentes

tóxicos devem ser eliminados ou substituídos por alternativas menos agressivas ao ambiente e à saúde; e (12) a segurança do operador deve ser maximizada em todas as etapas do processo analítico (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020).

CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CARTUCHO MICROPOROSO HIDROFÍLICO E ANÁLISE DE FITOTERÁPICOS

2.1. Introdução

A adulteração de fitoterápicos envolve a adição fraudulenta de substâncias químicas, geralmente fármacos sintéticos, com o objetivo de potencializar efeitos terapêuticos ou mascarar a baixa eficácia de compostos naturais. Tal prática representa um risco significativo à saúde pública e compromete a integridade do setor. Diversos estudos têm relatado casos de contaminação intencional de produtos com anorexígenos, estimulantes, ansiolíticos, diuréticos, termogênicos e laxantes, entre eles, sibutramina, efedrina, benzodiazepínicos, cafeína e fenolftaleína. A ingestão de tais substâncias sem conhecimento prévio do consumidor pode desencadear efeitos adversos graves, como reações alérgicas, interações medicamentosas perigosas e eventos adversos severos, incluindo casos de hepatite fulminante, como relatado recentemente com o uso do produto Moder Diet.

Além do impacto direto na saúde, a adulteração prejudica a confiança dos consumidores nos produtos naturais e mancha a reputação de empresas sérias do setor. A ausência de regulamentações específicas e de fiscalização rigorosa em muitos países facilita a comercialização de produtos adulterados, frequentemente vendidos livremente pela internet mesmo após sua proibição oficial. A situação é agravada pela complexidade das matrizes naturais, que dificultam a identificação rápida e precisa de adulterantes.

Nesse contexto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos avançados para identificação e quantificação de COVs e COSVs, bem como estratégias eficientes de preparo de amostras de fitoterápicos. Métodos tradicionais, apesar de amplamente utilizados, muitas vezes envolvem etapas laboriosas, uso excessivo de solventes orgânicos e longos tempos de extração. Assim, há uma demanda crescente por abordagens inovadoras que unam sensibilidade, seletividade e sustentabilidade.

Portanto, este estudo apresenta o desenvolvimento de um método rápido, simples, eficiente, ecológico e livre de solventes para a análise de suplementos fitoterápicos, empregando um novo dispositivo de proteção da fibra polimérica em conjunto com a

técnica DI-SPME. A abordagem inovadora se baseia na aplicação analítica de uma membrana comercial hidrofílica microporosa de ePTFE para a fabricação de um HMCart, que permite a exposição segura da fibra à fase aquosa, evitando danos estruturais e possibilitando um preparo de amostras simples e eficaz. Nesse sistema, o cartucho é carregado com a amostra do suplemento fitoterápico, enquanto a água atua como solvente eluente externo. A transferência dos analitos da matriz sólida para a fase aquosa é otimizada pelo controle preciso de parâmetros como tempo, temperatura e agitação, os quais atuam sinergicamente para maximizar a eficiência do processo de transferência de massa. Essa estratégia permite a análise de COVs e COSVs tanto naturais quanto adulterantes. A técnica de GC×GC acoplada à MS foi utilizada para detectar e caracterizar diversos compostos em suplementos adquiridos no comércio de produtos naturais da cidade de Belo Horizonte, Brasil (Figura 11).

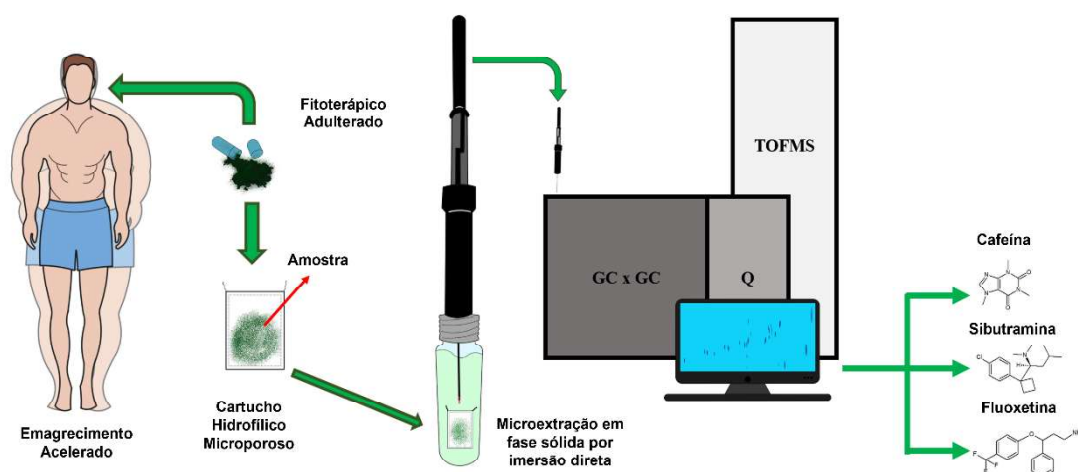


Figura 11. Representação esquemática do funcionamento e das aplicações do HMCart na análise de fitoterápicos por GC×GC.

2.2. Materiais e métodos

2.2.1. Reagentes

Fluoxetina e cafeína foram adquiridas da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Os solventes orgânicos metanol e acetonitrila (grau HPLC) foram obtidos da Merck

(Darmstadt, Alemanha); hidróxido de sódio (NaOH) foi adquirido da Synth (São Paulo, Brasil), e a água ultrapura foi obtida em um sistema de purificação Milli-Q da Millipore (Burlington, MA, EUA).

2.2.2. Amostras de suplementos fitoterápicos

Vinte e nove suplementos fitoterápicos anunciados como emagrecedores e comercializados na forma de pós vegetais crus e formas farmacêuticas (cápsulas) foram adquiridos em lojas de produtos naturais no Mercado Central de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, ao longo de seis meses, entre 1º de agosto e 1º de dezembro de 2022. A lista das amostras encontra-se na Tabela A1 (em APÊNDICE E).

2.2.3. Instrumentação e equipamentos

A caracterização das membranas microporosas hidrofílicas foi realizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) com o equipamento IR Prestige-21 (Shimadzu, Kyoto, Japão), utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR) nas seguintes condições: 64 varreduras, faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no DTG-60H (Shimadzu, Kyoto, Japão) sob atmosfera de nitrogênio, vazão de 50 mL min^{-1} , faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da membrana foram obtidas no equipamento SSX-550 (Shimadzu, Tóquio, Japão), com resolução espacial de 1,5 nm a 15 kV. As amostras foram cobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 20 nm antes da análise.

As análises cromatográficas foram realizadas em um sistema GC×GC composto por um cromatógrafo a gás 7890B (Agilent Technologies, Santa Clara, EUA) acoplado a um Q-TOFMS Agilent 7250 (Agilent Technologies, Santa Clara, EUA). A modulação foi realizada com um sistema criogênico ZX2 (Zoex, Houston, EUA), com período de modulação de 4,00 s, pulso de jato quente de 350 ms a 270 °C e resfriamento a -90 °C. As colunas utilizadas incluíram uma coluna de 1D - HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25

μm ; Agilent) - e uma de 2D - HP-INNOWax ($5\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,15\text{ }\mu\text{m}$; Agilent). O programa de temperatura do forno foi: início a $40\text{ }^\circ\text{C}$ (4 min), incremento de $6\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $210\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min), seguido de incremento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $260\text{ }^\circ\text{C}$ (3 min). O gás de arraste foi hélio (99,996% de pureza) com vazão de $1,0\text{ mL min}^{-1}$. A temperatura da linha de transferência foi $280\text{ }^\circ\text{C}$. O Q operou em modo de ionização por ionização eletrônica (EI) a 70 eV e temperatura da fonte de íons de $250\text{ }^\circ\text{C}$. O TOFMS operou com taxa de aquisição de 50 Hz , faixa de massa de 40 a 300 u e tensão da placa multicanal de 1200 V .

2.2.4. Membrana microporosa hidrofílica

A membrana microporosa hidrofílica ePTFE, com porosidade média de $0,45\text{ }\mu\text{m}$, foi adquirida da Guangzhou New Material Technology (Guangzhou, China) e utilizada para fabricar o HMCart. Dois segmentos quadrados da membrana ($2,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$) foram costurados em três lados, deixando uma extremidade aberta para inserção da amostra, posteriormente selada com grampos de aço inox.

2.2.5. Procedimento HMCart-DI-SPME

O suporte manual de SPME e a fibra de $65\text{ }\mu\text{m}$ de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB) foram adquiridos da Supelco (São Paulo, Brasil). As fibras foram previamente condicionadas conforme as instruções do fabricante, a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min no forno do injetor GC Agilent IP-80. No procedimento HMCart-DI-SPME, $20,0\text{ mg}$ da amostra (Figura 12a) foram inseridos no HMCart (Figura 12b) e colocados em frasco de 20 mL (Figura 12c) com $19,0\text{ mL}$ de água ultrapura contendo $250\text{ }\mu\text{L}$ de acetonitrila como modificador e $250\text{ }\mu\text{L}$ de solução de hidróxido de sódio $0,100\text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi condicionado por 10 min. Para extração e pré-concentração dos COVs e COSVs, a fibra foi exposta à fase aquosa por 30 min a $60\text{ }^\circ\text{C}$, com agitação a 600 rpm (Figura 12d). Após a extração, o dispositivo SPME foi inserido no injetor GC para dessorção térmica dos analitos a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por $2,5\text{ min}$ em modo *splitless* e $1,5\text{ min}$ em *split* (20:1).

2.2.6. Validação analítica

A validação do método seguiu o guia da Eurachem (2014), avaliando-se linearidade, LD, LQ, repetibilidade (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação (EURACHEM, 2014). A curva de calibração foi construída com sete pontos analisados em triplicata, na faixa de 20,0 a 100,0 mg kg⁻¹ para cafeína e de 2,0 a 100,0 mg kg⁻¹ para fluoxetina. A homocedasticidade foi avaliada pelo teste de Cochran. LD e LQ foram determinados com base na razão sinal/ruído de dez amostras brancas. O valor do desvio padrão (SD) do ruído em branco multiplicado por três foi aplicado à curva de calibração para determinar o LD. Da mesma forma, o valor do SD do ruído em branco multiplicado por dez foi aplicado à curva de calibração para determinar o LQ. A precisão e recuperação foram avaliadas com seis amostras fortificadas em três níveis (20,00; 60,00; e 100,00 mg kg⁻¹). A precisão foi testada no mesmo dia (repetibilidade) e em dias diferentes (precisão intermediária). A recuperação foi avaliada com as mesmas amostras, e as variações entre dias foram comparadas pelo teste F.

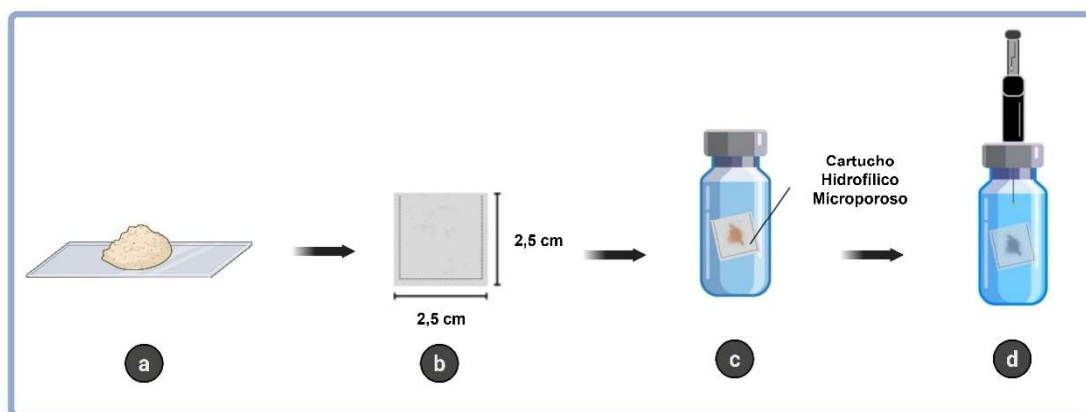


Figura 12. Esquema do preparo de amostras com o HMCart na extração DI-SPME. a) Amostra de fitoterápico.

b) Amostra inserida no HMCart. c) HMCart inserido no frasco SPME contendo 19,0 mL de água. d)

Transferência de massa e retenção de partículas nas condições otimizadas

2.2.7. Planejamento fatorial experimental

Para otimizar o método HMCart-DI-SPME, foi realizado um planejamento fatorial completo 3^3 com três fatores e três níveis utilizando o *software* Design Expert v13 (2021) da Stat-Ease (Minneapolis, EUA). As variáveis otimizadas foram: temperatura de extração (25,0; 40,0; 60,0 °C), tempo de extração (10; 20; 30 min) e rotação (100; 300; 600 rpm). Dessa forma, foram realizados nesse planejamento um total de 27 experimentos, conforme descrito na Tabela A2 (em APÊNDICE E). Temperaturas superiores a 60 °C podem provocar dessorção de analitos leves. Tempos longos podem causar competição entre compostos por sítios ativos da fibra, podendo compostos de maior massa deslocarem compostos mais leves (ZHANG, Z.; PAWLISZYN, 1993). A agitação foi investigada para verificar sua influência na transferência de massa, visto que mesmo com a membrana hidrofílica, o fluxo de água pode ser essencial para a lixiviação dos analitos.

2.2.8. Identificação dos compostos

Para a identificação dos compostos, utilizou-se o *software* GC Image (Zoex Corporation, Houston, EUA) e o banco de dados NIST *Mass Spectral Search Program* v2.3 (2017). Uma solução de *n*-alcanos (C6 a C30, Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) foi analisada sob as mesmas condições para calcular os índices de retenção linear (*I*) dos compostos detectados. Diferenças absolutas *I* inferiores a 30 unidades entre os valores experimentais e os reportados também foram consideradas aceitáveis para validação da identificação (KAKANOPAS *et al.*, 2022; OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE *et al.*, 2021; VON MÜHLEN; MARRIOTT, 2011).

2.3. Resultados e Discussões

2.3.1. Confeção do cartucho microporoso hidrofílico

Para demonstrar a necessidade de proteção da fibra de SPME durante o processo de imersão direta, uma amostra de suplemento fitoterápico foi dispersa em fase aquosa em um frasco de 20 mL e submetida ao procedimento DI-SPME. Como evidenciado na Figura 13, a exposição direta da fibra à matriz sólida resultou na impregnação da superfície do polímero extrator, comprometendo a integridade da fibra e impossibilitando seu uso posterior.



Figura 13. Fibra de SPME danificada por impregnação com partículas de matriz sólida. A imagem foi tirada com uma Lupa Eletrônica de Microscópio Digital com ampliação de 1600x.

Para contornar esse problema, diversos materiais foram testados como barreiras de proteção entre a amostra e a fibra. O material devia apresentar resistência térmica, integridade estrutural frente a variações de temperatura e estabilidade química para possibilitar o uso de modificadores químicos durante a extração, além de ser de fácil manuseio e baixo custo. Foram avaliados tecidos de poliéster, papel de fibra, papel de filtro quantitativo e tecidos de viscose, todos com microporosidade que, em teoria, permitiriam a difusão dos analitos enquanto retinham partículas sólidas (Figura 14). No entanto, nenhum desses materiais atendeu a todos os requisitos: alguns não conseguiram

reter adequadamente as partículas, outros se degradaram em contato com a água ou com os modificadores químicos, e alguns foram danificados durante a agitação.

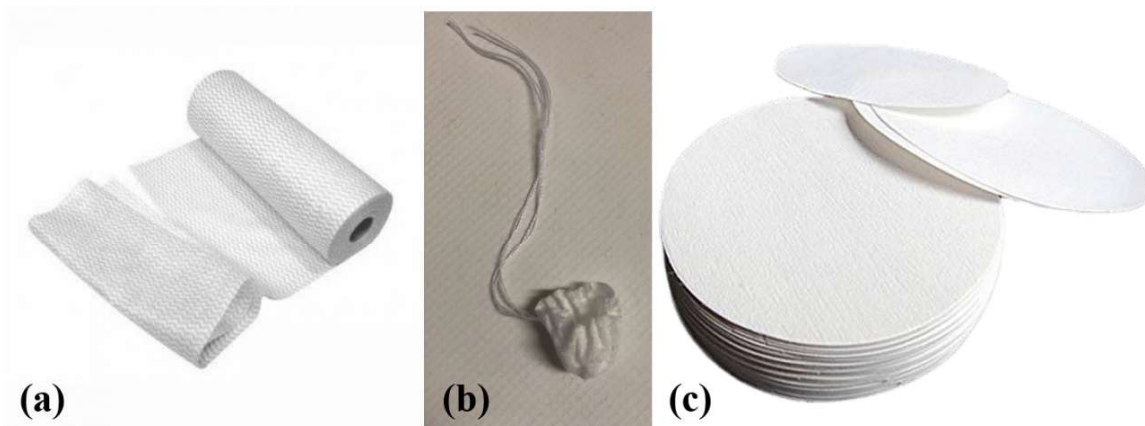


Figura 14. Exemplo de materiais testados para confecção do filtro para análise DI-SPME. (a) Papel de fibra. (b) Filtro confeccionado de papel de fibra. (c) Papel de filtro.

Como solução, optou-se por uma membrana microporosa hidrofílica de ePTFE, comumente empregada como filtro para tratamento de água. Essa membrana atende a todos os critérios necessários, pois foi desenvolvida para filtração de água potável, o que assegura a sua capacidade de não afetar a integridade da amostra (LI, M. *et al.*, 2019). Adicionalmente, o material da membrana foi caracterizado (seção 2.3.2. *Caracterização da membrana microporosa hidrofílica de politetrafluoroetileno expandido*) para verificar sua qualidade e integridade antes da fabricação dos cartuchos.

Essa membrana apresenta manuseio simples e custo reduzido, com preço de mercado entre US\$ 0,008 e US\$ 0,010 por cm^2 , o que resulta em um custo de produção entre US\$ 0,06 e US\$ 0,08 por cartucho. Isso representa uma alternativa economicamente vantajosa em relação a produtos similares, como cartuchos de celulose usados em extratores Soxhlet, cujo custo médio varia entre US\$ 1,96 e US\$ 3,00 por unidade. O cartucho desenvolvido, denominado HMCart (OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; CARVALHO; *et al.*, 2024; OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; RODRIGUES; *et al.*, 2024), atua como meio filtrante, permitindo a transferência dos analitos da matriz para a fase aquosa (Figura 15). Esse arranjo viabiliza o uso do método DI-SPME para extração e pré-concentração, evitando danos à fibra causados pela adesão de partículas da amostra ao polímero extrator. Observou-se que o HMCart reteve completamente o pó dentro do cartucho (Figura A1, em APÊNDICE D).

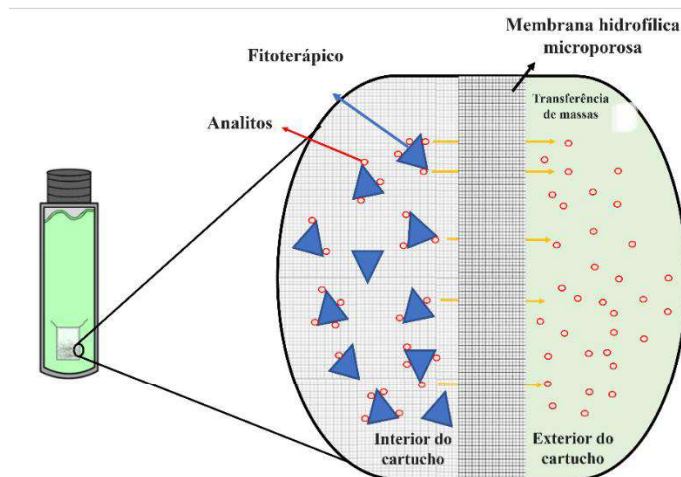


Figura 15. Ilustração do HMCart que filtra partículas sólidas de amostras, permitindo a transferência de massa dos analitos para a solução.

Para a montagem do HMCart, a membrana foi selada nas extremidades, deixando apenas uma abertura para inserção da amostra (Figura 16a). A amostra (Figura 16b) foi colocada entre as camadas da membrana e, em seguida, o cartucho foi completamente selado. Ele foi introduzido em um frasco contendo água com modificadores químicos (Figura 16c), submetido à agitação, e aquecido para realização do procedimento DI-SPME (Figura 16d).

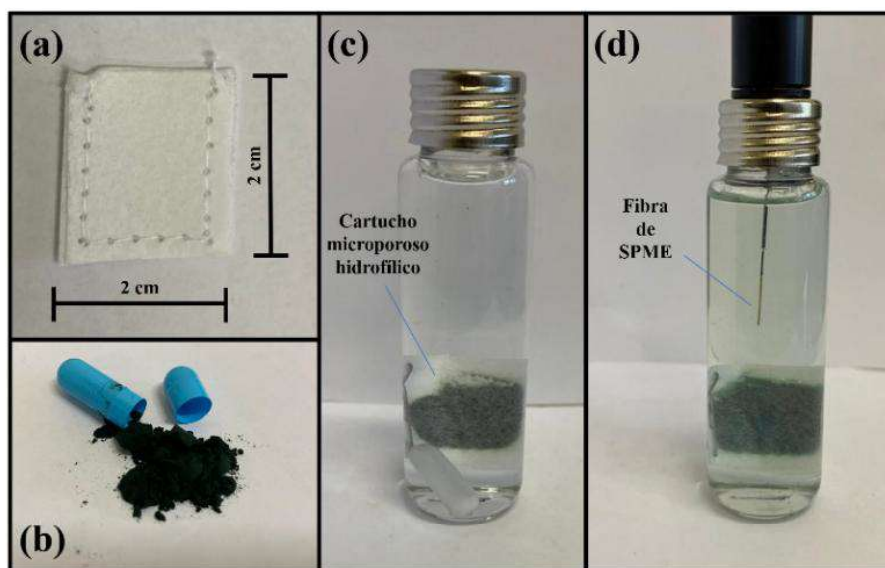


Figura 16. Método de utilização de HMCart em amostras sólidas. a) HMCart e suas dimensões. b) Amostra 11 – Espirulina. c) Posicionamento do HMCart com amostra no frasco SPME e diluição. d) Resultado da transferência de massa e retenção de partículas após condicionamento.

A eficiência do HMCart também foi avaliada segundo os princípios da química verde. Foi utilizada a métrica AGREE, que compara métodos analíticos com base nos 12 princípios da QAV (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020). O software desenvolvido por Pena-Pereira e colaboradores (2020) foi utilizado para gerar pictogramas que indicam a pontuação final, o desempenho em cada critério e os pesos. A Figura 17 apresenta os pictogramas comparando o método HMCart-DI-SPME com outras abordagens descritas na literatura para preparo de amostras de suplementos fitoterápicos: LLE com solventes em produtos fitoterápicos indianos (SAVALIYA *et al.*, 2009), DLLME aplicada a frutas, vegetais e suplementos (HO; TSOI; LEUNG, 2013), SPE para flavonoides em suplementos (LUO *et al.*, 2019), SPME para análise de alcaloides em suplementos (LUO *et al.*, 2019) e HS-SPME para determinação de cafeína, miosmina e nicotina em alimentos (MÜLLER *et al.*, 2014).

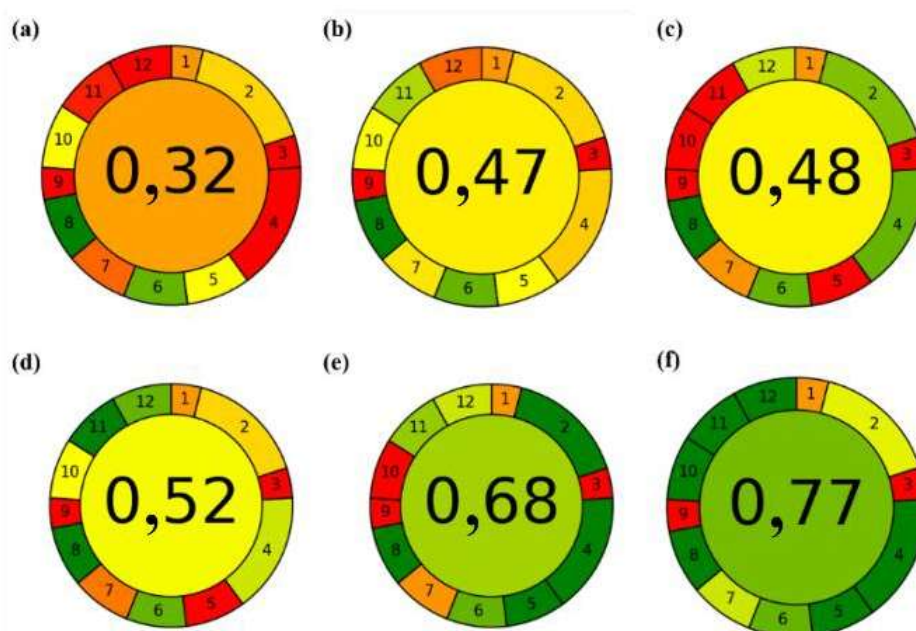


Figura 17. Pictogramas da métrica analítica AGREE. a) SPME. b) DLLME. c) SLE. d) SPE. e) HMCart-DI-SPME. f) HS-SPME.

Com base nos princípios da química verde, os resultados indicam que o método HMCart-DI-SPME obteve uma pontuação final de 0,68, sendo mais satisfatório que os métodos convencionais descritos na literatura: SPME (0,32), DLLME (0,47), LLE (0,48) e SPE (0,52). O novo dispositivo se destacou especialmente em critérios como volume de amostra, número de etapas, uso de reagentes tóxicos, geração de resíduos, miniaturização

e possibilidade de automação. O único método com pontuação superior foi o HS-SPME (0,77), devido ao baixo volume de resíduos e uso reduzido de reagentes. No entanto, a HS-SPME é mais adequada para COVs, enquanto muitos COSVs relevantes estão presentes em suplementos fitoterápicos. Assim, o HMCart-DI-SPME apresenta a vantagem adicional de permitir a extração desses compostos semi-voláteis para análise por GC.

Por fim, após a confecção do HMCart e o desenvolvimento da metodologia de preparo de amostras com o novo dispositivo, era necessário confirmar que o HMCart não interferiria nas análises nem no tratamento dos dados cromatográficos. Para isso, foram realizados testes em branco: um com a fibra após o processo de limpeza e condicionamento, e outro com o HMCart vazio submetido ao procedimento de extração. Os diagramas de cores obtidos podem ser visualizados na Figura 18. As mesmas manchas foram observadas em ambos os diagramas, indicando que os sinais detectados são originados exclusivamente da fibra, sendo atribuídos a resíduos do seu condicionamento. Esses resultados confirmam que o HMCart não introduz interferências na extração nem nas análises, atendendo, portanto, a todos os requisitos necessários para sua aplicação analítica.

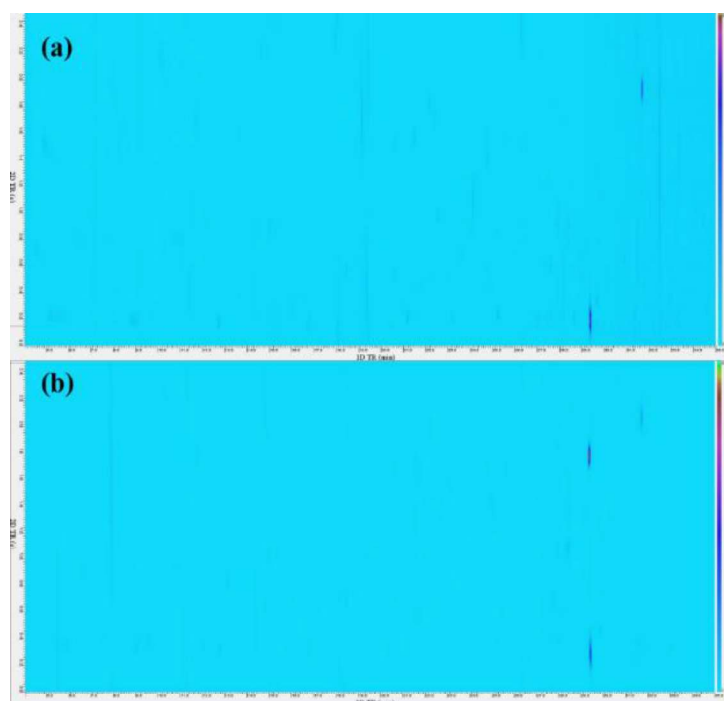


Figura 18. Diagramas de cores de GCxGC dos brancos analisados. a) Branco da fibra após o condicionamento.
b) Branco da extração da fibra com o HMCart.

2.3.2. Caracterização da membrana microporosa hidrofílica de politetrafluoroetileno expandido

Após aquisição da membrana hidrofílica microporosa, o material foi submetido a análises de caracterização para verificar a qualidade e integridade na fabricação do HMCart. O resultado gráfico da caracterização por espectroscopia na região do infravermelho da membrana microporosa hidrofílica pode ser encontrado na Figura 19a. No espectro de FTIR, as bandas de absorção proeminentes de PTFE foram observadas em cerca de 1549, 1502, 1213, 1155, 984 e 646 cm^{-1} . As bandas em 1213 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de deformação simétrica e assimétrica CF e CC, respectivamente (PIWOWARCZYK *et al.*, 2019). Foram observados picos de absorção em 1549, 1502 e 984 cm^{-1} atribuídos às vibrações de estiramento dos grupos -C=O, -NH e -CN. Estes poderiam ser grupos funcionais adicionados à estrutura para conferir hidrofílicidade à membrana (LIU, S. J. *et al.*, 2017). A banda em 646 cm^{-1} é atribuída à vibração oscilante do CF_2 (WANG, HUI *et al.*, 2018).

Na análise termogravimétrica da membrana (Figura 19b) é possível observar uma única perda acentuada de massa. Esse evento ocorreu em torno de 580 °C e 600 °C, caracterizando a decomposição do PTFE. Essa temperatura foi observada por outros pesquisadores que trabalharam com membranas semelhantes (LI, M. *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2019). Este dado indica que as membranas de ePTFE apresentam excelente estabilidade térmica.

Como era anunciado que a membrana tinha uma porosidade média 0,45 μm , esperava-se que na MEV, fosse visualizado cavidades com diâmetros inferiores a porosidade indicada. Contudo, nas imagens de MEV da superfície da membrana de ePTFE, foram visualizadas microfibras na forma de filamentos sobrepostos em diversas camadas (Figura 19c e Figura 19d). Embora essas microfibras estejam distribuídas irregularmente, a sobreposição cria uma membrana reticular porosa que garante as propriedades de um filtro para micropartículas requeridas.

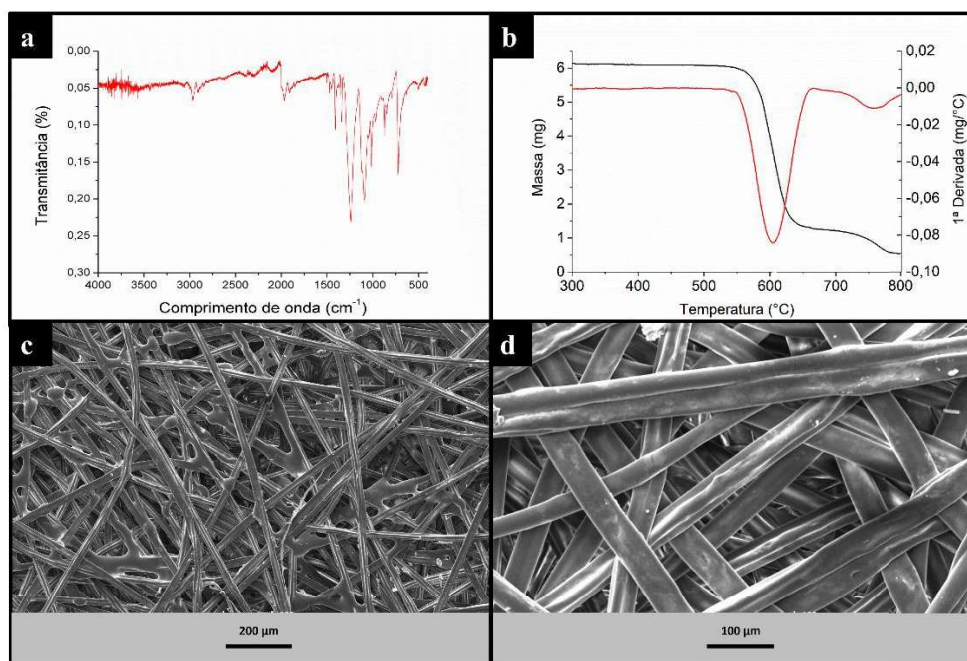


Figura 19. Análises de caracterização da membrana hidrofílica microporosa. a) Espectro de FTIR. b) Análise termogravimétrica (preto) e 1ª derivada (vermelho). c) Imagem de MEV. d) Imagem de MEV.

2.3.3. Otimização do planejamento fatorial experimental

No planejamento fatorial categórico multinível (3^3), o diagrama de efeitos padronizados gerado pelo software é apresentado na Figura 20. O gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados mostra os fatores em relação à linha de ajuste de uma distribuição normal em que todos os efeitos são considerados nulos (zero). A significância estatística de um fator depende de sua distância em relação a essa linha, considerando o nível de significância adotado ($\alpha = 0,05$). Esse diagrama permitiu avaliar a magnitude, direção e significância dos efeitos. Os efeitos mais distantes de zero são estatisticamente significativos, e todos os fatores apresentaram valores de p inferiores a 0,05. Além disso, como todos estão posicionados à direita da linha de ajuste ($> 0,00$), conclui-se que possuem efeito positivo. Portanto, todos os fatores e interações avaliados foram estatisticamente significativos para a extração de COVs e COSVs em suplementos fitoterápicos.

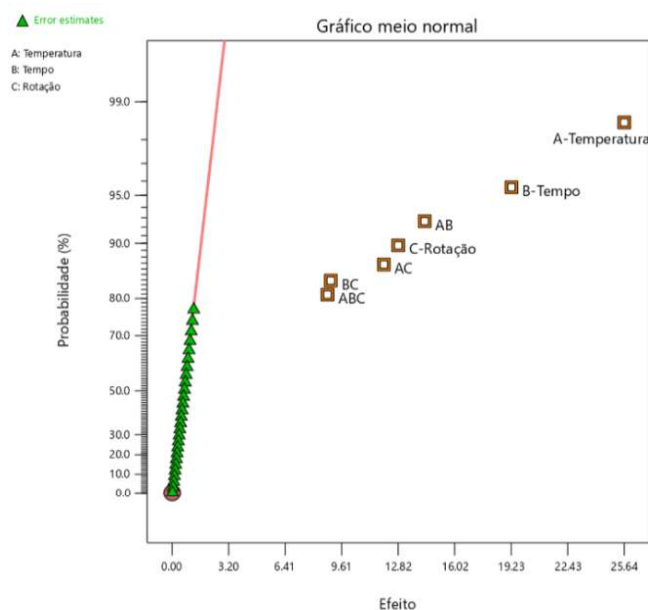


Figura 20. Gráfico de efeitos padronizados para os ensaios do planejamento fatorial completo 3³.

Os resultados indicam que um tempo adequado é essencial para que se estabeleça o equilíbrio na partição dos analitos entre a matriz aquosa e o revestimento da fibra (HU, GAOFEI *et al.*, 2016). Observou-se que o melhor desempenho foi obtido com o maior tempo de extração avaliado. Em geral, tempos intermediários (como 30 min) favorecem o preenchimento de um maior número de sítios ativos na fibra pelas moléculas de analitos (CUEVAS-GLORY *et al.*, 2015). Considerando que o objetivo do estudo é obter um perfil fitoquímico abrangente dos compostos presentes nos suplementos, quanto maior o número de compostos identificados, mais completas e informativas serão as análises.

A temperatura de extração também foi um fator que influenciou positivamente os resultados. Temperaturas mais elevadas promoveram maior eficiência na extração, pois favorecem a liberação dos analitos da matriz sólida para a fase aquosa, devido ao aumento da taxa de transferência de massa. Por fim, a velocidade de agitação também se mostrou um fator significativo. Esse resultado era esperado, uma vez que uma taxa de fluxo mais elevada favorece a penetração da fase aquosa na membrana do HMCart, facilitando a migração dos analitos da fase sólida para a fase aquosa.

As condições otimizadas por meio do planejamento fatorial podem ser visualizadas com mais clareza nas superfícies de resposta tridimensionais (Figura 21). Verificou-se que a combinação dos fatores com efeitos positivos resultou nas maiores respostas analíticas nos testes realizados, sendo elas: temperatura de extração de 60 °C,

tempo de extração de 30 min e velocidade de agitação de 600 rpm. Essa combinação proporcionou maior capacidade de extração e seletividade para a análise dos analitos.

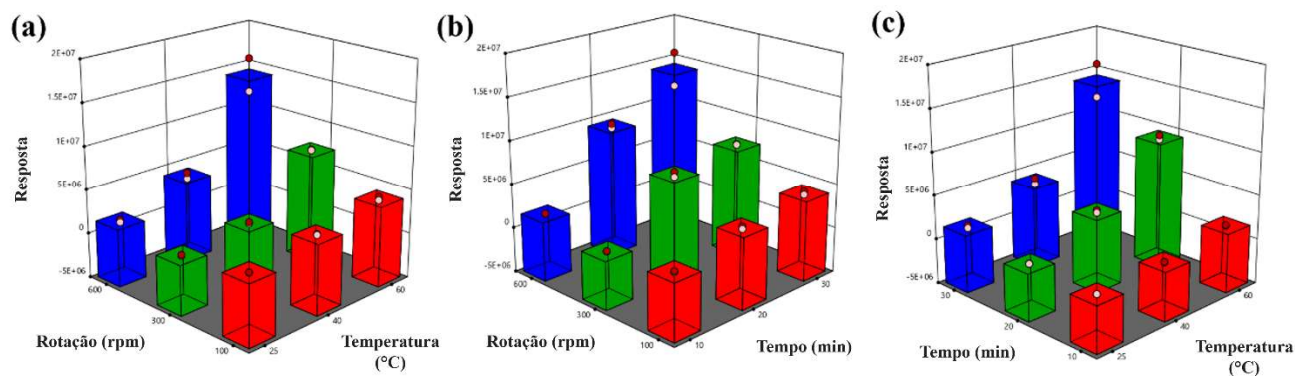


Figura 21. Superfícies de resposta 3D do planejamento fatorial. a) Temperatura x Rotação. b) Tempo x Rotação. c) Temperatura x Tempo.

2.3.4. Perfil cromatográfico e identificação dos compostos

Os diagramas coloridos das amostras de suplementos fitoterápicos analisadas por GC×GC forneceram informações detalhadas sobre a composição de COVs e COSVs, os quais podem estar relacionados aos efeitos biológicos atribuídos ao material vegetal, como a promoção da perda de peso. A análise realizada com o *software* GC Image e detecção automática de picos identificou aproximadamente 650 compostos. A identificação foi feita de forma tentativa, utilizando o índice de retenção, considerando aceitável um erro inferior a 5,0%. A lista completa dos compostos detectados, com os respectivos tempos de retenção na 1ª e 2ª dimensões e os índices de retenção, está disponível na Tabela A24 (em APÊNDICE E). A importância do uso da GC×GC torna-se evidente ao considerar que muitos desses COVs coeluiriam na GC, impossibilitando sua separação e detecção adequada por métodos convencionais de GC-MS.

A escolha da fibra de SPME também foi determinante para detecção desses compostos. A fibra PDMS/DVB foi escolhida pela sua versatilidade na extração de COVs e COSVs (ANDERSEN; COZZI; SIMONSEN, 2015). O PDMS promove a absorção de analitos apolares, enquanto o DVB permite interações π - π com terpenos insaturados (DOS SANTOS; CARDEAL; MENEZES, 2020). A adição de acetonitrila como

modificador da solução ajudou a reduzir sua polaridade, promovendo a transferência de massa dos analitos da matriz para a fase aquosa, o que favoreceu a extração dos COVs pela fibra de SPME. Além disso, a adição de 250 μL de NaOH teve como objetivo converter possíveis adulterantes presentes na forma de hidrocloreto em compostos neutros, possibilitando sua extração pela fibra de SPME com revestimento PDMS/DVB. Essa abordagem já foi empregada anteriormente com sucesso para converter analitos em formas neutras, facilitando sua extração (CUNHA; LOPES; PEREIRA, 2016).

Utilizando esse sistema de extração, foi possível identificar diversas classes de compostos de interesse nas amostras analisadas. Dentre os 650 picos identificados, destacam-se 245 metabólitos secundários, incluindo monoterpenos, monoterpênicos, sesquiterpenos, sesquiterpênicos, diterpenos e diterpênicos. Também foram detectados 27 ácidos carboxílicos, 34 álcoois, 25 aldeídos, 55 compostos aromáticos, 54 cetonas, 77 ésteres, 40 fenóis e 36 compostos nitrogenados (conforme detalhado no Material Suplementar).

A detecção de terpenos, sesquiterpenos e diterpenos permitiu observar uma estruturação nos diagramas de cores. A GC \times GC proporciona uma visualização precisa da distribuição espacial dos compostos com base em suas propriedades químicas, permitindo a identificação de subgrupos dentro das classes por meio da formação de padrões gráficos. Esses padrões refletem a recorrência de estruturas homólogas, como séries de compostos com o mesmo grupo funcional e variações no número de carbonos. A organização espacial dos terpenos e terpenoides pode ser visualizada no gráfico de ápice de picos da Figura 22.

A Figura 22 evidencia a estruturação dos terpenos com base no número de átomos de carbono, com grupos bem definidos para monoterpenos (C10), sesquiterpenos (C13–C15) e diterpenos (C20–C22). Observa-se ainda a separação dos terpenos oxigenados em subgrupos distintos: aldeídos e cetonas aparecem separados dos álcoois, e foi possível distinguir terpenos bioxigenados das demais classes. Essa clara separação entre os grupos também foi observada entre sesquiterpenos e diterpenos.

Essa estruturação dos cromatogramas pode ser atribuída às propriedades da coluna utilizada na 2D, cuja fase estacionária é composta por polietilenoglicol (fase polar), com elevada capacidade de separação de compostos apolares, como os terpenos. Além disso, o uso de uma coluna de 5 metros contribuiu para uma maior resolução entre os compostos na 2D, proporcionando uma separação ampla e bem distribuída no espaço

cromatográfico. Esse comportamento de estruturação também foi observado para outras classes de compostos detectadas, como cetonas, álcoois, aldeídos, ésteres e fenóis, conforme evidenciado na Figura A2 (em APÊNDICE D).

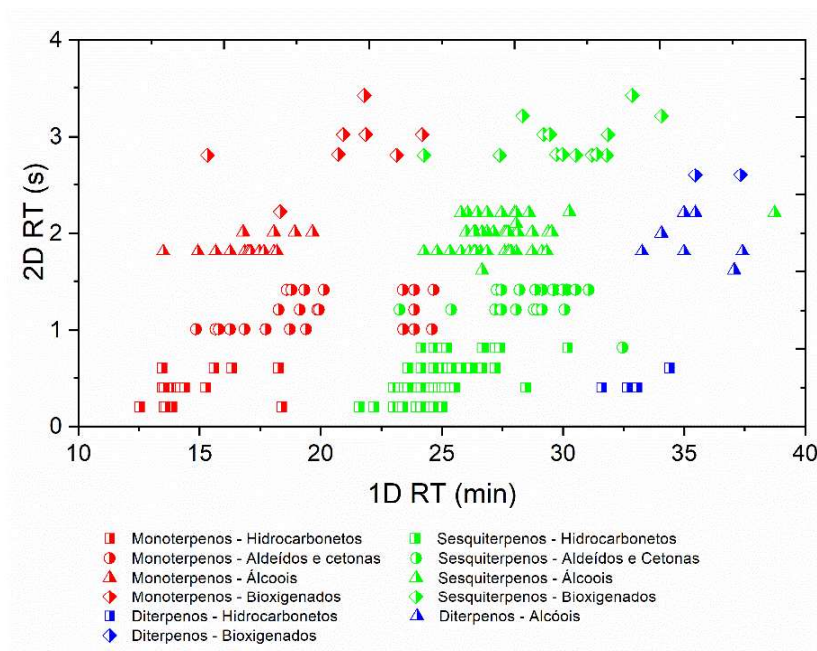


Figura 22. Diagrama de ápicos das series homólogas dos terpenos: monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos.

2.3.5. Validação analítica

Uma amostra isenta de cafeína e fluoxetina (*Sceletium tortuosum*) foi utilizada como matriz branca para avaliar a seletividade (Figura 23) do método de quantificação de cafeína e fluoxetina. Para a cafeína, a faixa de linearidade variou entre 20,0 e 100,0 mg kg⁻¹, com coeficiente de determinação de 0,9903. Já para a fluoxetina, a faixa foi de 2,0 a 100,0 mg kg⁻¹, com coeficiente de determinação de 0,9934. As curvas analíticas não apresentaram valores discrepantes e demonstraram distribuição aleatória dos resíduos padronizados, conforme verificado pelo teste de Jackknife (ARIMIE; BIU; IJOMAH, 2020). Ambas foram consideradas homocedásticas segundo o teste de Cochran.

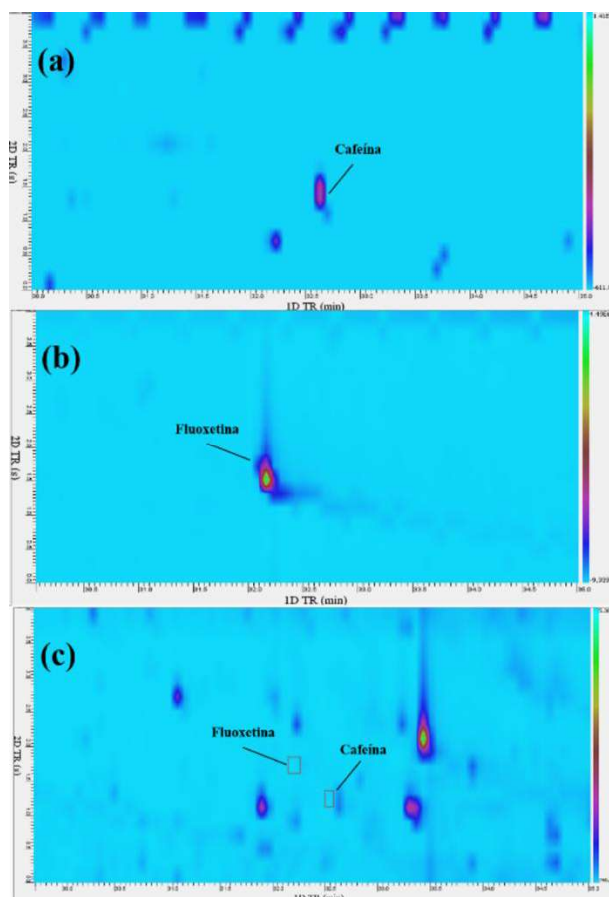


Figura 23. Avaliação da seletividade do método HMCart-DI-SPME. a) Padrão de cafeína. b) Padrão de fluoxetina. c) Amostra branca (*Sceletium tortuosum*).

Os LD e de LQ obtidos foram, respectivamente, $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para a cafeína, e $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para a fluoxetina. Os experimentos de recuperação mostraram resultados satisfatórios, com variações entre 91,0% e 113,0% (Tabela 2), dentro da faixa recomendada como critério de desempenho (80 a 120%) (SCHUH; POZEBON, 2021).

Tabela 2. Precisão e recuperação para validação analítica da cafeína e fluoxetina.

	Repetibilidade (%) Intra-dia (n = 6)			Recuperação (%)			Precisão Intermediária (%) Inter-dia (n = 12)		
	L1	L2	L3	L1	L2	L3	L1	L2	L3
Cafeína	12,85	9,98	6,89	112,0	94,0	105,0	13,18	8,41	11,17
Fluoxetina	13,74	9,40	6,50	113,0	91,0	109,0	16,78	9,02	7,97

L1: 20 mg kg^{-1} ; L2: 60 mg kg^{-1} ; L3: 100 mg kg^{-1} .

O método HMCart-DI-SPME apresentou desempenho analítico comparável aos métodos convencionais de preparo de amostras utilizados na análise de suplementos fitoterápicos. Técnicas de extração líquida, como LLE (SAVALIYA *et al.*, 2009) e DLLME (HO; TSOI; LEUNG, 2013), alcançaram melhores resultados em termos de precisão, recuperação e LDs, provavelmente devido ao maior volume de amostra utilizado (100–500 mg). No caso das técnicas de extração em fase sólida, SPE (LUO *et al.*, 2019) e SPME convencional (LUO *et al.*, 2019), os resultados de precisão foram semelhantes, variando entre 2,0 e 15,0%. O método SPME convencional obteve LD e LQ inferiores aos do presente estudo, porém os autores realizaram etapas adicionais de purificação e pré-concentração antes da extração, o que pode ter contribuído para os melhores resultados na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$.

A técnica HS-SPME (MÜLLER *et al.*, 2014) apresentou desempenho analítico semelhante ao HMCart-DI-SPME em termos de precisão e recuperação. No entanto, o método exigiu amostras com concentrações elevadas de analitos (420 a 2780 mg kg^{-1}), o que sugere dificuldades na transferência de compostos semi-voláteis, como a cafeína, da fase sólida da amostra para a fase gasosa, bem como na captura eficiente desses compostos pela fibra de SPME.

2.3.6. Detecção de adulterantes nas amostras

Neste estudo, buscou-se substâncias farmacologicamente ativas não declaradas, passíveis de detecção por GC e comumente relatadas em suplementos fitoterápicos para emagrecimento (EKAR; KREFT, 2019), incluindo anorexígenos, antidepressivos, ansiolíticos, diuréticos, substâncias termogênicas e laxantes. A análise sistemática foi otimizada para detectar os seguintes ingredientes ativos: cafeína (m/z 194 e 109), efedrina (m/z 58 e 148), sibutramina (m/z 114 e 72), clobenzorex (m/z 125 e 168), femproporex (m/z 97 e 91), fluoxetina (m/z 104 e 44), tramadol (m/z 58 e 45), venlafaxina (m/z 58 e 134), anfepramona (m/z 100 e 77), vitamina E (m/z 165 e 430) e trimetoxianfetamina (m/z 182 e 167). Todos os adulterantes detectados nas amostras de suplementos estão listados na Tabela A3 (em APÊNDICE E).

Entre os adulterantes encontrados nas amostras analisadas, destacam-se a sibutramina, a fluoxetina e a cafeína. A sibutramina é um potente supressor de apetite por

atuar como inibidor da recaptação de neurotransmissores, como a serotonina e a noradrenalina, sendo amplamente utilizada no tratamento da obesidade (KARAMAHITO *et al.*, 2021). A fluoxetina, um antidepressivo inibidor seletivo da recaptação de serotonina, pode potencializar o efeito da sibutramina na perda de peso (ORABY *et al.*, 2021). Já a cafeína, um alcaloide com ação termogênica, é rapidamente absorvida pelo trato gastrointestinal e pelas membranas celulares, promovendo a excitação do sistema nervoso simpático e contribuindo para o equilíbrio energético do organismo (HARPAZ *et al.*, 2017).

A sibutramina foi identificada em 11 amostras em um total de 29 amostras de suplementos fitoterápicos. A cafeína, por sua vez, foi o segundo adulterante mais frequente, presente em 7 amostras. Diversas formulações apresentaram a combinação de dois ou mais ingredientes ativos (Figura 24), o que é particularmente preocupante, considerando a possibilidade de interações medicamentosas cujos efeitos ainda são pouco compreendidos. Em geral, suplementos voltados à perda de peso prometem promover saciedade e acelerar o metabolismo, o que pode justificar a adição de sibutramina, cafeína ou ambos como adulterantes em produtos com alegações de emagrecimento.

A cafeína foi detectada tanto em amostras adulteradas quanto não adulteradas. Trata-se de um composto naturalmente presente no metabolismo de diversas espécies vegetais, como *Ilex paraguariensis*, *Camellia sinensis*, *Paullinia cupana*, *Garcinia cambogia* e *Ginkgo biloba* (OLIVEIRA, A. K. D. DE *et al.*, 2021). Assim, foi necessário estabelecer um critério para distinguir a cafeína endógena daquela adicionada de forma ilícita. Para esta finalidade, foi realizada a inspeção visual do perfil do pico cromatográfico da cafeína. A Figura 25 ilustra as diferentes morfologias do *blob* cromatográfico de cafeína em amostras naturais e adulteradas.

As amostras 1 (Figura 25a) e 2 (Figura 25b) apresentaram morfologias semelhantes às observadas em compostos naturais das plantas, sugerindo origem endógena. A amostra 5 (Figura 25c), composta de *Camellia sinensis* e *Paullinia cupana*, apresentou um elevado *blob* de cafeína, como esperado, já que essas espécies são reconhecidas pela elevada produção natural do composto. Portanto, quaisquer diagramas que exibissem concentrações superiores às observadas na amostra 5 foram considerados possivelmente adulterados, especialmente quando observada a distorção do *blob* (mancha ampla no diagrama de cores) cromatográfico, com caudas pronunciadas na 2D e arraste

na primeira. Esses padrões foram evidentes nas amostras 4 (Figura 25d), 6 (Figura 25e) e 14 (Figura 25f).

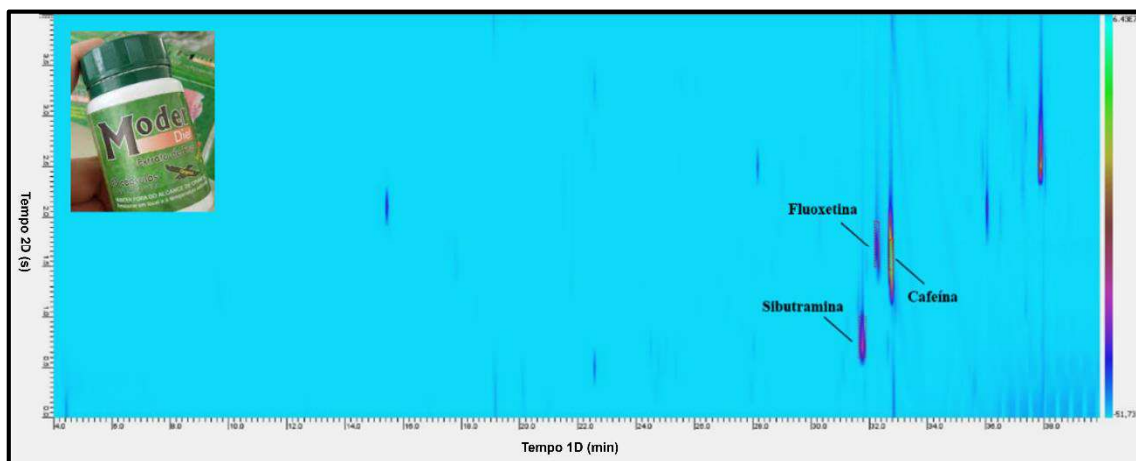


Figura 24. Diagrama de cores da análise da amostra de *Moder Diet*. 1D HP-5MS e 2D HP-INNOWax, demais condições descritas na parte experimental.

Além disso, a fluoxetina e a cafeína detectadas nas amostras foram quantificadas, e os resultados estão apresentados na Tabela 3. As concentrações de fluoxetina observadas estiveram próximas das registradas em outros estudos com suplementos adulterados. Uma análise por LC identificou valores entre 0,06 e 109,74 μg por dose (cápsula, comprimido ou solução oral) (JAIROUN *et al.*, 2021). Outros pesquisadores detectaram fluoxetina em concentrações superiores a 102,5 μg por cápsula em amostras brasileiras por meio de eletroforese (CARVALHO, L. M. DE *et al.*, 2012).

Embora o consumo de fluoxetina não represente risco direto em doses isoladas, sua administração indiscriminada, especialmente em associação com substâncias de uso comum como bebidas alcoólicas, aspirina, diclofenaco, ibuprofeno e nimesulida, pode provocar efeitos adversos ao sistema nervoso central (RAMOS *et al.*, 2021).

Os níveis de cafeína encontrados foram inferiores aos reportados em outros estudos recentes, que indicaram concentrações entre 100 e 250 mg por dose (WONG, P. H. B. *et al.*, 2021). No entanto, o consumo recorrente de suplementos adulterados pode levar à ingestão diária de cafeína superior a 300–350 mg, valor próximo ao limite de segurança de 400 mg dia^{-1} recomendado pela Autoridade Europeia para Segurança Alimentar (EFSA) (MUSGRAVE *et al.*, 2016).

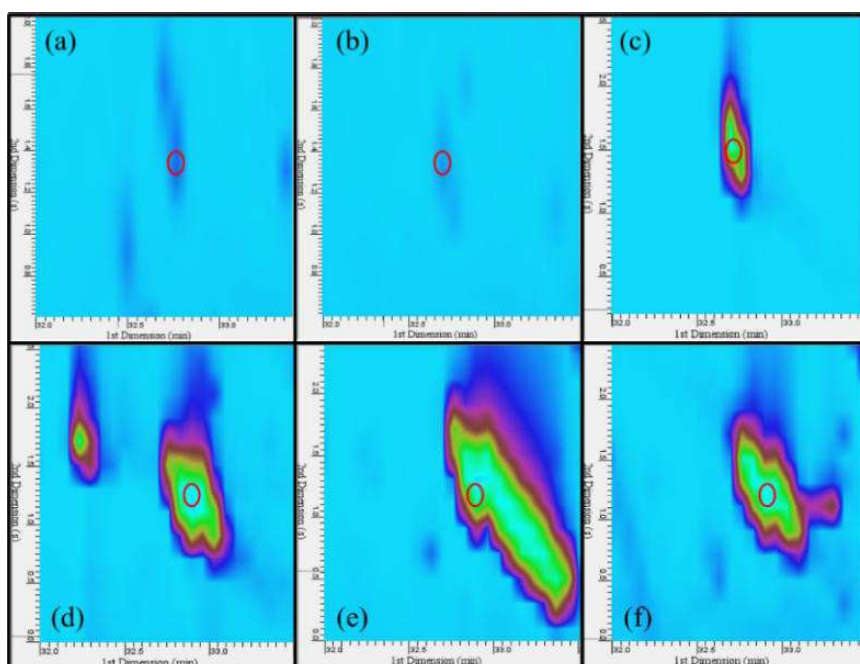


Figura 25. Comparação do diagrama de cor do perfil da cafeína em amostras adulteradas e não adulteradas. a) Amostra 1 (não adulteradas). b) Amostra 2 (não adulteradas). c) Amostra 5 (não adulteradas). d) Amostra 4 (adulteradas). e) Amostra 6 (adulteradas). f) Amostra 14 (adulteradas).

Tabela 3. Concentração de cafeína e fluoxetina em amostras analisadas neste método.

Amostras	Concentração de cafeína (mg/capsule)	Concentração de fluoxetina (µg/capsule)
4	16,6	57,5
6	26,1	---
13	0,6	---
14	1,8	---
16	1,5	---
17	---	88,5
24	---	42,0
25	0,9	---
29	7,4	14,0

Além dos compostos mencionados, outros adulterantes não declarados foram detectados, com destaque para a teofilina, um relaxante com ação anti-inflamatória que também pode favorecer a perda de peso (GHASEMI-PIRBALUTI *et al.*, 2017), e a efedrina, substância termogênica capaz de aumentar a taxa metabólica e a temperatura corporal (SHEKELLE *et al.*, 2004). Também foram identificados o antidepressivo venlafaxina, que atua reduzindo a ansiedade e o apetite (MALHOTRA *et al.*, 2002), e seus metabólitos, como dinorvenlafaxina e norfluoxetina, detectados nas mesmas amostras que contenham os compostos originais.

2.4. Conclusão

O HMCart desenvolvido, associado à DI-SPME, mostrou-se um método altamente eficaz para a determinação de adulterantes em suplementos fitoterápicos comercializados como auxiliares na perda de peso. A elevada capacidade de extração e pré-concentração proporcionada pela DI-SPME, em conjunto com o HMCart, constituiu um dos principais diferenciais da abordagem, permitindo a análise direta de amostras sólidas e minimizando as etapas de preparo da amostra.

O método desenvolvido possibilitou a detecção simultânea de diversos COVs e naturais provenientes das plantas utilizadas nos suplementos, além da identificação de fármacos não declarados. A utilização da GC×GC/Q-TOFMS foi essencial para a detecção de aproximadamente 650 COVs e COSVs.

Por fim, o método desenvolvido mostrou ser uma alternativa extremamente viável para aplicação rotineira em análises forenses, ambientais e de controle de qualidade, por ser analiticamente robusto, rápido, simples, eficiente, ambientalmente sustentável e isento do uso de solventes, além de requerer pequenas quantidades de amostra, características que favorecem sua implementação em diferentes laboratórios analíticos. Embora a validação analítica tenha se concentrado em apenas dois adulterantes, estudos futuros poderão incluir a investigação de outras substâncias, poluentes, adulterantes e contaminantes, bem como a aplicação do método em diferentes matrizes.

CAPÍTULO III – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMCart-DI-SPME COM GC×GC À ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SOLOS URBANOS

3.1. Introdução

Os HPAs são compostos orgânicos que representam um sério problema ambiental devido às suas propriedades tóxicas e à persistência no meio ambiente (REN *et al.*, 2021). Dentre os diversos HPAs conhecidos, dezesseis foram classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), incluindo compostos como o naftaleno e o dibenzo[a,h]antraceno. Estes são motivo de especial preocupação ambiental devido ao seu potencial tóxico para seres humanos e outros organismos, presença disseminada, persistência ambiental e propriedades carcinogênicas conhecidas ou suspeitas (HUSSAR *et al.*, 2012).

A origem dos HPAs pode ser atribuída a duas fontes principais: petrogênica e pirogênica. Fontes petrogênicas incluem petróleo bruto e derivados, como gasolina e querosene, enquanto fontes pirogênicas se referem à combustão incompleta ou à pirólise de materiais orgânicos. Esses compostos podem atingir o solo por meio de diversas atividades antrópicas, incluindo emissões industriais, escapamento de veículos e descarte inadequado de resíduos (DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO *et al.*, 2025a; GHOSH; MUKHERJI, 2021).

A presença de HPAs em solos tem despertado atenção devido aos seus potenciais efeitos prejudiciais à saúde humana e aos ecossistemas. Muitos desses compostos são reconhecidamente pelo potencial carcinogênico e têm sido associados a distúrbios reprodutivos e do desenvolvimento (GHOSH; MUKHERJI, 2021). Com o objetivo de mitigar esses riscos, órgãos reguladores ao redor do mundo estabeleceram limites aceitáveis para a concentração de HPAs em solos, considerando fatores como o uso pretendido da terra e o grau de contaminação.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta os valores máximos permitidos de HPAs em solos por meio da Resolução nº 420/2009, que estabelece limites específicos para compostos como benzo[a]pireno, naftaleno e outros (FERNANDES *et al.*, 2022). Esses limites variam entre 0,15 e 130 mg kg⁻¹, dependendo

do composto em questão (CONAMA, 2009). O cumprimento dessas normas é essencial para o manejo adequado dos solos e para a proteção ambiental no país (CÂNDIDO *et al.*, 2020).

Na União Europeia, existem diretrizes para avaliação e gerenciamento da contaminação do solo (HEUSER, 2022). Embora essa diretiva não estabeleça limites específicos para HPAs, ela destaca a necessidade de avaliações de risco e medidas de remediação com base nas condições locais e no uso pretendido do solo (ABBAS *et al.*, 2018). De forma geral, os Estados-Membros da União Europeia definem seus próprios limites. Um exemplo é a Holanda, onde os valores de intervenção para compostos como benzo[a]pireno estão fixados em $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$, sinalizando a necessidade de ações corretivas quando esses limites são ultrapassados (HIKOV *et al.*, 2023).

A contaminação do solo por HPAs é um importante indicador de poluição ambiental, especialmente em áreas próximas a fontes de emissão, como zonas industriais, rodovias ou postos de combustíveis. A persistência desses compostos no solo pode comprometer a qualidade ambiental e representar riscos à saúde pública por meio da exposição direta ou indireta. Além disso, a mobilidade e bioacumulação de certos HPAs elevam ainda mais sua relevância ambiental e sanitária. Dessa forma, é fundamental que políticas públicas e estratégias de gestão ambiental sejam voltadas à prevenção e mitigação da contaminação por HPAs em solos. Isso inclui o monitoramento regular de áreas de risco, a remediação de locais contaminados e o fortalecimento da legislação ambiental. A conscientização da sociedade e a atuação integrada entre governos, empresas e instituições de pesquisa também são pilares essenciais para garantir a proteção dos recursos naturais e da saúde humana frente aos impactos causados por esses poluentes.

Neste capítulo, o método HMCart-DI-SPME foi aplicado para a determinação de HPAs em solos. Essa abordagem simples e eficaz foi aplicada junto à GC×GC/FID para analisar solos em postos de combustíveis, fornecendo informações valiosas sobre os impactos antrópicos na área de estudo (Figura 26).

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Reagentes

Os 16 HPAs analisados neste estudo foram: acenafteno (ACE), acenaftileno (ACY), antraceno (ANT), benzo[a]antraceno (BAN), benzo[a]pireno (BAP), benzo[b]fluoranteno (BBF), benzo[g,h,i]perileno (BGP), benzo[k]fluoranteno (BKF), criseno (CRY), dibenzo[a,h]antraceno (DBA), fluoranteno (FLA), fluoreno (FLU), indeno[1,2,3-cd]pireno (IND), naftaleno (NAP), fenantreno (PHE) e pireno (PYR). A solução padrão contendo os 16 HPAs, com concentração de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada composto, foi adquirida da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Os solventes orgânicos cetona e diclorometano (grau HPLC) foram fornecidos pela Merk (Darmstadt, Alemanha) e a água ultrapura foi obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q da Millipore (Burlington, MA, EUA).

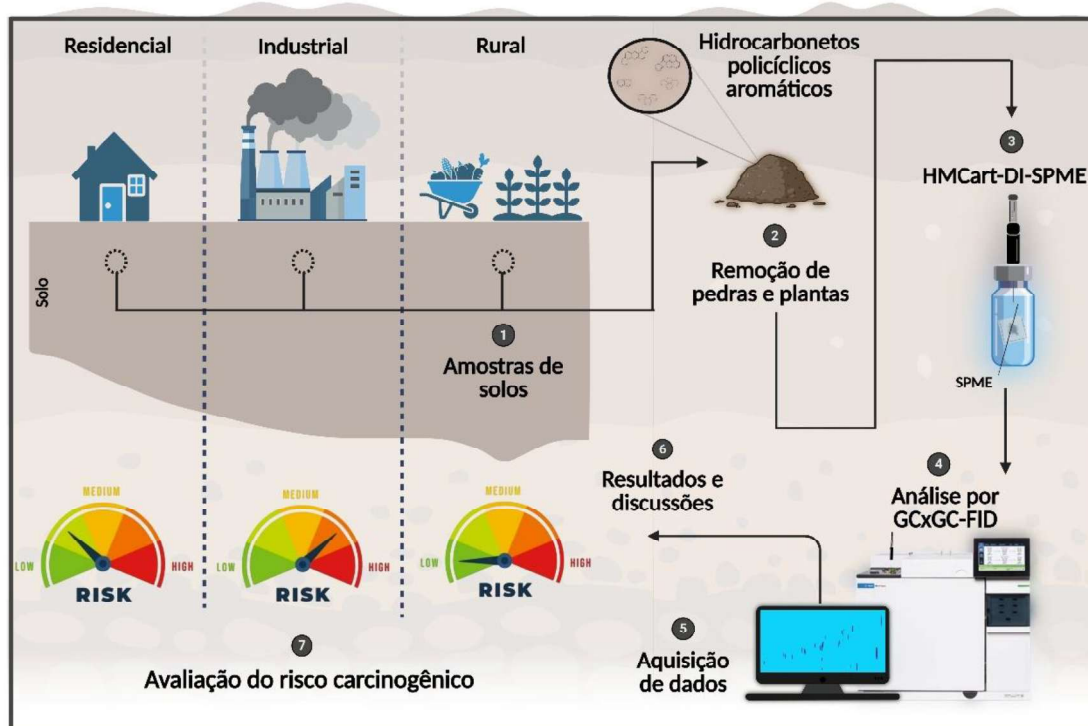


Figura 26. Representação esquemática do funcionamento e das aplicações do HMCart na análise de solos por GC×GC/FID e avaliação de risco à saúde.

3.2.2. Área de estudo e amostragem do solo

As áreas selecionadas para o estudo estão localizadas no município de Divinópolis, região Centro-Oeste do estado de Minas Gerais, Brasil. Essa cidade é conhecida por abrigar polos industriais voltados à siderurgia, confecção e indústria têxtil, apresentando uma organização espacial bem definida, composta por zonas distintas: área industrial (noroeste), comercial (centro), residencial (sudeste) e zona rural no entorno.

As amostras de solo superficial foram coletadas em julho de 2023, totalizando 20 diferentes pontos de coleta. Os locais incluíram áreas de postos de combustíveis em diferentes regiões com distintos níveis de influência antrópica, como zonas rurais, residenciais, comerciais, industriais e margens de rodovias (Tabela A4, em APÊNDICE E; Figura 27). De cada ponto, foi retirada uma camada superficial de aproximadamente 1 cm e a amostra foi coletada a uma profundidade de 5 cm, nível em que, segundo estudos prévios (LIU, X. *et al.*, 2017), há pouca variação na concentração de HPAs.

As amostras foram coletadas utilizando espátula de polipropileno limpa e esterilizada e acondicionadas em frascos de polipropileno de 250 mL. No laboratório, os solos foram secos à temperatura ambiente (25 °C) por 24 h. Em seguida, removeram-se pedras e resíduos de raízes, e as amostras foram homogeneizadas por trituração. Após esse preparo, foram armazenadas em frascos de polipropileno esterilizados a 4 °C até a análise dos HPAs.



Figura 27. Locais de coleta de amostras de solo na cidade de Divinópolis, Brasil.

3.2.3. Condições cromatográficas: GC×GC/FID

As análises foram realizadas em um sistema de GC×GC modelo 8890 da Agilent Technologies (Santa Clara, EUA), equipado com detector FID. Na 1D, foi utilizada uma coluna capilar DB-5MS (20,0 m × 0,180 mm × 0,180 μm), enquanto na 2D utilizou-se uma coluna DB-17HT (5,0 m × 0,250 mm × 0,150 μm). As condições cromatográficas foram as seguintes: hidrogênio como gás de arraste, com fluxo de 0,5 mL min⁻¹; temperatura do injetor ajustada para 270,0 °C, operando em modo *splitless*. O programa de temperatura do forno iniciou em 30,0 °C (mantido por 1,00 min), elevando-se a uma taxa de 5,0 °C min⁻¹ até 90,0 °C (mantido por 1,00 min), seguido de uma rampa de 8,0 °C min⁻¹ até 300,0 °C (mantido por 8,75 min). O detector FID operou com fluxo de hidrogênio de 40,0 mL min⁻¹, ar sintético de 450,0 mL min⁻¹ e nitrogênio como gás de arraste (*make-up*) a 30,0 mL min⁻¹. A temperatura da chama foi fixada em 320,0 °C. O sistema utilizou um modulador de fluxo diferencial Agilent G4566A Reverse Fill/Flush CFT, com tempo de modulação otimizado de 2,000 s e tempo de injeção de 0,090 s.

3.2.4. Procedimento HMCart-DI-SPME

O procedimento de DI-SPME para extração e pré-concentração de HPAs foi adaptado de Menezes e De Lourdes Cardeal (2011) (MENEZES, H. C.; DE LOURDES CARDEAL, 2011). Amostras de solo (400,0 mg) foram inseridas no dispositivo, seladas e imersas em 19,0 mL de água ultrapura contendo 150,0 μL de uma mistura de cetona/diclorometano (50,0 % v/v) como modificador. A fibra SPME de 65 μm de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB) e o suporte manual foram adquiridos da Supelco (São Paulo, Brasil). A fibra foi diretamente imersa na fase aquosa por 45,0 min, à temperatura de 70,0 °C, com agitação a 600 rpm. Em seguida, a fibra foi introduzida no injetor do GC para dessorção térmica dos analitos, realizada a 270,0 °C por 2,50 min em modo *splitless*, seguida de 1,50 min em modo *split* (20:1).

3.2.5. Validação Analítica

A quantificação dos HPAs no solo foi realizada segundo um procedimento de validação analítica com base nas diretrizes da Eurachem (EURACHEM, 2014). A linearidade do método foi avaliada por meio de curvas de calibração com sete concentrações padrão (20,0; 60,0; 100,0; 140,0; 180,0; 220,0 e 260,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), analisadas em triplicata. A homocedasticidade das curvas foi avaliada utilizando o teste de Cochran.

A precisão do método foi determinada por estudos intra e inter-dia. Na avaliação intradiária, seis réplicas de três concentrações (60,0; 140,0 e 220,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) foram analisadas no mesmo dia. O estudo inter-dia foi realizado em dois dias consecutivos, utilizando os mesmos níveis de concentração. A variabilidade entre os dias foi analisada por meio do teste F, a partir dos desvios padrão obtidos em cada dia. A precisão foi expressa como SD relativo (%RSD).

Estudos de recuperação foram também conduzidos em seis réplicas nos mesmos níveis de concentração (60,0; 140,0 e 220,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Os LDs e LQs foram calculados com base nas equações 1 e 2, onde b é o coeficiente angular da curva de calibração e S_b é o SD residual da ordenada na origem.

$$LD = 3.3 \times \frac{S_b}{b} \quad \{1\}$$

$$LQ = 10 \times \frac{S_b}{b} \quad \{2\}$$

3.2.6. Identificação de fontes por razões diagnósticas, análise multivariada e modelo de Fatoração de Matrizes Positivas (PMF)

3.2.6.1. Razões diagnósticas

A identificação das possíveis fontes dos HPAs foi realizada com base nas razões diagnósticas entre isômeros. A aplicação dessas razões permite inferir as fontes potenciais

com base na distribuição dos HPAs no solo. De acordo com a literatura, quatro proporções diagnósticas foram selecionadas (equações 3–6), conforme sugerido por Tobiszewski e Namieśnik (2012) (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012).

$$\frac{ANT}{(PHE + ANT)} \quad \begin{array}{l} < 0,1 \text{ petrogênica} \\ > 0,1 \text{ pirogênica} \end{array} \quad \{3\}$$

$$\frac{FLU}{(PYR + FLU)} \quad \begin{array}{l} < 0,5 \text{ emissão de petróleo} \\ > 0,5 \text{ emissão de diesel} \end{array} \quad \{4\}$$

$$\frac{FLA}{(PYR + FLA)} \quad \begin{array}{l} < 0,4 \text{ petrogênica} \\ \leq 0,5 \text{ emissão veicular} \\ > 0,5 \text{ queima de biomassa} \end{array} \quad \{5\}$$

$$\frac{BAN}{(CRY + BAN)} \quad \begin{array}{l} < 0,2 \text{ petrogênica} \\ \leq 0,4 \text{ mistura} \\ > 0,4 \text{ emissão veicular} \end{array} \quad \{6\}$$

3.2.6.2. Análise multivariada

As análises multivariadas foram realizadas utilizando o *software* MATLAB (Natick, MA, EUA), versão R2010a, a partir de uma matriz 20×16, onde as linhas representavam as amostras e as colunas correspondiam às concentrações dos 16 HPAs analisados. Este conjunto de dados foi utilizado para construção dos modelos de Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), empregando o PLS Toolbox, versão 5.2.2. Para o modelo de PCA, foi aplicado o pré-processamento de *autoscaling* (centralização na média e normalização pelo SD), com o objetivo de equilibrar a influência das variáveis.

3.2.6.3. Modelo de Fatoração de Matrizes Positivas (PMF)

A atribuição de fontes emissoras foi realizada por meio do *software* USEPA PMF versão 5.0. As concentrações de HPAs determinadas nas amostras de solo foram utilizadas como dados de entrada no modelo de PMF, compondo um conjunto com 16 espécies (HPAs) e 20 amostras. Além das concentrações, os procedimentos de processamento e critérios de aceitação seguiram os descritos por Galvão e colaboradores (2023) (GALVÃO *et al.*, 2023). Todas as 16 espécies de HPAs foram classificadas como variáveis de peso “forte” no modelo. Inicialmente, foram testadas soluções com três a seis fatores. Os resultados do modelo base indicaram que a melhor performance foi obtida com três fatores em todas as execuções.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Validação Analítica

A validação do método foi realizada com base nos seguintes parâmetros: linearidade, precisão (intra e interdia), recuperação, seletividade, LD e LQ. A seletividade está ilustrada na Figura A3 (em APÊNDICE D), enquanto os demais resultados encontram-se resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de desempenho na validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GCxGC/FID para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação.

HPAs	Linearidade (R ²)	Regressão	LD (µg kg ⁻¹)	LQ (µg kg ⁻¹)	Precisão Intra-dia (RSD %)	Precisãp Inter-dia (RSD %)	Recuperação (%)
NAP	0,9889	112,33x + 16001	6,8	20,7	11,69	14,18	98,33
ACY	0,987	184,66x + 18877	4,5	13,6	10,47	15,76	98,67
ACE	0,9774	222,30x + 32134	2,2	6,6	7,58	13,29	101,00
FLU	0,988	315,82x + 23306	2,4	7,3	7,19	7,00	101,33
PHE	0,9873	390,29x + 17391	1,8	5,6	11,7	8,98	100,00
ANT	0,9897	369,70x + 9772	1,8	5,4	11,95	12,09	97,33
FLA	0,9923	513,78x + 16795	1,1	3,3	10,13	10,39	98,67
PYR	0,9831	510,13x + 19125	2,5	7,7	12,00	11,72	98,67

Tabela 4. Resultados de desempenho na validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/FID para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação.

HPAs	Linearidade (R ²)	Regressão	LD (µg kg ⁻¹)	LQ (µg kg ⁻¹)	Precisão Intra-dia (RSD %)	Precisão Inter-dia (RSD %)	Recuperação (%)
BAN	0,9884	318,02x + 9448	1,7	5,1	11,97	12,71	99,33
CRY	0,9863	379,23x + 9589	1,0	3,1	10,79	11,66	100,33
BBF	0,9923	239,47x + 9076	1,7	5,1	8,86	13,38	93,67
BKF	0,9861	229,23x + 6280	3,7	11,3	6,16	10,09	102,33
BAP	0,9852	229,67x + 15839	3,8	11,6	11,72	13,08	95,67
IND	0,9879	182,10x + 23150	6,2	18,9	10,89	12,33	109,67
BGP	0,9874	232,80x + 19778	1,4	4,1	10,87	11,17	105,00
DBA	0,9928	343,09x + 24649	3,3	10,0	7,84	8,45	101,00

O solo é uma matriz complexa que pode conter diversos componentes, como areia, silte, argila e matéria orgânica, os quais influenciam diretamente a análise quantitativa dos analitos. A seletividade do método foi avaliada por inspeção visual, comparando-se os mapas colorimétricos do padrão dos 16 HPAs com os da amostra branca. Essa comparação assegura a pureza dos sinais relativos aos analitos de interesse. Conforme ilustrado na Figura A3a (em APÊNDICE D) os HPAs estão nitidamente separados no espaço cromatográfico, distantes de possíveis interferências da matriz. Essa separação clara evidencia a eficácia da GC×GC em aprimorar a seletividade do método. Além disso, a separação robusta proporcionada pela GC×GC elimina a necessidade de etapas adicionais de purificação ou limpeza da amostra, simplificando o processo analítico sem comprometer a exatidão e a confiabilidade dos resultados.

Os resultados da validação demonstraram que o método proposto apresentou boa linearidade para todos os HPAs avaliados, na faixa de concentração de 20,0 a 260,0 µg kg⁻¹. Os coeficientes de determinação (R²) das curvas de calibração variaram de 0,9774 a 0,9928. Outro parâmetro crítico avaliado foi a homocedasticidade das curvas de calibração, que verifica se a variância dos resíduos permanece constante e segue uma distribuição normal. Por meio do teste de Cochran (p-valor < 0,05), todas as curvas de calibração apresentaram resultados satisfatórios, com valores calculados abaixo do limite crítico (C_{tab95%} = 0,5612).

Os LDs e LQs para os 16 HPAs variaram de 1,0 a 6,8 µg kg⁻¹ e de 3,1 a 20,7 µg kg⁻¹, respectivamente. Os baixos LQs obtidos permitem a determinação de HPAs em níveis de traço no solo. Os testes de precisão intra-dia demonstraram que os desvios padrão relativos (RSDs) para os 16 HPAs variaram de 6,16 % a 12,00 %. Para a precisão

inter-dia, foram obtidos RSDs entre 7,00 % e 15,76 %, indicando desempenho consistente e confiável do método tanto em medições intra-dias quanto inter-dias.

A determinação dos HPAs nas amostras de solo foi realizada sem extração com solventes, mantendo os RSDs dentro de limites aceitáveis. Os testes de recuperação apresentaram resultados entre 93,67 % e 109,67 %, confirmando que o método proposto é satisfatório e atende aos critérios de aceitação recomendados (OLIVEIRA, J. B. DE *et al.*, 2022). Em contraste, a extração convencional com solventes apresentou uma faixa de recuperação mais ampla e menos desejável (58,10–110,10 %), evidenciando a maior precisão e confiabilidade do método HMCart-DI-SPME.

A

Tabela A5 (em APÊNDICE E) apresenta uma comparação abrangente entre diferentes métodos analíticos para a determinação de HPAs em amostras de solo. Os

Método de extração	Deteção	LDs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Precisão (%RSD)	Recuperação (%)	Referências
MAE	GC/MS	2-64	6,1-32,2	69,0–89,5	(HUMBERT <i>et al.</i> , 2022)
Soxhlet	GC/MS	5-10	6,3-24,9	58,10-110,10	(SHANG; KIM; HABERL, 2014)
PLE	GC/MS	0.02-0.75	0,6-20,6	32,0-104,4	(BARCO-BONILLA <i>et al.</i> , 2009)
UASE	GC/MS	0.002-0.02	7,7-11,0	-	(GHASVAND; YAZDANKHAH, 2017)
SFE	GC/MS	0.10-2.00	3,0-11,0	-	(WICKER <i>et al.</i> , 2018)
HS-SPME	GC/MS	0.25-5.00	0,67-4,97	77,04-104,76	(YU, C. <i>et al.</i> , 2021)
HMCart-DI-SPME	GC×GC/FID	1.0-6.8	6,16-15,76	93,67-109,67	Este estudo

resultados de validação do método desenvolvido mostraram-se comparáveis ou superiores às abordagens existentes, com vantagens relevantes como simplicidade, ausência de solventes, pequena quantidade de amostra necessária e desempenho robusto tanto para HPAs de LMW e HMW. Esses resultados indicam que o método HMCart-DI-SPME representa uma solução estável, confiável e prática para a análise de HPAs em níveis traço em matrizes de solo complexas.

A análise comparativa dos principais métodos de extração de HPAs em solos revela importantes compromissos entre desempenho analítico, impacto ambiental e complexidade instrumental. Métodos convencionais, como Soxhlet e MAE, embora amplamente utilizados, apresentam sensibilidade moderada, faixas de recuperação relativamente amplas (58,10–110,10% e 69,0–89,5%, respectivamente) e maior variabilidade na precisão (até 32,2%). Além disso, esses métodos dependem fortemente do uso de solventes orgânicos e requerem múltiplas etapas (extração, evaporação, filtração e purificação), o que aumenta significativamente o tempo de análise, os custos operacionais e o impacto ambiental.

Por outro lado, técnicas avançadas como PLE, UASE e SFE apresentam LDs consideravelmente mais baixos ($0,002\text{--}0,75\ \mu\text{g kg}^{-1}$), especialmente quando combinadas à GC/MS. No entanto, essas abordagens geralmente exigem instrumentação sofisticada e de alto custo, além de ainda dependerem do uso de solventes e de etapas adicionais de tratamento pós-extração. Ademais, muitas dessas técnicas apresentam baixa robustez para uma ampla gama de HPAs, sobretudo os de HMW, que possuem menor solubilidade e maior propensão a interações com a matriz. O método HS-SPME também apresenta LDs baixos ($0,25\text{--}5,00\ \mu\text{g kg}^{-1}$); entretanto, é importante destacar que apenas cinco HPAs voláteis puderam ser analisados em HS, devido à limitada amostragem de COVs.

O método proposto, HMCart-DI-SPME, reúne diversas características desejáveis: simplicidade operacional, miniaturização, mínima utilização de solventes e desempenho analítico consistente. Embora seus LDs ($1,0\text{--}6,8\ \mu\text{g kg}^{-1}$) sejam superiores aos dos métodos baseados em solvente mais sensíveis (como UASE e PLE), as recuperações obtidas ($93,67\text{--}109,67\%$) são melhores ou comparáveis, com excelente precisão (RSD entre $6,16\%$ e $15,76\%$), sem necessidade de etapas de purificação da amostra ou manuseio complexo. Essas características são particularmente relevantes no contexto da química analítica ambientalmente sustentável, pois o método reduz drasticamente o consumo de solventes, evita a geração de resíduos perigosos e é totalmente compatível com automação.

Outro aspecto crucial do método está na utilização da GC×GC/FID, que oferece vantagens significativas em relação à GC/MS convencional, amplamente empregada na literatura. Embora a GC/MS seja reconhecida por sua elevada especificidade e capacidade de elucidação estrutural, sobretudo com o auxílio de bibliotecas espectrais, sua separação unidimensional limita a resolução cromatográfica, podendo resultar em coeluições de compostos isoméricos ou interferentes da matriz.

Por sua vez, a GC×GC/FID oferece maior capacidade de picos e melhor resolução cromatográfica devido ao mecanismo de separação ortogonal. Isso possibilita a separação eficiente de HPAs coeluentes e seus isômeros, mesmo em matrizes complexas, reduzindo significativamente a necessidade de pré-tratamento ou etapas de purificação (COELHO; MENEZES; CARDEAL, 2025). Embora o detector FID não permita a identificação espectral dos compostos, ele apresenta resposta linear em ampla faixa de concentração e alta sensibilidade para hidrocarbonetos, sendo ideal para fins quantitativos (CARVALHO, F. I. M.; DANTAS FILHO; DANTAS, 2019; RUSSO, M. V.; AVINO; NOTARDONATO, 2017).

Embora a GC/MS continue sendo uma ferramenta essencial para a confirmação estrutural, a combinação do HMCart-DI-SPME com GC×GC/FID representa uma alternativa poderosa para a análise quantitativa de HPAs em solos, com elevada resolução, reprodutibilidade e compatibilidade ambiental, atributos essenciais para aplicações de monitoramento ambiental de rotina.

3.3.2. Análise de amostras reais

As concentrações dos 16 HPAs prioritários estabelecidos pela USEPA, determinadas em $\mu\text{g kg}^{-1}$ nas amostras de solo analisadas, estão apresentadas na Tabela A7 (em APÊNDICE E). Esses dados são comparados com os limites estipulados pela Resolução CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009), que define valores de referência para compostos orgânicos traço em solos de diferentes usos: valor de referência para uso agrícola (VA), residencial (VR) e industrial (VI). Além disso, a resolução estabelece o valor de prevenção (VP), que representa a concentração máxima de uma substância no solo para que este mantenha suas funções ecológicas, e o valor de investigação (VIg), que indica concentrações acima das quais podem existir riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando cenários padronizados de exposição.

A concentração total de HPAs (Σ HPAs) variou significativamente entre os locais de coleta, com valores entre 141,77 e 1133,07 $\mu\text{g kg}^{-1}$. As maiores concentrações de Σ PAHs foram observadas nas áreas industriais de Divinópolis (amostras P12-I e P19-I), embora esses valores permaneçam abaixo dos limites máximos permitidos, inclusive dentro dos parâmetros estabelecidos para solos de uso industrial. As menores concentrações foram detectadas em áreas urbanas e residenciais (amostras P10-R, P13-H, P1-R), com valores variando entre 141,77 e 191,50 $\mu\text{g kg}^{-1}$. De maneira geral, todas as amostras apresentaram Σ HPAs inferiores aos valores de referência legais, tanto para os usos agrícola, residencial quanto industrial.

Apesar disso, algumas exceções foram observadas em relação aos valores individuais de certos HPAs. Em especial, as concentrações de DBA, IND, NAP e BAN excederam os limites previstos em determinadas amostras, principalmente nas provenientes das áreas industriais (P12-I e P19-I). Esses resultados evidenciam uma preocupação com o acúmulo desses compostos na região industrial analisada. A distribuição dos HPAs nas amostras é reforçada pela análise gráfica (Figura 28),

mostrando que os níveis individuais desses contaminantes são consideravelmente mais elevados nas áreas industriais em comparação com outras regiões.

Além dos compostos citados, observaram-se níveis elevados de ACE, PHE, FLA, PYR e CRY também concentrados nas amostras industriais. Esse padrão sugere uma contaminação típica de áreas com intensa atividade antropogênica, possivelmente associada a processos de combustão incompleta, emissões industriais ou deposição atmosférica de partículas. Esses achados reforçam a importância do monitoramento contínuo da qualidade do solo, especialmente em áreas sujeitas à atividade industrial, devido ao potencial risco ecológico e toxicológico representado pelos HPAs.

Os valores de concentração de HPAs encontrados indicam que não há indícios de vazamentos ou contaminação oriunda de postos de combustíveis na região estudada. No entanto, foi possível observar uma influência antrópica diferenciada entre as áreas avaliadas. Os valores de Σ HPAs foram mais baixos em áreas urbanas, comerciais e residenciais, o que sugere que estas compartilham características semelhantes e que tais fatores não influenciam significativamente os níveis de Σ HPAs no solo. Essa homogeneidade pode estar relacionada a variáveis como dispersão de poeira, velocidade dos veículos e frequência da limpeza urbana (FRANCO *et al.*, 2017), que provavelmente são semelhantes entre essas regiões e não foram controladas nesta investigação.

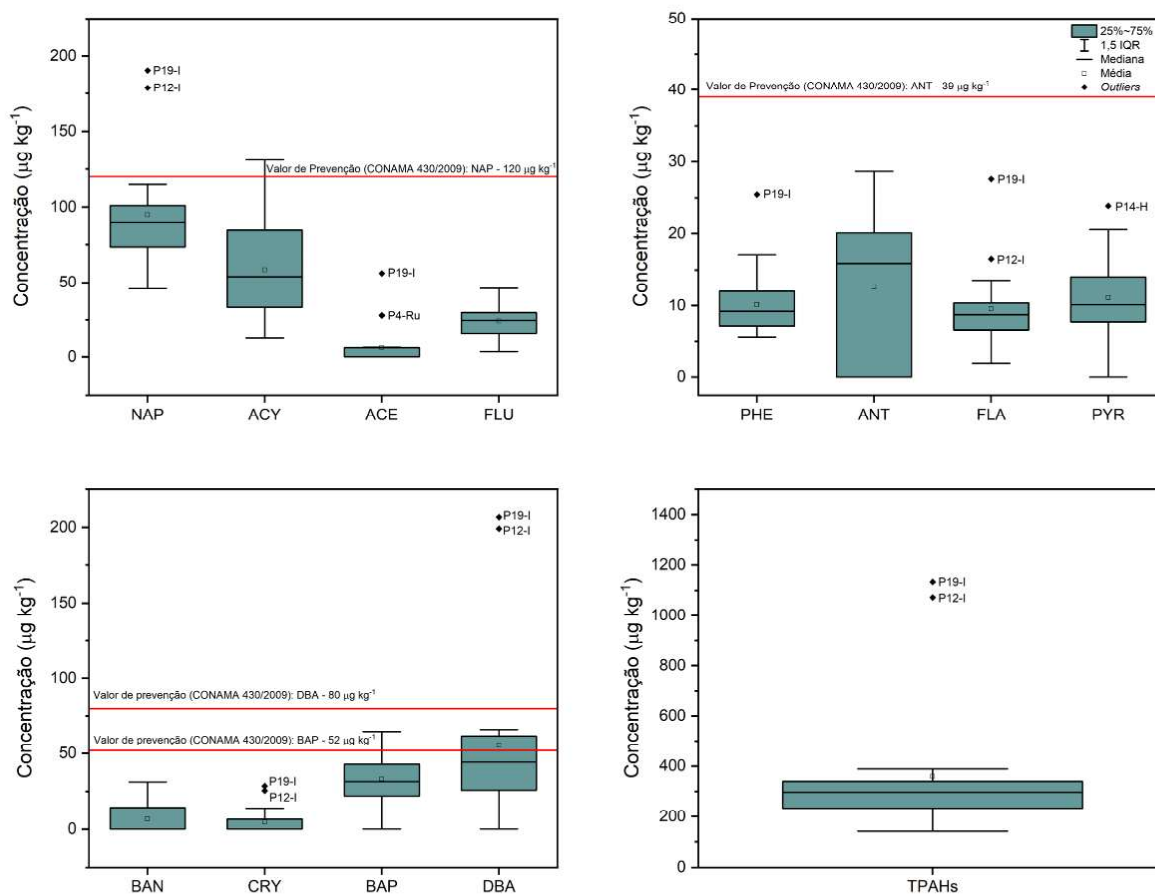


Figura 28. Distribuição *boxplot* para PAHs e ΣPAHs ($n = 20$) em amostras de solo coletadas em diferentes áreas (industrial, comercial, residencial, rural e rodovia) no município de Divinópolis, Brasil.

Por outro lado, a influência de atividades antrópicas sobre os níveis de HPAs é evidente nas áreas industriais. A presença de indústrias siderúrgicas e têxteis, aliada ao tráfego intenso de veículos movidos a diesel (como caminhões), pode ser responsável pelo acúmulo de ΣHPAs nos solos dessas zonas industriais. A comparação dos dados obtidos com as regulamentações internacionais, como as da USEPA, Espanha, Itália e China (Tabela A6, em APÊNDICE E), mostra que os níveis de ΣHPAs nas áreas industriais e residenciais estudadas estão dentro dos limites aceitos (CACHADA *et al.*, 2016; LI, T. *et al.*, 2019). Destacam-se, no entanto, os valores de BAP e DBA em áreas residenciais, que ultrapassaram $15,00 \mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto os níveis típicos para áreas industriais situaram-se abaixo de $210,00 \mu\text{g kg}^{-1}$.

É importante observar que, nas regulamentações chinesas, ainda não existem diretrizes específicas para a concentração de HPAs em solos rurais. No entanto, com base em estudos anteriores (SUN, J. *et al.*, 2018), foi proposta uma classificação para contaminação de solos com base em ΣHPAs : solos não contaminados ($< 200 \mu\text{g kg}^{-1}$);

levemente contaminados (200–600 $\mu\text{g kg}^{-1}$); contaminados (600–1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$); e altamente contaminados ($> 1000 \mu\text{g kg}^{-1}$). De acordo com essa classificação, as duas amostras de solo rural analisadas neste estudo podem ser consideradas levemente contaminadas, com valores de ΣHPAs de 311,94 e 219,81 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Os resultados e perfis de HPAs observados nesses solos são compatíveis com dados de outras regiões brasileiras. As concentrações de ΣHPAs neste estudo foram de 2 a 10 vezes superiores às relatadas em solos naturais da Floresta Amazônica (16–38 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (KRAUSS *et al.*, 2005), Cerrado Central (4,8–35 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Terra firme da Bacia Amazônica (15–397 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Pantanal (29–142 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Mata Atlântica (62–143 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Caatinga (7,1–64 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (WILCKE *et al.*, 2003). Em estudos realizados em áreas distintas da cidade de São Paulo, as altas concentrações foram encontradas, que indicam fortemente a influência antrópica. Por exemplo, em áreas verdes urbanas da Universidade de São Paulo, os níveis foram semelhantes aos dos solos naturais (70–138 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (BOUROTTE, C. L. M. *et al.*, 2019), enquanto em uma floresta urbana foi encontrado um valor médio de 818 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (BOUROTTE, C. *et al.*, 2009), resultado comparável às regiões industriais deste trabalho.

Os dados obtidos neste estudo estão de acordo com observações feitas em outras partes do mundo. Soukariéh e colaboradores (2018) (SOUKARIEH *et al.*, 2018) relataram concentrações elevadas de ΣHPAs , variando de 33,5 a 40.062,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$, em áreas do Líbano afetadas por tráfego intenso, atividades urbanas e industriais. Melnyk e colaboradores (2015) (MELNYK *et al.*, 2015) observaram a influência de aterros sanitários nas concentrações de HPAs nos solos, com valores entre 892 e 3514 $\mu\text{g kg}^{-1}$. O tráfego intenso de resíduos para esses locais e sua incineração foram os principais responsáveis por essas concentrações, predominantemente de origem pirogênica. Cidades com alta densidade populacional também apresentaram concentrações elevadas, independentemente do tipo de atividade antrópica predominante. Suman e colaboradores (2016) (SUMAN; SINHA; TARAFDAR, 2016) registraram concentrações entre 1019 e 10856 $\mu\text{g kg}^{-1}$ na Índia, enquanto Wang e colaboradores (2015) (WANG, C. HUI *et al.*, 2015) observaram valores entre 1680 e 3330 $\mu\text{g kg}^{-1}$ na China. Por fim, Zhang e Chen (2017) (ZHANG, P.; CHEN, 2017), ao compilar dados de diversas regiões da China, chegaram a conclusões semelhantes às deste trabalho: em áreas agrícolas, os valores médios de ΣHPAs variaram de 129 a 388 $\mu\text{g kg}^{-1}$; em reservas naturais, de 9,21 a 119 $\mu\text{g kg}^{-1}$; e em áreas urbanas, de 321,8 a 6440 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Essa influência antrópica pode ser melhor compreendida por meio da análise da proporção entre HPAs de LMW e HMW. Em geral, os HPAs são classificados como de origem pirogênica ou petrogênica, conforme sua fonte principal. Os HPAs LMW, compostos por estruturas de 2 a 3 anéis, são predominantemente derivados de fontes petrogênicas, como derivados de petróleo e óleo cru. Por outro lado, os HPAs HMW, com estruturas de 4 a 6 anéis, estão associados a fontes pirogênicas, como a queima de combustíveis fósseis e emissões veiculares, comuns em ambientes urbanos (LORENZI *et al.*, 2011).

3.3.3. Determinação das fontes de emissão

Diversas estratégias foram utilizadas para determinar a origem das fontes de HPAs. A primeira avaliação pode ser feita por meio da Figura 29, que apresenta: a composição dos HPAs em cada local de amostragem (Figura 29a), a concentração de compostos de LMW e HMW (Figura 29b), a distribuição das concentrações de acordo com o número de anéis (Figura 29c) e a proporção de HPAs com dois a seis anéis em cada local (Figura 29d). O NAP apresentou a maior contribuição para o total de HPAs na maioria das amostras (16,66–65,05%). A ACY também contribuiu significativamente para a Σ HPAs (5,91–31,06%), exceto nas regiões industriais P12-I e P19-I, onde o perfil de composição dos HPAs difere substancialmente dos demais locais, com maior proporção de compostos de HMW, como IND (9,20–14,90%), BGP (10,67–13,77%) e DBA (18,24–18,56%). Nesse mesmo sentido, o DBA esteve presente na maioria das amostras, independentemente da origem, com contribuições variando de 7,52% a 34,42%.

Além disso, o DBA foi detectado em concentrações significativas na maioria das amostras, independentemente da localização, com variações de 7,52% a 34,42%, o que reforça seu papel como possível marcador de fontes pirogênicas e de atividades industriais intensas. Esses dados, combinados com os perfis moleculares e a análise da distribuição por número de anéis, contribuem para a identificação das fontes predominantes de PAHs e para a avaliação de riscos ambientais associados à presença desses compostos nos solos investigados.

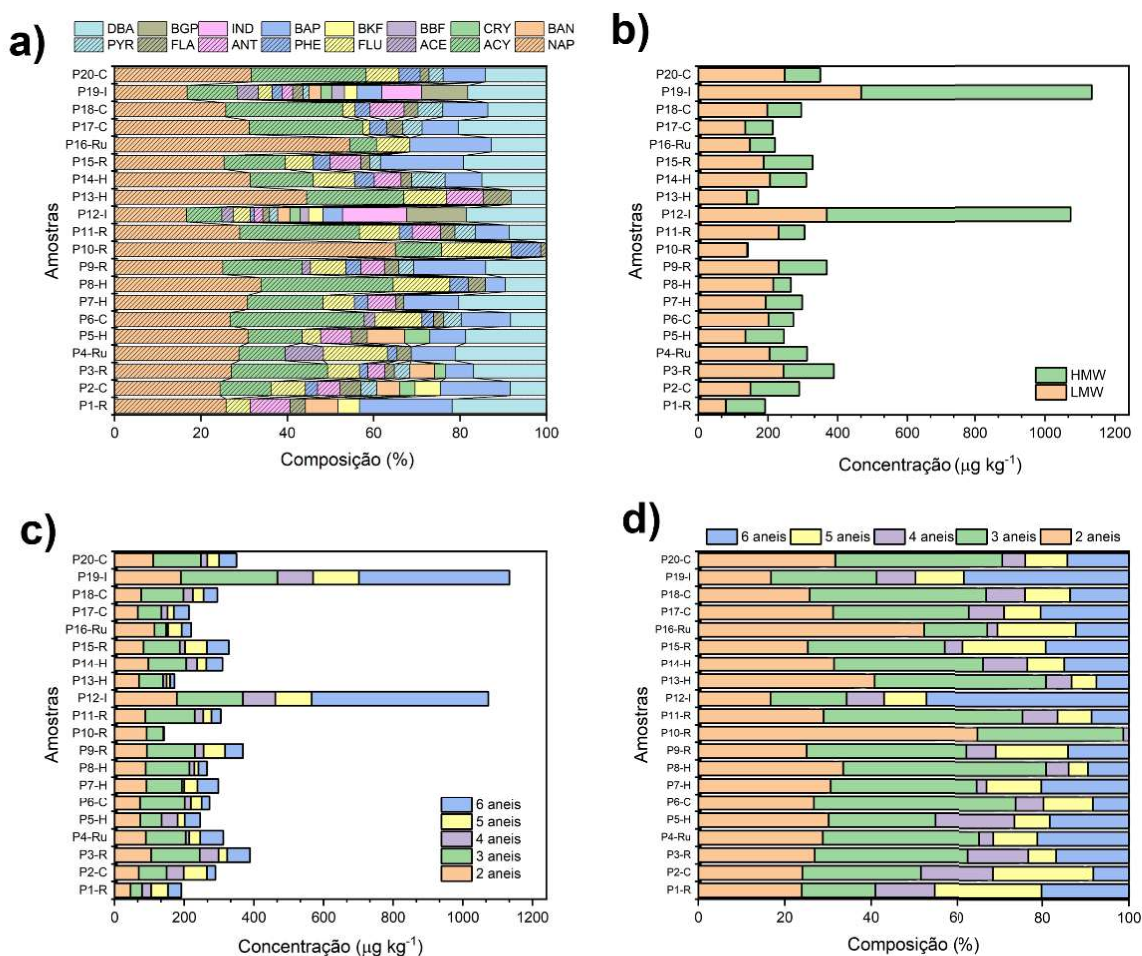


Figura 29. Distribuição das concentrações de HPAs em amostras de solo analisadas pelo método HMCart-DI-SPME-GC×GC/FID. a) Composição percentual de cada HPA nas amostras de solo. b) Concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs de LMW e HMW. c) Concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs com 2 a 6 anéis aromáticos. d) Composição percentual de HPAs com 2 a 6 anéis aromáticos.

Uma razão entre HPAs de HMW e LMW superior a 1,00 é amplamente reconhecida como indicativa de fontes pirogênicas, ou seja, oriundas de processos de combustão (MASKAOUI; HU, 2009). Embora os solos de áreas industriais apresentem concentrações consideráveis de HPAs de HMW, também foram observados níveis expressivos de compostos de LMW. Essa presença simultânea sugere um perfil de contaminação misto, refletindo a contribuição de fontes tanto pirogênicas quanto petrogênicas. No entanto, a elevada razão HMW/LMW ($>1,00$) evidencia a predominância de compostos derivados da queima de combustíveis, indicando os processos pirogênicos como os principais responsáveis pela contaminação do solo nessas regiões. Esse perfil combinado de fontes de HPAs não foi observado em outros pontos de amostragem. Ainda que em algumas localidades a razão LMW/HMW também tenha excedido 1,00, ambos os tipos de HPAs, de LMW e HMW, estiveram presentes.

Complementarmente à razão HMW/LMW, o padrão de acúmulo de HPAs nos solos revela perfis distintos de acordo com a quantidade de anéis aromáticos, o que reflete a complexidade das fontes de contaminação: nas áreas industriais, observa-se a predominância de compostos com 6 anéis > 3 anéis > 2 anéis > 5 anéis > 4 anéis; em regiões com tráfego veicular moderado, como áreas comerciais, residenciais e urbanas, o padrão observado é de 3 anéis > 2 anéis > 6 anéis; já em locais com tráfego veicular reduzido, verifica-se o predomínio de HPAs com 2 anéis > 3 anéis > 4 anéis, indicando baixo impacto na contaminação do solo.

Além disso, foi aplicado o modelo de Fatoração de Matrizes Positivas (PMF) para identificar as principais fontes responsáveis pelo perfil químico das amostras analisadas Figura 30. A solução do modelo que apresentou o melhor ajuste revelou quatro fatores principais relacionados às fontes de HPAs, os quais foram interpretados e atribuídos às respectivas origens com base em marcadores específicos.

Foram observadas altas concentrações para NAP e DBA em todos os fatores avaliados, indicando uma mistura de fontes dentro de cada fator. No entanto, a análise detalhada das demais cargas permitiu identificar as fontes predominantes em cada componente. O Fator 1 (Figura 30a) apresentou concentrações significativas para NAP, ACY e FLU, além de concentrações moderadas para PHE, PYR, FLA e ANT, compostos frequentemente relatados como marcadores da queima de carvão e biomassa (ISHTIAQ *et al.*, 2021). Assim, este fator foi atribuído à combustão de biomassa como principal fonte de HPAs, respondendo por 44,3% do total.

O Fator 2 (Figura 30b) apresentou concentrações relevantes para BAP, ANT, FLU, BAN e FLA, compostos associados ao perfil químico das emissões veiculares de motores a diesel (FENG *et al.*, 2019). Portanto, este fator foi interpretado como relacionado à queima de diesel, sendo responsável por 28,2% da concentração total de HPAs.

O Fator 3 (Figura 30c) apresentou altas concentrações para IND, BGP e DBA, considerados marcadores característicos da exaustão de motores a gasolina (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008). Assim, este fator foi interpretado como representativo das emissões veiculares a gasolina, contribuindo com 27,6% do total de HPAs.

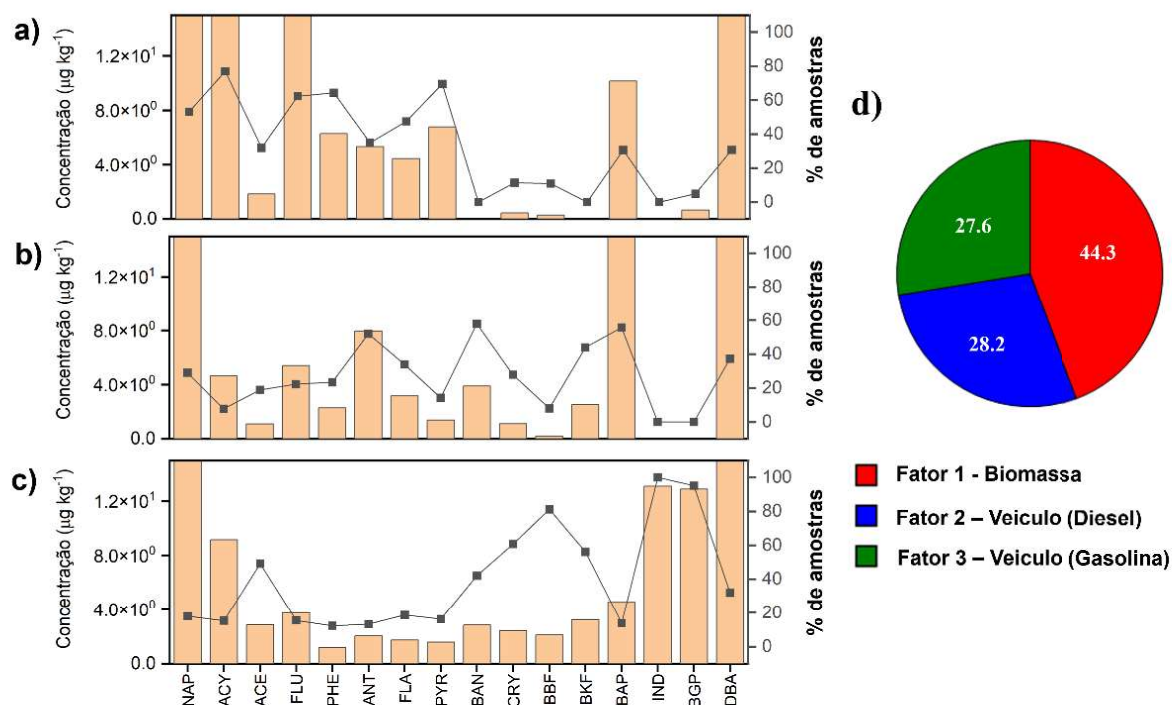


Figura 30. Distribuição da fonte de ΣHPAs. Perfis de fatores da solução PMF: (a) Biomassa (b) Veicular (diesel); (c) Veicular (gasolina); (d) Contribuição da fonte.

De modo geral, o perfil obtido por meio do modelo PMF foi semelhante ao de outros estudos realizados em cidades próximas. Por exemplo, Galvão e colaboradores (2023) (GALVÃO *et al.*, 2023) investigaram HPAs em fase gasosa e particulada na região metropolitana de Belo Horizonte (Brasil) e identificaram fatores de emissão com perfis químicos semelhantes aos encontrados neste estudo.

A análise de PCA foi aplicada aos dados de concentração de HPAs no solo com o objetivo de avaliar semelhanças entre os perfis de contaminação e identificar os principais compostos responsáveis pela diferenciação entre os locais amostrados. As concentrações foram organizadas em uma matriz de dados 20×16 , em que as linhas representam as amostras de solo ($n = 20$) e as colunas, os analitos ($n = 16$). O conjunto de dados foi pré-processado por autoescalamento (centralização pela média e variância unitária), sendo posteriormente submetido à análise de componentes principais. A Figura 31a mostra os *scores* (localização de cada amostra em relação as PCs) dos componentes principais PC1 e PC2, que explicam, respectivamente, 62,31% e 10,77% da variância total. A variância total explicada por esses dois componentes foi de 73,08%, com um nível de confiança de 95%.

A composição dos HPAs nas amostras de solo revelou três grupos distintos (A, B e C), diferenciados com base em seus perfis de analitos, conforme observado nos *loadings* de PC1 vs PC2 (Figura 31b). No contexto da quimiometria, essa separação indica que os diferentes grupos compartilham assinaturas químicas características, refletindo fontes e processos de contaminação específicos.

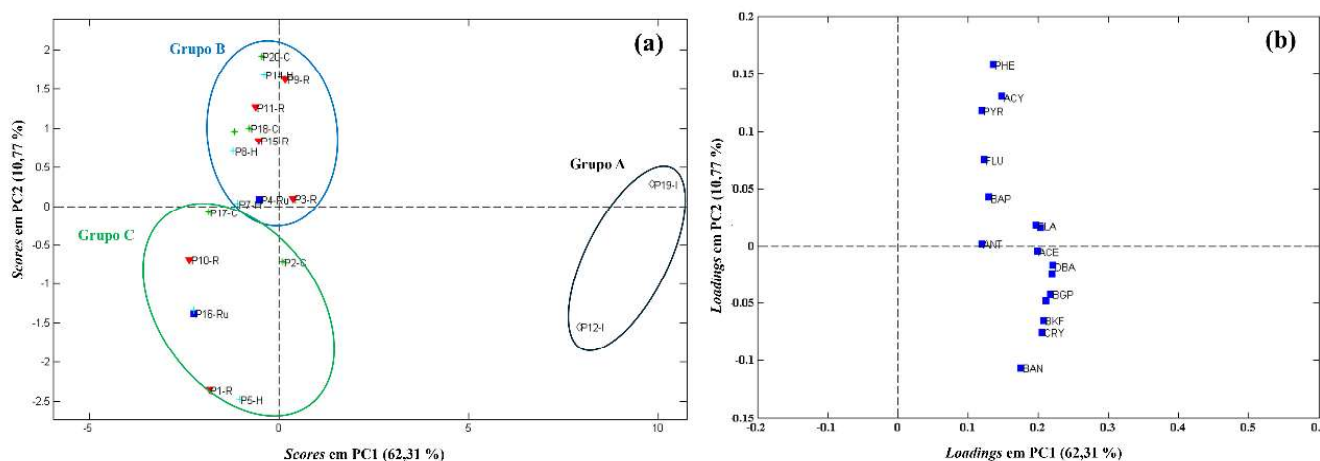


Figura 31. Gráfico de *scores* PCA (a) e gráfico de *loadings* (b) para 20 amostras de solo.

O Grupo A apresentou influência generalizada de praticamente todos os HPAs, com contribuições particularmente elevadas de DBA, BBF e BGP, associadas a elevadas concentrações totais de HPAs (Σ HPAs). Isso sugere uma carga contaminante significativa, com múltiplas fontes atuando simultaneamente. Os Grupos B e C, segregados ao longo do componente principal 2 (PC2), revelaram perfis contrastantes em termos de distribuição de massa molecular. O Grupo B foi caracterizado pelo predomínio de HPAs de baixa massa molecular (LMW; 2 a 4 anéis aromáticos), como PHE, ACY e PYR, compostos típicos de fontes petrogênicas, como resíduos de petróleo bruto e derivados. Em contraste, o Grupo C apresentou enriquecimento em HPAs de alta massa molecular (HMW; 5 a 6 anéis), como BAN, CRY e BKF, marcadores clássicos de origem pirogênica, associada a processos de combustão.

A análise de agrupamento hierárquico (Figura 32) corroborou os resultados da PCA, classificando as amostras em três agrupamentos compatíveis com os padrões de contaminação previamente identificados. O Cluster A concentrou principalmente solos provenientes de zonas industriais têxteis, com níveis excepcionalmente altos de Σ HPA, reforçando a influência de fontes industriais complexas. O Cluster B agrupou solos

enriquecidos em HPAs LMW, consistentes com entrada de contaminantes de origem petrogênica. Já o Cluster C reuniu solos dominados por HPAs HMW, confirmando um padrão de contaminação predominantemente pirogênico. Essas abordagens multivariadas, aliando PCA e agrupamento hierárquico, demonstram a eficácia da quimiometria na elucidação de perfis de contaminação ambiental e na identificação de fontes predominantes de poluentes orgânicos persistentes em solos urbanos e industriais.

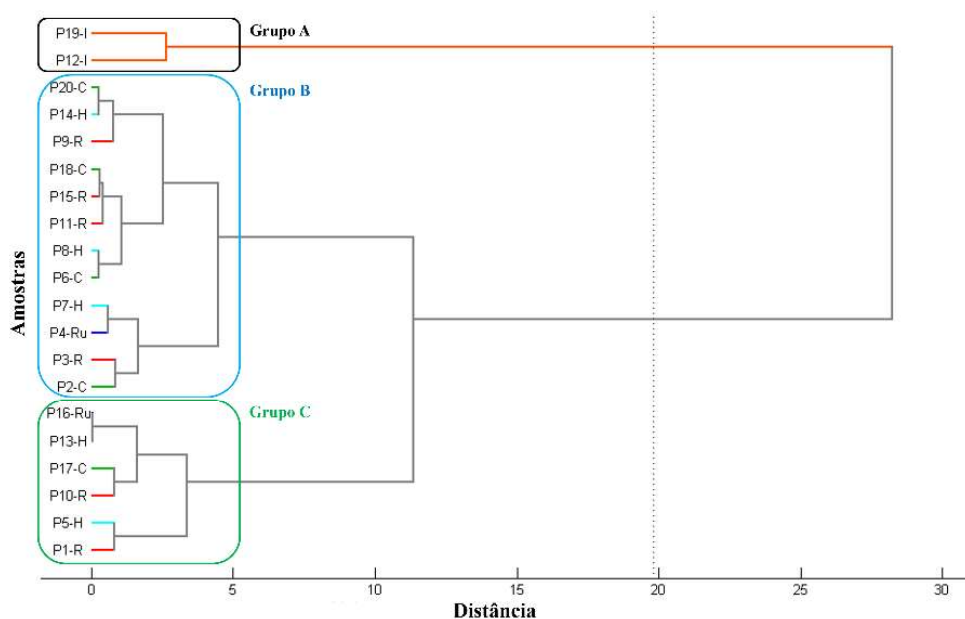


Figura 32. Dendrograma de HCA para 20 amostras de solo.

Os resultados dos diagnósticos por razões entre compostos para cada amostra de solo estão apresentados na Figura 33 e na Tabela A8 (em APÊNDICE E). A distribuição das fontes de HPAs na região revelou padrões distintos de contaminação (Figura 33a–f). Embora fontes petrogênicas tenham predominado na maioria das amostras (Figura 33a), algumas exceções — como os locais P1-R, P2-C, P3-R, P5-H, P12-I e P19-I — indicaram a combustão de combustíveis veiculares como principal contribuição. Processos pirogênicos foram identificados em 65% das amostras (13 de 20, Figura 33b), com contribuições mistas detalhadas na Figura 33c: queima de biomassa (8 amostras), combustão veicular (5 amostras) e fontes petrogênicas (7 amostras).

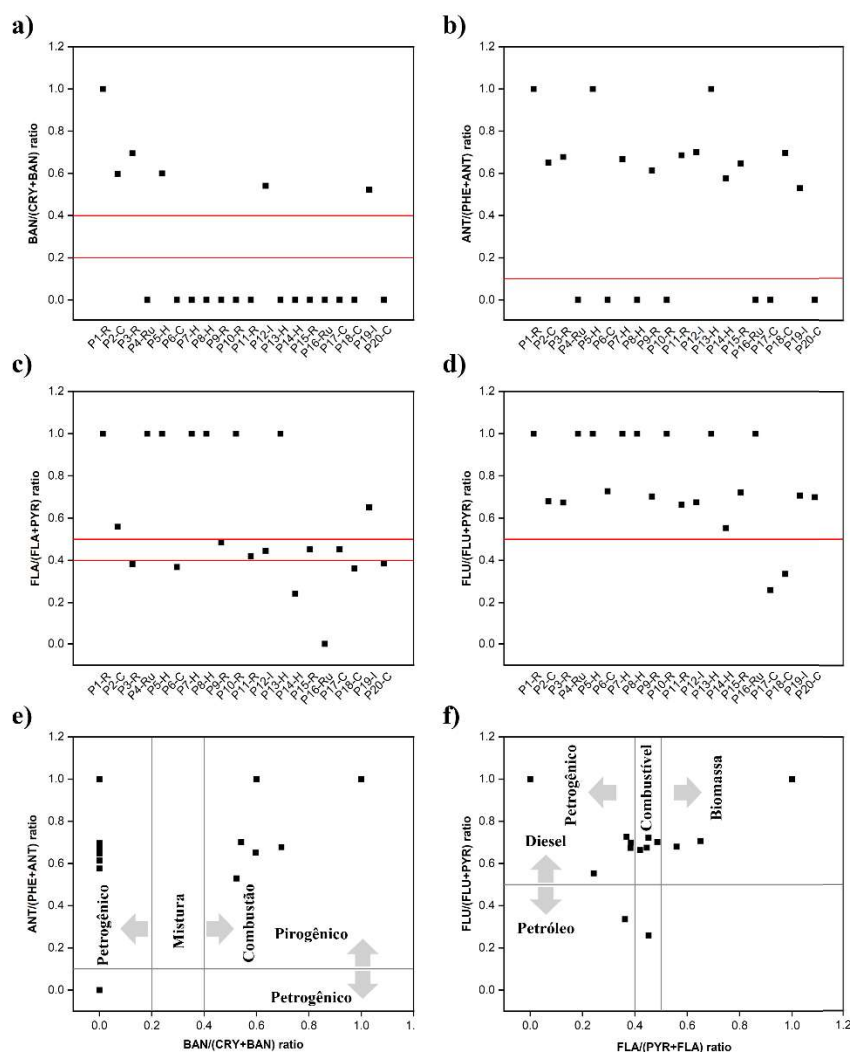


Figura 33. Razões diagnósticas de HPAs em amostras de solo.

A combustão de diesel destacou-se como uma das principais fontes, impactando 90% das amostras analisadas (18 de 20, Figura 33d). Os gráficos bivariados baseados na metodologia de Sulong e colaboradores (2019) (SULONG *et al.*, 2019) permitiram a visualização clara de contribuições duplas: a Figura 33c evidencia a dominância de emissões veiculares a gasolina e diesel em algumas amostras, em contraste com a predominância petrogênica observada em outras.

Por fim, a Figura 33f consolida essas informações, evidenciando que a combustão de diesel e a queima de biomassa são as principais fontes regionais de HPAs. Esses resultados reforçam a utilidade dos diagnósticos por razões moleculares e das abordagens multivariadas na atribuição de fontes de contaminantes orgânicos persistentes no ambiente urbano e industrial.

As razões diagnósticas e a análise de HCA revelaram padrões coerentes de emissão de HPAs entre os três grupos identificados (Figura 32). O Grupo A mostrou forte associação com fontes pirogênicas, especialmente emissões de veículos movidos a diesel (como caminhões e ônibus), o que está em consonância com as elevadas concentrações de HPAs de HMW observadas. Esse padrão é consistente com estudos que relacionam a dominância de HPAs HMW às emissões de motores a diesel (MENEZES, H. G. P. *et al.*, 2023).

O Grupo C também apresentou um perfil pirogênico, embora com concentrações de HPAs mais baixas, incluindo amostras influenciadas pela queima de biomassa. Essa diferença pode refletir práticas regionais de combustíveis, como a adição de etanol à gasolina — uma prática comum no Brasil, onde o etanol é frequentemente produzido a partir da cana-de-açúcar e comercializado como álcool hidratado (DOS SANTOS; CARDEAL; MENEZES, 2020).

Em contraste, o Grupo B foi caracterizado por fontes petrogênicas, evidenciadas pela predominância de HPAs de LMW e pela baixa presença de compostos HMW. Esses perfis são típicos de resíduos de petróleo bruto ou combustíveis fósseis não queimados, distinguindo esse grupo daqueles associados à combustão.

3.3.4. Avaliação do risco carcinogênico com base nas concentrações equivalentes de Benzo[a]pireno (BAP_{eq})

Avaliar os riscos à saúde associados a misturas de HPAs é uma tarefa complexa, uma vez que os efeitos toxicológicos de compostos individuais podem ser atenuados ou potencializados pela presença de outros componentes da mistura. Diante dessa dificuldade, o benzo[a]pireno (BAP) é amplamente utilizado como composto indicador, pois sua toxicologia está bem estabelecida e é reconhecido como um dos HPAs mais carcinogênicos.

Com base nisso, Nisbet e LaGoy (1992) (NISBET; LAGOY, 1992) propuseram os fatores de equivalência toxicológica (TEFs) para converter as concentrações de outros HPAs em uma concentração equivalente de BAP (BAP_{eq}). Essa abordagem permite estimar o risco carcinogênico total de uma amostra contendo múltiplos HPAs com diferentes potências tóxicas. O cálculo do BAP_{eq} é realizado conforme a Equação 7,

utilizando os valores de TEF listados na Tabela A9 (em APÊNDICE E). Na equação, PAH_i representa a concentração de cada HPA individual (em µg kg⁻¹) e TEF_i é o fator de equivalência toxicológica correspondente.

$$BAP_{eq} = \sum_{i=1}^n PAH_i \times TEF_i \quad \{7\}$$

A Figura 34 e a Tabela A9 (em APÊNDICE E) apresentam as concentrações de BAP_{eq} nos solos analisados. A maioria das amostras exibiu concentrações de BAP_{eq} abaixo de 63,95 µg kg⁻¹. Contudo, as zonas industriais mostraram níveis significativamente elevados, com duas amostras registrando 691,79 e 814,40 µg kg⁻¹. Esses valores ultrapassam em 3,3 a 3,9 vezes o Limite de Triagem Baseado em Risco (RBSL) da EPA dos Estados Unidos, que é de 210,00 µg kg⁻¹ para solos industriais (CHAKRAVARTY; CHOWDHURY; DEKA, 2022; ZHU, YUANYUAN *et al.*, 2019), indicando um risco carcinogênico considerável nessas áreas.

Os resultados obtidos são consistentes com estudos realizados em outras regiões com características semelhantes. Por exemplo, Suman e colaboradores (2016) (SUMAN; SINHA; TARAFDAR, 2016) encontraram concentrações médias de BAP_{eq} de 720,00 µg kg⁻¹ em áreas de intenso tráfego e 120,00 µg kg⁻¹ em áreas rurais na cidade de Dhanbad, Índia. De forma similar, Wang e colaboradores (2015) (WANG, C. HUI *et al.*, 2015) relataram valores inferiores a 130,00 µg kg⁻¹ em áreas rurais, abaixo de 215,00 µg kg⁻¹ em regiões suburbanas e até 445,00 µg kg⁻¹ em áreas urbanas de Nanjing, China.

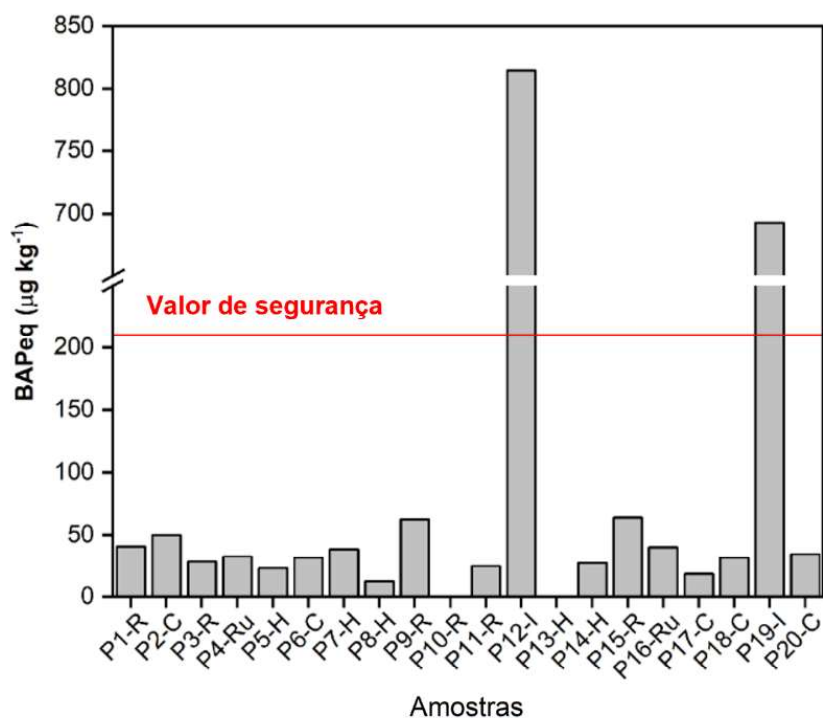


Figura 34. Concentrações de BAP_{eq} dos HPAs em cada amostra de solo em relação ao valor de segurança recomendado pela EPA (RBSL) de 210,00 µg kg⁻¹.

3.4. Conclusão

O método HMCart-DI-SPME, que integra um HMCart com GC×GC, demonstrou excepcional adequação para a análise de HPAs em níveis traço em solos. Este dispositivo inovador apresentou elevada estabilidade térmica e química, além de eficiência na extração direta, eliminando a necessidade de etapas de proteção da fibra. Sob condições otimizadas, o método atingiu uma ampla faixa linear, baixos LDs, alta precisão (RSD < 15%) e recuperações satisfatórias (75–110%). Seu desempenho mostrou-se comparável às técnicas convencionais de extração, como Soxhlet e SPE.

Ao ser aplicado na análise de solos, o método revelou perfis distintos de HPAs em locais com diferentes influências antrópicas. Em zonas industriais, foram detectados todos os 16 HPAs prioritários pela USEPA, com concentrações que ultrapassaram os limites de prevenção estabelecidos pela legislação brasileira, embora permanecessem abaixo dos limites de intervenção. Em áreas não industriais, os HPAs de LMW (2–3 anéis) predominaram, sugerindo fontes petrogênicas, como resíduos de combustíveis fósseis não queimados. Já nos solos próximos a áreas de transporte, a presença elevada

de HPAs pirogênicos (5-6 anéis) indicou emissões provenientes da queima de diesel e veículos.

Destaca-se que a contaminação por HPAs em solos industriais e impactados por incineração reflete origens mistas, com predominância de fontes petrogênicas. O método HMCart-DI-SPME está alinhado com os princípios da química verde, pois minimiza o uso de solventes e simplifica o fluxo de trabalho, mantendo a robustez necessária para a análise de COVs e COSVs.

CAPÍTULO IV – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMCart-DI-SPME COM GC×GC EM ESTUDOS DE SEGURANÇA DO ALIMENTO: QUANTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E AGROTÓXICOS EM ESPECIARIAS E ERVAS SECA

4.1. Introdução

Os HPAs constituem uma classe de poluentes orgânicos persistentes, reconhecidos por seu potencial carcinogênico, mutagênico e bioacumulativo, cuja formação ocorre predominantemente durante a queima incompleta de matéria orgânica (DOS SANTOS *et al.*, 2019; ROZENTALE *et al.*, 2015). Uma vez presentes no ambiente, esses compostos podem contaminar vegetais por deposição atmosférica, efluentes industriais ou transferência trópica. No caso de ervas e especiarias, o risco é intensificado por práticas tradicionais que envolvem exposição direta à fumaça ou calor elevado, o que favorecem tanto a formação quanto a concentração de HPAs nessas matrizes (DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO *et al.*, 2025b; MACEDO *et al.*, 2017; TRIPATHY *et al.*, 2015).

Em paralelo, o uso intensivo de agrotóxicos na agricultura, especialmente os compostos organoclorados e organofosforados, representa outra via significativa de contaminação. Embora sejam fundamentais para o controle de pragas e a manutenção da produtividade agrícola, esses agrotóxicos apresentam elevada persistência ambiental, toxicidade aguda e crônica, além de risco de bioacumulação (CHAWLA *et al.*, 2017; CLADIÈRE *et al.*, 2018). Diversos estudos apontam a ocorrência recorrente de resíduos de agrotóxicos em ervas e especiarias, incluindo substâncias proibidas em muitos países, como o DDT e seus metabólitos, bem como organofosforados amplamente utilizados, como clorpirifós (REINHOLDS *et al.*, 2017).

A exposição humana crônica a esses contaminantes está associada a uma ampla gama de efeitos adversos à saúde. No caso dos HPAs, a ingestão prolongada está relacionada ao aumento do risco de desenvolvimento de câncer nos pulmões, pele e trato gastrointestinal, dependendo da via de exposição (RAVANBAKHSI *et al.*, 2023; ZACHARA; GAŁKOWSKA; JUSZCZAK, 2018). Já os agrotóxicos organoclorados e

organofosforados estão associados a efeitos neurotóxicos, imunossupressores, endócrinos e reprodutivos, além de serem potencialmente carcinogênicos (SCHAARSCHMIDT, 2016).

Em resposta a esses riscos, agências reguladoras nacionais e internacionais estabeleceram limites máximos de resíduos (LMRs) para HPAs e agrotóxicos em alimentos. A EFSA define, por exemplo, limites para HPAs em ervas e especiarias secas, sendo $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ para benzo[a]pireno (BAP) e $12 \mu\text{g kg}^{-1}$ para a soma dos quatro principais HPAs (PAH4: benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno) (EFSA, 2008b). Um grupo ampliado, PAH8, que inclui compostos adicionais como benzo[k]fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno, tem sido utilizado para uma avaliação mais abrangente da contaminação (MOSLEN; MIEBAKA; BOISA, 2019). Da mesma forma, substâncias como endossulfano e DDT apresentam LMRs específicos em especiarias, com valores variando de 0,05 a $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$, de acordo com o tipo de planta (REBELO *et al.*, 2016; SCHAARSCHMIDT, 2016). Compostos como o clorpirifós, suspenso de uso na União Europeia desde 2020 devido ao seu potencial neurotóxico, estão atualmente sujeitos a LDs ($< 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$), refletindo uma abordagem regulatória cada vez mais restritiva (EFSA, 2008a, 2015).

Apesar dessas regulamentações, a presença de HPAs e agrotóxicos em níveis acima dos permitidos já foi relatada em até produtos processados, sugerindo a necessidade de vigilância contínua e métodos analíticos mais sensíveis e seletivos (VAN ASSELT; BANACH; VAN DER FELS-KLERX, 2018; VENUGOPAL, 2006). Além disso, a avaliação do risco toxicológico associado à ingestão desses contaminantes é essencial para orientar políticas públicas e estratégias de controle. No caso dos HPAs, são utilizadas abordagens como os TEFs e a concentração BaP_{eq} , que permitem estimativas mais precisas de risco. A caracterização quantitativa do risco é comumente expressa por métricas como ingestão diária crônica (CDI), margem de exposição (MOE) e risco incremental de câncer ao longo da vida (ILCR) (NISBET; LAGOY, 1992; ZHAO *et al.*, 2023).

Neste contexto, ervas e especiarias se configuram como matrizes críticas para o monitoramento de contaminantes orgânicos persistentes, exigindo atenção especial em programas de segurança alimentar. A presença simultânea de HPAs e agrotóxicos evidencia a complexidade das vias de contaminação e reforça a necessidade de ações integradas de controle, regulamentação e desenvolvimento de métodos robustos de

avaliação de risco. Este capítulo apresenta a aplicação do método HMCart-DI-SPME GC×GC/MS para a determinação de HPAs e agrotóxicos em ervas e especiarias (Figura 35). Essa abordagem prática e eficiente permitiu a caracterização detalhada dos perfis de contaminação nessas matrizes, oferecendo uma ferramenta robusta para aprimorar a proteção da saúde pública e assegurar a qualidade dos produtos de origem vegetal.

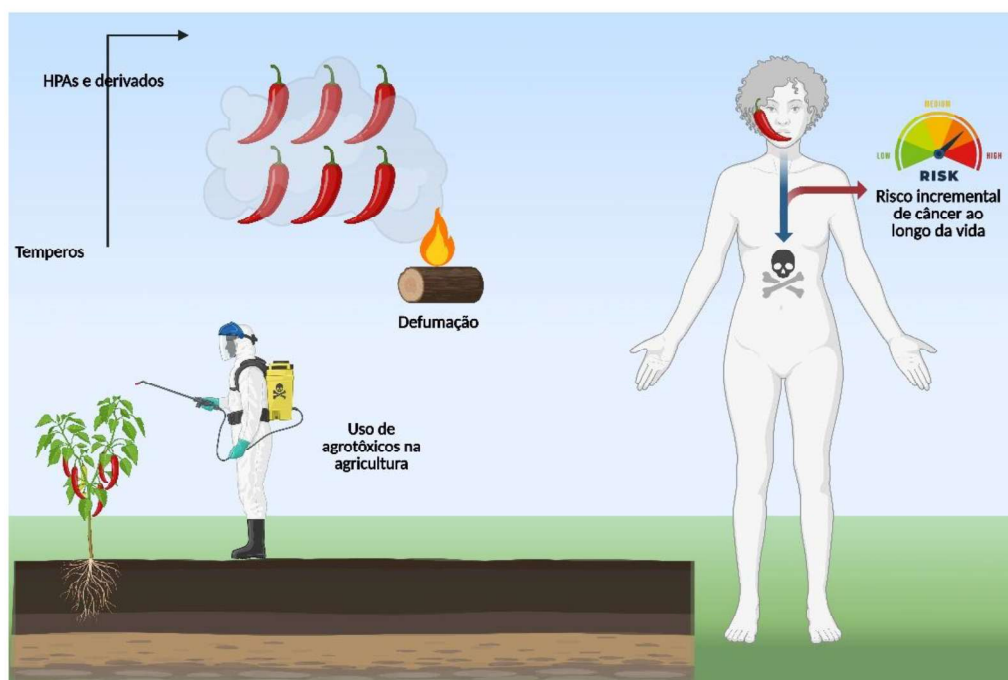


Figura 35. Representação esquemática da contaminação por HPAs e agrotóxicos em temperos e avaliação de risco à saúde.

4.2. Materiais e métodos

4.2.1. Reagentes

As soluções padrão utilizadas nesta pesquisa continham diferentes classes de compostos-alvo, incluindo HPAs, seus derivados nitrados e oxigenados, além de agrotóxicos organoclorados e organofosforados. Todos os solventes utilizados neste estudo foram de grau HPLC: acetonitrila e acetato de etila (Darmstadt, Alemanha), e a

água ultrapura foi obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q da Millipore (Burlington, MA, EUA).

A solução padrão de HPAs, fornecida pela Supelco (Bellefonte, EUA), continha 15 compostos: naftaleno (NAP), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), fluoranteno (FLA), pireno (PYR), benzo[a]antraceno (BAA), criseno (CHR), benzo[b]fluoranteno (BBF), benzo[a]pireno (BAP), indeno[1,2,3-cd]pireno (IND), dibenzo[a,h]antraceno (DIB) e benzo[g,h,i]perileno (BZP), todos em concentração de 2000,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Os nitro-HPAs incluíam 1-nitropireno (1NPY), 9-nitroantraceno (9NIT), 2-nitrofluoreno (2NFLU) e 3-nitrofluoranteno (3NFLU), fornecidos pela Sigma Aldrich (St. Louis, EUA). Já os oxi-HPAs incluíam 9,10-antraquinona (9.10ANT), fornecida pela Supelco (Bellefonte, EUA), além de 9,10-fenantrenquinona (9.10PHE), 9-fluorenona (9FLU) e 2-metilantraquinona (2MAN), fornecidos pela Sigma Aldrich (St. Louis, EUA).

As soluções padrão de agrotóxicos englobaram 30 espécies, sendo 22 agrotóxicos organoclorados e 8 organofosforados. A solução padrão de agrotóxicos organoclorados foi fornecida pela Supelco (Bellefonte, EUA), com concentração de 2000,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, contendo os seguintes compostos: 2,4,5,6-tetracloro-m-xileno (TCMX), α -BHC, γ -BHC, β -BHC, heptacloro, δ -BHC, aldrina, epóxido de heptacloro B, γ -clordano, α -clordano, endossulfano I, 4,4'-DDE, dieldrina, endrina, 4,4'-DDD, endossulfano II, 4,4'-DDT, aldeído de endrina, sulfato de endossulfano, metoxicloro, cetona de endrina e decaclorobifenil. A solução padrão de agrotóxicos organofosforados, também fornecida pela Supelco (Bellefonte, EUA) e na mesma concentração, incluía tionazina, sulfotep, forato, dimetoato, disulfoton, paration metílico, paration e famfure.

4.2.2. Seleção das amostras

O estudo analisou um total de 44 amostras, compostas por 21 ervas secas e 23 especiarias. As amostras de especiarias incluíram pó de fumaça, pó de bacon e vários tipos de páprica, como páprica defumada, páprica doce e páprica picante (*Capsicum annuum*). Outras especiarias analisadas foram cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), mostarda (*Brassica* spp.), cúrcuma (*Curcuma longa*), açafão (*Crocus sativus*), canela

(*Cinnamomum verum*), coentro (*Coriandrum sativum*), cominho (*Cuminum cyminum*), gengibre (*Zingiber officinale*), pimenta-do-reino branca e preta (*Piper nigrum*), pimenta-caiena (*Capsicum annuum*), pimenta vermelha (*Capsicum* spp.), pimenta chipotle (*Capsicum annuum*), alho (*Allium sativum*), cebola (*Allium cepa*), pimenta (*Capsicum annuum*, *Capsicum frutescens*, *Capsicum chinense*), chimichurri (*Petroselinum crispum*, *Origanum vulgare*, *Allium sativum*, *Capsicum* spp.), lemon pepper (*Citrus limon* e *Piper nigrum*) e cominho (*Cuminum cyminum*).

As amostras de ervas secas incluíram hibisco (*Hibiscus sabdariffa*), alecrim (*Rosmarinus officinalis*), barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), canela-de-velho (*Miconia albicans*), capim-limão (*Cymbopogon citratus*), hortelã (*Mentha* spp.), folha de louro (*Laurus nobilis*), malva (*Malva sylvestris*), orégano (*Origanum vulgare*), tanchagem (*Plantago major*), urucum (*Bixa orellana*), alfavaca (*Ocimum basilicum*), arnica (*Arnica montana*), ipê-roxo (*Handroanthus impetiginosus*), mirtilo (*Vaccinium myrtillus*), camomila (*Matricaria chamomilla*), centela asiática (*Centella asiatica*), chá-verde (*Camellia sinensis*), eucalipto (*Eucalyptus* spp.), abóbora (*Cucurbita* spp.) e sálvia (*Salvia officinalis*). Essa seleção abrangente de amostras foi adquirida no mercado central de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, em 2024, com o objetivo de fornecer uma representação diversa das especiarias e ervas comumente consumidas pela população.

4.2.3. Procedimento HMCart-DI-SPME

400,00 mg de amostra foram inseridas no HMCart, devidamente selado e imerso em 19,0 mL de água ultrapura contendo 100,0 µL de acetonitrila como modificador para extração de HPAs e 100,0 µL de acetato de etila para extração de agrotóxicos. O sistema foi mantido em equilíbrio por 5,00 min. Em seguida, a fibra de 65 µm de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB), acoplada a um suporte manual para SPME (ambos adquiridos da Supelco, São Paulo, Brasil), foi diretamente inserida na fase aquosa para a extração dos analitos, com tempo de dessorção de 60,0 min a 70,0 °C e agitação a 600 rpm. Após a extração, a fibra foi introduzida no injetor do cromatógrafo gasoso para dessorção térmica dos analitos a 280,0 °C durante 2,50 min em modo *splitless*, seguido por mais 2,50 min em modo *split* (20:1).

4.2.4. Planejamento Fatorial Experimental

A otimização do método HMCart-DI-SPME foi conduzida por meio de um planejamento fatorial fracionário de dois níveis 2_{IV}^{5-1} em duas etapas, com três pontos centrais, utilizando o *software* Design Expert v13 (2021) da Stat-Ease (Minneapolis, EUA). As variáveis investigadas foram: temperatura de extração (40,0, 55,0 e 70,0 °C), tempo de extração (30,00, 45,00 e 60,00 min), rotação (50, 300 e 600 rpm), tempo de equilíbrio (5, 10 e 15 min) e tipo de modificador (mistura binária de acetato de etila e acetonitrila, nos níveis 100:0 µL, 50:50 µL e 0:100 µL, respectivamente correspondentes aos níveis -1, 0 e +1) (Tabela A10, em APÊNDICE E). A variável resposta selecionada foi o valor médio geométrico dos volumes de pico normalizados obtidos na análise dos analitos GC×GC/MS.

4.2.5. Condições cromatográficas do sistema GC×GC/MS

As análises foram realizadas em um sistema de GC×GC modelo 8890, acoplado a um MS de Q (MSD 5577B), ambos da Agilent Technologies (Santa Clara, EUA). Como coluna de 1D, utilizou-se uma DB-5MS (20,0 m × 0,180 mm × 0,180 µm), e como 2D, uma DB-17HT (5,0 m × 0,250 mm × 0,150 µm). A separação cromatográfica foi conduzida sob condições otimizadas: gás hidrogênio como fase móvel a fluxo constante de 0,5 mL min⁻¹; injetor a 280,0 °C operando em modo *splitless*. O programa de temperatura do forno foi iniciado a 90,0 °C (mantido por 1,00 min), seguido de rampa linear de 8,0 °C min⁻¹ até 300 °C, com platô final de 8,75 min. A temperatura da linha de transferência foi de 320,0 °C. O MS operou em modo de ionização por EI (70 eV), com temperatura da fonte iônica de 320 °C, taxa de aquisição de 20 Hz e faixa de varredura de 60 a 400 u. O sistema GC×GC utilizou um modulador de fluxo diferencial (Agilent G4566A Reverse Fill/Flush CFT), com parâmetros otimizados de 5,000 s para o período de modulação e 0,200 s para o tempo de injeção.

4.2.6. Validação Analítica

A quantificação dos HPAs e agrotóxicos nas amostras foi realizada conforme os critérios das diretrizes da Eurachem (2014) (EURACHEM, 2014) para validação de métodos analíticos. Seguindo os mesmos procedimentos na seção 3.2.5. *Validação Analítica*. A linearidade do método foi avaliada por meio de curvas de calibração com seis concentrações (LQ; 80,0; 160,0; 240,0; 300,0; e 400,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), analisadas em triplicata. A precisão/recuperação foi realizada por seis réplicas de duas concentrações (160,0 e 320,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

4.2.7. Análise estatística

Uma análise estatística abrangente foi conduzida com o objetivo de avaliar as diferenças nas concentrações de HPAs entre as diferentes amostras de especiarias e ervas. Inicialmente, foram obtidas estatísticas descritivas, incluindo média, SD e erro padrão para cada composto-alvo. Em seguida, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) de uma via para identificar diferenças significativas entre os grupos ($p < 0,05$). Para os conjuntos de dados que apresentaram resultados significativos na ANOVA ($p < 0,05$), foram aplicados testes *post hoc* de Tukey (*Tukey's Honestly Significant Difference – HSD*) para comparações múltiplas entre pares. A homogeneidade das variâncias foi verificada por meio do teste de Levene ($\alpha = 0,05$). Todas as análises estatísticas foram realizadas no *software* OriginPro 2021 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA), sendo adotado nível de significância de $p < 0,05$ em todas as etapas da análise.

4.2.8. Razões diagnósticas

Seguindo os mesmos procedimentos na seção 3.2.6.1. *Razões diagnósticas*.

4.2.9. Avaliação do risco à saúde

4.2.9.1. Avaliação da exposição de HPAs

O fator de BAP_{eq} proposta por Nisbet & LaGoy (1992) (NISBET; LAGOY, 1992), foram calculadas conforme descrito na seção 3.3.4. *Avaliação do risco carcinogênico com base nas concentrações equivalentes de Benzo[a]pireno (BAPEq)* (Tabela A16, em APÊNDICE E).

A ingestão dietética é amplamente reconhecida como uma das principais vias de exposição humana a HPAs. Dessa forma, a avaliação da exposição alimentar foi conduzida com base em metodologias consolidadas para estimativa da ingestão crônica de compostos com potencial carcinogênico não intencional. A exposição diária foi determinada considerando a média de ingestão cumulativa ao longo da vida. A Ingestão Diária Crônica (*Chronic Daily Intake – CDI*) foi estimada com base nas concentrações de HPAs determinadas nas amostras de especiarias e ervas secas, bem como na média de consumo diário desses alimentos, conforme descrito na Equação 9 (LEE *et al.*, 2018).

$$CDI = \sum_{i=1}^n \frac{BAP_{eqi} \times IR_i \times ED}{BW \times AD} \quad \{9\}$$

BAP_{eqi} representa a concentração total de HPAs expressa como BAP_{eq} ($\mu\text{g kg}^{-1}$); IR_i corresponde à ingestão diária média de especiarias e ervas secas, estabelecida em $0,0026 \text{ g dia}^{-1}$, com base na média de consumo global desses alimentos (SZÚCS *et al.*, 2018); BW refere-se ao peso corporal médio da população brasileira, fixado em 66,1 kg (PIMENTA *et al.*, 2023); ED corresponde ao tempo de exposição (45 anos), foi considerado como variando entre 20 e 65 anos para indivíduos adultos, conforme proposto por Lee e colaboradores (2018) (LEE *et al.*, 2018); AT representa a expectativa de vida média da população brasileira, estimada em 76,4 anos (SZWARCOWALD *et al.*, 2016).

4.2.9.2. Caracterização do risco carcinogênico dos HPAs

A caracterização do risco carcinogênico associado à exposição a HPAs foi realizada por meio de duas abordagens complementares: a MOE, conforme recomendação da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2021), e a ILCR. A MOE foi calculada como a razão entre o limite inferior do intervalo de confiança da dose de referência (*Benchmark Dose Lower Confidence Limit* – BMDL) e a ingestão diária crônica (CDI), conforme expresso na Equação 10. Segundo a EFSA (EFSA, 2008b), a interpretação dos valores de MOE segue os seguintes critérios: valores inferiores a 10.000 indicam uma preocupação potencial; valores entre 10.000 e 100.000 representam baixo nível de preocupação; valores superiores a 100.000 indicam preocupação desprezível, desde que sejam mantidas ações para a redução da exposição; e valores acima de 1.000.000 são considerados de preocupação insignificante.

$$MOE = \frac{BMDL}{CDI} \quad \{10\}$$

BMDL representa o limite inferior do intervalo de confiança da dose de referência (490 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ BW dia}^{-1}$ para HPAs); CDI é a ingestão diária crônica. A interpretação do risco seguiu as diretrizes da EFSA (2008): $MOE < 10.000$ – preocupação potencial; $10.000 \leq MOE \leq 100.000$ – baixa preocupação; $MOE > 100.000$ – preocupação desprezível (desde que ações para minimizar a exposição futura estejam sendo adotadas); $MOE > 1.000.000$ – preocupação insignificante. O ILCR foi determinado na Equação 11:

$$ILCR = CDI \times CSF_{BAP} \quad \{11\}$$

CSF_{BAP} é o fator de inclinação cancerígena para o benzo[a]pireno (0,0073 ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ BW dia}^{-1}$)⁻¹) (PENG *et al.*, 2011). As categorias de risco foram definidas da seguinte forma: $ILCR < 10^{-6}$ – risco aceitável; $10^{-6} \leq ILCR \leq 10^{-4}$ – risco potencial; $ILCR > 10^{-4}$ – risco grave (CHENG *et al.*, 2023).

4.2.9.3. Avaliação de risco e segurança de agrotóxicos

O risco à saúde decorrente da exposição crônica aos agrotóxicos estudados em amostras de especiarias e ervas secas foi avaliado sob cenários carcinogênicos e não carcinogênicos. A EDI (Ingestão Diária Estimada) representa a quantidade estimada de agrotóxico que uma pessoa ingere diariamente por meio do consumo de alimentos contaminados (Equação 12). Esse valor serve como ponto de partida para o cálculo do risco e é comparado com valores de referência toxicológicos, como a ingestão diária aceitável (ADI) (TAGHIZADEH *et al.*, 2024).

$$EDI = \frac{RL_i \times IR_i}{BW} \quad \{12\}$$

RL_i representa a concentração de cada resíduo de agrotóxico (mg kg^{-1}); IR_i é a ingestão diária média de especiarias e ervas secas, fixada em $0,0026 \text{ g dia}^{-1}$, correspondente ao consumo médio desses alimentos mundialmente (SZÚCS *et al.*, 2018); BW refere-se ao peso corporal médio dos brasileiros (66,1 kg) (PIMENTA *et al.*, 2023).

Para avaliar o risco não carcinogênico de cada agrotóxico, calcula-se o índice de risco (HI, na equação 4), por meio da razão entre a EDI e a ADI ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$). Os valores de ADI foram previamente estabelecidos, sendo os seguintes para os agrotóxicos avaliados: Aldrin (0,0001), α -BHC (0,01), β -BHC (0,00001), δ -BHC (0,0003), Dieldrin (0,0001), Dimetoato (0,002), Disulfotom (0,0003), Endossulfano I (0,006), 4,4'-DDE (0,0005), γ -BHC (0,008), Epóxido de Heptacloro (0,0001), Metoxicloro (0,1), Paration (0,004), Forato (0,0007) e Sulfotep (0,01) (ADELEYE; SOSAN; OYEKUNLE, 2019; GUPTA, 2005; RASLAN; ELBADRY; DARWISH, 2018). Quando esse quociente é menor ou igual a 1, considera-se que o consumidor está seguro.

$$HI_i = \sum_{n=0}^i \frac{EDI}{ADI} \quad \{13\}$$

4.3. Resultados e Discussões

4.3.1. Otimização do método

Para obtenção de ortogonalidade, foi utilizada como 1D a coluna DB-5MS (apolar, 20,0 m × 0,180 mm × 0,180 μm), reconhecida por sua alta eficiência e desempenho consistente na separação de agrotóxicos e de HPAs (HASSAAN *et al.*, 2023). Para a 2D, optou-se pela coluna DB-17HT (polaridade intermediária, 5,0 m × 0,250 mm × 0,150 μm), que apresentou desempenho satisfatório e compatível com estudos prévios do nosso grupo de pesquisa (COELHO; MENEZES; CARDEAL, 2025; VALENZUELA *et al.*, 2024). Conforme ilustrado nas Figura 36 e Figura 37, o sistema cromatográfico selecionado permitiu uma separação eficiente e identificação confiável dos HPAs e agrotóxicos, respectivamente. Além disso, o período de modulação de 5,00 s favoreceu a adequada distribuição dos analitos no diagrama de cores, evitando o efeito de *wrap-around*.

A otimização dos parâmetros de extração foi conduzida por meio de um planejamento fatorial completo em duas etapas, com o objetivo de maximizar a eficiência de extração de HPAs, seus derivados oxigenados e nitrados (oxi- e nitro-HPAs) e agrotóxicos em amostras de especiarias e ervas secas utilizando o método HMCart-DI-SPME acoplado à GC×GC.

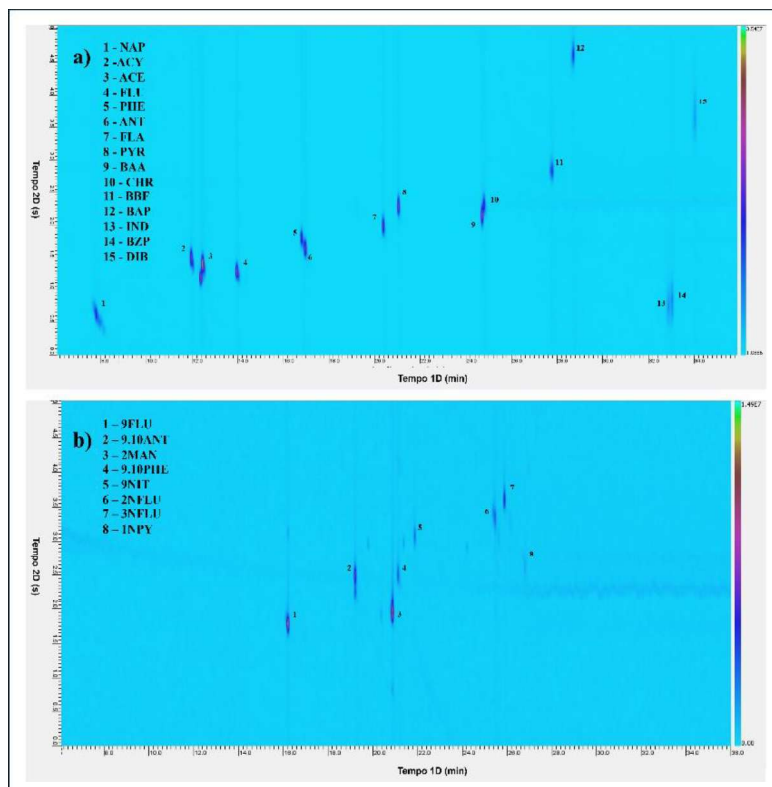


Figura 36. Diagramas de cores GC×GC das misturas padrão de HPAs (1D: DB-5MS e 2D: DB-17HT). Os HPAs foram extraídos utilizando o sistema HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS. a) HPAs. b) Derivados oxigenados e nitrogenados.

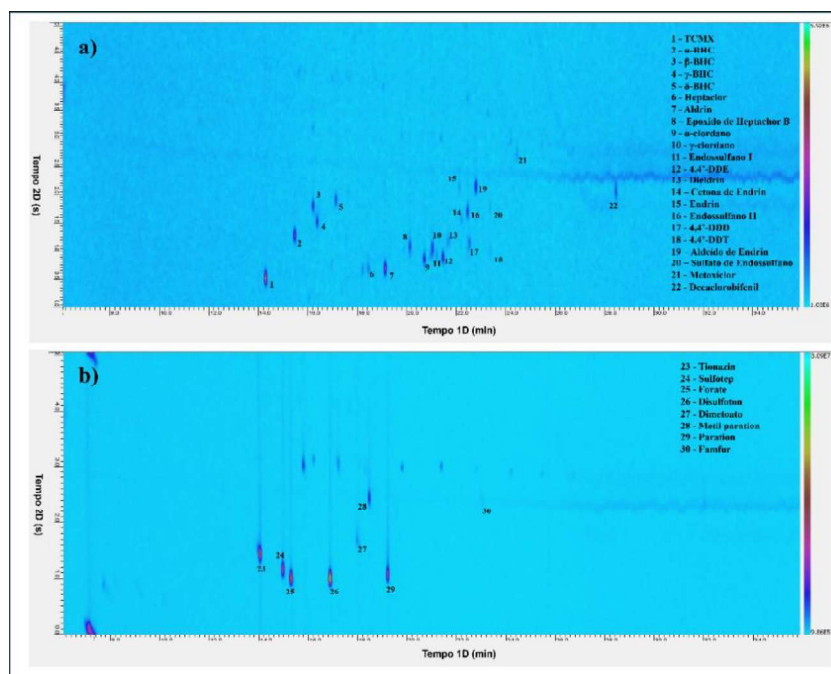


Figura 37. Diagramas de cores GC×GC das misturas padrão de agrotóxicos (1D: DB-5MS e 2D: DB-17HT). extraídos utilizando o sistema HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS. a) Agrotóxicos organoclorados. b) Agrotóxicos organofosforados.

A Figura 38 apresenta os resultados da otimização experimental para HPAs e seus derivados. A análise de Pareto (Figura 38a) mostrou que rotação, interação temperatura \times rotação (AC) e a interação tempo \times rotação (BC) exerceram efeitos significativamente positivos na extração dos analitos, indicando que o aumento dessas variáveis está associado a maior rendimento analítico. Destaca-se, ainda, a presença de interações não aditivas entre os fatores, sugerindo que a eficiência de extração não depende de efeitos isolados, mas sim da combinação sinérgica entre os parâmetros.

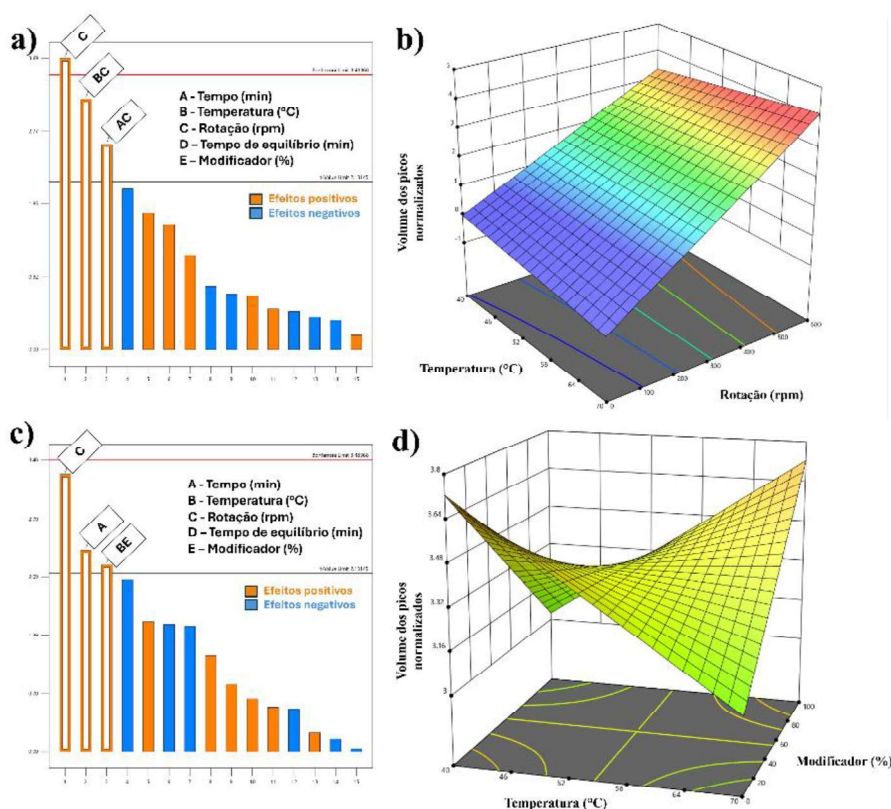


Figura 38. Otimização experimental do método HMCart-DI-SPME para análise de HPAs em especiarias e ervas secas usando um planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} . (a) Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a extração dos HPAs parentais. (b) Superfície de resposta para a eficiência de extração dos HPAs parentais. (c) Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a extração de oxi- e nitro-HPAs. (d) Superfície de resposta para a eficiência de extração de oxi- e nitro-HPAs.

A interação entre temperatura \times rotação afetou principalmente a difusão dos analitos da matriz e a partição para a fibra SPME, enquanto a interação entre tempo e rotação influenciou a taxa de transferência de massa da matriz para a fase aquosa e o transporte convectivo até o polímero extrator. As superfícies de resposta (Figura 38b)

confirmam a presença de efeitos não lineares, revelando que a relação entre os fatores e a eficiência de extração não é puramente proporcional. As melhores condições para a extração dos HPAs foram obtidas com temperatura de 70,0 °C, rotação de 600 rpm e tempo de extração de 60 min. Observou-se também que maiores velocidades de agitação exigem tempos mais longos para maximizar a recuperação, justificando a escolha do tempo ideal.

No caso dos derivados oxigenados e nitrados, a análise de Pareto (Figura 38c) revelou influência significativa do tempo de extração, rotação, e a interação temperatura × modificador (BE). A interação significativa entre temperatura e presença de acetonitrila destaca a dependência simultânea da solubilização dos analitos e da adsorção na fibra SPME, devido ao maior potencial de ligações de hidrogênio e interações dipolo com compostos oxigenados e nitrados. Esse comportamento reforça a seletividade do método para esses derivados polares.

A superfície de resposta para oxi- e nitro-HPAs (Figura 38d) confirmou que as melhores respostas foram obtidas com 70,0 °C e 100 µL de acetonitrila ou com 40,0 °C e 100 µL de acetato de etila. Para possibilitar a extração simultânea de HPAs hidrocarbonetos e seus derivados, selecionou-se a condição de 70,0 °C com adição de 100 µL de acetonitrila. As condições finais otimizadas foram: temperatura de 70,0 °C, tempo de extração de 60,0 min, rotação de 600 rpm, 100 µL de acetonitrila como modificador, e tempo de equilíbrio de 5,0 min (o menor testado), já que este último não apresentou influência significativa na eficiência de extração.

Esses resultados estão em concordância com trabalhos anteriores de nosso grupo. Santos e colaboradores (2021) (DOS SANTOS *et al.*, 2021), por exemplo, otimizaram a extração de HPAs em cervejas utilizando fibra de PDMS/DVB, empregando temperatura de 70,0 °C e modificador acetonitrila, além de intensa agitação. No entanto, o tempo de extração foi menor (45 min), o que pode ser explicado pela complexidade adicional do sistema de duas fases empregado neste estudo (matriz-HMCart-água e água-fibra), que demanda maior tempo para atingir o equilíbrio de partição. Essa tendência também foi verificada por Oliveira e colaboradores (2024a, 2024b) (OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; CARVALHO; *et al.*, 2024; OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; RODRIGUES; *et al.*, 2024), que relataram que matrizes complexas requerem tempos de extração mais longos para garantir máxima recuperação e robustez metodológica.

A Figura 39 mostra os resultados da otimização experimental para extração de agrotóxicos nas mesmas matrizes. A análise de Pareto (Figura 39a) indicou que todos os fatores avaliados: temperatura, rotação e a interação tempo de extração \times tempo de equilíbrio (AD), influenciaram de forma significativa e positiva a extração dos analitos. Ressalta-se a interação significativa entre o tempo de extração \times tempo de equilíbrio, indicando que os efeitos desses fatores não são aditivos e que a eficiência do processo depende da combinação adequada entre eles.

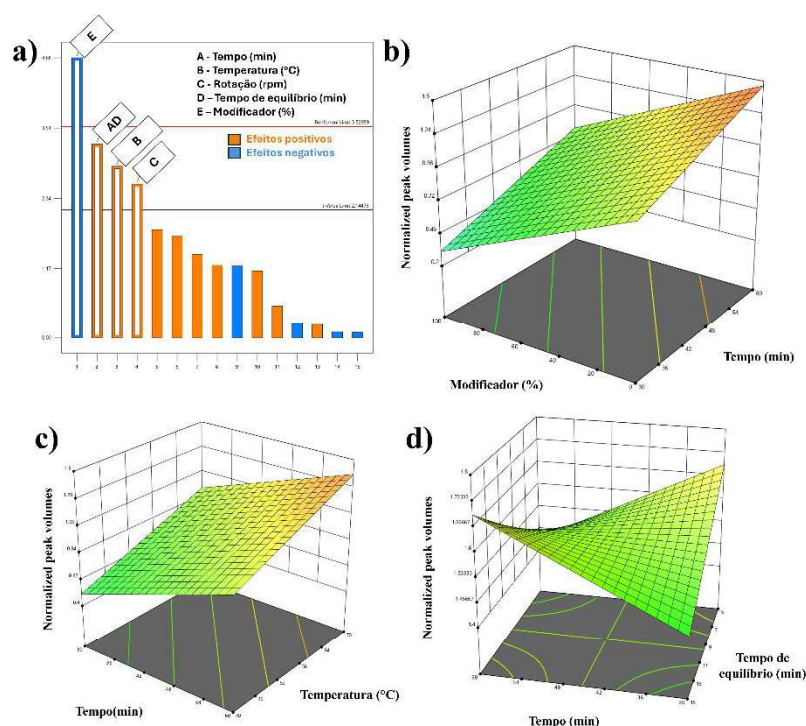


Figura 39. Otimização experimental de um planejamento fatorial fracionado 2^{5-1}_{IV} HMCart-DI-SPME aplicado à extração de agrotóxicos em especiarias e ervas secas. (a) Diagramas de Pareto dos efeitos padronizados para a extração de agrotóxicos. (b) Superfície de resposta para a eficiência de extração em função do modificador e do tempo de extração. (c) Superfície de resposta para a eficiência de extração em função da temperatura e do tempo de extração. (d) Superfície de resposta para a eficiência de extração em função dos tempos de extração e de equilíbrio.

A interação entre os tempos influencia diretamente a transferência dos agrotóxicos da fase sólida (matriz) para a fase líquida, e, posteriormente, da fase líquida para a fibra SPME, reforçando a necessidade de ajustes finos nos parâmetros operacionais. As superfícies de resposta (Figura 39b e Figura 39c) mostram que o aumento progressivo das

variáveis leva a uma maior eficiência de extração, com destaque para a condição com 100 % de acetato de etila como modificador, 70,0 °C de temperatura e 60,0 min de extração, condição na qual se observou aumento expressivo na difusão dos compostos na matriz e melhor partição para a fibra.

A escolha do acetato de etila (nível -1 do planejamento fatorial) como modificador foi baseada nos estudos anteriores de nosso grupo, no trabalho de Valenzuela e colaboradores (2019) (VALENZUELA; MENEZES; CARDEAL, 2019), que demonstraram a superioridade de ésteres na extração de agrotóxicos, favorecendo tanto a solubilização dos compostos quanto sua sorção na fibra SPME. Como os agrotóxicos testados são compostos polares, o uso do acetato de etila melhora significativamente a seletividade do método. Além disso, o aumento da rotação intensificou a turbulência do sistema, facilitando a lixiviação dos analitos da matriz e aumentando o contato com a fibra.

A análise da superfície de resposta (Figura 39d) também evidenciou a importância da interação entre tempo de extração (TE) e tempo de equilíbrio (TEq), com os melhores resultados obtidos nas combinações: (1) TE: 30,0 min e TEq: 5,0 min; (2) TE: 60,0 min e TEq: 15,0 min. Com base nesses dados e na repetibilidade dos experimentos, adotou-se o tempo de equilíbrio de 15,0 min como ideal. Assim, as condições otimizadas para extração de agrotóxicos foram: temperatura de 70,0 °C, tempo de extração de 60,0 min, tempo de equilíbrio de 15,0 min, rotação de 600 rpm e 100,0 µL de acetato de etila como modificador.

4.3.2. Validação Analítica

4.3.2.1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A Tabela 5 apresenta os dados completos de validação do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS desenvolvido para a determinação de HPAs em especiarias e ervas secas. O método foi avaliado de forma sistemática quanto aos principais parâmetros de

desempenho analítico, incluindo LD, LQ, linearidade, faixa de trabalho, equação de regressão, precisão intra e inter-dia, além da taxa de recuperação.

Os resultados da validação demonstram aplicabilidade do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS para a determinação de HPAs. Os estudos de linearidade confirmam excelente desempenho analítico por meio da verificação da homocedasticidade (teste de Cochran) (T LAM, 2010), análise dos resíduos (teste Jackknife) (ARIMIE; BIU; IJOMAH, 2020). e das boas correlações lineares ao longo da faixa de trabalho ($R^2 = 0,9325-0,9886$).

Tabela 5. Resultados de desempenho da validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação

HPAs	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Linearidade (R^2)	Faixa de trabalho ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Regressão	Precisão Intra-dia (RSD %)	Precisão Inter-dia (RSD %)	Recuperação (%)
NAP	0,46	1,39	0,9774	1,39-400	1000201x -341319	12,79	10,06	97,00
ACY	0,48	1,45	0,973	1,45-400	112918x -2779283	6,46	6,24	100,50
ACE	0,76	2,29	0,9824	2,29-400	165749x +3166271	12,24	11,94	99,50
FLU	0,72	2,17	0,9935	2,17-400	292231x -396776	6,62	6,63	91,50
ANT	0,43	1,29	0,9814	1,29-400	456121x +1151121	6,23	7,01	97,00
PHE	0,41	1,24	0,9886	1,24-400	316577x +5838926	3,74	6,39	99,50
FLA	0,23	0,71	0,9821	0,71-400	571330x -2267579	5,78	6,50	93,50
PYR	0,13	0,38	0,9711	0,38-400	670220x -8590797	5,58	6,31	92,00
BAA	0,22	0,68	0,9558	0,68-400	673184x -25284912	4,01	4,14	88,50
CHR	0,20	0,62	0,9325	0,62-400	352679x -9543470	10,97	11,02	108,50
BBF	0,09	0,27	0,9615	0,27-400	337642x -11200811	6,86	7,09	100,00
BAP	0,19	0,57	0,9505	0,57-400	311173x -13859842	6,83	6,68	97,00
IND	0,55	1,67	0,9687	1,67-400	63173x -1734323	5,42	8,00	90,50
DIB	0,43	1,31	0,9715	1,31-400	4748x -22994	7,91	8,07	108,50
BZP	0,88	2,67	0,9694	2,67-400	53201x -1575440	6,54	8,59	95,50
9FLU	0,16	0,47	0,9646	0,47-400	91362x -3147380	6,01	6,79	93,00
9.10ANT	0,14	0,43	0,9643	0,43-400	58374x -804567	4,43	5,54	95,50
2MAN	0,17	0,50	0,9505	0,50-400	130634x -969803	6,49	6,41	95,50
9.10PHE	0,20	0,60	0,9422	0,60-400	133144x -4944092	6,40	7,80	87,50
9NIT	0,56	1,70	0,9531	1,70-400	98113x -2793506	2,28	4,46	98,50
2NFLU	0,17	0,51	0,9631	0,51-400	247551x -10379614	4,30	4,87	95,50
3NFLU	0,43	1,30	0,9529	1,30-400	116042x -5422016	8,28	8,22	96,00
1NPY	0,20	0,61	0,9475	0,61-400	276901x -13264958	5,77	5,34	96,00

O método apresentou excelente sensibilidade, com todos os LDs (0,09–0,88 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e LQs (0,27–2,67 $\mu\text{g kg}^{-1}$) situados muito abaixo dos limites regulatórios mais rigorosos estabelecidos pela legislação da União Europeia para especiarias e ervas secas (2–10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para BAP e 12–50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para PAH4) (COLETO *et al.*, 2021; EFSA, 2008b; SCHAARSCHMIDT, 2016). Destacam-se os LDs excepcionalmente baixos obtidos para o altamente carcinogênico BAP (LD 0,19 $\mu\text{g kg}^{-1}$, LQ 0,57 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e para

BBF (LD 0,09 $\mu\text{g kg}^{-1}$, LQ 0,27 $\mu\text{g kg}^{-1}$), enquanto mesmo os valores mais elevados para BZP (LD 0,88 $\mu\text{g kg}^{-1}$, LQ 2,67 $\mu\text{g kg}^{-1}$) permaneceram significativamente inferiores a todos os limites regulatórios aplicáveis, confirmando a adequação do método para monitoramento e controle da segurança alimentar.

A precisão do método foi excelente, com todos os coeficientes de variação inferiores a 13% (intra-dia: 2,28–12,79%; inter-dia: 4,14–11,94%), comprovando sua confiabilidade para análises de contaminantes em níveis traço. Destaca-se a repetibilidade do 9NIT (2,28%) e a precisão intermediária mais consistente do BAA (4,14%). As taxas de recuperação variaram entre 87,5% e 108,5%, dentro da faixa aceitável de 80–120% para matrizes complexas (OLIVEIRA, J. B. DE *et al.*, 2022). A extração foi particularmente eficiente para CHR e DIB (108,5%) e apresentou desempenho satisfatório mesmo para compostos mais desafiadores como 9.10PHE (87,5%), demonstrando robustez do método e mínima interferência matricial.

Esses parâmetros de validação confirmam, em conjunto, a adequação do método para quantificação precisa de HPAs em monitoramento de segurança do alimento. A inovadora combinação da extração HMCart-DI-SPME com a GC×GC/MS proporcionou separação superior de misturas complexas de HPAs, sensibilidade aprimorada para contaminantes em níveis traço e quantificação confiável mesmo em matrizes desafiadoras como especiarias e ervas secas. Essa abordagem analítica atende de forma eficaz à necessidade crítica de métodos robustos para o controle de segurança alimentar, especialmente para monitoramento de compostos carcinogênicos como BAP e PAH4 em níveis bem inferiores aos limites regulamentares vigentes na União Europeia.

A Tabela A11 (em APÊNDICE E) apresenta uma comparação abrangente dos métodos analíticos utilizados para a determinação de HPAs em especiarias e ervas secas. O método desenvolvido HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS demonstra vantagens significativas em relação às técnicas cromatográficas convencionais (GC e LC), eliminando o uso de solventes orgânicos graças ao seu design livre de solventes, em conformidade com os princípios da química verde. Além disso, o método apresenta sensibilidade superior, com LDs até 100 vezes menores que alguns métodos reportados na literatura, mantendo excelente precisão mesmo diante dos efeitos de matrizes complexas. Essa comparação ressalta o duplo benefício do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS, que integra sustentabilidade ambiental a um desempenho analítico

aprimorado, consolidando-se como uma ferramenta eficiente para o monitoramento da segurança do alimento.

Em aplicação específica para a análise de HPAs e derivados em especiarias e ervas, o método demonstra desempenho superior alcançando sensibilidade excepcional (LDs de 0,09 a 0,88 $\mu\text{g kg}^{-1}$), comparável ao QuEChERS-GC/MS/MS (0,04 a 0,34 $\mu\text{g kg}^{-1}$), ao mesmo tempo que reduz o uso de solventes orgânicos. A metodologia mantém excelente precisão (SD entre 2,28 e 12,79 %) e taxas de recuperação (87–108 %) que superam métodos tradicionais como SPE-GC/MS (37–96 %), aliadas às vantagens analíticas do GC×GC/MS para melhor separação de isômeros e redução da interferência da matriz em amostras complexas.

4.3.2.1. Agrotóxicos

A Tabela 6 apresenta os resultados completos da validação do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS, desenvolvido para a determinação multi-resíduo de agrotóxicos em ervas e especiarias. Esse tipo de matriz impõe desafios analíticos particulares, devido ao baixo volume consumido e à elevada tendência de acúmulo de contaminantes durante os processos de secagem e armazenamento. O método foi criteriosamente avaliado quanto aos LD e LQ, linearidade, faixa de trabalho, desempenho da regressão, precisão intra e inter-dia, além da eficiência de recuperação.

Tabela 6. Resultados de desempenho na validação da análise de ervas e especiarias pelo método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS, para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação.

Agrotóxicos	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Linearidade (R^2)	Faixa de trabalho ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Regressão	Precisão Intra-dia (RSD %)	Precisão Inter-dia (RSD %)	Recuperação (%)
TCMX	0,11	0,33	0,9825	0,33-400	529202x + 13841658	11,36	11,50	104,74
α -BHC	0,84	2,52	0,985	2,52-400	789813x + 5013863	4,29	12,84	97,26
γ -BHC	0,31	0,93	0,9565	0,93-400	488764x + -140335	9,64	7,06	90,70
β -BHC	0,11	0,33	0,9687	0,33-400	483553x + 2392535	3,66	7,56	91,66
δ -BHC	0,10	0,30	0,9578	0,30-400	629099x + 11500825	12,57	9,37	88,77
Heptacloro	0,75	2,25	0,9737	2,25-400	389004x -5934295	3,49	4,40	88,36
Aldrin	0,40	1,20	0,9555	1,20-400	774996x -14123582	5,83	12,35	97,28
Epóxido de heptacloro B	0,80	2,40	0,951	2,40-400	659196x + 10022744	7,00	10,67	96,40
γ -clordano	0,35	1,05	0,9753	1,05-400	111694x -12240431	10,05	11,19	108,30
α -clordano	0,73	2,19	0,9879	2,19-400	487822x -8357556	2,23	9,82	90,89
Endossulfano I	0,49	1,47	0,9535	1,47-400	200232x -5704963	5,54	9,79	103,01
4,4'-DDE	0,22	0,66	0,9541	0,66-400	132534x + 3960243	12,72	3,25	100,82

Tabela 6. Resultados de desempenho na validação da análise de ervas e especiarias pelo método HMCart-DI-SPME-GCxGC/MS, para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação.

Agrotóxicos	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Linearidade (R^2)	Faixa de trabalho ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Regressão	Precisão Intra-dia (RSD %)	Precisão Inter-dia (RSD %)	Recuperação (%)
Dieldrin	0,16	0,48	0,9675	0,48-400	586844x + 6808148	9,76	3,02	89,67
Endrin	0,81	2,43	0,9814	2,43-400	151815x + 6294456	10,66	6,81	107,17
4,4'-DDD	0,58	1,74	0,9745	1,74-400	466528x + 6217783	6,76	5,21	89,65
Endossulfano II	0,87	2,61	0,965	2,61-400	196485x + 14156200	7,60	8,41	102,71
4,4'-DDT	0,14	0,42	0,9843	0,42-400	411644x + 9168990	8,84	9,46	96,84
Aldeído de endrin	0,13	0,39	0,982	0,39-400	142726x + 6306961	8,54	12,73	90,38
Sulfato de endossulfano	0,70	2,10	0,9621	2,10-400	475549x - 13967972	12,33	3,76	94,38
Metoxicloro	0,48	1,44	0,9662	1,44-400	434541x + 13463753	2,14	9,08	91,49
Cetona de endrin	0,22	0,66	0,9526	0,66-400	236784x + 9219178	5,26	8,89	106,35
Decaclorobifenilo	0,16	0,48	0,9724	0,48-400	265572x + 12740578	12,83	10,37	88,88
Tionazina	0,13	0,39	0,9761	0,39-400	345945x - 1972815	5,01	3,04	103,91
Sulfotep	0,61	1,83	0,9593	1,83-400	342000x + -854422	9,34	6,18	92,94
Forato	0,44	1,32	0,9806	1,32-400	615337x - 12142	10,29	9,09	103,23
Dimetoato	0,53	1,59	0,9741	1,59-400	285505x - 8326897	8,20	11,54	109,86
Dissulfoton	0,75	2,25	0,9836	2,25-400	361491x - 6627585	10,16	9,74	107,00
Paration metílico	0,73	2,19	0,9503	2,19-400	704934x - 1706251	9,33	4,44	101,50
Paration	0,49	1,47	0,9764	1,47-400	695462x + 7258330	3,44	8,75	96,96
Fampur	0,29	0,87	0,9758	0,87-400	574551x - 14580378	8,41	10,62	101,01

O método mostrou excelente sensibilidade, com LDs entre 0,10 e 0,87 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e LQs entre 0,30 e 2,61 $\mu\text{g kg}^{-1}$, permitindo a detecção confiável de resíduos de agrotóxicos em concentrações muito inferiores aos LMRs estabelecidos por autoridades regulatórias, como a ANVISA e a União Europeia. Por exemplo, o DDT e seus metabólitos (4,4'-DDE e 4,4'-DDT), que são proibidos na maioria dos países, mas continuam sendo monitorados devido à sua persistência ambiental, foram quantificados com LQs de apenas 0,42 e 0,66 $\mu\text{g kg}^{-1}$, valores bem abaixo do LMR de 1,0 mg kg^{-1} estabelecido para especiarias. Da mesma forma, outros organoclorados persistentes, como aldrin, endrin e endossulfano, apresentaram LQs inferiores a 2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto organofosforados altamente tóxicos, como disulfoton, forato e paration metílico, foram detectados em concentrações inferiores a 2,25 $\mu\text{g kg}^{-1}$, assegurando conformidade com as restrições regulatórias vigentes e possibilitando a detecção precoce mesmo quando o uso desses compostos é proibido ou residual.

O método também apresentou excelente linearidade, com coeficientes de determinação (R^2) variando entre 0,9503 e 0,9879, cobrindo uma ampla faixa de trabalho de 0,30 a 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Esse elevado grau de determinação linear entre diferentes classes de agrotóxicos confirma a adequação do método tanto para detecção em níveis traço quanto em cenários de contaminação mais elevada. A consistência dos modelos de regressão entre os analitos evidencia a confiabilidade e robustez da quantificação ao longo

de todo o intervalo de calibração. Mesmo compostos com valores de R^2 relativamente baixos, como o paration metílico ($R^2 = 0,9503$), permaneceram dentro dos limites aceitáveis de linearidade estabelecidos pelas diretrizes do Eurachem (EURACHEM, 2014), comprovando o desempenho do método. Além disso, a homocedasticidade foi confirmada por meio do teste de Cochran (T LAM, 2010), enquanto a análise de resíduos pelo método Jackknife (ARIMIE; BIU; IJOMAH, 2020) confirmou a ausência de viés sistemático, reforçando a exatidão e confiabilidade estatística do método para aplicações quantitativas.

Os resultados de precisão foram satisfatórios. A precisão intradia variou de 2,14% (metoxicloro) a 12,83% (decaclorobifenila), enquanto os valores de precisão interdias variaram de 3,02% (dieldrina) a 12,84% (α -BHC). Todos os compostos apresentaram valores de RSD abaixo do limite geralmente aceito de 15%, confirmando a repetibilidade e a precisão intermediária do método, mesmo para analitos suscetíveis à degradação ou com forte interação com a matriz. Compostos como o alfa-clordano (intra-dia: 2,23%; inter-dia: 9,82%) e a tionazina (intra-dia: 5,01%; inter-dia: 3,04%) apresentaram reprodutibilidade notável, indicando excelente controle analítico em múltiplas execuções ao longo de diferentes dias.

As recuperações variaram de 88,36% (heptacloro) a 109,86% (dimetoato), com a grande maioria dos agrotóxicos situando-se dentro da faixa aceitável de 80–120% para matrizes complexas (OLIVEIRA, J. B. DE *et al.*, 2022). Recuperações particularmente elevadas foram observadas para gama-clordano (108,30%), endrin (107,17%) e disulfoton (107,00%), indicando extração eficiente e interferência mínima da matriz, mesmo para analitos hidrofóbicos ou instáveis. Esses resultados demonstram que o método HMCart-DI-SPME-GC \times GC/MS é não apenas sensível e preciso, mas também reprodutível para diversas estruturas químicas, incluindo aromáticos clorados e organofosforados polares.

Em conjunto, os resultados demonstram que o método validado é confiável, estando em conformidade com as diretrizes internacionais vigentes para análise multirresíduo de agrotóxicos em matrizes alimentares complexas. O desempenho do método é particularmente relevante para ervas e especiarias, que são consumidos em pequenas quantidades, mas frequentemente acumulam contaminantes durante os processos pós-colheita, como secagem e armazenamento. A capacidade de detectar traços de contaminantes como DDT, endossulfano, aldrin e clorpirifós, alguns dos quais são

proibidos, mas ainda ocasionalmente detectados em alimentos importados, reforça o valor estratégico do método para o monitoramento da saúde pública e a fiscalização regulatória. Além disso, a combinação inovadora de HMCart, DI-SPME e GC×GC/MS proporciona melhor resolução dos analitos, minimiza coeluições e sustenta fluxos de trabalho otimizados com correção de matriz, os quais são essenciais para programas modernos de vigilância da segurança do alimento.

A Tabela A12 (em APÊNDICE E) apresenta uma visão comparativa dos métodos multirresíduos utilizados na determinação de agrotóxicos em especiarias e ervas secas, com ênfase nos principais parâmetros de desempenho analítico, como os LDs (0,10–0,87 $\mu\text{g kg}^{-1}$), LQs (0,30–2,61 $\mu\text{g kg}^{-1}$), precisão (RSD: 2,14–12,83%) e taxas de recuperação (88,36–109,85%). O método desenvolvido HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS supera as abordagens convencionais baseadas em QuEChERS e d-SPE acopladas à GC, ao oferecer maior sensibilidade e menor variabilidade na precisão, mantendo, ao mesmo tempo, recuperações em conformidade com as diretrizes internacionais de validação de métodos. O desempenho aprimorado da separação via GC×GC também contribui para um perfil de alta resolução das complexas matrizes de especiarias, promovendo melhor distribuição dos picos e minimizando interferências da matriz.

4.3.3. Análise das amostras

4.3.3.1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A análise de amostras reais revelou concentrações de HPAs em diferentes matrizes (Tabela A13, em APÊNDICE E), mostrando que os processos de defumação e torrefação aumentam significativamente os níveis desses contaminantes. Além disso, algumas amostras apresentaram concentrações detectáveis de HPAs oxigenados e nitrados (Tabela A14, em APÊNDICE E).

Os resultados significativos da ANOVA ($F = 6,80$; $p < 0,0001$) indicam perfis de concentração distintos entre os HPAs, embora o modelo explique apenas 13,14% da variância total. Os testes de comparações múltiplas de Tukey identificaram diversos

HPAs com concentrações sistematicamente mais elevadas em relação aos demais do conjunto analisado. A análise por *boxplot* (Figura 40) mostra que a maioria dos compostos ocorre em concentrações baixas a moderadas, com duas exceções notáveis: DIB e BZP apresentaram níveis substancialmente mais elevados e alta variabilidade. Esse padrão sugere fontes de contaminação heterogêneas ou emissões localizadas de HPAs específicos. Além disso, diversos compostos exibiram outliers expressivos, muito além dos limites superiores dos quartis, revelando episódios pontuais de contaminação acentuada em determinadas amostras.

A maioria dos HPAs apresentou concentrações medianas iguais a zero, indicando que mais de 50% das amostras continham níveis não detectáveis (< LD). Essa baixa frequência de detecção resultou em distribuições altamente assimétricas à direita, nas quais os valores médios foram desproporcionalmente influenciados por um número reduzido de valores extremos. Esses resultados sugerem que a maioria das amostras não continha concentrações mensuráveis desses HPAs, e que os valores médios elevados foram impulsionados por poucos casos atípicos. Portanto, compostos com valores medianos nulos podem refletir contaminações localizadas ou pontuais, provavelmente associadas a processos térmicos específicos ou a fontes ambientais restritas.

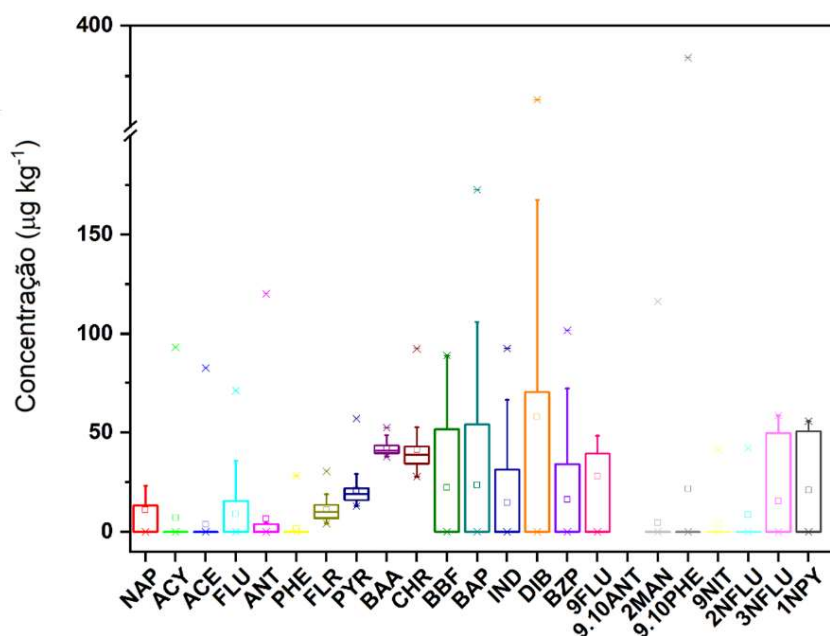


Figura 40. *Boxplot* das concentrações de HPAs ($n = 44$) nas amostras de ervas e especiarias analisadas pelo método HMCart-DI-SPME acoplado à GC×GC/MS.

Destaca-se que alguns HPAs, especialmente DIB, IND, BAP e BBF, foram detectados em um número limitado de amostras, mas em concentrações excepcionalmente altas, indicando contaminação oriunda de fontes pontuais. O DIB foi particularmente proeminente, apresentando concentração média de $57,91 \mu\text{g kg}^{-1}$ ($S= 106,06 \mu\text{g kg}^{-1}$) e alta variabilidade entre as amostras, com valores variando de $66,94 \mu\text{g kg}^{-1}$ em mirtilo até $363,18 \mu\text{g kg}^{-1}$ em páprica doce. A análise estatística confirmou que o DIB apresentou um perfil de concentração significativamente distinto em comparação aos demais HPAs.

As maiores concentrações de DIB foram observadas em produtos defumados ou expostos à fumaça, incluindo páprica defumada ($212,56 \mu\text{g kg}^{-1}$), pimenta branca ($249,66 \mu\text{g kg}^{-1}$), páprica picante ($253,12 \mu\text{g kg}^{-1}$), pó de fumaça ($271,15 \mu\text{g kg}^{-1}$), hibisco ($300,43 \mu\text{g kg}^{-1}$) e cravo-da-índia ($316,29 \mu\text{g kg}^{-1}$). Considerando a toxicidade reconhecida do DIB e sua forte associação com o processamento térmico, esses resultados reforçam a hipótese de que a exposição à fumaça constitui a principal via de contaminação desse composto em especiarias e ervas.

Além do DIB, a análise revelou que IND e BBF também estavam entre os HPAs mais abundantes em produtos defumados ou tostados, com IND atingindo $92,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ em pó de fumaça e BBF alcançando $88,54 \mu\text{g kg}^{-1}$ em páprica defumada. O BAP foi detectado exclusivamente em amostras processadas ($n = 13$), com concentrações variando de $53,10$ a $172,59 \mu\text{g kg}^{-1}$, valores que excedem substancialmente os limites de segurança estabelecidos pela EFSA (2008) (EFSA, 2008b), de $2,00$ a $10,00 \mu\text{g kg}^{-1}$, por fatores de 5 a 86 . A maior contaminação foi observada na pimenta branca ($172,59 \mu\text{g kg}^{-1}$), enquanto o nível detectável mais baixo foi registrado no orégano ($53,10 \mu\text{g kg}^{-1}$). Esses achados reforçam a forte associação entre os níveis elevados de HPAs e os métodos de processamento térmico, sobretudo para marcadores de alta toxicidade como o BAP.

Em contraste com os demais HPAs, quatro compostos apresentaram presença consistente nas amostras: BAA (mediana = $40,91 \mu\text{g kg}^{-1}$, intervalo = $37,74$ – $52,59 \mu\text{g kg}^{-1}$), CHR ($38,79 \mu\text{g kg}^{-1}$, $27,79$ – $91,90 \mu\text{g kg}^{-1}$), PYR ($19,11 \mu\text{g kg}^{-1}$, $13,03$ – $56,95 \mu\text{g kg}^{-1}$) e FLA ($9,98 \mu\text{g kg}^{-1}$, $4,18$ – $30,45 \mu\text{g kg}^{-1}$). As medianas diferentes de zero e a alta frequência de detecção sugerem uma distribuição generalizada, resultante da estabilidade térmica desses compostos durante processos como secagem e fritura, bem como de sua forte afinidade com a matriz das especiarias e elevada persistência ambiental (BANSAL *et al.*, 2017; CHEN; INBARAJ; HSU, 2022). Essas características,

especialmente a formação em temperaturas moderadas e a resistência à degradação, tornam esses compostos marcadores confiáveis de contaminação por HPAs em alimentos, sendo que a páprica defumada apresentou, de forma consistente, as maiores concentrações em três dos quatro compostos.

Os HPAs de LMW (NAP, ACE, ACY, FLU, ANT, PHE) foram, em geral, detectados apenas em níveis traços ou abaixo do LQ, com ausência total em amostras de açafrão, alho e cebola, provavelmente devido à sua volatilidade e instabilidade térmica. Sua ausência em amostras não processadas sugere formação principalmente durante processamentos térmicos intensivos (NEVES *et al.*, 2021). No entanto, ocorreram exceções relevantes em produtos defumados específicos: NAP atingiu $210,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ em mirtilo; ACY, $92,67 \mu\text{g kg}^{-1}$ em páprica defumada; ACE, $82,23 \mu\text{g kg}^{-1}$ em páprica defumada; FLU, $70,97 \mu\text{g kg}^{-1}$ em cominho; ANT, $120,15 \mu\text{g kg}^{-1}$ em eucalipto; e PHE, $28,23 \mu\text{g kg}^{-1}$ em páprica defumada, sugerindo episódios localizados de contaminação por altas temperaturas.

A Tabela A14 (em APÊNDICE E) mostra que os oxi-HPAs e nitro-HPAs apresentaram padrões de concentração semelhantes aos HPAs convencionais, com os maiores níveis observados em especiarias processadas termicamente: pimenta picante ($593,39 \mu\text{g kg}^{-1}$), páprica doce ($391,84 \mu\text{g kg}^{-1}$), cúrcuma ($382,69 \mu\text{g kg}^{-1}$) e cominho ($375,23 \mu\text{g kg}^{-1}$). Essa tendência paralela reforça a implicação do processamento térmico tanto na formação dos HPAs quanto nas reações subsequentes de oxidação e nitração (SONEGO; BHATTARAI; DUEDAHL-OLESEN, 2022). Entre esses derivados, o 9FLU apresentou acúmulo expressivo na cúrcuma ($334,34 \mu\text{g kg}^{-1}$) e no cominho ($322,74 \mu\text{g kg}^{-1}$), enquanto 3NFLU ($48,34\text{--}58,41 \mu\text{g kg}^{-1}$) e 2NFLU ($41,84\text{--}42,01 \mu\text{g kg}^{-1}$) mostraram distribuições mais consistentes, condizentes com sua formação em ambientes de combustão ricos em oxigênio (TOMAZ *et al.*, 2017). Ervas frescas, como alecrim, hortelã e chá-verde, apresentaram níveis não detectáveis, corroborando a natureza processual desses contaminantes. De especial preocupação, o altamente tóxico 1NPY (ZHOU, Y. *et al.*, 2024) foi detectado em 18 amostras, com concentrações entre $48,00$ e $55,57 \mu\text{g kg}^{-1}$, ressaltando implicações relevantes para a segurança alimentar de produtos defumados.

A determinação de HPAs nas amostras também possibilitou o uso de razões diagnósticas para avaliar as fontes desses compostos aromáticos em especiarias e ervas. A Figura 41 apresenta os resultados de três razões selecionadas: $\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE})$, em

que valores $< 0,1$ indicam origem petrogênica e valores $> 0,1$ sugerem origem pirogênica; $BAA/(BAA + CHR)$, cujos valores $< 0,2$ indicam fontes petrogênicas, entre 0,2 e 0,4 indicam fontes mistas, e $> 0,4$ apontam para combustão de carvão e biomassa; e $FLU/(FLU + PYR)$, onde valores $< 0,4$ refletem origem petrogênica, de 0,4 a 0,6 sugerem emissões veiculares e $> 0,6$ indicam queima de carvão e biomassa (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012).

Os resultados mostram uma distinção entre amostras de origem petrogênica e pirogênica. Amostras com $\sum HPA$ s superiores a $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ foram consistentemente posicionadas na região indicativa de origem pirogênica ($ANT/[ANT+PHE] > 0,1$), sugerindo os processos de defumação e torrefação como contribuintes significativos para a formação de HPAs. Essa tendência é especialmente evidente na Figura 41a, onde essas amostras se agrupam na zona característica da queima de carvão e biomassa. Os níveis elevados de HPAs nessas especiarias são provavelmente decorrentes da combustão de madeira, refletindo a prática amplamente difundida no Brasil de defumar alimentos com lenha (LIMA, W. K. DA S. *et al.*, 2024).

A Figura 41b revela um perfil de contaminação mais complexo, sugerindo fontes mistas de emissão, incluindo tanto a queima de biomassa quanto poluentes de origem petrogênica, como derivados de petróleo bruto e emissões veiculares. Esse padrão indica que contaminantes ambientais podem atuar de forma suplementar à formação de HPAs diretamente relacionada ao processamento térmico. Além disso, o secagem em altas temperaturas pode favorecer a deposição de HPAs, potencializando sua concentração nos produtos finais (GUO, X.; CHEN; PAN, 2025).

Observou-se uma forte correlação entre as concentrações de HPAs e os processos de defumação ou aquecimento. As maiores concentrações de $\sum HPA$ s foram detectadas em amostras expostas à fumaça ou submetidas a tratamentos térmicos intensos, como páprica defumada ($978,26 \mu\text{g kg}^{-1}$), pó de fumaça ($973,13 \mu\text{g kg}^{-1}$), páprica doce ($771,47 \mu\text{g kg}^{-1}$), pimenta-branca ($670,39 \mu\text{g kg}^{-1}$), pó de bacon ($662,13 \mu\text{g kg}^{-1}$) e páprica picante ($626,08 \mu\text{g kg}^{-1}$). Essas concentrações elevadas resultam da pirólise de compostos orgânicos durante o processamento, com deposição de HPAs na superfície dos alimentos pela fumaça gerada. A exposição direta aos subprodutos da combustão explica os níveis significativamente mais altos de HPAs nesses produtos em comparação com suas versões não defumadas (BULANDA; JANOSZKA, 2023).

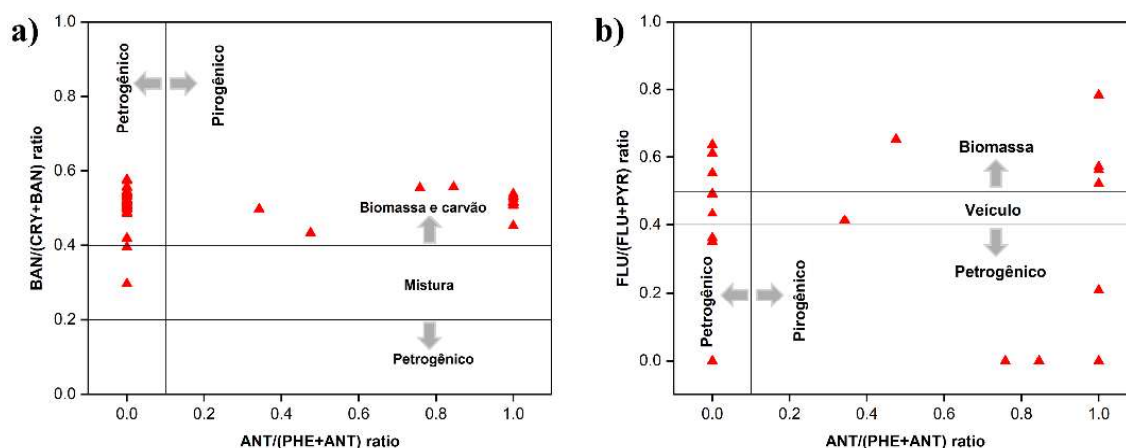


Figura 41. Gráfico das razões diagnósticas utilizadas para avaliar as fontes de HPAs em especiarias e ervas.

Concentrações significativas de HPAs também foram encontradas em ervas torradas, especialmente no cravo ($752,61 \mu\text{g kg}^{-1}$) e no hibisco ($684,10 \mu\text{g kg}^{-1}$), evidenciando que a torrefação em altas temperaturas constitui outra via crítica de contaminação, além da defumação (SINGH; VARSHNEY; AGARWAL, 2016). Esses achados mostram que a intensidade do processamento térmico influencia diretamente a formação de HPAs, ressaltando a necessidade de monitoramento rigoroso desses compostos carcinogênicos em alimentos submetidos a tratamento térmico.

Em contraste, ervas frescas ou minimamente processadas apresentaram os menores teores de HPAs. Destacam-se a alfavaca ($85,15 \mu\text{g kg}^{-1}$), o chá-verde ($96,50 \mu\text{g kg}^{-1}$) e o capim-limão ($114,07 \mu\text{g kg}^{-1}$), cujas concentrações foram significativamente inferiores às observadas em suas versões defumadas ou torradas. Esses resultados confirmam que a contaminação por HPAs está diretamente relacionada ao tipo e à severidade do processamento a que as amostras são submetidas.

Outro resultado importante evidencia a existência de uma correlação entre a composição química da matriz e a retenção de HPAs. Amostras ricas em COVs, como cravo, canela e noz-moscada, apresentaram concentrações elevadas de HPAs mesmo sem exposição à fumaça. Isso sugere que COVs presentes nessas especiarias podem favorecer a adsorção de HPAs devido à sua natureza lipofílica (BERTOZ *et al.*, 2021). Por outro lado, ervas fibrosas e com baixo teor lipídico, como orégano, manjeriço e coentro, apresentaram menores concentrações de HPAs, mesmo após o processamento térmico (ROSE *et al.*, 2015). Esses resultados ressaltam o papel fundamental da afinidade química

entre os componentes da matriz na retenção dos HPAs. Informações adicionais foram obtidas por meio da relação entre PAH4 e PAH8 nas amostras, conforme ilustrado na Figura 42.

Todas as amostras analisadas excederam os limites regulatórios estabelecidos para PAH4 ($12,0 \mu\text{g kg}^{-1}$) e PAH8 ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$), conforme definido pela EFSA (2008) (EFSA, 2008b). O grupo PAH8 representou entre 49,55% e 95,61% do Σ PAHs (Tabela A13, em APÊNDICE E). As maiores concentrações foram observadas em amostras defumadas ou submetidas a processos térmicos intensos, variando de $128,31 \mu\text{g kg}^{-1}$ (*lemon pepper*) a $733,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ (pó de fumaça). Em contraste, outras amostras apresentaram níveis mais baixos, embora ainda preocupantes, com concentrações de PAH4 entre $70,05 \mu\text{g kg}^{-1}$ (eucalipto) e $99,27 \mu\text{g kg}^{-1}$ (alecrim), e de PAH8 entre $67,94 \mu\text{g kg}^{-1}$ (alfavaca) e $99,27 \mu\text{g kg}^{-1}$ (alecrim). A proximidade entre os valores de PAH4 e PAH8 sugere que os compostos BAP, BAA, BBF e CHR são os principais responsáveis pela contaminação, com contribuição mínima de compostos aromáticos com seis anéis.

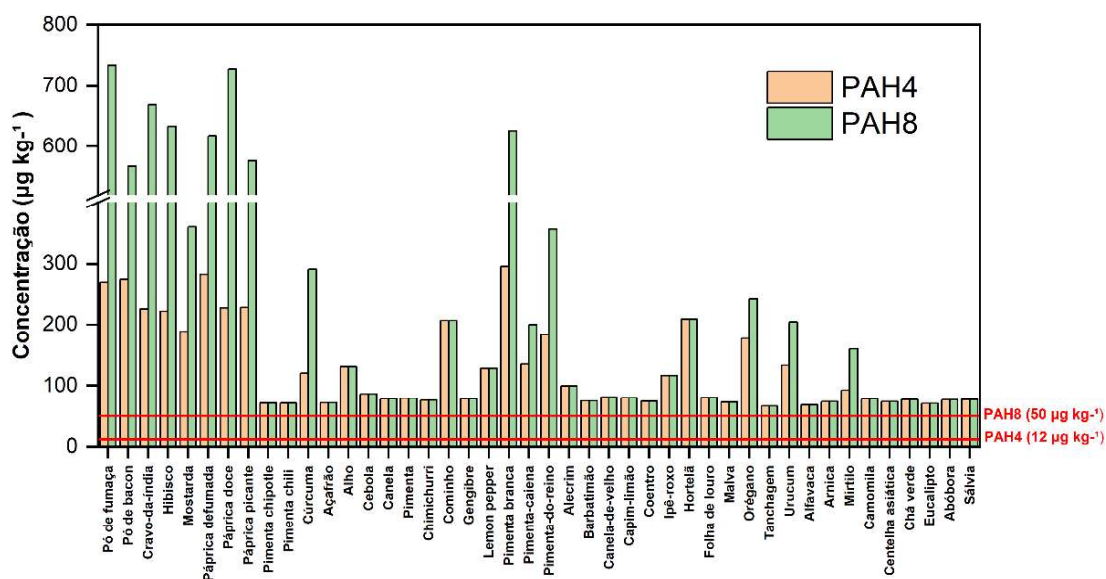


Figura 42. Valores totais de PAH4 e PAH8 e dos respectivos limites legais obtidos nas análises de ervas e especiarias pelo método HMCart-DI-SPME com GC×GC/MS.

A análise comparativa com a literatura confirma que especiarias defumadas apresentam consistentemente níveis elevados de HPAs, sendo a páprica defumada especialmente crítica. Estudos de Bogdanović e colaboradores (2019) (BOGDANOVIĆ *et al.*, 2019) e Szternfeld e colaboradores (2022) (SZTERNFELD *et al.*, 2022) relataram

concentrações de Σ PAH4 entre 113,12 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 164 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Monago-Maraña e colaboradores (2016) (MONAGO-MARAÑA *et al.*, 2016) observaram níveis ainda mais elevados (17,1–35,2 mg kg^{-1}). O processo de defumação parece ser um fator decisivo, com a defumação em madeira de carvalho produzindo concentrações de Σ PAH4 de até 164 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (SZTERNFELD *et al.*, 2022), e métodos de produção resultando em variações extremas (801 a 48.042 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (BERKI *et al.*, 2020). As concentrações de benzo[a]pireno, especificamente, variam entre 0,15 e 21,88 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (BOGDANOVIĆ *et al.*, 2019), enquanto amostras não defumadas exibem contaminação significativamente menor, reforçando a defumação como principal fonte de contaminação.

Diversos estudos já mostraram que as pimentas acumulam níveis mais elevados de HPAs do que muitos outros alimentos. Fasano e colaboradores (2016) (FASANO *et al.*, 2016) mostraram que as concentrações de PAH4 e PAH8 em pimentas (16–17%) superaram substancialmente as encontradas em pão e queijo. No entanto, existe grande variação entre produtores, Fuertes-Martínez e colaboradores (2024) (FUERTES-MARTÍNEZ *et al.*, 2024) documentaram níveis de PAH4 variando de 51,45 a 802,32 $\mu\text{g kg}^{-1}$, destacando a influência crítica dos processos de produção. O estudo de Fuertes-Martínez e colaboradores (2024) (FUERTES-MARTÍNEZ *et al.*, 2024) revelou que as concentrações de PAH4 em pimentas diminuíram de 797,03 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (2022) para 378,38 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (2024), sugerindo que medidas regulatórias e a seleção criteriosa de fornecedores podem ser eficazes na redução da contaminação.

De modo geral, os resultados deste estudo corroboram com a literatura consolidada (EFSA, 2008b; EFSA *et al.*, 2019; PÖHLMANN *et al.*, 2013) ao evidenciar concentrações significativamente elevadas de HPAs em condimentos defumados. Esse padrão de contaminação levanta sérias preocupações de segurança alimentar, sobretudo diante dos limites regulatórios cada vez mais restritivos da União Europeia. Embora a mitigação do risco por meio da redução do consumo de produtos fortemente contaminados seja uma estratégia viável a curto prazo, os dados reforçam a urgência de melhorias em escala industrial nos processos de defumação e nos controles de qualidade para alcançar uma redução de risco mais efetiva e duradoura.

4.3.3.2. Agrotóxicos

A análise abrangente em diversas amostras de ervas e especiarias secas revelou a presença de resíduos de agrotóxicos organocloradas e organofosforadas (Tabela A 15, em APÊNDICE E). O tratamento ANOVA não revelou diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações médias dos diversos compostos ($p > 0,05$). No entanto, o teste de Levene indicou heterogeneidade das variâncias ($p < 0,001$), o que limita uma interpretação comparativa direta entre os agrotóxicos determinados. Além disso, a baixa variância explicada pelo modelo ($R^2 = 0,018$) sugere que fontes externas de contaminação, não controladas, podem ter contribuído de forma significativa para a variabilidade observada nos dados. Para uma melhor compreensão da distribuição e da ocorrência dos resíduos de pesticidas nas amostras, foi realizada uma análise por *boxplot* (Figura 43), a qual permite visualizar a tendência central, a dispersão e os valores *outliers*.

Os resultados apresentados na Figura 43 mostram que os resíduos de agrotóxicos ocorreram, em geral, em concentrações relativamente baixas, com muitas amostras apresentando níveis não detectáveis (mediana = 0), sugerindo ocorrência de eventos esporádicos de contaminação nas amostras analisadas. Além disso, diversos compostos apresentaram *outliers* pronunciados que ultrapassam significativamente os limites do terceiro quartil. Forato e dimetoato apresentaram concentrações marcadamente altas e grande variabilidade, o que reforça a natureza irregular de sua ocorrência.

A análise descritiva dos resíduos de agrotóxicos em ervas secas e especiarias revelou ampla variabilidade nas concentrações, refletida pelos altos desvios-padrão observados para certos compostos em comparação com outros. Notavelmente, os organofosforados forato (média = $2,50 \mu\text{g kg}^{-1}$; $S = 13,80 \mu\text{g kg}^{-1}$) e dimetoato (média = $2,45 \mu\text{g kg}^{-1}$; $S = 13,85 \mu\text{g kg}^{-1}$) apresentaram as maiores médias e dispersões dos dados, sugerindo episódios pontuais de contaminação em amostras específicas.

Outros organofosforados, como dissulfoton (média = $2,01 \mu\text{g g}^{-1}$) e parationa (média = $1,03 \mu\text{g g}^{-1}$), também apresentaram concentrações médias elevadas, reforçando a contribuição significativa dessa classe de agrotóxicos no perfil de contaminação. Em contraste, resíduos como 4,4'-DDE ($0,005 \mu\text{g kg}^{-1}$) e aldrin ($0,009 \mu\text{g kg}^{-1}$) foram detectados em níveis muito inferiores, possivelmente devido à degradação ambiental ou à diminuição do uso atual desses compostos, já que esses compostos são proibidos.

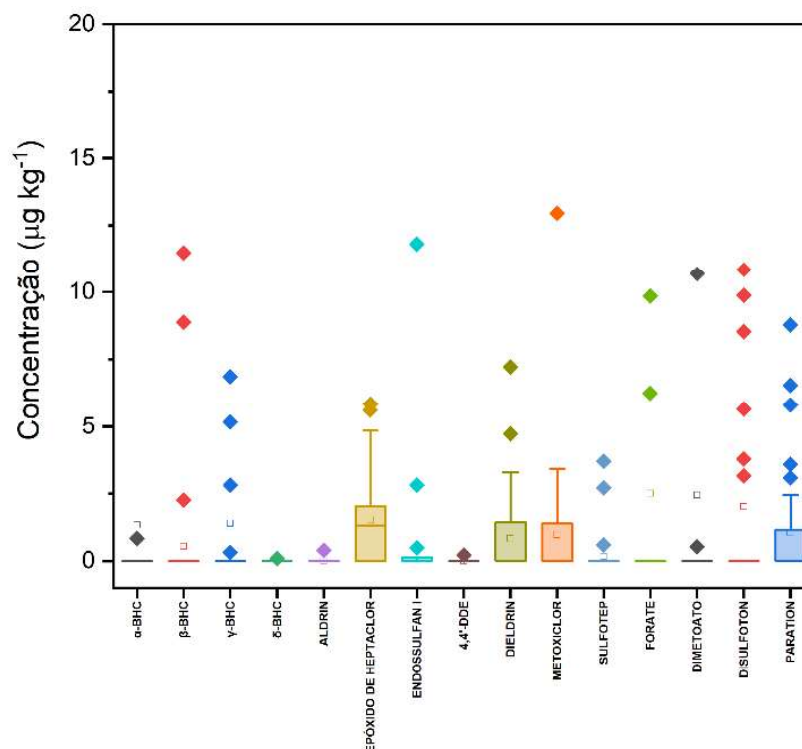


Figura 43. Boxplot das concentrações de agrotóxicos ($n = 29$) nas amostras de ervas e especiarias analisadas pelo método HMCart-DI-SPME acoplado à GC×GC/MS.

Adicionalmente, a análise mostrou a presença recorrente de diversos agrotóxicos, com destaque para o epóxido de heptacloro B, dieldrin e endossulfano, que figuraram entre os compostos mais frequentemente detectados nas amostras. O dieldrin ($0,83 \mu\text{g kg}^{-1}$; $DP = 1,61 \mu\text{g kg}^{-1}$) e o endossulfano I ($0,44 \mu\text{g kg}^{-1}$; $DP = 1,86 \mu\text{g kg}^{-1}$) apresentaram presença significativa, refletindo possivelmente o uso histórico ou a persistência ambiental desses agrotóxicos organoclorados.

O epóxido de heptacloro B apresentou uma das maiores concentrações médias ($1,53 \mu\text{g kg}^{-1}$) e um desvio-padrão relativamente baixo ($1,58 \mu\text{g kg}^{-1}$), indicando contaminação disseminada e consistente, sendo um dos compostos mais frequentemente detectados. A Figura 44 ilustra os valores determinados nas amostras com o LMR estabelecido para o epóxido de heptacloro B. Este composto é o produto de degradação do heptacloro, um dos contaminantes mais frequentemente detectados, presente em mais de 30 amostras, com concentrações de até $5,84 \mu\text{g kg}^{-1}$ na canela, $3,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ no eucalipto e $2,76 \mu\text{g kg}^{-1}$ no ipê-roxo. Embora esteja proibido em muitos países, sua alta frequência sugere forte persistência ambiental e possível contaminação por uso anterior ou condições inadequadas de armazenamento. De acordo com o Regulamento nº 396/2005 da União

Europeia, o LMR padrão para o heptacloro na maioria dos alimentos vegetais é de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$; assim, todas as concentrações encontradas neste estudo estavam abaixo desse limite (EFSA, 2008a, 2015).

Um total de 41 amostras apresentou contaminação, por pelo menos um agrotóxico estudado. Para essas amostras, os resultados foram apresentados graficamente na Figura 45, indicando se o valor quantificado de cada agrotóxico ultrapassou ou não o LMR legal. Em apenas duas amostras a contaminação excedeu o LMR estabelecido pela legislação (FERRACANE *et al.*, 2025), o açafreão contendo α -BHC ($52,17 \mu\text{g kg}^{-1}$) e dimetoato ($89,42 \mu\text{g kg}^{-1}$), e a alfavica com dimetoato ($10,69 \mu\text{g kg}^{-1}$). Os demais agrotóxicos avaliados não ultrapassaram os valores de LMR definidos ou não foram detectados.

A dieldrina, outro composto organoclorado proibido, foi identificada em diversas amostras, incluindo alho ($4,74 \mu\text{g kg}^{-1}$), canela ($7,23 \mu\text{g kg}^{-1}$) e hibisco ($2,29 \mu\text{g kg}^{-1}$). Apesar de seu uso na produção de alimentos estar proibido há décadas, sua presença, mesmo em níveis reduzidos, continua preocupante, devido ao seu potencial carcinogênico e capacidade de bioacumulação.

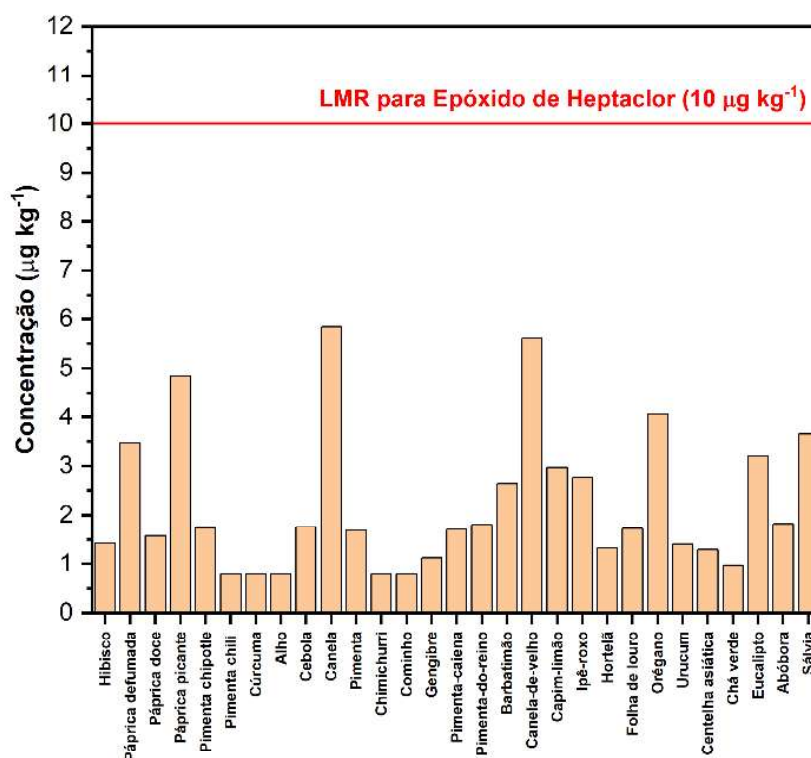


Figura 44. Representação gráfica das concentrações de epóxido de heptacloro nas amostras e do limite legal estabelecido pelo Regulamento (CE) nº 396/2005 da União Europeia (EFSA, 2008a, 2015).

Entre as substâncias organofosforadas, dimetoato, dissulfoton, sulfotep e paration foram os mais frequentemente detectados. Concentrações particularmente elevadas foram observadas no açafreão, com $89,42 \mu\text{g kg}^{-1}$ de dimetoato e $89,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ de sulfotep, seguido do eucalipto ($42,68 \mu\text{g kg}^{-1}$ de dimetoato) e da hortelã ($8,79 \mu\text{g kg}^{-1}$ de paration). Considerando os LMRs, o limite estabelecido para dimetoato em especiarias e ervas geralmente é de $50 \mu\text{g kg}^{-1}$, o que significa que os teores encontrados em açafreão e eucalipto ultrapassam esse valor. O sulfotep, que já não é mais autorizado na União Europeia, possui um LMR padrão de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, o que torna os níveis encontrados no açafreão quase nove vezes superior ao permitido. Já o paration, também proibido no território europeu, é considerado não conforme mesmo quando detectado acima do LQ analítica, o que configura uma grave violação das normas de segurança alimentar em produtos como hortelã.

O metoxicloro, um inseticida organoclorado conhecido por suas propriedades desreguladoras endócrinas, foi encontrado em concentrações elevadas no barbatimão ($12,97 \mu\text{g kg}^{-1}$) e na pimenta-do-reino ($7,23 \mu\text{g kg}^{-1}$). Embora nem sempre esteja listado nas tabelas atuais de LMRs, sua detecção, especialmente acima de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, deve ser considerada crítica, sobretudo em mercados exportadores com regulamentações mais rígidas.

Especiarias como cominho, páprica e orégano apresentaram perfis complexos de contaminação. O cominho continha $43,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ de γ -HCH, além de TCMX e epóxido de heptacloro. A páprica defumada continha seis diferentes compostos químicos, incluindo endossulfano I ($11,82 \mu\text{g kg}^{-1}$) e dissulfoton ($10,86 \mu\text{g kg}^{-1}$). O orégano apresentou uma mistura de metoxicloro ($3,37 \mu\text{g kg}^{-1}$), tionazina ($7,04 \mu\text{g kg}^{-1}$) e dimetoato ($6,25 \mu\text{g kg}^{-1}$). Embora a maioria desses valores esteja abaixo dos LMRs europeus, que geralmente variam entre $0,01$ e $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para ervas e especiarias, o uso de compostos como endossulfano e tionazina é proibido, e sua simples presença pode acarretar ações regulatórias, independentemente da concentração.

Em comparação com outros estudos em especiarias e ervas, as concentrações observadas neste trabalho são, em geral, inferiores. Por exemplo, Hakme e colaboradores (2018) (HAKME *et al.*, 2018) relataram valores de clorpirifós até $307 \mu\text{g kg}^{-1}$, etion até $1200 \mu\text{g kg}^{-1}$ e tebuconazol até $987 \mu\text{g kg}^{-1}$, valores significativamente mais elevados do que os relatados neste trabalho. Mesmo no caso do açafreão, que apresentou os maiores índices, nenhuma substância ultrapassou $90 \mu\text{g kg}^{-1}$, indicando contaminação moderada

em relação à literatura. No entanto, a presença de compostos proibidos como dieldrina, paration e endossulfano continua sendo motivo de preocupação quanto à segurança dos alimentos, especialmente em cenários de comércio internacional.

	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	ALDRIN	EPÓXIDO DE HEPTACLOR	ENDOSSULFANO I	4,4'-DDE	DIELDRIN	SULFOTEP	FORATE	DIMETOATO	DISULFOTON	PARATION
Cravo-da-índia														
Hibisco														
Mostarda														
Páprica defumada														
Páprica doce														
Páprica picante														
Pimenta chipotle														
Pimenta chili														
Cúrcuma														
Açafrão														
Alho														
Cebola														
Canela														
Pimenta														
Chimichurri														
Cominho														
Gengibre														
Lemon pepper														
Pimenta branca														
Pimenta-caiena														
Pimenta-do-reino														
Alecrim														
Barbatimão														
Canela-de-velho														
Capim-limão														
Coentro														
Ipê-roxo														
Hortelã														
Folha de louro														
Malva														
Orégano														
Tanchagem														
Urucum														
Alfavaca														
Arnica														
Mirtilo														
Camomila														
Centelha asiática														
Chá verde														
Eucalipto														
Abóbora														
Sálvia														

Figura 45. Mapa de cores dos agrotóxicos detectados em amostras de especiarias e ervas. Azul claro: não detectado; amarelo: < LQ do método; laranja: < LMR; vermelho: > LMR. Valores de LMR (em $\mu\text{g kg}^{-1}$): α -BHC (50), β -BHC (50), γ -BHC (50), δ -BHC (50), Aldrin (50), Epóxico de heptacloro B (50); Endossulfano I (250); 4,4'-DDE (250); Dieldrin (50); Sulfotep (10); Forate (100); Dimetoato (10); Dissulfotona (100); Paration (100).

Outros estudos reforçam essas observações, Girame e colaboradores (2022) (GIRAME *et al.*, 2022) verificaram que cominho proveniente da Índia continha lambda-cialotrina em 92% das amostras, com concentrações de até $120 \mu\text{g kg}^{-1}$. Embora esse composto não tenha sido identificado neste estudo, a detecção de γ -HCH no cominho a $43,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ revela susceptibilidade semelhante à contaminação. Nantia e colaboradores (2017) (NANTIA *et al.*, 2017) relataram a presença de carbendazim em salsa e aipo, além de pirimifós-metil em hortelã da Europa e África, com níveis variando de $12,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $800 \mu\text{g kg}^{-1}$. Em contraste, os resultados deste trabalho, como $8,79 \mu\text{g kg}^{-1}$ de paration em hortelã, são mais baixos.

Rutkowska e colaboradores (2018) (RUTKOWSKA; ŁOZOWICKA; KACZYŃSKI, 2018), ao analisarem 46 amostras de ervas por GC-MS/MS, detectaram nove substâncias, como clorpirifós e diazinon, com concentrações entre $5,0$ e $1103,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo que cinco dessas amostras ultrapassaram os LMRs europeus. Ainda que compostos proibidos como paration, dieldrina e metoxicloro também tenham sido encontrados por Rutkowska e colaboradores (2018) (RUTKOWSKA; ŁOZOWICKA; KACZYŃSKI, 2018), nenhuma concentração ultrapassou $90 \mu\text{g kg}^{-1}$, e a maioria manteve-se abaixo dos limites legais ou em níveis traço.

De forma semelhante, Goon e colaboradores (2018) (GOON *et al.*, 2018) relataram a presença de metrafenona e fluxapiraxade em pimentas utilizando UHPLC-MS. Embora esses compostos não tenham sido investigados neste estudo, ambos os trabalhos evidenciam a susceptibilidade dessa matriz à contaminação, destacando a importância da vigilância sanitária em especiarias. Reinholds e colaboradores (2016) (REINHOLDS; PUGAJEVA; BARTKEVICS, 2016), por sua vez, relataram até seis resíduos diferentes por amostra de pimentão, com concentrações entre 300 e $70000 \mu\text{g kg}^{-1}$, superiores aos níveis encontrados neste trabalho.

O estudo de Taha e Gadalla (2017) (TAHA; GADALLA, 2017) revelou que amostras de camomila e manjerição continham até seis agrotóxicos, incluindo fentoato (proibido no Egito), ressaltando desafios semelhantes no cumprimento regulatório. Zhu e colaboradores (2021) (ZHU, YUXIAO *et al.*, 2021), ao analisarem 15 amostras de ervas de diferentes províncias chinesas, identificaram tebuconazol, acetamiprido e dimetomorfe, mas todas dentro dos LMRs europeus, padrão observado também na maioria das amostras deste estudo. Por fim, Yadav e colaboradores (2017) (YADAV *et al.*, 2017) relataram malationa, cipermetrina e fenvalerato em chás caseiros e de marca,

com teores de até 3450 $\mu\text{g kg}^{-1}$, valores superiores aos encontrados na amostra de chá-verde aqui analisada. Em conjunto, essas comparações confirmam que, embora o presente estudo evidencie a presença disseminada de agrotóxicos em ervas e especiarias secas, as concentrações foram geralmente mais baixas que as relatadas na literatura.

4.3.4. Avaliação do risco à saúde

4.3.4.1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A Tabela A17 (em APÊNDICE E) apresenta uma avaliação abrangente do risco associado à exposição a HPAs por meio do consumo de especiarias e ervas secas, incluindo: (1) BAP_{eq} , (2) CDI, (3) MOE e (4) ILCR. Esses indicadores quantitativos oferecem uma visão crítica sobre os possíveis impactos à saúde relacionados ao consumo prolongado de produtos contaminados. Os valores calculados da MOE, especialmente em cenários de alto consumo, reforçam a necessidade de medidas rigorosas de controle de qualidade ao longo de toda a cadeia de produção e distribuição. Esses resultados destacam a importância do monitoramento contínuo dos níveis de HPAs em especiarias e ervas, como medida essencial para a proteção da saúde dos consumidores, considerando o potencial carcinogênico desses compostos nos níveis de exposição atualmente observados.

A avaliação da exposição revelou níveis preocupantes de contaminação por HPAs em especiarias comuns, como a fumaça em pó apresentando os maiores valores de BAP_{eq} , sendo 630,14 $\mu\text{g kg}^{-1}$, seguido por bacon em pó (470,62 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e páprica defumada (473,94 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Os cálculos de CDI indicaram que os produtos defumados ou tostados, especialmente fumaça em pó ($1,46 \times 10^{-2}$), bacon em pó ($1,09 \times 10^{-2}$) e as pápricas defumada e doce ($1,10 \times 10^{-2}$ e $1,06 \times 10^{-2}$, respectivamente), representam o maior risco de exposição. No entanto, todos os valores permaneceram abaixo do limite de risco carcinogênico para adultos ($1,51 \times 10^{-3}$) (HASAN *et al.*, 2024). Esses resultados apontam preocupações relevantes de segurança alimentar, considerando a presença persistente

desses condimentos na dieta, o que justifica o monitoramento contínuo, apesar dos baixos níveis individuais de consumo.

A avaliação de risco com base nos critérios de MOE e ILCR revelou padrões distintos de exposição entre as amostras analisadas. Segundo os limites da EFSA (2008) (EFSA, 2008b), 12 amostras situaram-se na faixa de “baixa preocupação” (MOE entre 10.000 e 100.000), incluindo fumaça em pó (33.600), bacon em pó (44.900) e páprica defumada (44.600), exigindo atenção devido ao potencial de riscos cumulativos. As demais amostras apresentaram risco desprezível (MOE >100.000), com destaque para pimenta chipotle ($2,32 \times 10^6$) e açafrão ($5,10 \times 10^6$).

A análise do ILCR identificou que fumaça em pó como a única amostra com risco elevado ($1,07 \times 10^{-4}$), enquanto 20 produtos, incluindo bacon em pó ($7,96 \times 10^{-5}$) e páprica defumada ($8,02 \times 10^{-5}$), apresentaram risco potencial (intervalo entre 10^{-6} e 10^{-4}). Por outro lado, diversas amostras, como açafrão ($7,01 \times 10^{-7}$) e alho ($8,18 \times 10^{-7}$), mostraram risco desprezível (ILCR < 10^{-6}).

Esses resultados indicam que, embora a maioria das amostras represente níveis de risco aceitáveis, os produtos defumados, especialmente a fumaça em pó, requerem atenção regulatória prioritária, devido às elevadas concentrações de HPAs associadas ao processamento térmico. Os dados reforçam a necessidade de implementação de controles mais rígidos sobre os processos de defumação e a definição de limites máximos de HPAs em especiarias, em conformidade com os padrões internacionais de segurança alimentar.

4.3.4.2. Agrotóxicos

Os resultados apresentados na Tabela A18 (em APÊNDICE E) trazem uma avaliação detalhada do potencial risco à saúde associado à presença de resíduos de agrotóxicos em uma ampla variedade de especiarias e ervas secas, utilizando a Ingestão Diária Estimada (EDI) e o Índice de Risco (HI) como indicadores. Nas 39 amostras analisadas, todos os valores de HI foram significativamente inferiores a 1. De acordo com a USEPA, um HI < 1 indica que a exposição estimada está abaixo do limite considerado

preocupante, não representando preocupação relevante à saúde dos consumidores (USEPA, 1990).

Os valores de EDI variaram de $8,65 \times 10^{-13}$ mg kg⁻¹ dia⁻¹ no alecrim até um máximo de $9,10 \times 10^{-10}$ mg kg⁻¹ dia⁻¹ no açafraão. De forma correspondente, os HIs oscilaram entre $2,1 \times 10^{-9}$ (mostarda) e $4,5 \times 10^{-6}$ (camomila), todos muito abaixo do limite de referência igual a 1, confirmando risco à saúde desprezível. Esses resultados indicam que os níveis atuais de resíduos de agrotóxicos nas amostras avaliadas dificilmente causariam efeitos adversos à saúde, respaldando seu consumo seguro em condições alimentares típicas.

Entre as amostras analisadas, a camomila e o coentro apresentaram os maiores valores de HI ($4,5 \times 10^{-6}$ e $3,6 \times 10^{-6}$, respectivamente), embora ainda estejam abaixo do limite de preocupação toxicológica. Esses valores relativamente mais elevados podem estar relacionados a características específicas da morfologia vegetal ou às práticas pós-colheita, conforme discutido por Diez e colaboradores (2025) (DIEZ *et al.*, 2025), que observaram que o processamento e as partes utilizadas da planta influenciam significativamente os níveis de resíduos.

Comparando os resultados deste trabalho com a literatura, observa-se alinhamento com os achados de Taghizadeh e colaboradores (2024) (TAGHIZADEH *et al.*, 2024), que relataram HI < 1 em amostras de café, indicando risco mínimo à saúde. Da mesma forma, Cui e colaboradores (2024) (CUI *et al.*, 2024) reportaram valores extremamente baixos de HI ($5,45 \times 10^{-5}$) para amostras de gengibre.

No estudo de Girame e colaboradores (2022) (GIRAME *et al.*, 2022), foi observado que 92% das amostras de cominho da Índia continham resíduos de um ou mais agrotóxicos, principalmente piretroides sintéticos, triazóis e organofosforados. No entanto, nenhuma amostra ultrapassou os limites máximos permitidos, refletindo uma tendência semelhante de contaminação. No contexto do presente estudo, é encorajador observar que cominho, páprica e coentro apresentaram valores muito baixos de HI (< 10^{-6}), apesar da suscetibilidade conhecida dessas especiarias à contaminação em outras regiões. Por exemplo, a amostra de cominho analisada mostrou um EDI de $1,73 \times 10^{-10}$ mg kg⁻¹ dia⁻¹ e HI de $5,3 \times 10^{-8}$, valores muito inferiores aos relatados por Girame e colaboradores (2022) (GIRAME *et al.*, 2022), reforçando a segurança das amostras avaliadas.

No estudo de Diez e colaboradores (2025) (DIEZ *et al.*, 2025), ainda que resíduos de agrotóxicos organoclorados como aldrin e 4,4'-DDD tenham sido detectados em chás de ervas, os valores de HI permaneceram abaixo de 1, e os riscos carcinogênicos estimados situaram-se dentro da faixa considerada segura pela USEPA (10^{-4} a 10^{-6}) (USEPA, 1990). Esses resultados estão em consonância com os resultados obtidos no presente trabalho, em que chá-verde e camomila, por exemplo, não apresentaram risco significativo à saúde.

Por outro lado, resultados mais preocupantes foram observados no estudo de Oyinloye e colaboradores (2021) (OYINLOYE *et al.*, 2021), em que os valores de HI ultrapassaram 1 para diversos agrotóxicos organoclorados proibidos em alimentos de consumo elevado, como inhame e mandioca. Nesse estudo, compostos como aldrin (HI de até 38,9), epóxido de heptacloro (HI >10) e dieldrina (HI >8) foram identificados como contribuintes significativos para o risco toxicológico em crianças e adultos. Esses índices elevados evidenciam não apenas a persistência de substâncias proibidas no ambiente, mas também as diferenças entre países em termos de regulamentação agrícola, contaminação ambiental e fiscalização.

Embora os níveis atuais de HI não indiquem risco imediato à saúde, a presença, ainda que em traços, de poluentes orgânicos persistentes como aldrin, dieldrina e epóxido de heptacloro levanta preocupações quanto aos efeitos cumulativos e à exposição prolongada, especialmente considerando seu potencial de bioacumulação. A EFSA recomenda que se realizem avaliações de risco cumulativo considerando a exposição simultânea a diferentes compostos com perfis toxicológicos semelhantes (EFSA, 2013), com atenção especial a substâncias com propriedades desreguladoras endócrinas e neurotóxicas (BOPP *et al.*, 2018).

Em síntese, a avaliação toxicológica dos resíduos de agrotóxicos nas especiarias e ervas estudadas demonstra que todos os produtos estão dentro dos limites seguros de exposição, com todos os valores de HI muito abaixo de 1. Esses resultados indicam que, com os padrões atuais de consumo, não há risco significativo à saúde de natureza para os consumidores. Em comparação com outros estudos, as amostras analisadas neste trabalho apresentaram níveis de contaminação significativamente mais baixos e maiores margens de segurança. Ainda assim, recomenda-se a manutenção de programas de monitoramento contínuo, especialmente para produtos de maior risco como cominho, camomila e

coentro, a fim de assegurar conformidade sustentável com os padrões internacionais de segurança alimentar e minimizar riscos potenciais de exposição a longo prazo.

4.4. Conclusão

Este capítulo apresentou a otimização, validação e aplicação de métodos analíticos sensíveis, eficientes e ambientalmente sustentáveis para a determinação de contaminantes e resíduos em especiarias e ervas secas. Foram investigados dois grupos de compostos de grande relevância toxicológica e regulatória: resíduos de agrotóxicos (organoclorados e organofosforados) e HPAs.

A aplicação do método em 44 amostras comerciais revelou a presença disseminada, embora geralmente em baixos níveis, de resíduos de agrotóxicos, incluindo paration, epóxido de heptacloro e dieldrina. A avaliação de risco toxicológico, baseada na EDI e no HI, indicou insignificante risco carcinogênico para os consumidores, considerando os padrões atuais de consumo.

Também foi possível quantificar HPAs e derivados em especiarias e ervas secas, aplicado às mesmas 44 amostras comerciais de Belo Horizonte, Brasil. Os resultados mostraram que compostos como FLA, PYR, BAA e CHR estavam presentes em todas as amostras, com destaque para produtos defumados e torrados, em especial, o pó de fumaça e a páprica defumada, que apresentaram os maiores níveis de contaminação. Em alguns casos, os teores de benzo[a]pireno (BAP) ultrapassaram significativamente os limites regulatórios estabelecidos (2 a 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$), atingindo até 172,59 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

A análise de risco carcinogênico, baseada no MOE e no ILCR, indicou que o pó de fumaça representa uma preocupação particular ($\text{ILCR} = 1,07 \times 10^{-4}$), seguido por páprica defumada e pimenta-do-reino, que também requerem monitoramento rigoroso. Embora a maioria dos produtos tenha apresentado níveis de exposição toxicologicamente aceitáveis, o risco cumulativo aumenta conforme a frequência de consumo.

Em conjunto, os resultados obtidos ressaltam a eficácia dos métodos propostos para o monitoramento de contaminantes e resíduos críticos em especiarias e ervas secas, evidenciando seu potencial para uso rotineiro em programas de controle de qualidade e

segurança alimentar. Além disso, destacam a necessidade de medidas regulatórias mais rigorosas, especialmente em relação a produtos processados termicamente, como os defumados, por meio da padronização de práticas de defumação e torrefação. Tais ações são essenciais para garantir a conformidade com padrões internacionais e a proteção da saúde pública frente à exposição a compostos carcinogênicos.

CAPÍTULO V – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMCart-DI-SPME COM GC×GC NO ESTUDO DO VOLATILOMA DE CASCAS DE JABUTICABA (*Plinia cauliflora*)

5.1. Introdução

Os COVs liberados por plantas representam uma fração essencial do metabolismo vegetal e despertam amplo interesse agrônomo e biológico devido à sua contribuição para propriedades sensoriais como aroma e sabor dos frutos (WELKE *et al.*, 2021; ZHANG, H. *et al.*, 2021). Além disso, os COVs exercem papéis ecológicos fundamentais, atuando nas interações das plantas com o ambiente, desde a atração de polinizadores e dispersores até a defesa contra patógenos, parasitas e herbívoros, sendo considerados uma espécie de "impressão odorífera" característica da vegetação. Quando analisados de forma abrangente, esses compostos podem fornecer informações valiosas sobre o estado fisiológico de plantas específicas ou até mesmo de ecossistemas inteiros (YUAN *et al.*, 2022).

A caracterização do volatiloma vegetal apresenta desafios analíticos significativos, em função da ampla diversidade química dos compostos envolvidos e de suas baixas concentrações naturais (MAJCHRZAK *et al.*, 2020). Para superar essas dificuldades, é fundamental empregar métodos de preparo de amostra e de determinação que sejam sensíveis, seletivos e adequados à complexidade das matrizes vegetais.

A técnica de SPME se consolidou como uma técnica eficaz para a extração de COVs (LUBES; GOODARZI, 2017). O HS-SPME é especialmente empregado, porém ele apresenta limitações importantes. A extração ocorre na fase gasosa acima da amostra, o que pode restringir a recuperação de compostos menos voláteis ou com maior afinidade pela matriz sólida ou líquida, levando a um viés em relação aos compostos mais voláteis e apolares. Além disso, o equilíbrio entre a fase gasosa e a fibra nem sempre reflete a composição total da amostra, o que compromete a representatividade da extração. A competitividade entre analitos por sítios ativos da fibra pode reduzir a eficiência da extração de compostos em baixas concentrações ou com menor afinidade (BOJKO *et al.*, 2014). Outro fator extremamente limitante está relacionado à repetibilidade da extração:

pequenas variações no volume do espaço de cabeça, na temperatura ou no tempo de extração podem impactar significativamente a resposta analítica, dificultando a padronização entre diferentes amostras ou experimentos.

Para superar essas limitações, técnicas baseadas em imersão direta DI-SPME vêm ganhando destaque. Nesse contexto, destaca-se o uso do HMCart, recentemente desenvolvidos para uso em SPME por imersão direta. O cartucho funciona como uma barreira inerte que protege a fibra e atua como meio filtrante, permitindo a difusão dos analitos da fase sólida para a fase aquosa. Isso viabiliza a extração simultânea de COVs e COSVs, possibilita as quantificações e simplifica o preparo de amostras sólidas ao eliminar etapas como extração com solventes, centrifugação e filtração (OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; CARVALHO; *et al.*, 2024; OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; RODRIGUES; *et al.*, 2024).

A importância do estudo do volatiloma em frutos é evidenciada por diversas pesquisas que analisaram o perfil de COVs em uvas (ROCHA *et al.*, 2007), ameixas (VYVIURSKA *et al.*, 2017), cacau (HUMSTON *et al.*, 2009, 2010), maçãs (RISTICEVIC; DEELL; PAWLISZYN, 2012) e pêssegos (MUTO *et al.*, 2020). Tais perfis são fundamentais para a caracterização sensorial dos frutos e contribuem para sua valorização agrícola, comercial e industrial.

A *Plinia cauliflora*, popularmente conhecida como jaboticaba, é uma fruta nativa do Brasil, com morfologia semelhante à da uva: possui de três a quatro centímetros de diâmetro, de uma a quatro sementes e polpa branca, gelatinosa, envolta por uma casca espessa e arroxeadas. É amplamente utilizada na produção de vinhos, geleias, licores, essências e vinagres, sendo os COVs responsáveis por seu aroma e sabor característicos (PLAGEMANNA *et al.*, 2012). Além de suas propriedades sensoriais, a casca da jaboticaba tem sido alvo de estudos por seu potencial terapêutico: foi demonstrado que seus compostos bioativos ajudam a atenuar o estresse oxidativo em ratos obesos (BATISTA *et al.*, 2014) e a melhorar a inflamação intestinal e a sensibilidade à insulina em modelos de obesidade (LENQUISTE *et al.*, 2019).

Considerando a relevância do estudo do volatiloma vegetal para aplicações sensoriais, nutricionais e terapêuticas, o objetivo deste estudo foi desenvolver e otimizar um método para a análise qualitativa de COVs e COSVs presentes na casca da jaboticaba

(Figura 46), empregando HMCart-DI-SPME com a técnica GC×GC/Q-TOFMS, uma abordagem inovadora para o preparo de amostras sólidas vegetais.

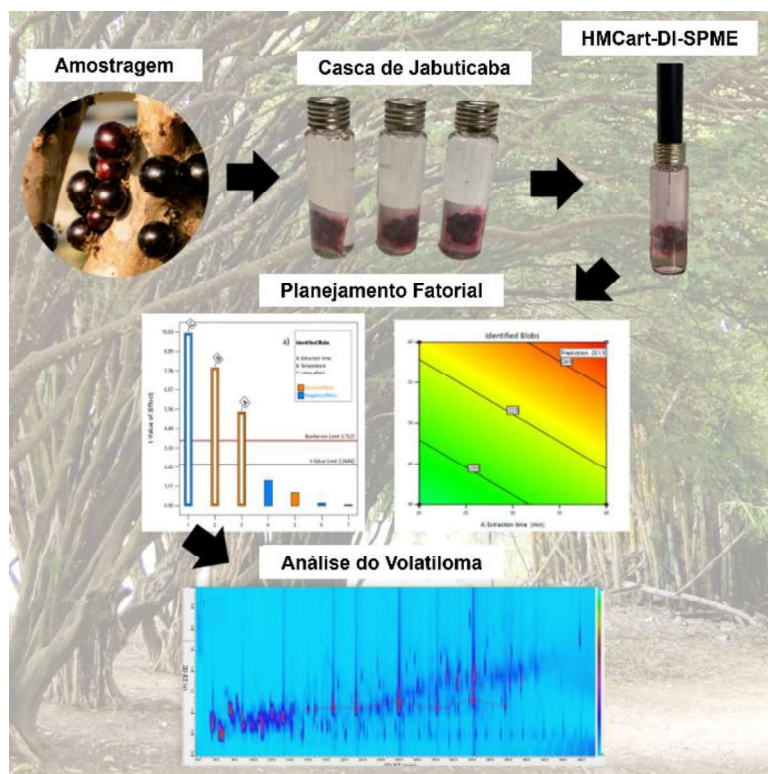


Figura 46. Esquema do desenvolvimento e otimização de método HMCart-DI-SPME com GC×GC/Q-TOFMS aplicado à análise de volatílo de casca de jabuticaba.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Seleção dos frutos

Amostras de jabuticaba (*Plinia cauliflora*) foram coletadas entre outubro e novembro de 2023 na zona rural do município de Cláudio (Minas Gerais, Brasil; coordenadas geográficas: 20.51209, -44.73313). Os frutos foram lavados em água corrente e armazenados em freezer a -10 °C. Posteriormente, a polpa foi removida manualmente com espátula de aço inoxidável. As cascas foram separadas, lavadas novamente e deixadas para secar por 4 horas à temperatura ambiente (25 °C).

5.2.2. Procedimento HMCart-DI-SPME

A fibra selecionada para a extração foi do tipo divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), 30/50 μm , adquirida da Merck KGaA (Darmstadt, Alemanha). Antes do uso, as fibras foram condicionadas conforme as instruções do fabricante, sendo ativadas em forno de dessorção por 30 min a 250 °C. A extração e pré-concentração dos analitos, incluindo COVs e COSVs, foram realizadas de forma automatizada utilizando o injetor GC IP-80 da Agilent acoplado ao sistema de refrigeração PolyScience (Santa Clara, EUA).

Para cada extração, 600,0 mg de casca de jabuticaba foram inseridos no HMCart, que foi selado e imerso em 19,0 mL de água ultrapura contendo 100,0 μL de acetona grau HPLC. Inicialmente, o HMCart contendo a amostra permaneceu em contato com a fase aquosa durante um tempo de equilíbrio de 20 min, a 60,0 °C, com agitação a 600 rpm. Em seguida, a fibra foi exposta à fase aquosa para adsorção dos analitos por 40 min, também a 60,0 °C, com agitação a 300 rpm. Após esse período, a fibra foi transferida para o injetor do cromatógrafo, onde os analitos foram dessorvidos termicamente a 260 °C durante 1,0 minuto em modo *splitless*, seguido de 1,0 minuto em modo *split* (20:1).

5.2.3. Condições cromatográficas: GC \times GC/Q-TOFMS

As análises cromatográficas foram realizadas em um sistema GC \times GC composto por um cromatógrafo gasoso modelo 7890B e um MS por Q-TOFMS modelo 7250, ambos da Agilent Technologies (Santa Clara, EUA). O processo de modulação foi realizado com um sistema criogênico de modulação longitudinal ZX2 da Zoex (Houston, EUA), operando com um período de modulação de 4 s, pulso de jato quente de 250 ms a 275 °C e temperatura da criotrampa de -80 °C. O sistema cromatográfico foi equipado com colunas capilares dispostas em duas dimensões: a coluna de 1D foi uma HP-5MS (30,00 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm ; Agilent Technologies), diretamente acoplada à coluna de 2D Rxi-17Sil MS (2,00 m \times 0,25 mm \times 0,15 μm ; Restek Co., Bellefonte, EUA). O programa de temperatura do forno iniciou-se em 60,0 °C (mantido por 2,0 min), seguido

de aquecimento a 5,0 °C/min até 280,0 °C, mantido por mais 2,0 min. O gás de arraste foi hélio (99,996%) com fluxo constante de 1,0 mL/min. A temperatura da linha de transferência foi ajustada para 290,0 °C. O Q foi operado no modo de ionização por EI a 70 eV, com temperatura da fonte de íons de 280,0 °C. A aquisição de dados pelo Q-TOFMS foi realizada a uma frequência de 50 Hz, com faixa de varredura de 40 a 400 u, e voltagem da placa multicanal ajustada para 1200 V.

5.2.4. Identificação dos compostos

O mesmo procedimento utilizado no item 2.2.8. *Identificação dos compostos*.

5.2.5. Planejamento fatorial experimental

Com o objetivo de otimizar o método HMCart-DI-SPME, foi conduzido um estudo baseado em um delineamento fatorial completo 2^3 com três pontos centrais, utilizando o *software* Design Expert v13 (2021), da Stat-Ease (Minneapolis, EUA). As variáveis otimizadas foram: temperatura de extração, tempo de extração e adição de sal, cujos valores experimentais estão apresentados na Tabela A19 (em APÊNDICE E). A seleção dos parâmetros foi baseada em métodos descritos na literatura para a extração de voláteis de produtos naturais como plantas e frutos. Temperaturas de extração acima de 60,0 °C podem causar a dessorção de analitos mais leves (SOUSA *et al.*, 2006), enquanto tempos de extração superiores a 40 min, em sistemas multicomponentes, podem levar à competição entre COVs e COSVs pelos sítios ativos da fibra (ZHANG, Z.; PAWLISZYN, 1993). Após períodos prolongados de adsorção, compostos de maior peso molecular podem deslocar aqueles previamente adsorvidos.

O sal utilizado no experimento foi cloreto de sódio da marca Synth (São Paulo, Brasil), com o objetivo de investigar o efeito *salting-out* durante a extração de COVs e COSVs (KESZLER; HÉBERGER, 1999). Estudos anteriores (OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; RODRIGUES; *et al.*, 2024) indicam que a alta agitação, quando combinada

ao uso do HMCart, favorece a liberação de compostos da matriz vegetal para o meio aquoso. Dessa forma, as velocidades de rotação foram definidas conforme os limites máximos operacionais do amostrador automático Agilent GC Injector IP-80: 600 rpm durante o tempo de equilíbrio e 300 rpm durante a extração por SPME.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Otimização do planejamento fatorial experimental

Um total de 11 experimentos foi realizado com base em um delineamento fatorial completo com três fatores em dois níveis, incluindo oito experimentos nos pontos fatoriais e três réplicas no ponto central. As respostas do delineamento, em termos do número de compostos detectados e do volume total dos picos cromatográficos, estão resumidas na Tabela A19 (em APÊNDICE E). Os resultados indicam que ambos os modelos desenvolvidos são adequados, como demonstrado pela boa concordância entre os valores previstos pelos modelos e os valores experimentais obtidos no processo de extração. A adição de sal levou inicialmente à redução tanto no número de compostos extraídos quanto no volume total dos picos, comportamento que diverge do efeito *salting-out* tradicionalmente esperado em extrações por SPME (SOUZA-SILVA, E. A.; PAWLISZYN, 2015). Por outro lado, observou-se uma tendência clara de aumento na eficiência analítica com o aumento da temperatura e do tempo de extração.

A influência individual de cada fator pode ser observada na Figura 47, que apresenta a contribuição relativa e a ordem de significância de todas as variáveis avaliadas. Todos os fatores exerceram efeitos estatisticamente significativos sobre o processo de extração de compostos da casca de jabuticaba. Dentre eles, o sal demonstrou ser o fator com maior contribuição negativa, enquanto a temperatura e o tempo de extração apresentaram efeitos positivos na recuperação de COVs e COSVs.

O comportamento observado com a adição de sal demonstra que a intensidade e o número de compostos extraídos diminuem à medida que a concentração de sal aumenta. De forma geral, moléculas polares podem estabelecer interações eletrostáticas com os

íons do sal na solução, reduzindo sua mobilidade e, conseqüentemente, sua capacidade de atingir o revestimento da fibra (CÂMARA; ARMINDA ALVES; MARQUES, 2006). A cinética de difusão também pode comprometer a eficiência da extração, uma vez que é inversamente proporcional à massa molecular dos compostos. A adição de sal pode dificultar a migração dos analitos de maior massa molecular da matriz sólida para a fase aquosa (LUIS; SANTINI; CHALAMET, 2019; MAO *et al.*, 2023). Esses fatores explicam a menor extração de compostos semivoláteis na presença de sal, ao passo que compostos mais voláteis se tornam mais proeminentes. Essa influência do sal no sistema torna-se ainda mais evidente ao comparar os cromatogramas bidimensionais gerados nos testes com e sem a adição de NaCl (Figura 48). No ensaio sem sal (Figura 48a), observam-se compostos de maior massa molecular, incluindo ácidos graxos. Em contraste, esses compostos não são detectados na análise realizada com adição de sal (Figura 48b).

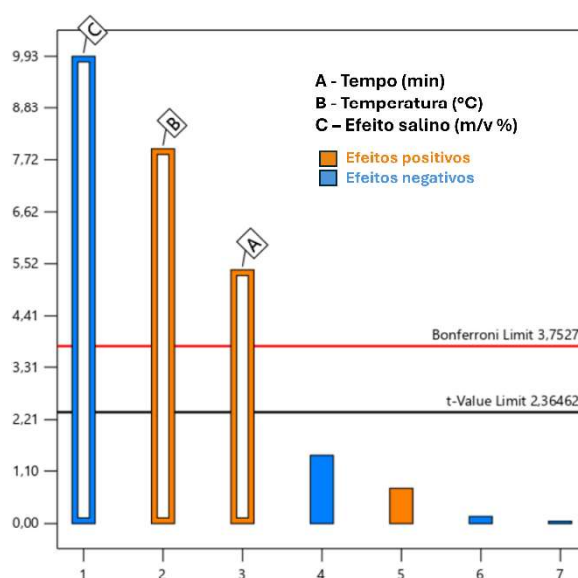


Figura 47. Gráfico de Pareto para a extração de compostos identificados da jabuticaba utilizando HMCart-DI-SPME, em função dos fatores: (A – tempo de extração, B – temperatura, C – efeito do sal).

Por fim, outro fator significativo foi o tempo de extração, um parâmetro crucial para a eficiência do SPME, uma vez que é necessário um tempo adequado para se atingir o equilíbrio na distribuição dos analitos que estão na fase aquosa e o revestimento da fibra (HU, GAOFEI *et al.*, 2016). O melhor resultado foi obtido com o maior tempo de extração testado, permitindo a detecção de um maior número de compostos e um volume total de

picos mais elevado. De modo geral, tempos mais longos favorecem o preenchimento de mais sítios ativos na fibra com moléculas de analitos (CUEVAS-GLORY *et al.*, 2015). Embora o perfil de extração dependa de cada analito individualmente, em uma análise qualitativa, cujo objetivo é estudar o perfil dos compostos extraídos da casca da jabuticaba, quanto maior o número de compostos identificados, maior é a informação obtida para essa finalidade.

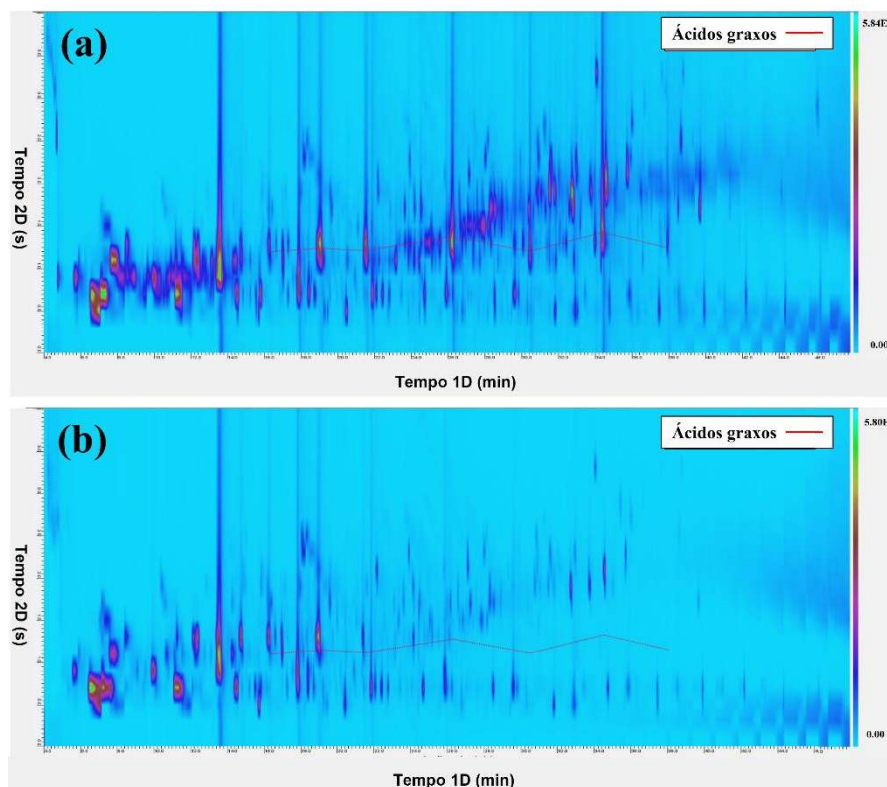


Figura 48. Diagramas de cores GC×GC da análise de jabuticaba utilizando DI-SPME sem e com adição de sal. Condições de extração: (a) 20 min, 60,0 °C e 0 % m/v de NaCl. (b) Condições de extração: 20 min, 60,0 °C e 10,0 % m/v de NaCl.

As variáveis temperatura e tempo de extração, que afetam a eficiência da extração dos analitos da jabuticaba por SPME, foram avaliadas utilizando o planejamento de Doehlert em conjunto com a função de desejabilidade. O gráfico de contorno gerado por esse planejamento é apresentado na Figura 49. Observa-se uma forte interação entre temperatura e tempo de extração em ambos os resultados, indicando que valores mais elevados desses dois fatores levam a melhores e mais desejáveis respostas, localizadas em uma região com desejabilidade próxima de 1 (0,98).

Nota-se também que a temperatura é o fator que exerce o maior efeito, uma vez que seu aumento promove maior disponibilidade dos analitos na fase aquosa, melhorando, assim, a extração dos compostos. Para otimizar os experimentos e maximizar a identificação dos compostos, os seguintes parâmetros foram selecionados como ideais: 0 % m/v de NaCl, temperatura de extração de 60,0 °C e tempo de extração de 40 min, conforme ilustrado na Figura 49. A temperatura de extração mostrou ser o segundo fator mais influente, exercendo um efeito significativamente positivo nos resultados. Temperaturas mais elevadas favoreceram a liberação dos analitos para a fase aquosa ao intensificar a cinética de transferência de massa (CÂMARA; ARMINDA ALVES; MARQUES, 2006; WANG, H. Y. *et al.*, 2021).

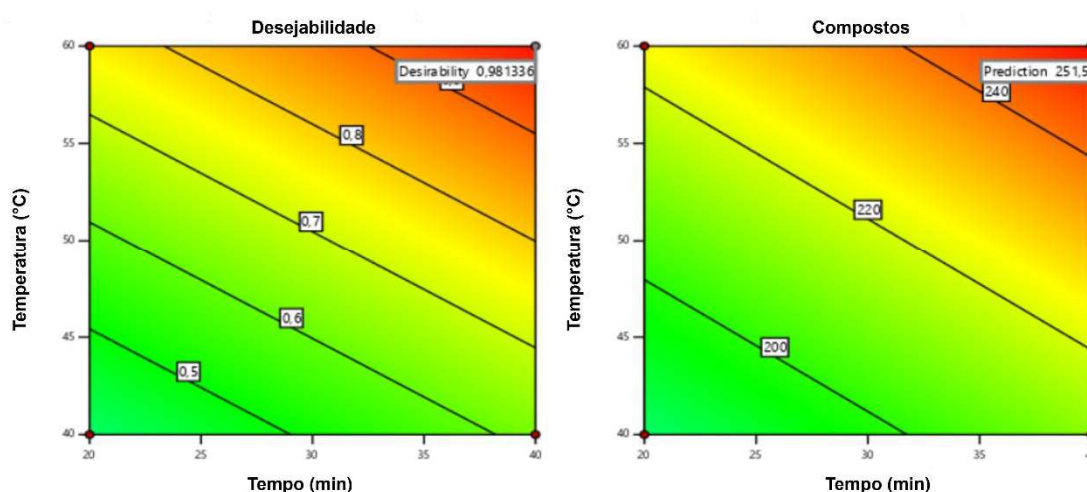


Figura 49. Gráfico de contorno da resposta Doehlert obtido por meio da função de desejabilidade para a interação entre temperatura e tempo de extração na extração de jaboticaba por HMCart-DI-SPME.

5.3.2. Perfil químico e identificação dos compostos

Os diagramas de cores da amostra da casca de jaboticaba forneceram informações sobre a composição dos COVs e COSVs e, conseqüentemente, sobre seu potencial efeito biológico e valor nutricional em micronutrientes. Aproximadamente 213 compostos foram identificados por meio do índice de retenção, sendo considerados aceitáveis erros inferiores a 5,0%. A lista completa dos compostos detectados, com os tempos de retenção

na primeira e segunda dimensões, bem como os respectivos índices de retenção, encontra-se na Tabela A25 (em APÊNDICE E)

Neste estudo, que teve como foco as cascas da jabuticaba, foram identificados diversos COVs e COSVs, principalmente ácidos graxos, monoterpenos, sesquiterpenos, ésteres, além de álcoois e aldeídos de baixo peso molecular. A distribuição funcional dos compostos detectados está representada na Figura 50, revelando a diversidade química presente nas amostras analisadas. Dentre os 213 picos detectados, destacam-se 93 terpenos, 14 ácidos graxos, 26 ésteres, 16 aldeídos e cetonas, além de outros compostos como álcoois, hidrocarbonetos, furanos, compostos nitrogenados e fosforados.

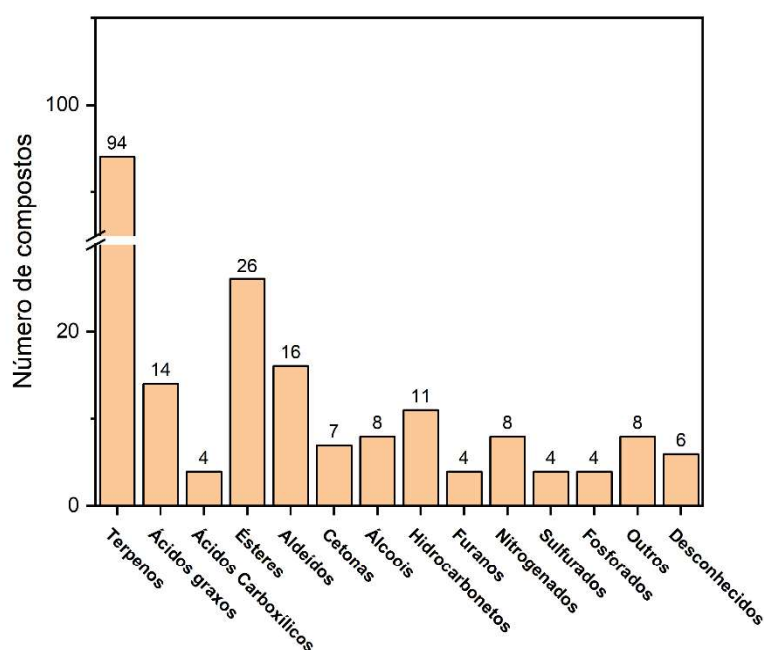


Figura 50. Distribuição das classes de compostos detectadas nas cascas de jabuticaba utilizando o método HMCart-DI-SPME-GC×GC/Q-TOFMS.

A quantidade e variedade de compostos detectados demonstram o potencial do novo método HMCart-DI-SPME para análise do volatiloma, especialmente quando comparado aos métodos convencionais descritos na literatura. As classes químicas com maior representatividade no perfil da casca de jabuticaba foram os terpenos (33,27%), os ácidos graxos (29,60%) e os ésteres (9,23%).

Dentre os terpenos detectados, os mais abundantes foram: germacreno D (3,54%), 6-epixibunona (2,19%), copaeno (2,04%), α -ocimeno (1,45%), α -cadinol (1,25%), β -mirceno (1,17%), α -tujeno (1,09%) e limoneno (1,07%). A maioria desses terpenos está associada aos aromas característicos da jabuticaba, com notas amadeiradas, especiadas, frutadas, herbais, balsâmicas e úmidas. Diversos outros terpenos relevantes já reportados na literatura (DUARTE, W. F. *et al.*, 2010; FREITAS *et al.*, 2020; SANABRIA *et al.*, 2018; TEDESCO *et al.*, 2020) também foram identificados, embora em níveis mais baixos (<1,00%), incluindo felandreno, elemene, pineno, eudesmol, eucaliptol, terpineno, cariofileno, cadineno, cubenol, cadinol, palustrol, cadaleno e espatulenol. A abundância de terpenos em frutas é atribuída a uma rede biossintética complexa que também gera álcoois, cetonas e aldeídos (LIMA, R. *et al.*, 2023).

Foi observado um perfil característico de ácidos graxos nas cascas de jabuticaba, com predominância dos ácidos saturados, especialmente: ácido láurico (C12:0; 3,86%), mirístico (C14:0; 3,66%), nonanoico (C9:0; 3,31%), decanoico (C10:0; 3,19%), octanoico (C8:0; 2,71%), tridecanoico (C13:0; 2,36%), undecanoico (C11:0; 2,25%), palmítico (C16:0; 1,90%) e esteárico (C18:0; 2,36%). Entre os ácidos graxos insaturados, foram identificados o ácido linoleico (C18:2; 2,57%) e o ácido oleico (C18:1; 2,26%). A alta concentração desses ácidos graxos está associada ao uso tradicional da jabuticaba no tratamento de doenças digestivas e síndromes metabólicas (BATISTA *et al.*, 2018). Estudos indicam que a suplementação de curto prazo com alimentos ricos nesses compostos pode modular positivamente a atividade cardiovascular (KAPOOR *et al.*, 2021).

Outros compostos relevantes, já descritos na literatura por diferentes métodos de extração, também foram identificados neste estudo, como: benzaldeído, butirato de etila, nonanal, tiglato de etila, octanal, caproato de etila, etileno brasílico, octanoato de etila, anetol, acetato de bornila, kharismal, salicilato de benzila, 3-octanona, decanal, indano, geranil acetona, hexadecanoato de etila, α -isometilionona, α -amorfeno, γ -cadineno, undecenoato de butila e longifolenaldeído.

De modo geral, a composição química observada neste estudo está em consonância com achados anteriores sobre a jabuticaba (DALLABONA *et al.*, 2020; DUARTE, A. R. *et al.*, 2010; FREITAS *et al.*, 2020; PLAGEMANNA *et al.*, 2012; SANABRIA *et al.*, 2018; TEDESCO *et al.*, 2020). No entanto, ressalta-se que essa fruta é sensível a fatores climáticos, geográficos, sazonais, de maturação e fenológicos, que

afetam diretamente o metabolismo secundário (DE FLAVIIS *et al.*, 2023). Tais variações tornam-se evidentes ao comparar amostras de jabuticaba oriundas de diferentes regiões e épocas do ano. A Tabela A20 (em APÊNDICE E) apresenta uma comparação entre os compostos mais importantes identificados na literatura e os obtidos por extração dos COVs da jabuticaba neste estudo.

Os sesquiterpenos são os compostos mais frequentemente representados nos perfis químicos dos constituintes voláteis da jabuticaba, independentemente do método de extração ou da localização geográfica. No entanto, os teores relativos variam entre os estudos, provavelmente devido a fatores ambientais ou às diferenças nos métodos de extração, como discutido anteriormente.

Em relação ao sistema empregado, este estudo detectou um número superior de compostos em comparação com outras investigações sobre o perfil químico da jabuticaba disponíveis na literatura. Utilizando HS-SPME, foram extraídos 117 compostos em variedades da fruta, com 36 compostos presentes em todas as variedades analisadas. O mesmo método também foi aplicado para caracterizar a composição volátil de cascas, polpas e sementes, resultando na identificação de 71 compostos. A LLE permitiu a detecção de 45 compostos nas cascas e polpas, enquanto a maceração hidroalcoólica identificou 36 compostos na casca da jabuticaba [212,222,223,225,229,230].

Em comparação com os métodos no modo HS, a LLE mostrou-se mais eficaz na extração de compostos semivoláteis, como ácidos graxos, mas menos eficiente na extração de compostos mais voláteis, como terpenos. Outros métodos com menor eficiência, como a hidrodestilação (HD), também foram utilizados para a preparação de amostras, permitindo a detecção de 28 compostos em folhas e 27 compostos em frutos.

O método utilizado neste estudo DI-SPME-HMCart, combinado com GC×GC/Q-TOFMS demonstrou ser mais eficiente que os métodos convencionais (como HS-SPME e HD) para a extração de COVs, especialmente monoterpenos e sesquiterpenos. Além disso, esse novo método mostrou-se igualmente eficaz na extração de compostos semivoláteis, como ácidos graxos e seus ésteres, algo que não é possível por técnicas baseadas em destilação ou HS. Isso demonstra que o método HMCart-DI-SPME-GC×GC/Q-TOFMS permite a análise de uma gama mais ampla de compostos, não se restringindo apenas aos COVs de baixa massa molar. A fase aquosa em que o sistema é

imerso favorece a transferência de massa dos analitos da matriz sólida para a fase polimérica de extração.

A aplicação da GC×GC possibilitou uma investigação fitoquímica mais aprofundada, permitindo identificar uma grande variedade de compostos e visualizar os resultados por meio de diagramas estruturados de color plot. Essa estruturação facilita a identificação de compostos em matrizes complexas, agrupando moléculas com base em propriedades químicas semelhantes, como volatilidade, massa molecular e polaridade.

Nesse contexto, o diagrama de ápices de picos (Figura 51) permitiu observar a organização estrutural dos terpenos, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e ésteres de baixa massa molar. Os terpenos foram agrupados de forma clara segundo o número de carbonos em suas estruturas (Figura 51a), formando aglomerados bem definidos de monoterpenos (C10), sesquiterpenos (C15) e diterpenos (C20). Essa configuração também foi observada em estudos que analisaram produtos naturais por GC×GC, como própolis africana (KAMATOU, G. *et al.*, 2019) e óleo essencial de cannabis (HUMSTON-FULMER; ALONSO; BINKLEY, 2020).

Por outro lado, a série homóloga de ácidos graxos apresentou um comportamento distinto (Figura 51b), com uma distribuição linear sem variações significativas de polaridade. Essa tendência está de acordo com um estudo ecotoxicológico que analisou ácidos graxos de cadeia longa utilizando GC×GC (RALSTON-HOOPER *et al.*, 2008). Já os ésteres apresentaram maior variação de polaridade, refletindo a influência significativa da segunda coluna cromatográfica em sua eluição. Especificamente, o tempo de retenção na 2D aumentou com o número de átomos de carbono, comportamento também relatado em análises de ésteres de palma e óleo de palma empregando a mesma coluna secundária (KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, 2017).

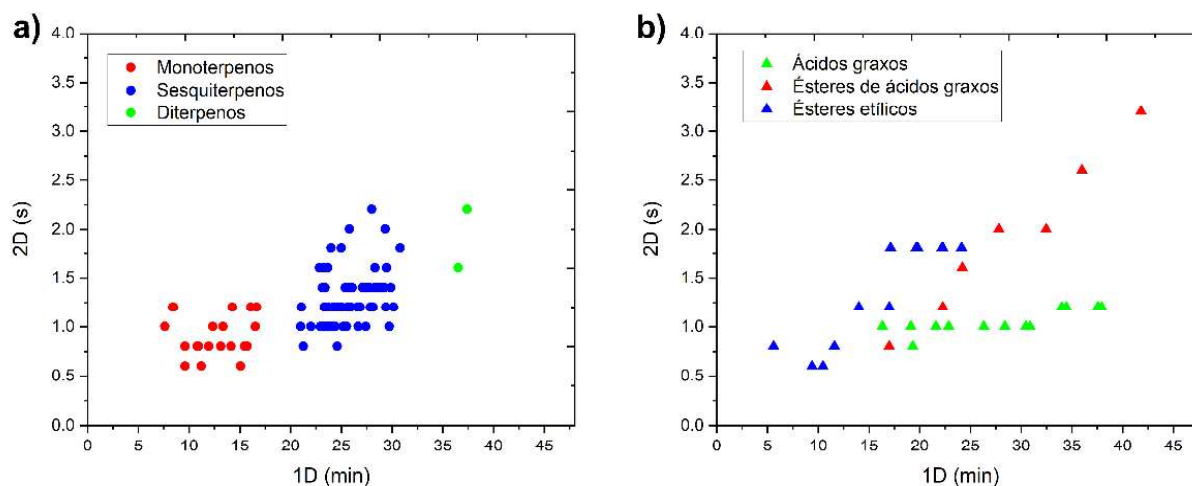


Figura 51. Diagrama de ápice de pico das séries homólogas de compostos na jabuticaba analisada por HMCart-DI-SPME-GC×GC/Q-TOFMS. (a) Terpenos. (b) Ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e ésteres etílicos.

5.4. Conclusão

A combinação da técnica DI-SPME com um HMCart para extração, juntamente com o sistema GC×GC/Q-TOFMS para detecção de COVs e COSVs na casca da jabuticaba, permitiu a identificação de uma ampla gama de compostos. Esses compostos pertencem a diversas classes orgânicas, incluindo terpenos, ésteres, aldeídos, álcoois, compostos aromáticos, furanos, compostos contendo fósforo e nitrogênio, além de ácidos graxos, muitos dos quais ainda não haviam sido detectados por técnicas de extração convencionais.

Notavelmente, o modo de inserção direta com as condições de extração sem adição de sal e com uso de fibras DVB/CAR/PDMS levaram à extração de um maior número de compostos da jabuticaba. Este estudo concluiu que o novo método é eficaz para explorar de forma mais abrangente o volatiloma da casca da jabuticaba. Além disso, com base nos dados obtidos, futuros estudos de volatiloma de outras frutas ou plantas podem ser desenvolvidos, e o método também pode ser aplicado ao controle de qualidade de produtos e subprodutos derivados de materiais vegetais promissores.

CAPÍTULO VI – APLICAÇÃO DO MÉTODO HMC_{art}-DI-SPME COM GC×GC EM ESTUDO EXPLORATÓRIO DO VOLATILOMA DE PLANTAS ALIMENTÍCIAS NÃO CONVENCIONAIS BRASILEIRAS

6.1. Introdução

Nos últimos anos, tem crescido significativamente o interesse pela exploração do potencial de plantas comestíveis não convencionais, conhecidas no Brasil como “Plantas Alimentícias Não Convencionais” (PANCs). Essas espécies, frequentemente negligenciadas pelos sistemas alimentares tradicionais, têm ganhado destaque por seu valor nutricional, sabores únicos e potenciais benefícios à saúde. O interesse pelo potencial nutricional das PANCs está diretamente relacionado à sua composição em proteínas, carboidratos, minerais, vitaminas, fibras, ácidos graxos, terpenos, fenóis e outros COVs (PEREIRA *et al.*, 2023).

A valorização das PANCs também está relacionada à sua importância para a promoção da segurança alimentar, preservação da biodiversidade e sustentabilidade dos sistemas agrícolas. Muitas dessas espécies são nativas, rústicas, de fácil cultivo e adaptáveis a diferentes condições ambientais, sendo ideais para práticas agroecológicas e produção de base comunitária. Dessa forma, podem contribuir com alternativas alimentares viáveis, saudáveis e sustentáveis. Entre os exemplos mais conhecidos de PANCs destacam-se o ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata*), a taioba (*Xanthosoma sagittifolium*), a azedinha (*Rumex acetosa*), o caruru (*Amaranthus spinosus*) e o jambu (*Acmella oleracea*) (FASOLIN *et al.*, 2019).

Um aspecto essencial para a compreensão das propriedades sensoriais e potenciais aplicações dessas plantas é o estudo dos COVs e COSVs presentes em sua constituição. Esses compostos são responsáveis por determinar o aroma, o sabor e a percepção sensorial geral dos alimentos (MILIÃO *et al.*, 2022), sendo, portanto, fundamentais para o desenvolvimento de produtos gastronômicos, nutracêuticos e cosméticos.

A investigação detalhada dos compostos bioativos presentes nas PANCs contribui não apenas para o entendimento de seus atributos sensoriais, mas também para a

identificação de propriedades funcionais e terapêuticas. Estudos sobre o perfil volátil dessas plantas são importantes para revelar a presença de substâncias com potenciais efeitos antioxidantes, antimicrobianos, anti-inflamatórios e nutracêuticos, o que pode favorecer sua aplicação em diferentes áreas da indústria alimentícia e de ingredientes naturais (UEKANE *et al.*, 2017). Portanto, o conhecimento sobre os perfis químicos voláteis e semi-voláteis das PANCs pode ampliar significativamente sua valorização e utilização, tanto na alimentação cotidiana quanto no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado. Os resultados dessas análises contribuem para aprofundar a compreensão sobre os atributos organolépticos, funcionais e nutricionais dessas espécies, promovendo o resgate de saberes tradicionais e a inclusão de novos ingredientes na matriz alimentar da população (FRANCHINA *et al.*, 2021; PAGANO *et al.*, 2021; THOLL *et al.*, 2021).

Este estudo teve como objetivo investigar os COVs e COSVs de diferentes espécies de PANCs, incluindo as espécies: Ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata*), taioba (*Xanthosoma sagittifolium*), azedinha (*Rumex acetosa*), beldroega (*Portulaca oleracea*), dente-de-leão (*Taraxacum officinale*), capiçoba (*Erechtites valerianifolius*) e capim-limão (*Cymbopogon citratus*). Os resultados obtidos fornecem subsídios para a caracterização química dessas plantas pouco exploradas e para o entendimento de suas propriedades sensoriais e biológicas, fomentando sua aplicação na indústria de alimentos, cosméticos e em projetos voltados à segurança alimentar e sustentabilidade (Figura 52).

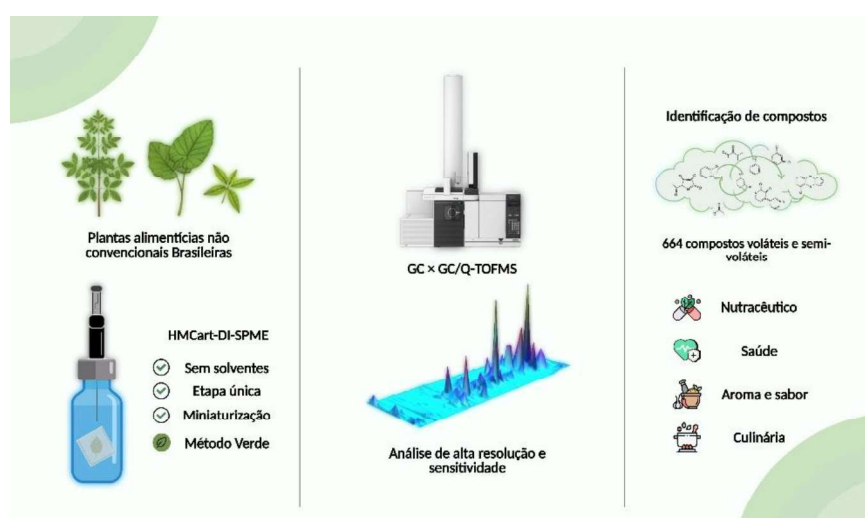


Figura 52. Representação esquemática dos objetivos do capítulo com aplicação do HMCart na análise de PANCs.

6.2. Materiais e métodos

6.2.1. Seleção das amostras vegetais

Dezessete diferentes amostras de plantas comestíveis não convencionais foram incluídas neste estudo. As amostras foram obtidas de um jardim próprio, especializado em agricultura urbana e agroecologia, localizado na região metropolitana da cidade de Belo Horizonte (Minas Gerais, Brasil; coordenadas GPS: -19.93584, -43.97037), e algumas foram coletadas na zona rural do município de Cláudio (Minas Gerais, Brasil; coordenadas GPS: -20.51209, -44.73313). Após a coleta, aproximadamente 100 g de cada amostra individual foram transportados para o laboratório, armazenadas a -3 °C por uma semana após a colheita e, em seguida, processados para a extração dos compostos. A Tabela A21 (em APÊNDICE E) apresenta as amostras selecionadas para o estudo, seus nomes científicos e a parte da planta analisada.

6.2.2. Condições cromatográficas: GC×GC/Q-TOFMS

A identificação dos COVs e COSVs foi realizada em um sistema GC×GC composto por um cromatógrafo gasoso modelo 7890B acoplado a um Q-TOFMS modelo 7250 (Agilent Technologies, Santa Clara, EUA). A coluna da 1D foi uma HP-5MS (30,00 m × 0,25 mm × 0,25 µm; Agilent), conectada a um segmento capilar não revestido (0,020 m × 0,25 mm), acoplado à coluna de 2D - DB-17HT (5,00 m × 0,25 mm × 0,15 µm; Agilent). A modulação foi realizada com o sistema criogênico ZX2 (Zoex, Houston, EUA) com temperatura do jato quente de 270 °C, pulso de 350 ms e período de modulação de 3,00 s. O gás de arraste foi hélio (99,999%), operando em modo de velocidade linear constante. A temperatura do injetor foi ajustada para 250 °C. O programa de temperatura do forno foi: 40,0 °C (mantido por 4 min), aumento de 6,0 °C min⁻¹ até 210,0 °C (mantido por 1 min), seguido de 10,0 °C min⁻¹ até 260,0 °C (mantido por 3 min). A análise foi realizada em modo varredura na faixa de 40–400 m/z, com frequência de aquisição de 50

Hz. A ionização por EI foi realizada a 70 eV, com temperatura da fonte de íons de 250 °C e temperatura da interface de 280 °C.

6.2.2. Procedimento HMCart-DI-SPME

O suporte manual para SPME e a fibra de 65,0 µm de polidimetilsiloxana/divinilbenzeno (PDMS/DVB) foram adquiridos da Supelco (São Paulo, Brasil). Antes do uso, as fibras foram condicionadas conforme as instruções do fabricante, sendo submetidas ao forno de gravação do injetor GC Agilent IP-80 PolyScience (Santa Clara, EUA) por 30 min a 250 °C. Para o procedimento de DI-SPME, uma amostra de 50,0 mg de planta comestível não convencional foi colocada no HMCart dentro de um frasco de 20 mL e vedada. O cartucho foi então imerso em 19,0 mL de água ultrapura, sendo adicionados 250,0 µL de acetonitrila como modificador. O método utilizado foi baseado utilizado na seção 2.2.5. *Procedimento HMCart-DI-SPME*.

6.2.3. Identificação dos compostos

Foi utilizado o procedimento descrito no item 2.2.8. *Identificação dos compostos*.

6.3. Resultados e discussões

A metodologia eficaz e verde HMCart-DI-SPME em combinação com GC×GC/Q-TOFMS foi empregada para elucidar a composição volátil/semi-volátil de todas as amostras de plantas alimentícias não convencionais brasileiras. A lista completa dos compostos detectados, incluindo informações sobre os tempos de retenção (1D e 2D), o índice de retenção calculado e valores obtidos da literatura, está disponível na Tabela A26 (em APÊNDICE E). Foram identificados 663 COVs e COSVs presentes em flores,

sementes e folhas das PANCS. A identificação preliminar dos compostos foi possível por meio da comparação dos espectros de massas e dos valores dos índices de retenção. Os compostos identificados foram agrupados em diversas classes químicas, conforme ilustrado na Figura 53: 189 terpenos (incluindo terpenoides, sesquiterpenos, diterpenos e triterpenos); 33 ácidos carboxílicos; 30 álcoois; 36 aldeídos; 68 compostos aromáticos e 14 fenóis; 24 cetonas; 45 compostos sulfurados; 97 ésteres; 20 furanoides; 49 compostos nitrogenados e 58 hidrocarbonetos.

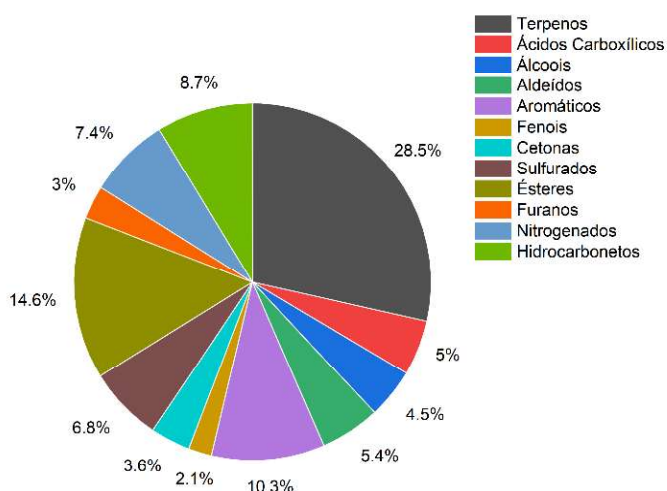


Figura 53. Distribuição por classe química dos compostos identificados em plantas alimentícias não convencionais.

6.3.1. Comparação com métodos reportados na literatura

Para destacar a eficácia do método HMCart-DI-SPME combinado com GC×GC separação e detecção de compostos, foi realizada uma comparação do número de compostos detectados nas plantas deste estudo com outros métodos descritos na literatura. Os resultados dessa comparação (Tabela 7) mostram que o método proposto neste estudo detectou uma quantidade maior de compostos em comparação com outros métodos convencionais de extração. O método baseado no HMCart-DI-SPME foi inferior apenas na análise de *T. officinale* em comparação ao método HS-SPME. Essa diferença pode ser

justificada por dois fatores: primeiro, os pesquisadores utilizaram 500 mg de material vegetal nas extrações, aumentando o volume da amostra em relação ao método desenvolvido aqui, o que favorece a extração de uma maior variedade de compostos; segundo, a biossíntese dos metabólitos secundários das plantas pode variar conforme as condições ambientais onde as plantas são cultivadas (ISAH, 2019). Entretanto, os métodos baseados no modo HS são seletivos para substâncias voláteis e limitam o estudo ao volatiloma dessas plantas, o que também é uma limitação da extração por HD, que extrai apenas o óleo essencial, concentrando compostos de baixa massa molecular e alta volatilidade.

Tabela 7. Comparação do número de compostos entre os resultados do presente estudo e outros métodos de extração.

Amostras	Este estudo	Métodos de extração convencionais da literatura		
<i>B. pekinensis</i>	130 compostos	17 compostos – Extração com solvente (HONG; KIM, 2013)	7 compostos - Extração com solvente (RUBAB <i>et al.</i> , 2019)	
<i>L. indica</i>	94 compostos	58 compostos – HS-SPME (HAO <i>et al.</i> , 2021)		
<i>R. acetosa</i>	112 compostos	43 compostos – HD (TAVEIRA <i>et al.</i> , 2009)	24 compostos – HS-SPME (TAVEIRA <i>et al.</i> , 2009)	29 compostos - Soxhlet extraction (TAVEIRA <i>et al.</i> , 2009)
<i>P. oleracea</i>	110 compostos	15 compostos - Solvent extraction (WANG, HONGQIANG; ZHANG; WANG, 2017)	30 compostos – Destilação (SUDHARSAN <i>et al.</i> , 2022)	38 compostos - HD (ZHU, H. <i>et al.</i> , 2010)
<i>B. alba</i>	104 compostos	21 compostos – HD (TAIWO <i>et al.</i> , 2018)	25 compostos – Destilação (BASKARAN <i>et al.</i> , 2015)	
<i>E. valerianifolius</i>	101 compostos	63 compostos - HD (HUNG <i>et al.</i> , 2019)	12 compostos - HD (AMARAL <i>et al.</i> , 2018)	
<i>C. citratus</i>	96 compostos	35 compostos - HD (AJAYI; SADIMENKO; AFOLAYAN, 2016)	77 compostos – Destilação (BOLADE <i>et al.</i> , 2018)	31 compostos - HD (AL-SAGHEER <i>et al.</i> , 2018)
<i>T. majus</i>	87 compostos	10 compostos - Destilação assistida por micro-ondas (VRCA <i>et al.</i> , 2021)		
<i>T. officinale</i>	86 compostos	105 compostos – HS-SPME (ZHANG, N. <i>et al.</i> , 2022)	25 compostos - HD (BYLKA; MATLAWSKA; FRAŃSKI, 2010)	
<i>A. tuberosum</i>	108 compostos	31 compostos – Destilação (GAO <i>et al.</i> , 2018)	75 compostos – HS-SPME (XIE <i>et al.</i> , 2023)	40 compostos – Destilação (HU, GUOHUA; LU; WEI, 2006)
<i>P. aculeata</i>	76 compostos	24 compostos - HD (SOUZA <i>et al.</i> , 2016)	11 compostos – Extração por Soxhlet (TORRES <i>et al.</i> , 2021)	12 compostos -Maceração (MACIEL <i>et al.</i> , 2023)

Tabela 7. Comparação do número de compostos entre os resultados do presente estudo e outros métodos de extração.

Amostras	Este estudo	Métodos de extração convencionais da literatura		
<i>S. byzantina</i>	121 compostos	87 compostos - HD (GAD <i>et al.</i> , 2022)	37 compostos - MA-HS-SDME (KAFIL; BABASHPOUR-ASL; PIRYAEI, 2018)	37 compostos - HD (LASHGARGAHI; SHAFAGHAT, 2017)
<i>B. alba</i>	81 compostos	15 compostos – Extração por solvente (GROMBONE-GUARATINI <i>et al.</i> , 2005)		28 compostos - HD (PRIESTAP; BENNETT; QUIRKE, 2008)
<i>S. oleraceus</i>	91 compostos	36 compostos - Maceração (MOHASIB <i>et al.</i> , 2020)		11 compostos - Extração por solvente (ELSHIKH <i>et al.</i> , 2023)
<i>X. sagittifolium</i>	60 compostos	64 compostos – HS (MILET-PINHEIRO <i>et al.</i> , 2017)		27 compostos - SFE (POAQUIZA-CAIZA <i>et al.</i> , 2022)
<i>T. indica</i>	50 compostos	42 compostos -Maceração (WONG, K. C. <i>et al.</i> , 1998)	45 compostos - HD (PANCHAL, 2014)	38 compostos - Extração por Soxhlet (MEHDI <i>et al.</i> , 2021)
<i>P. major</i>	100 compostos	29 compostos - Extração por Soxhlet (HAGHIGHI; BAGHERI; SHARAF, 2023)		79 compostos - HD (HAGHIGHI <i>et al.</i> , 2022)

Outras técnicas utilizam extração com solventes, frequentemente envolvendo calor. Esses métodos não são ideais para extração de COVs, pois podem ocorrer perdas durante o aquecimento. Além disso, demandam etapas adicionais de preparo, como filtração e evaporação para concentração do extrato, consomem grandes quantidades de amostra e são mais focados na extração de compostos de alto peso molecular e baixa volatilidade (ácidos graxos). Esses métodos vão contra os princípios da QAV, por utilizarem grandes volumes de solventes orgânicos tóxicos, demandarem longos tempos de extração e elevado consumo energético. Todas essas limitações foram superadas pelo método HMCart-DI-SPME, que permite a extração eficiente de COVs e COSVs, ampliando o estudo do perfil químico desse tipo de amostra. Trata-se de uma metodologia simples, rápida, que requer pouca amostra, microlitros de solvente e baixo consumo energético.

Por fim, é importante destacar que todos os métodos listados utilizam GC. As dificuldades na separação dos compostos e a menor relação sinal/ruído pode ter prejudicado a detecção de um número maior de compostos. Isso evidencia a importância do uso da GC×GC neste trabalho, que proporcionou melhor resolução e, conseqüentemente, maior capacidade de detecção. Assim, a combinação do HMCart-DI-

SPME com GC×GC torna-se um método ideal para estudos mais abrangentes da fitoquímica de produtos naturais voláteis e semi-voláteis, como plantas.

6.3.2. Estudo do volatiloma dos compostos nas plantas alimentícias não convencionais

6.3.2.1. Composição química da acelga chinesa (*Brassica pekinensis*)

A maior parte dos compostos encontrados foram ésteres, álcoois, ácidos carboxílicos e tiocianatos. Os constituintes mais abundantes incluíram 2-butil-1-octanol (4,94%), 1-decanol (4,47%), γ -heptanolactona (3,95%) e etil decanoato (2,81%), que, em conjunto, podem contribuir para o odor e sabor característicos da *B. pekinensis*, descritos como musgosos, amendoados, semelhantes a cogumelos, gordurosos, frutados e com notas de uva. Além disso, foram identificados diversos compostos contendo nitrogênio e enxofre, como 4-etil-5-metiltiazolbenzeno, (2-isotiocianatoetil)-1-buteno, benzeno propanitrila, benzotiazol, 2-butilbenzotiazol e 2,3-dicianopropionamida. Esses compostos foram previamente detectados por Park e colaboradores (2019) (PARK *et al.*, 2019) e são conhecidos por se formarem durante a degradação enzimática dos glucosinolatos (CRESSEY; REEVE, 2019). Eles são facilmente absorvidos por difusão passiva através das membranas intestinais e desempenham papel importante no aroma pungente e sabor picante dos vegetais brassica. Esses metabólitos secundários contendo nitrogênio e enxofre também estão associados aos mecanismos de defesa da planta e apresentam várias propriedades biológicas benéficas à saúde humana, como atividade anti-carcinogênica. Os processos de cozimento são importantes para modular a concentração desses compostos, já que o tratamento térmico tende a reduzir o teor de isotiocianatos, ao mesmo tempo que aumenta a disponibilidade de nitrilas, afetando tanto o perfil nutricional quanto as propriedades sensoriais do produto final.

Além disso, o método possibilitou a detecção de 79 outros compostos nunca antes relatados nessa matriz. Entre eles, ácido pentadecanoico, limoneno, (3H)benzo[c]pirrol, 3-metil-3-fenil, 3-nonen-2-ona, 2,4-nonadienal, 4-metoxindol, undecanal, β -iraldeína, levoglucosenona, salicilato de amila, 2-pentilfurano, prehnitol, 4-decen-6-ino,

benzaldeído, neral, 2-undecanol, indol, dibenzofurano, vinilguaiacol, 2-decenal, β -ciclocitral, 4-vinilsiringol, geranilacetona, octanal, nonanal, decanal, 2-nonenal, benzoato de benzila, 2-nonen-1-ol, anetol, 2-metil-1-undecanol, 1-undecanol, cedrol, 1-nonanol, 9-octadecenal, ácido mirístico, 2-benzyloxyfenilacético, isotujona, benzenoacetaldeído e trans- β -ionona.

6.3.2.2. Composição química do almeirão roxo (*Lactuca indica*)

Os compostos identificados em maior proporção foram principalmente ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, destacando a importância nutricional dessa planta, pois esses compostos regulam colesterol, diabetes e triglicerídeos. Os componentes mais abundantes são ácido palmítico (11,50%), ácido Z-11-hexadecenoico (5,10%), etil decanoato (4,58%), ácido linolênico (3,64%) e ácido mirístico (2,98%). Diversos compostos foram identificados pela primeira vez, tais como acetato de citronelol, benzoato de benzila, etil octanoato, geranil acetona, kharismal, limoneno, cedrol, 1-dodecino, benzaldeído acetil, salicilato de amila e salicilato de 2-metilbutila.

Por outro lado, no trabalho de Hao e colaboradores (2021) (HAO *et al.*, 2021), usando HS-SPME, foram extraídos vários álcoois, aldeídos e cetonas que não foram encontrados na metodologia desenvolvida neste trabalho. Essa diferença pode ser explicada por variações na taxonomia ou na localização das plantas analisadas. Sabe-se que características ambientais (temperatura, solo, clima, predadores) influenciam o metabolismo secundário das plantas e, conseqüentemente, sua composição (ISAH, 2019).

6.3.2.3. Composição química da azedinha (*Rumex acetosa*)

Poucos estudos abordam a composição volátil dessa planta. Entretanto, há um estudo sobre os componentes voláteis das folhas de uma espécie do mesmo gênero, *R. induratus*, com morfologia e relações filogenéticas similares, que serviu de base para discussão (VASAS; ORBÁN-GYAPAI; HOHMANN, 2015).

Os compostos com maior porcentagem na fração volátil foram: etil decanoato (5,07%), limoneno (4,36%), nonanal (4,14%), biciclo[5,3,0]decano (3,64%), 2-etil-1,3-dimetilciclohexano (3,54%), undecano (2,81%), esqualeno (2,75%), 2-metil-undecan-5-ona (2,71%), 1-metil-3-(2-metilpropil)ciclopentano (2,67%), ácido palmítico (2,54%) e decanal (2,52%). Estes compostos também foram destacados no estudo de Taveira et al. (2009) (TAVEIRA *et al.*, 2009), que enfatizou especialmente: limoneno, conhecido por contribuir na prevenção de vários tipos de câncer e atuar na fase de progressão (GOULD, 1997); esqualeno, reconhecido como inibidor tumoral e com forte efeito sobre a β -hidroxi- β -metilglutaril-CoA redutase (NEWMARK, 1999); e compostos aldeídicos, importantes pelo aroma "verde" e frescor das folhas, além de funcionarem como mecanismo de defesa contra danos mecânicos (PARE; TUMLINSON, 1999).

Outros compostos relevantes identificados e já descritos na literatura incluem derivados de carotenoides, como trans- β -ionona e β -ciclocitral; ácidos graxos, ácido esteárico, ácido láurico e ácido mirístico; e ésteres, como salicilato de benzila, etil octanoato, acetato de isoborneol, salicilato de isoamila, butil benzoato e benzoato de benzila. Por fim, também foram detectados aldeídos, cetonas e álcoois, tais como ciperenona, Decanol, benzaldeído, dodecanal, cinamaldeído, dodecanona, 3-undecanona, trans-2-undecen-1-ol, cedrol e 2,4-decadial.

6.3.2.4. Composição química da beldroega (*Portulaca oleracea*)

Os compostos predominantes são COVs, sendo os principais: etil decanoato (14,73%), 4-careno (2,51%), limoneno (2,39%), etil octanoato (2,18%), nonanal (1,51%) e salicilato de benzila (1,42%). *P. oleracea* é reconhecida como uma das mais importantes fontes vegetais de ácidos graxos ômega-3 e outros ácidos graxos essenciais, evidenciado pela presença de ácido láurico (0,11%), mirístico (1,11%), pentadecanoico (3,49%), palmitoleico (1,47%), palmítico (7,41%), margárico (1,66%) e oleico (2,26%) (IRANSHAHY *et al.*, 2017). Devido à alta concentração e diversidade de ácidos graxos, o consumo de beldroega tem sido usado no tratamento do diabetes, além de apresentar efeitos benéficos no sistema digestivo, propriedades hepatoprotetoras, analgésicas, anti-inflamatórias, hipocolesterolêmicas e efeitos metabólicos (ZHOU, Y. X. *et al.*, 2015). Os

ácidos fenólicos geralmente estão presentes como conjugados ou complexos em alimentos, associados a carboidratos ou ácidos orgânicos (BUTTS-WILMSMEYER *et al.*, 2018).

Outros compostos importantes, previamente descritos na literatura usando outros métodos de extração, também foram identificados: trans- β -ionona, isopatchoulan, 2,4-decadienal, 3-furaldeído, ácido salicílico, butil benzoato, lilial, alloaromadendreno, benzoato de benzila, ácido vanílico, salicilato de hexila, undecanal, α -farneseno, β -iraldeína, homosalato, dodecanal, δ -cadinol, 1-undecanol, β -ciclocitral, 1-decanol, ácido hidrocinnâmico, mesitileno, benzaldeído acetil, decanal, etileno braszilato, cedrol, 2-pentilfurano e 2,6-dimetil-2,6-octadieno.

6.3.2.5. Composição química da bertalha (*Basella alba*)

Os diferentes métodos de extração proporcionaram perfis químicos distintos. A extração por destilação gerou extratos ricos em compostos lipossolúveis, como vitamina E, 2,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol, *O*-metil- α -tocoferol, *O*-metil-*c*-tocoferol, ácido 6-octadecenoico, colestano-3-ona e 1-heptatriacotanol (BASKARAN *et al.*, 2015). A extração por DI-SPME utilizada neste estudo apresentou um perfil químico similar ao da HD, com enriquecimento em COVs, principalmente terpenos e ésteres [20]. Os compostos presentes em maior proporção na fração volátil são: fitol (5,58 %), β -pineno (4,87 %), ácido palmítico (4,51 %), β -mirceno (3,93 %), cis- β -ocimeno (3,27 %), álcool santolina (3,18 %) e etil decanoato (2,94 %).

A presença de terpenos indica um fator importante na determinação da qualidade, devido ao seu aroma e propriedades farmacológicas. Além disso, são precursores essenciais na biossíntese dos metabólitos acetato e shikimato. O fitol, um diterpeno oxigenado, destaca-se como o composto mais abundante, ressaltando sua importância no metabolismo vegetal, pois é precursor da vitamina E e de outros compostos lipossolúveis (SZYMAŃSKA *et al.*, 2019). Este composto é amplamente utilizado na indústria cosmética, em shampoos, sabonetes e produtos de limpeza doméstica, graças às suas propriedades antimicrobianas, anticancerígenas, diuréticas, antioxidantes, anti-

inflamatórias, antialérgicas, antinociceptivas e quimiopreventivas, além de seu uso em formulações vacinais (PETRICEVICH; ABARCA-VARGAS, 2019).

Outros compostos relevantes, também detectados na HD, incluem: óxido de cariofileno; geosmina; etil octanoato; metil dehidroabietato; nonanal; butil benzoato; benzil benzoato; undecanal; isoborneol; trans- β -terpineol; canfeno; dodecanal e limoneno. Por outro lado, diversos compostos foram identificados pela primeira vez, tais como: (7 α -isopropenil-4,5-dimetiloctahidroinden-4-il)metanol; camazuleno; e-nerolidol; widdrenal; longifoleno; Z-6-dodeceno; 2-undecenal; cadaleno; neofitadieno; benzotiazol; E-2-decenal; 2-undecanona; trans,trans-allocimeno; trans- β -ionona; E-3-nonen-1-ol; decanal e neral.

6.3.2.6. Composição química da capiçoba (*Erechtites valerianifolius*)

As folhas de *Erechtites valerianifolius* apresentaram perfis químicos dominados por compostos terpênicos (44,27 %) e ácidos graxos (14,65 %). Os componentes mais abundantes foram limoneno (15,19 %), 2-pentadecin-1-ol (7,01 %), β -ocimeno (6,53 %), epóxido de humuleno II (5,22 %), esqualeno (4,41 %), óxido de cariofileno (3,78 %) e benzil benzoato (2,87 %). Essa composição está alinhada com outros estudos sobre folhas da capiçoba, porém fica evidente que *E. valerianifolius* é sensível a fatores climáticos, do solo, maturação e fenológicos, que influenciam sua genética. Essa variação torna-se clara ao comparar os principais componentes químicos de outros OEs: em Mérida (Venezuela), o principal componente é limoneno, seguido por mirceno, farneseno e felandreno (HERNÁNDEZ *et al.*, 2013); na Reserva Particular do Patrimônio Natural (Paraná, Brasil), destacam-se alfa-pineno, sabineno, mirceno, beta-pineno e limoneno (DO AMARAL *et al.*, 2018); e no distrito de Dong Giang (Vietnã), os principais são mirceno, alfa-pineno, beta-cariofileno e germancreno D. Devido à predominância desses terpenos, os OEs apresentam atividade larvicida contra *Aedes aegypti* e *Aedes albopictus* — vetores da dengue, zika, febre amarela e chikungunya — além de atuação contra larvas de *Culex quinquefasciatus*, vetor da filariose (HUNG *et al.*, 2019). Além disso, não há muitos estudos que comprovem a alta ocorrência de ácidos graxos. Nesta pesquisa, os principais ácidos encontrados foram: ácido palmítico (5,58 %), ácido palmitoleico (2,88 %), ácido

esteárico (2,11 %), ácido margárico (1,82 %) e ácido mirístico (1,73 %). A presença desses compostos reforça a importância nutricional da planta na dieta, conforme mencionado anteriormente.

6.3.2.7. Composição química do capim-limão (*Cymbopogon citratus*)

A composição química do *Cymbopogon citratus* é essencialmente constituída por hidrocarbonetos e monoterpenos oxigenados, mas as atividades bioativas do capim-limão derivam de partes específicas da planta. Para liberar terpenos com relevância nutricional para o consumo, é essencial realizar uma decocção das folhas (SAINI *et al.*, 2022). Ademais, destaca-se que o potencial terapêutico das plantas medicinais de *C. citratus* pode estar associado à presença de fitoquímicos ou metabólitos secundários (OLADEJI *et al.*, 2019).

O principal constituinte químico identificado foi o citral, uma mistura de geranial e neral, que correspondem a 10,71 % e 12,70 % da fração volátil, sendo responsáveis pelo odor e sabor rosado, cítrico e mentolado, respectivamente. A elevada concentração de citral nessas frações voláteis é de grande relevância nutricional e terapêutica, uma vez que o citral é quase completamente absorvido após administração oral e dérmica, possibilitando um efeito metabólico e terapêutico rápido nos organismos que o consomem (MAJEWSKA *et al.*, 2019). Outros terpenos presentes em quantidades significativas incluem β -pineno (3,94 %), β -mirceno (3,94 %), óxido de *cis*-limoneno (3,16 %), γ -eudesmol (3,00 %), *cis*-carveol (3,00 %), *trans,trans*-alloocimeno (2,89 %), carveol (2,34 %), terpinoleno (2,22 %), linalol (1,96 %), limoneno (1,96 %), geraniol (1,55 %), neoisoisopulegol (1,51 %), *cis*-ocimeno (1,45 %), selin-6-en-4 α -ol (1,45 %), *trans*-verbenol (1,45 %), nerol (1,27 %), óxido de cariofileno (1,04 %) e acetato de geranila (0,98 %).

Outros terpenos em concentrações inferiores a 0,90 % também foram identificados, conforme trabalhos anteriores, como epóxido de humuleno II, mentona, *Z,E*-farnesal, viridiflorol, eudesm-7(11)-en-4-ol, cariofileno, *E*-nerolidol, eucaliptol, *trans*- α -bergamoteno, elemicina, *Z,E*-farnesol, *trans*-geranilacetona, α -fenceno, neo-

aloocimeno, agarospirol, epicubebol, geranil-caprilato, acetato de citranelol, (8S,14)-cedran-diol, humuleno e eremófilo.

Além dos terpenos, também foram detectados aldeídos, álcoois, cetonas e ésteres em menores quantidades, importantes para o metabolismo secundário do capim-limão. Essa composição complexa e rica torna o *C. citratus* uma planta com variadas atividades biológicas, como antimicrobiana, antioxidante, anti-inflamatória, antinociceptiva, antifúngica, antimalárica, antiobesidade, anti-hipertensiva, antidiabética, inseticida e dermatotóxica (OLADEJI *et al.*, 2019).

6.3.2.8. Composição química da capuchinha (*Trapaelum majus*)

O principal constituinte químico identificado foi o isotiocianato de benzila (15,22 %), concordando com estudos anteriores. Esse elevado teor confere a esta planta um sabor forte e característico de raiz-forte, enxofre e pungente. O isotiocianato de benzila é um metabólito comumente presente em *T. majus* e apresenta intensa atividade biológica contra vírus, fungos e bactérias (ZANETTI *et al.*, 2003). Estudos *in vitro* e em animais também evidenciam suas fortes propriedades quimiopreventivas e anticâncer (PLATZ *et al.*, 2016).

A amostra de *T. majus* contém ácidos indólicos, como o ácido indolacético (7,34 %) e o ácido indolbutírico (3,52 %). Embora esses ácidos não tenham efeito bioativo relevante para humanos, eles indicam a saúde celular das plantas, pois pertencem ao grupo das auxinas, substâncias que estimulam o crescimento celular nos tecidos vegetais, regulando processos como alongação e divisão celular, indução do crescimento radicular, desenvolvimento floral e frutificação (LUDWIG-MÜLLER; COHEN, 2002). A conhecida atividade antimicrobiana de *T. majus* é atribuída a compostos contendo o grupo benzila em sua estrutura, que se originam da degradação do glucosinolato glucotropeolina (VRCA *et al.*, 2021).

6.3.2.9. Composição química do dente-de-leão (*Taraxacum officinale*)

Dentre os diversos compostos identificados em *T. officinale*, destacam-se os ácidos graxos. Savych e colaboradores (2021) (SAVYCH *et al.*, 2021) identificaram treze ácidos graxos saturados, mono e poli-insaturados, com destaque para ácido linolênico, linoleico e palmítico. Neste estudo, foram identificados sete ácidos graxos, sendo o ácido linolênico (10,29 %) o principal, seguido do ácido palmítico (7,81 %) e do ácido oleico (2,42 %). Também foram detectados ácido mirístico (1,40 %), esteárico (0,70 %), sebácico (0,17 %) e margárico (0,10 %).

A combinação de ácidos graxos com terpenos é evidente na composição química do dente-de-leão. Essa planta é amplamente estudada por seus efeitos hipoglicêmicos, hipolipemiantes, antioxidantes, hepatoprotetores e pancreatoprotetores (GUO, Q. *et al.*, 2022). Variedades que contêm misturas de ácido palmitoleico, palmítico, margárico, linolênico e esteárico, combinados com terpenos como pinano (2,37 %), carismal (0,95 %), bornanona (0,85 %), trans- β -ionona (1,53 %), β -ciclocitral (0,54 %) e neral (0,67 %).

Alguns compostos identificados por Zhang e colaboradores (2022) (ZHANG, N. *et al.*, 2022) também foram detectados neste estudo: etil decanoato (4,66 %), benzeneacetaldeído (3,17 %), 1-decanol (3,11 %), 2-metil-1-undecanol (1,60 %), benzotiazol (1,19 %), benzil salicilato (1,15 %), (E)-2-decen-1-ol (1,13 %), trans-geranilacetona (0,80 %), 1-nonanol (0,31 %), anetol (0,28 %), hexil salicilato (0,25 %), benzotiazol (0,19 %) e metil palmítico (0,09 %).

6.3.2.10. Composição química da nirá (*Allium tuberosum*)

As classes mais importantes de compostos detectadas nas folhas de *A. tuberosum* foram compostos sulfurados (20,94 %), ácidos graxos (18,30 %) e terpenos (8,24 %). Foram detectados 22 compostos sulfurados, incluindo sulfetos, dissulfetos, trissulfetos e tetrassulfetos com grupos metil, etil, butil e pentil (Figura A4a, em APÊNDICE D). Conforme estudos anteriores, o número de compostos sulfurados varia entre 8 e 27, e seu

conteúdo neste estudo variou de 2,47 % a 0,13 %. Devido à elevada presença desses compostos, essa planta apresenta aroma e sabor característicos de enxofre, cebola, repolho, putrefação e alho.

Além disso, sulfetos e tiossulfatos apresentam propriedades antimicrobianas contra diversas bactérias e fungos (KHALID *et al.*, 2014). Dessa forma, *A. tuberosum* pode ser utilizado como condimento em especiarias e molhos para salada devido à sua composição química semelhante à do alho (GAO *et al.*, 2018). Outros compostos importantes detectados foram ácidos graxos: ácido palmítico (5,90 %), linolênico (5,03 %), palmitoleico (2,98 %), mirístico (2,16 %), pentadecanoico (1,47 %), esteárico (0,64 %) e oleico (0,12 %); e terpenos: neral (1,52 %), geranial (1,12 %), β -citronelal (1,11 %), *cis*-mirtanol (0,97 %), cedrol (0,88 %), *trans*- β -ionona (0,62 %), geranilacetona (0,41 %), geraniol (0,38 %), juvabiona (0,32 %), longiborneol (0,27 %) e outros.

6.3.2.11. Composição química do ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata*)

Estudos anteriores focaram em compostos fitosteróis já detectados nas folhas de *P. aculeata*, como taraxerol, taraxasterol, tocoferol, stigmasterol e campesterol. Estes não foram detectados neste trabalho, sugerindo que métodos de extração mais agressivos sejam necessários, possivelmente pela necessidade de acessar compostos presentes em tecidos mais profundos da planta. A investigação dos fitosteróis é importante devido aos seus efeitos biológicos, como antioxidante, antinociceptivo, anti-inflamatório, imunomodulador, antimicrobiano e antipirético, já relatados.

A classe de compostos mais detectada nas folhas de *P. aculeata* foram ésteres (26,19 %), destacando ésteres de ácidos graxos e salicilatos, como etil decanoato (7,75 %), 2-etilhexil salicilato (5,43 %), metil palmítico (3,78 %), metil quinolenato (3,39 %), hexil salicilato (2,12 %), benzil salicilato (1,22 %), metil salicilato (0,65 %), isoamil salicilato (0,52 %) e etil octanoato (0,41 %). Outros compostos previamente detectados foram também identificados: ácido palmítico (5,79 %), isocamfano (3,94 %), α -hexil cinamaldeído (3,43 %), esqualeno (2,11 %), fitol (2,11 %), ácido linolênico (1,95 %), cariofileno óxido (0,86 %), cafeína (0,85 %), *trans*- β -ionona (0,76 %), ácido *cis*-7-hexadecenoico (0,71 %), 2,4-di-terc-butilfenol (0,67 %), *trans*-geranilacetona

(0,46 %), neofitadieno (0,27 %), e-nerolidol (0,15 %) e α -muurolol (0,14 %). Outros compostos importantes detectados incluem: limoneno (3,03 %), ácido esteárico (2,57 %), ácido mirístico (0,98 %), benzeneacetaldeído (0,93 %), *trans*-4-caranona (0,83 %), cedrol (0,70 %), 2,3-diidro-benzofurano (0,63 %), decanal (0,60 %), 2-etilhexilmercaptoacetato (0,40 %), pentadecanal (0,29 %), dodecanal (0,28 %), *cis*-anetol (0,27 %), butil benzoato (0,26 %), *trans*-anetol (0,22 %), *cis*-crisantenol acetato (0,20 %) e outros.

6.3.2.12. Composição química do peixinho-da-horta (*Stachys buzantina*)

A classe de compostos mais importante detectada nas folhas de *S. byzantina* foram os compostos terpênicos (71,81 %), totalizando cerca de 56 compostos terpênicos. Entre os terpenos detectados podemos citar: γ -amorfenol (9,77 %), β -elemene (7,38 %), espatulenol (7,52 %), geranyl- α -terpineno (4,13 %), β -copaeno (3,49 %), β -cariofileno (3,03 %), α -cubebeno (3,03 %), γ -muuroleno (3,02 %), β -pineno (2,49 %), valeranona (2,35 %), germacreno D (2,14 %), (4E,6E)-allocimeno (1,79 %), ϵ -muuroleno (1,72 %), isogermacreno D (1,59 %), limoneno (1,50 %), *trans*-fitol (1,39 %), cembreno (1,38 %), fitol (1,24 %), *tau*-muurolol (1,24 %), cubebol (1,19 %), outros terpenos detectados estavam presentes em concentrações menores (< 0,90 %). Estes resultados são consistentes com outros estudos anteriores sobre HD das folhas, nos quais os principais constituintes encontrados foram: germacreno D (6,83-37,00 %), β -copaeno (8,62-16,60 %), espatulenol (2,10-16,10 %) e β -pineno (1,10-3,75 %).

Estudos anteriores do óleo de algumas espécies de *Stachys* revelaram composições diferentes, enriquecidas em monoterpênicos e hidrocarbonetos sesquiterpênicos, que são a fração predominante nos óleos de *S. scardica*, *S. cretica ssp. cretica*, *S. germanica ssp. heldreichii*, *S. byzantina*, *S. balansae*, *S. officinalis*, *S. obliqua* e *S. laxa*. Germacreno D, espatulenol, copaeno e cariofileno foram os principais constituintes nessas espécies. No presente trabalho, deve-se mencionar a presença de ácido palmítico (2,73 %), ácido palmítico (0,85 %) e octanoato de etila (0,56 %). Finalmente, os constituintes do óleo essencial do gênero *Stachys* podem ser influenciados por fatores como condições geográficas, climáticas, sazonais e experimentais, o que pode ser um parâmetro para diferenciar as próprias espécies (EBRAHIMABADI *et al.*, 2010).

6.3.2.13. Composição química do picão-preto (*Bidens alba*)

A classe de compostos mais importante detectada nas folhas de *B. alba* foram os compostos terpênicos (53,71 %), totalizando cerca de 40 compostos terpênicos, principalmente sesquiterpenos (Figura A4b, em APÊNDICE D). Entre os terpenos detectados podemos citar: Germacreno D (6,03 %), β -cariofileno (5,20 %), γ -muuroleno (4,26 %), pinano (3,20 %), *trans*- β -ionona (3,14 %), β -copaeno (3,13 %), lemnalol (2,44 %), δ -iemene (2,17 %), *tau*-cadinol (2,11 %), *E*-nerolidol (2,01 %), α -pineno (1,81 %), *cis*-muurola-4(15),5-dieno (1,62 %), óxido de cariofileno (1,51 %), β -phellandreno (1,20 %), *epi*-biciclosesquiphellandreno (1,09 %), epóxido isoaromadendreno (1,05 %), isogermacreno D (1,02 %), espatulenol (0,97 %), isoespatulenol (0,93 %) e outros terpenos detectados estavam presentes em concentrações menores (< 0,90 %). Estes resultados são consistentes com outros estudos anteriores sobre HD das folhas nos quais os principais constituintes encontrados foram: Germacreno D (24,50-32,70 %), cariofileno (11,20-15,40 %), gurjuneno (6,70-13,50 %) e pineno (2,10-14,30 %) (PRIESTAP; BENNETT; QUIRKE, 2008). No entanto, o composto mais frequentemente encontrado foi fenilheptatrieno (14,58 %), o composto mais importante em plantas do gênero *Bidens*, *Bidens alba* (33,20-40,50 %) e *Bidens pilosa* (30,70-48,00 %).

6.3.2.14. Composição química da serralha (*Sonchus oleraceus*)

A classe de compostos mais importante detectada nas folhas de *S. oleraceus* foram ácidos graxos saturados e insaturados (27,16 %) e ésteres de ácidos graxos (11,25 %). Destacam-se o ácido palmítico (8,52 %), decanoato de etila (6,44 %), ácido (Z,Z)-9,12-octadecadienoico (4,46 %), ácido palmitoleico (3,96 %), ácido linolênico (3,69 %), metil hexadecanoato (3,00 %), ácido pentadecanoico (2,88 %), ácido mirístico (2,57 %), octanoato de etila (1,81 %), ácido esteárico (1,08 %). Esses compostos possuem importantes atividades biológicas, especialmente os ácidos graxos insaturados, ácido (Z,Z)-9,12-octadecadienoico e ácido linolênico, que são ácidos graxos poli-insaturados

do grupo ômega (ω), cujo aumento na ingestão pode diminuir o nível total de colesterol no sangue e o nível de colesterol de lipoproteínas de baixa densidade, prevenindo doenças cardiovasculares e diabetes (KAPOOR *et al.*, 2021). Além dos ácidos graxos, altas concentrações de 9-octadecenamida (12,55 %) também foram detectadas nas amostras de *S. oleraceus*. A 9-octadecenamida é derivada do ácido oleico na biossíntese do ácido oleico. Finalmente, outros compostos descobertos em estudos anteriores também foram identificados: 1-hexacosanol (5,65 %), fitol (3,90 %), esqualeno (1,20 %) e trans-anetol (0,47 %).

6.3.2.15. Composição química da taioba (*Xanthosoma sagittifolium*)

Não existem estudos que tratem da extração da fração volátil das folhas de *X. sagittifolium*. No estudo de Milet-Pinheiro e colaboradores (2017) (MILET-PINHEIRO *et al.*, 2017), foram detectados 64 compostos em doze espécies de *Xanthosoma* no modo HS, com uma média de 40 compostos por planta. Os autores também concluíram que não observaram diferenças significativas no perfil químico entre as espécies e não encontraram evidências de que esse gênero seja afetado pelo ambiente (clima, solo, iluminação, parasitas) como outras espécies estudadas neste trabalho. Portanto, este estudo foi utilizado como comparação para os resultados obtidos com a extração DI-SPME.

No presente trabalho, dois compostos predominaram: ácido linolênico (45,37 %) e ácido palmítico (23,10 %) (Figura A4c, em APÊNDICE D). Isso destaca que este vegetal é deficiente em micronutrientes, mas rico em macronutrientes como proteínas e vitaminas (BOAKYE *et al.*, 2018), com benefícios associados ao consumo desses ácidos graxos. Outros dois compostos, também presentes em outras plantas do gênero *Xanthosoma*, foram identificados no presente trabalho: o composto carbocíclico diverso jasmona (2,12 %) e o terpeno irregular trans- β -ionona (2,94 %). Jasmonas e iononas foram as classes de compostos encontradas na maioria das amostras analisadas anteriormente, com quantidades representativas em cada espécie, sugerindo que desempenham um papel particular na atração de polinizadores [94]. Finalmente, outros compostos interessantes foram identificados: decanoato de etila (4,13 %), esqualeno

(3,32 %), ácido palmitoleico (1,94 %), ácido mirístico (0,93 %), octanoato de etila (0,82 %) e neofitadieno (0,61 %). E compostos previamente identificados, tais como: limoneno (0,74 %), salicilato de benzila (0,67 %), benzoato de benzila (0,44 %), β -ciclooctal (0,24 %), salicilato de hexila (0,16 %), acetato de verdila (0,14 %), 2-metoxi-4-vinilfenol (0,13 %) e β -mirceno (0,06 %).

6.3.2.16. Composição química do tamarindo (*Tamarindus indica*)

Nas sementes de *T. indica*, a presença de furanos e derivados (11,59 %), ácidos graxos (6,29 %) e 3-O-metil-D-glicose (65,33 %) foi principalmente caracterizada. O composto principal é a 3-O-metil-D-glicose, um açúcar de grande importância para a estabilidade do metabolismo cerebral. Está envolvido no transporte de outros açúcares através da membrana plasmática do tecido nervoso. Também está envolvido na regulação da glicose sensíveis à insulina (GLUT4) no músculo esquelético, insulina, contração muscular e vários produtos metabólicos (SHAMNI *et al.*, 2017). E só foi detectado em altas concentrações em um estudo anterior, no qual a extração foi realizada com água, indicando a natureza polar dessa molécula.

Furanos como furfural (6,06 %), epóxido de rosefurano (1,99 %), 5-hidroxi-metilfurfural (1,65 %), 2,5-furandicarboxaldeído (0,64 %), 3-furaldeído (0,52 %), 3(2H)-furanona (0,25 %), 2-5-metil-furancarboxaldeído (0,22 %), furil hidroximetil cetona (0,20 %), 2(5H)-furanona (0,06 %) foram detectados. Foram detectados cinco ácidos graxos: ácido linolênico (1,94 %), ácido palmítico (1,89 %), ácido esteárico (1,66 %), ácido mirístico (0,50 %) e (0,30 %). Panchal (2014) (PANCHAL, 2014) foi capaz de detectar os mesmos ácidos graxos nas amostras de *T. indica* e encontrou uma determinação entre a presença desses ácidos, especialmente o ácido linolênico, e o crescimento, funções fisiológicas e manutenção do corpo da planta.

6.3.2.17. Composição química da tansagem (*Plantago major*)

As folhas de *Plantago major* apresentaram altos níveis de compostos semi-voláteis, os mesmos compostos mencionados em estudos anteriores. Entre os principais compostos identificados, foram encontrados: fitol (7,56 %), ácido palmítico (6,99 %), ácido palmitoleico (5,61 %), álcool feniletílico (5,55 %), ácido mirístico (4,92 %), metil hexadecanoato (4,50 %), ácido oleico (4,19 %), esqualeno (3,98 %), ácido (Z,Z)-9,12-octadecadienoico (3,55 %), ácido pentadecanoico (3,07 %) e 2-(fenilmetileno)-octanal (2,28 %). Essa composição complexa confere a esta PANC diversas atividades bioativas já observadas em outros estudos, tais como atividade anti-ulcerativa, antidiabética, antidiarreica, anti-inflamatória, antibacteriana e antiviral [98]. A nova metodologia utilizada no presente trabalho permitiu a detecção de vários outros compostos que não haviam sido observados anteriormente. Podemos mencionar: octanoato de etila (0,08 %), benzoato de butila (0,11 %), (Z)-7-hexadeceno (0,15 %), hexadecano (0,15 %), undecanal (0,16 %), levoglucosenona (0,19 %), 2-undecenal (0,21 %), dibenzofurano (0,21 %), trans-anetol (0,23 %), furfural (0,26 %), (E)-2-decen-1-ol (0,29 %), 2,3-diidro-benzofurano (0,31 %), 2,4-decadienal (0,33 %), β -cariofileno (0,33 %), 1-tetradeceno (0,34 %), Z,Z,Z-4,6,9-nonadecatrieno (0,37 %), benzoato de benzila (0,50 %), benzoato de 2-octila (0,51 %), 2-benzil-p-cresol (0,59 %), decanoato de etila (0,60 %), cedrol (0,61 %), homosalato (0,62 %), acetona geranila (0,69 %), acetaldeído benzênico (0,71 %), α -pentil cinamaldeído (0,72 %), salicilato de hexila (0,76 %), 5-metil-2-furancarboxaldeído (0,78 %), E-2-decenal (1,07 %), 9-octadecenal (1,11 %), 2-metil-eicosano (1,11 %), β -ciclocitral (1,14 %), trans- β -ionona (1,14 %), 1-dodecanol (1,53 %) e 2-metiltetracosano (2,10 %).

6.4. Conclusão

Neste estudo, o método HMCart-DI-SPME-GC \times GC/Q-TOFMS foi aplicado com sucesso e mostrou ser uma plataforma analítica eficaz e eficiente para a análise abrangente de COVs e COSVs de plantas comestíveis não convencionais. A análise revelou uma

variedade de compostos nas PANCs selecionadas que contribuem para seu sabor, aroma, propriedades bioativas e valor nutricional único e valioso, sugerindo seus potenciais benefícios para a saúde. A complexidade da amostra observada justificou o uso da técnica GC×GC, para analisar um número maior de compostos do que os de métodos convencionais descritos na literatura. Os resultados obtidos contribuem para um entendimento mais profundo das plantas comestíveis não convencionais e abrem portas para seu uso na indústria alimentícia, para aplicações culinárias e para o desenvolvimento de alimentos funcionais e nutracêuticos. Estudos adicionais, com análises quantitativas, são necessários para explorar as potenciais aplicações e benefícios dessas PANCs no contexto de sistemas alimentares sustentáveis e saudáveis, garantindo a continuidade das avaliações de segurança.

CAPÍTULO VII – CARACTERIZAÇÃO DE TERPENOS EM ESPECIARIAS BRASILEIRAS USANDO HMCart-DI-SPME COM GC×GC E APLICAÇÃO DO VALOR DE ATIVIDADE DE ODOR

7.1. Introdução

O Brasil é reconhecido mundialmente por sua riqueza botânica e variedade de especiarias, que conferem à culinária nacional uma identidade aromática única (NASCIMENTO *et al.*, 2024). A complexidade sensorial dessas especiarias se deve, em grande parte, à presença de COVs, entre os quais os terpenos se destacam por contribuírem intensamente com notas florais, cítricas e herbáceas. Apesar de sua importância tanto para a aceitabilidade sensorial quanto para a funcionalidade biológica dos alimentos, a caracterização sistemática dos terpenos presentes nas especiarias brasileiras ainda é incipiente, especialmente no que se refere à identificação dos compostos-chave que efetivamente determinam o perfil aromático percebido.

Embora a identificação e quantificação de terpenos sejam etapas essenciais, compreender sua real contribuição sensorial requer uma abordagem mais refinada. Nesse sentido, a aplicação do valor da atividade de odor (OAV) representa um avanço metodológico decisivo (WANG, M. Q. *et al.*, 2020; YU, D. XIN *et al.*, 2022). O OAV é definido como a razão entre a concentração do composto volátil e sua percepção olfativa, permitindo uma quantificação objetiva do impacto sensorial de cada componente individual. Compostos com OAV superior a 1 são considerados relevantes para o perfil aromático global, enquanto aqueles abaixo desse limite podem contribuir de forma sinérgica ou por efeitos de mascaramento (SUN, L. BIN *et al.*, 2020; ZHU, J. *et al.*, 2016).

Portanto, a principal inovação deste estudo reside na integração de três abordagens complementares e altamente eficazes: (I) a extração seletiva de terpenos por meio do sistema HMCart-DI-SPME, (II) a separação e identificação precisa dos compostos utilizando GC×GC/MS, e (III) a avaliação do impacto aromático por meio do cálculo dos OAVs (Figura 54). Essa combinação inédita de técnicas permite uma caracterização aprofundada dos terpenos presentes nas especiarias brasileiras, possibilitando não apenas

a identificação dos COVs, mas também a determinação científica daqueles que realmente contribuem para o aroma percebido.

Ao aliar uma extração ambientalmente eficiente, separação analítica de alta resolução e quantificação sensorial direcionada, este estudo propõe uma nova perspectiva metodológica para a análise de voláteis em matrizes alimentares complexas. Além disso, oferece uma contribuição relevante para o avanço do conhecimento em química de aromas e para a valorização da biodiversidade nacional no contexto da ciência dos alimentos. Dessa forma, o objetivo deste capítulo foi estabelecer um protocolo integrado para a caracterização dos principais terpenos em especiarias brasileiras, demonstrando a eficácia da metodologia combinada e revelando os compostos odorantes responsáveis pelas notáveis propriedades sensoriais desses produtos tradicionais.

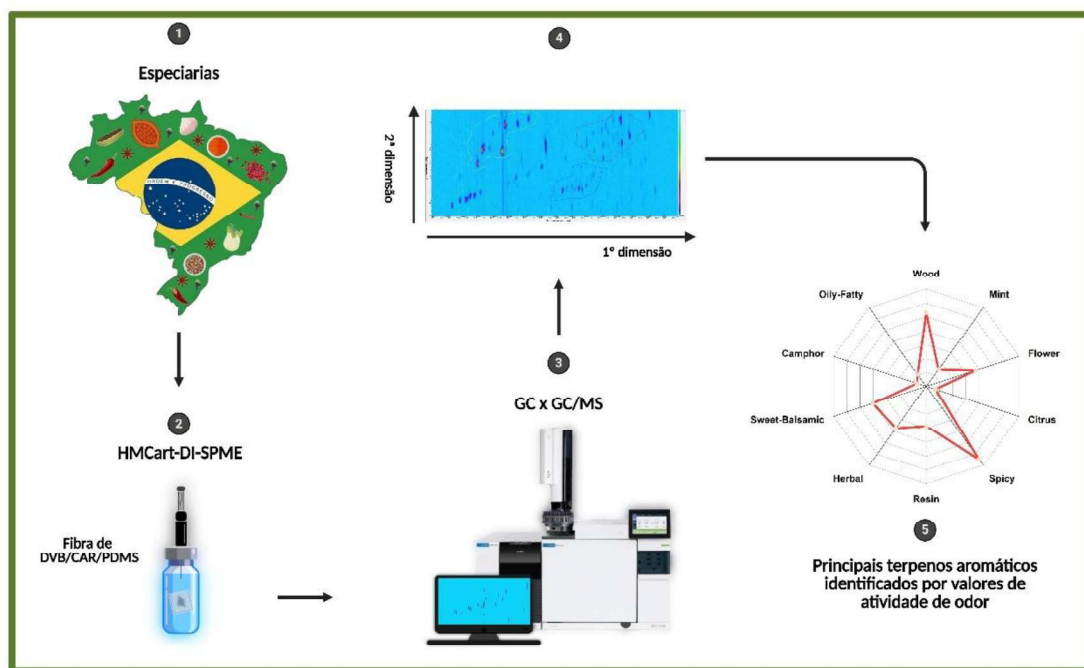


Figura 54. Representação esquemática dos objetivos do capítulo com aplicação do HMCart na análise de terpenos e avaliação de OAV.

7.2. Materiais e métodos

7.2.1. Reagentes

As soluções padrão utilizadas neste estudo continham 13 terpenos. O padrão de terpenos foi fornecido pela Supelco (Bellefonte, EUA) com concentração de 2000,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os compostos incluídos nesta solução foram: β -pineno (97,5%), careno (99,3%), *p*-cimeno (98,7%), limoneno (98,6%), terpinoleno (99,0%), linalol (99,6%), cânfora (99,8%), borneol (99,0%), α -terpineol (98,8%), geraniol (99,0%), β -cariofileno (98,8%), *cis*-nerolidol (96,2%) e β -eudesmol (98,4%). Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC: acetonitrila e acetona (Darmstadt, Alemanha), e a água ultrapura foi obtida em um sistema de purificação Milli-Q da Millipore (Burlington, MA, EUA).

7.2.2. Seleção das amostras

Um total de 26 amostras de especiarias foi analisado neste estudo, todas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, em 2024. As amostras incluíram uma seleção diversificada, composta por: pimenta-branca (*Piper nigrum*), pimenta-caiena (*Capsicum annuum*), pimenta chipotle (*Capsicum annuum*), pimenta-rosa (*Schinus terebinthifolia*), pimenta-malagueta (*Capsicum frutescens*), pimenta-do-reino preta (*Piper nigrum*), pimenta síria (geralmente uma mistura que pode incluir *Piper nigrum* e *Pimenta dioica*), pimenta chili (*Capsicum* spp.), páprica (*Capsicum annuum*), louro (*Laurus nobilis*), *lemon pepper* (mistura que pode conter *Piper nigrum* e *Citrus limon*), hibisco (*Hibiscus sabdariffa*), gengibre (*Zingiber officinale*), açafrão verdadeiro (*Crocus sativus*), cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), alho (*Allium sativum*), canela (*Cinnamomum cassia*), cebola (*Allium cepa*), coentro (*Coriandrum sativum*), cominho (*Cuminum cyminum*), curry (mistura que pode conter *Curcuma longa*, *Coriandrum sativum*, *Cuminum cyminum*, entre outros), mostarda (*Brassica* spp.), alecrim (*Salvia*

rosmarinus), hortelã (*Mentha* spp.), orégano (*Origanum vulgare*) e urucum (*Bixa orellana*).

7.2.3. Procedimento HMCart-DI-SPME

A amostra (400,0 mg) foi inserida no HMCart, vedado e submerso em 19,0 mL de água ultrapura contendo 100,0 µL de acetato de etila como modificador, mantendo-se o sistema em equilíbrio por 10,00 min. O suporte manual de SPME e a fibra de 30/50 µm de divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxana (DVB/CAR/PDMS) foram adquiridos da Merck KGaA (Darmstadt, Alemanha). A fibra foi imersa diretamente na fase aquosa por 35,00 min a 45,0 °C, com agitação a 600 rpm. Em seguida, a fibra foi inserida no injetor do cromatógrafo para dessorção térmica dos analitos a 250,0 °C por 2,50 min em modo *splitless*, seguido de 2,50 min em modo *split* (20:1).

7.2.4. Condições cromatográficas: GC×GC/MS

As análises foram realizadas em um sistema de GC×GC modelo 8890 da Agilent Technologies (Santa Clara, EUA), acoplado a um MS (MSD 5577B, Agilent Technologies). O sistema utilizou uma coluna capilar DB-5MS (20,0 m × 0,180 mm × 0,180 µm) na 1D e uma coluna HP-INNOWax (5,0 m × 0,250 mm × 0,150 µm) na 2D. As condições cromatográficas foram as seguintes: gás de arraste: hidrogênio, com fluxo de 0,5 mL min⁻¹; temperatura do injetor a 250,0 °C, operando em modo *splitless*. O programa de temperatura do forno iniciou em 50,0 °C (mantido por 1,00 min), seguido de uma taxa de aquecimento de 8,0 °C min⁻¹ até 250,0 °C (mantido por 4,00 min). A temperatura da linha de transferência foi ajustada para 260,0 °C. O MS operou no modo de ionização por EI (70 eV), com temperatura da fonte iônica de 300,0 °C, taxa de aquisição de 20 Hz e faixa de varredura de massa entre 45 e 500 u. O sistema foi equipado com um modulador de fluxo diferencial do tipo *Reverse Fill/Flush* (Agilent G4566A), com tempo de modulação otimizado de 4,000 s e tempo de injeção de 0,150 s.

7.2.5. Planejamento fatorial experimental

Para otimizar o método HMCart-DI-SPME, foi realizado um planejamento fatorial fracionado do tipo 2_{IV}^{5-1} com dois estágios e três pontos centrais, utilizando o *software* Design Expert v13 (2021), da Stat-Ease (Minneapolis, EUA). Os valores experimentais dessas variáveis estão descritos na Tabela A22 (em APÊNDICE E). O tempo de extração variou entre 30,00, 35,00 e 40,00 min; a temperatura de extração entre 30,0, 45,0 e 60,0 °C; a rotação entre 50, 300 e 600 rpm; o tempo de equilíbrio entre 5,00, 10,00 e 15,00 min. O modificador consistiu em uma mistura binária de acetato de etila e acetona. No delineamento experimental, o nível -1 corresponde a uma razão de 100:0 µL (acetato de etila:acetona), o nível 0 a uma mistura de 50:50 µL, e o nível +1 a uma razão de 0:100 µL. A variável-resposta selecionada foi a média geométrica dos volumes de pico normalizados dos sinais de terpenos extraídos via GC×GC/MS.

7.2.6. Validação Analítica

A quantificação dos terpenos nas amostras foi realizada conforme os critérios da Eurachem (2014) (EURACHEM, 2014) para validação de métodos analíticos. Seguindo os mesmos procedimentos na seção 3.2.5. *Validação Analítica*. A linearidade do método foi avaliada por meio de curvas de calibração com seis concentrações (100,0; 350,0; 700,0; 1050,0; 1400,0; 1750,0 e 2000,0 µg kg⁻¹), analisadas em triplicata. A precisão/recuperação foi realizada por seis réplicas de três concentrações (350,0; 1050,0 e 1750,0 µg kg⁻¹).

7.2.7. Identificação e quantificação dos terpenos

Para identificação dos terpenos foi utilizado o mesmo procedimento utilizado no item 2.2.8. *Identificação dos compostos*.

A quantificação dos compostos para os quais não havia padrões comerciais disponíveis foi realizada de forma semi-quantitativa. Utilizaram-se curvas de calibração de padrões análogos com base em similaridades estruturais, funcionais e de resposta espectrométrica (JOY; JACKSON; COOLONG, 2025): limoneno para monoterpenos hidrocarbonetos; α -terpineol para monoterpenos oxigenados; β -cariofileno para sesquiterpenos hidrocarbonetos; e β -eudesmol para sesquiterpenos oxigenados. Essa abordagem permitiu a estimativa das concentrações relativas desses compostos com base nas respostas instrumentais e possibilitou o cálculo posterior dos OAVs (GIOVANNONI *et al.*, 2023).

7.2.8. Valor de atividade de odor (OAV)

O OAV é uma métrica fundamental para avaliar a contribuição relativa de COVs ao perfil aromático de uma matriz. Seu cálculo, representado pela Equação 15, estabelece a razão entre a concentração do composto na amostra (C) e seu limiar de percepção olfativa (OT). É importante destacar que os valores de OT podem ser determinados em diferentes fases (líquida, gasosa ou em matriz alimentar simulada), o que pode influenciar significativamente a interpretação dos resultados. Neste estudo, foram considerados os valores de OT determinados na fase líquida, conforme descrito por Gemert (2011) (GEMERT, 2011). Em geral, compostos com $OAV > 1$ são considerados relevantes sensorialmente, indicando que sua concentração supera o limiar de percepção olfativa e, portanto, podem influenciar significativamente o aroma percebido (SCHIEBERLE, 1995).

$$OAV = \frac{C}{OT} \quad \{15\}$$

7.3. Resultados e Discussões

7.3.1. Otimização do planejamento fatorial experimental

A primeira etapa para a separação, detecção e quantificação dos terpenos por GC×GC consistiu na criteriosa seleção do conjunto de colunas cromatográficas. O objetivo era maximizar a ortogonalidade entre as duas dimensões de separação, garantindo mecanismos de retenção da 1D independentes e complementares aos da 2D. Neste estudo, foi selecionada a coluna DB-5MS (apolar, 20,0 m × 0,180 mm × 0,180 μm) para a 1D, devido à sua elevada eficiência e desempenho comprovado na separação de compostos de baixa polaridade, conforme relatado em estudos anteriores (NOLVACHAI; AMARAL; MARRIOTT, 2023; ZAMOLO; WÜST, 2022). Para a 2D, foi escolhida a coluna DB-INNOWax (alta polaridade, 5,0 m × 0,250 mm × 0,150 μm), cuja fase estacionária polar proporciona uma separação refinada de compostos estruturalmente similares.

A combinação dessas colunas mostrou desempenho satisfatório, sendo coerente com trabalhos prévios que utilizaram configurações semelhantes para a análise de terpenos em produtos naturais como especiarias, ervas, frutas e vegetais (CHEUNG *et al.*, 2022; LIM *et al.*, 2020; WIECZOREK *et al.*, 2022). Conforme ilustrado na Figura 55, o método cromatográfico otimizado permitiu uma separação eficiente e identificação confiável dos terpenos. O período de modulação de 4,000 s proporcionou uma distribuição organizada e estruturada dos analitos no gráfico de contorno, permitindo o agrupamento dos compostos de acordo com suas propriedades físico-químicas. Os terpenos foram separados em quatro grupos principais: monoterpenos hidrocarbonetos, monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos hidrocarbonetos e sesquiterpenos oxigenados. Essa estruturação favoreceu uma visualização clara do perfil químico da amostra e evidenciou o potencial do GC×GC como ferramenta para a caracterização abrangente de misturas voláteis complexas.

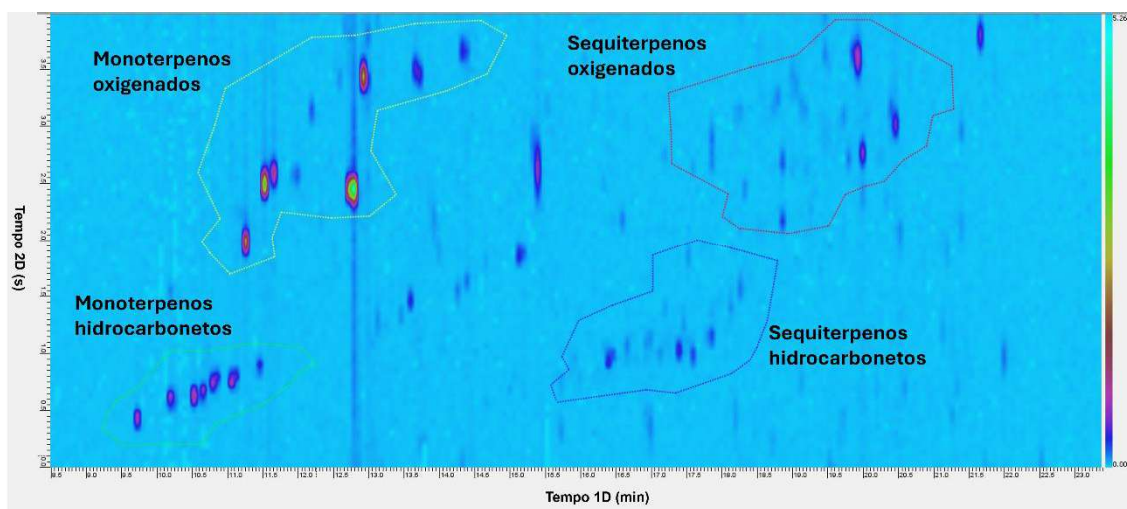


Figura 55. Diagrama de cores das séries homólogas de compostos terpênicos em pimenta-rosa (*Schinus terebinthifolia*), analisadas por HMCart-DI-SPME-GCxGC/MS.

Uma métrica de ortogonalidade, denominada Equações Asterisco, desenvolvida por Camenzuli e Schoenmakers (2014) (CAMENZULI; SCHOENMAKERS, 2014), foi utilizada para avaliar a separação cromatográfica obtida por GC×GC. Essa abordagem quantifica a dispersão dos picos em regiões específicas do espaço cromatográfico bidimensional, previamente definidas pelos autores, com o objetivo de mensurar o grau de aproveitamento da separação nas duas dimensões. Neste estudo, foi calculado o grau de ortogonalidade (A_0), cujo valor varia de 0 (não ortogonal) a 1 (totalmente ortogonal). O valor obtido, $A_0 = 0,73$, indica uma boa ortogonalidade entre as duas dimensões de separação, o que sugere que os mecanismos cromatográficos utilizados foram independentes e que os analitos foram eficientemente distribuídos ao longo do espaço cromatográfico. Esse resultado demonstra a eficácia da metodologia aplicada para promover uma separação abrangente e representativa dos componentes da amostra.

A Figura 56 apresenta os resultados gráficos da otimização experimental realizada por meio de um planejamento fatorial completo em dois níveis, aplicado à extração de terpenos em especiarias brasileiras utilizando o método HMCart-DI-SPME. O diagrama de Pareto (Figura 56a) evidencia a influência significativa dos fatores avaliados sobre a eficiência da extração. Dentre as variáveis testadas, apenas duas apresentaram efeitos estatisticamente significativos: a agitação (efeito positivo) e a composição do modificador (efeito negativo). Esses resultados indicam que o aumento da velocidade de agitação e a substituição da acetona por acetato de etila estão associados a uma maior recuperação dos

analitos. Destaca-se ainda que não foram observadas interações significativas entre os fatores, sugerindo que seus efeitos são aditivos e independentes.

A superfície de resposta (Figura 56b) demonstra a influência dos fatores experimentais na eficiência da extração. A curvatura observada confirma o predomínio dos efeitos lineares, indicando que o aumento progressivo da velocidade de agitação contribui positivamente, de forma proporcional, para o desempenho do método. As melhores respostas analíticas foram obtidas com 100% de acetato de etila como modificador e velocidade de agitação de 600 rpm. O incremento na agitação favorece a eficiência da extração, provavelmente devido ao aumento da turbulência no sistema, que promove maior lixiviação dos compostos da matriz para a fase líquida e melhora o contato dos analitos com a fibra de SPME.

O uso do acetato de etila como modificador está em concordância com estudos prévios sobre extração de terpenos (JIANG; KEMPINSKI; CHAPPELL, 2016; POPOV *et al.*, 2017), que relataram o desempenho superior desse solvente na recuperação de COVs e COSVs. Devido à presença de grupos polares e apolares em sua estrutura molecular, o acetato de etila atua como solvente versátil, capaz de solubilizar eficientemente tanto terpenos hidrocarbonetos quanto oxigenados. Esse modificador não apenas aumenta a solubilidade dos analitos, como também favorece sua adsorção na fibra de SPME, processos diretamente influenciados pelas condições operacionais. Além disso, sua presença contribui para a seletividade do método ao promover a difusão dos compostos na matriz e facilitar sua transferência e extração.

Os demais parâmetros avaliados não apresentaram efeitos estatisticamente significativos (positivos ou negativos), sendo mantidos nos valores centrais do planejamento experimental. Dessa forma, as condições otimizadas para a extração de terpenos na matriz estudada foram: temperatura de 45,0 °C, tempo de extração de 35,0 min, tempo de equilíbrio de 10,0 min, agitação a 600 rpm e adição de 100 µL de acetato de etila como modificador.

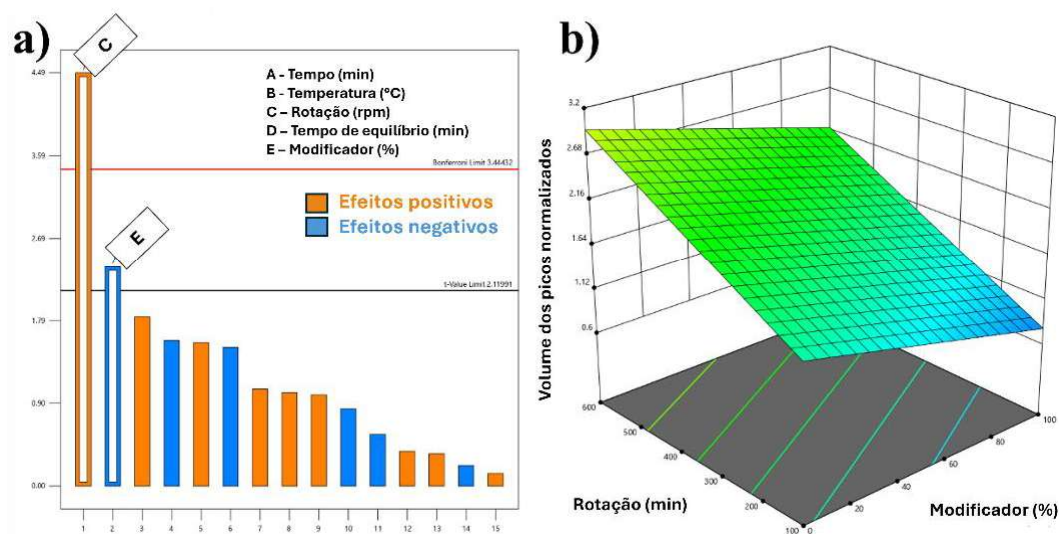


Figura 56. Resultados gráficos da otimização experimental realizada com planejamento fatorial fracionado para o método HMCart-DI-SPME aplicado à extração de terpenos em especiarias. a) Diagramas de Pareto indicando os efeitos significativos dos fatores avaliados sobre a eficiência da extração. b) Superfície de resposta representando a influência da composição do modificador e da velocidade de agitação na extração dos terpenos.

7.3.2. Validação Analítica

A **Tabela 8** apresenta os parâmetros de validação analítica para a determinação de terpenos utilizando o método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS. A validação do método foi conduzida conforme as diretrizes amplamente aceitas, incluindo a avaliação da linearidade, LD e LQ, precisão (intra e inter-dia) e recuperação. A alta sensibilidade e seletividade proporcionadas pelo sistema GC×GC/MS, aliadas à eficiência de extração do HMCart em modo de imersão direta, permitiram a quantificação confiável de terpenos hidrocarbonetos e oxigenados em matrizes complexas.

Tabela 8. Resultados de desempenho na validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação

Terpenos (inglês)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Linearidade (R^2)	Regressão	Precisão Intra-dia (%) n = 6	Precisão inter-dia (%) n = 12	Recuperação (%)
β -Pino	1,38	4,20	0,9675	$23286x + 27399212$	12,85	12,24	102,00
Careno	0,78	2,37	0,9845	$42256x + 532583$	10,83	8,98	104,00
p-Cimeno	0,91	2,75	0,9824	$71289x + 9552188$	6,88	9,42	98,67

Tabela 8. Resultados de desempenho na validação analítica do método HMCart-DI-SPME-GCxGC/MS para os parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) e recuperação

Terpenos (inglês)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Linearidade (R^2)	Regressão	Precisão Intra-dia (%) n = 6	Precisão inter-dia (%) n = 12	Recuperação (%)
Limoneno	1,13	3,42	0,9782	45883x + 17456660	4,86	5,26	102,33
Terpinoleno	1,99	6,04	0,9869	37127x - 2222223	8,39	10,67	101,00
Linalool	1,03	3,13	0,9817	44521x + 39094736	4,21	5,85	98,67
Camfor	1,34	4,06	0,9696	36098x + 25864793	7,42	8,67	102,33
Borneol	0,93	2,82	0,9851	49659x + 35449726	8,43	7,73	93,00
α -Terpineol	1,68	5,08	0,9533	48157x + 36992277	6,05	6,16	101,67
Geraniol	1,23	3,75	0,9742	43845x + 15638023	6,68	8,66	102,30
β -Cariofileno	1,10	3,33	0,9793	14535x + 2405248	6,31	10,82	107,00
cis-Nerolidol	1,14	3,46	0,9777	59833x + 762649	7,85	8,18	93,50
β -Eudesmol	0,87	2,63	0,987	48976x + 25552753	5,08	6,33	100,20

Os resultados da validação mostraram um desempenho analítico consistente e de alta qualidade. Os LDs variaram de 0,78 a 1,99 $\mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto os LQs estiveram entre 2,37 e 6,04 $\mu\text{g kg}^{-1}$, indicando excelente sensibilidade, característica essencial para a análise de OEs e condimentos. A linearidade, expressa pelos coeficientes de determinação (R^2), foi satisfatória para todos os compostos analisados, com valores entre 0,9533 (α -terpineol) e 0,9870 (β -eudesmol), evidenciando a confiabilidade do método para análises quantitativas. A precisão apresentou variações intra-dia entre 4,21% e 12,85% e interdia entre 5,26% e 12,24%, estando dentro dos limites aceitáveis para métodos cromatográficos. As taxas de recuperação superaram 93% para todos os compostos, atingindo até 107%, mesmo na presença de interferências da matriz, valores compatíveis com os critérios aceitos internacionalmente (entre 80 e 120%) (OLIVEIRA, J. B. DE *et al.*, 2022).

A comparação dos resultados obtidos com métodos descritos na literatura, como HS-SPME (TRIAUX *et al.*, 2019), extração sorptiva no modo *headspace* (HS-SE) (TRIAUX *et al.*, 2019), HD (BAJER *et al.*, 2016) e HS-SDME (TRIAUX *et al.*, 2020), mostra que o método proposto, HMCart-DI-SPME, é altamente competitivo e superior em diversos aspectos.

Do ponto de vista da sensibilidade, o método validado demonstrou LQs inferiores aos relatados para técnicas bem estabelecidas. Especificamente, os LQs descritos na literatura incluem: HS-SPME (20 a 1300 $\mu\text{g kg}^{-1}$), HS-SE (30 a 870 $\mu\text{g kg}^{-1}$), HS-SDME (470 a 86400 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e HD (0,15 a 0,40 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Os LDs seguiram a mesma tendência, confirmando a elevada sensibilidade do HMCart-DI-SPME em relação aos métodos convencionais.

Quanto à precisão, o método validado apresentou excelente reprodutibilidade, com desvios inferiores a 13% (RSD) em todas as análises. Esse desempenho é comparável, ou até superior, ao de métodos tradicionais, como HD (RSD < 10%), HS-SPME e HS-SE (RSD < 15%) e HS-SDME (até 20%). Dessa forma, o HMCart-DI-SPME assegura consistência analítica mesmo em matrizes complexas como especiarias e condimentos. Em relação à exatidão, os valores de recuperação obtidos (entre 93% e 107%) estão de acordo com os critérios internacionais de validação e semelhantes aos obtidos por HD, cujas recuperações variam entre 85% e 115%.

Além dos parâmetros quantitativos, o uso da GC×GC confere uma vantagem qualitativa importante ao método: a elevada capacidade de separação, que reduz significativamente o risco de coeluições, comuns na análise de COVs com estruturas e massas similares. Essa capacidade é particularmente relevante em matrizes complexas como especiarias, onde há alto grau de sobreposição entre compostos aromáticos. Outro diferencial do método é a eliminação do uso de solventes orgânicos e a redução do tempo de preparo das amostras, tornando-o não apenas mais sustentável, mas também mais prático para aplicações de rotina.

Em resumo, o método validado apresentou elevada precisão e resposta analítica consistente, especialmente para compostos de uma mesma classe química, o que evidencia a estabilidade tanto da etapa de extração quanto da detecção. Portanto, o HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS se destaca como uma ferramenta moderna e poderosa para a análise de terpenos, reunindo alta sensibilidade, precisão e seletividade, além de se mostrar mais sustentável e eficaz em comparação aos métodos convencionais descritos na literatura.

7.3.3. Identificação e quantificação de terpenos em especiarias

Os compostos terpênicos presentes em cada amostra de tempero brasileiro foram analisados por meio da metodologia HMCart-DI-SPME acoplada à GC×GC/MS. Um total de 125 terpenos foi identificado, conforme listado na Tabela 27(em APÊNDICE E), incluindo seus tempos de retenção, índices de retenção e concentrações estimadas. A distribuição dos terpenos entre as diferentes especiarias é apresentada no mapa de calor

da Figura 57. Além disso, os compostos foram classificados em cinco diferentes classes químicas com base em suas estruturas: monoterpenos hidrocarbonetos, monoterpenos oxigenados, terpenos aromáticos, sesquiterpenos hidrocarbonetos e sesquiterpenos oxigenados.

Os sesquiterpenos hidrocarbonetos representaram o grupo predominante, com um total de 39 compostos identificados, seguidos por sesquiterpenos oxigenados (37), monoterpenos oxigenados (29), monoterpenos hidrocarbonetos (16) e terpenos aromáticos (4). Apesar disso, os monoterpenos oxigenados foram a fração mais abundante, tanto qualitativa quanto quantitativamente, com concentração média de 4954,91 $\mu\text{g kg}^{-1}$, seguidos por monoterpenos hidrocarbonetos (média = 3874,91 $\mu\text{g kg}^{-1}$), sesquiterpenos hidrocarbonetos (média = 3050,68 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e sesquiterpenos oxigenados (média = 1483,25 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Dentre os compostos individuais, o linalol destacou-se como o terpeno mais abundante, sendo detectado em todas as amostras, com concentração média de 617,57 $\mu\text{g kg}^{-1}$, variando de 1,38 $\mu\text{g kg}^{-1}$ até > 2000,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Trata-se de um álcool monoterpênico com aroma floral e cítrico característico, amplamente relatado como marcador sensorial em frutas e flores. Sua alta concentração sugere papel relevante na percepção sensorial das amostras analisadas. Outros compostos de destaque incluem β -cariofileno (média = 1165,33 $\mu\text{g kg}^{-1}$) presente em 24 amostras, terpinen-4-ol (média = 1751,25 $\mu\text{g kg}^{-1}$) em 24 amostras e α -terpineol (média = 1037,75 $\mu\text{g kg}^{-1}$) em 23 amostras. Também foram encontrados compostos com concentrações médias superiores a 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, como AR-turmerona (média = 1674,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ – 14 amostras), curlona (média = 1158,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$ – 11 amostras) e eucaliptol (média = 1040,27 $\mu\text{g kg}^{-1}$ – 10 amostras).

Por outro lado, diversos terpenos foram detectados em concentrações significativamente baixas, muitas vezes próximas ao LD do método. Compostos como α -felandreno, α -thujeno, *cis*-sabinol, δ -cadineno, viridifloreno e *cis*- β -terpineol apresentaram concentrações abaixo do LQ em várias amostras.

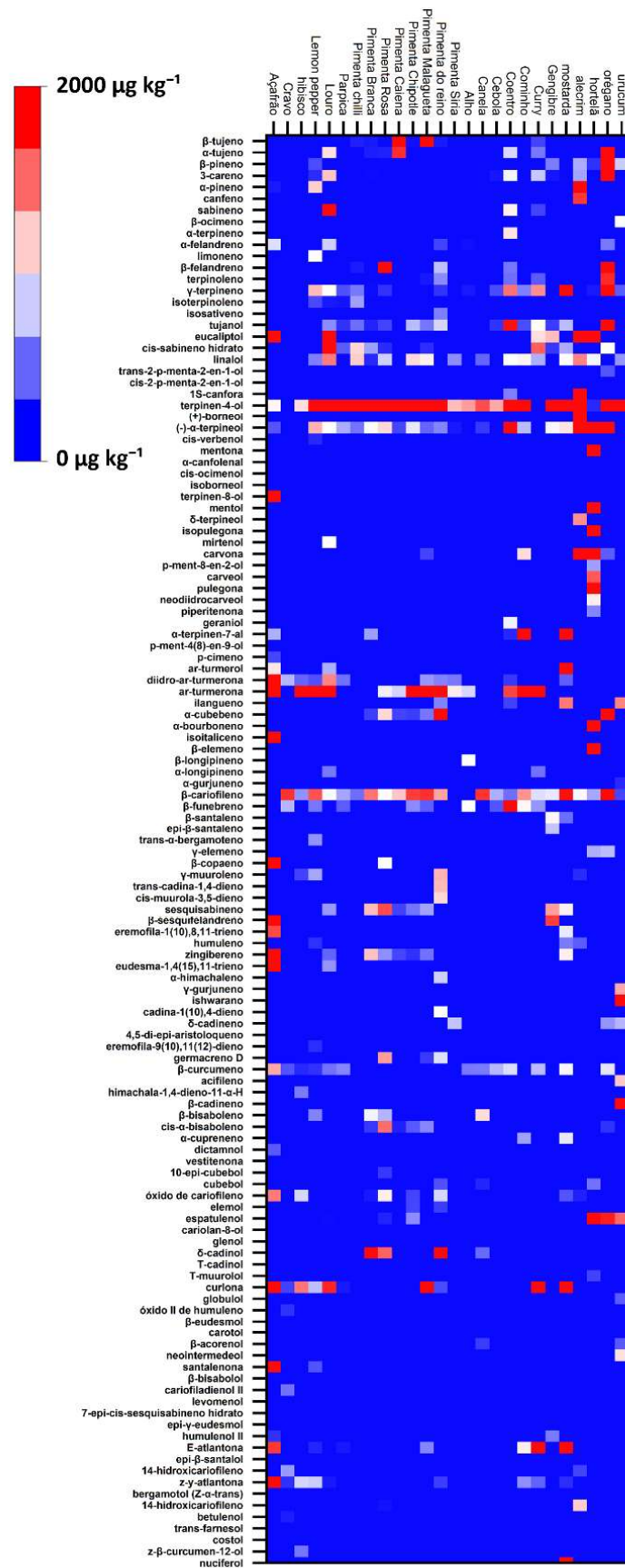


Figura 57. Mapa de calor representando as concentrações dos terpenos identificados nas especiarias analisadas.

Em termos de diversidade química, a amostra com maior número de compostos identificados foi a pimenta-rosa, com um total de 40 terpenos distintos. Outras amostras com alta diversidade foram açafraão (37 compostos), folha de louro (35) e pimenta-do-reino (34). Em contraste, a amostra de pimenta síria apresentou a menor diversidade, com apenas 13 compostos identificados, resultado inesperado para uma mistura de pimentas. Esse fato pode indicar perdas de compostos durante o processamento. De forma semelhante, o alho apresentou apenas 15 compostos terpênicos, sugerindo um perfil mais simples; no entanto, essa amostra foi marcada por uma maior diversidade de compostos sulfurados (MOLINA-CALLE; PRIEGO-CAPOTE; LUQUE DE CASTRO, 2017).

A distribuição química entre os diferentes gêneros botânicos refletiu padrões esperados. Espécies da família *Lamiaceae*, como hortelã, alecrim, orégano e tomilho, exibiram combinações ricas em monoterpenos oxigenados (como linalol, eucaliptol e α -terpineol), além de fenóis aromáticos como o carvacrol (HAJDARI *et al.*, 2020; NIETO, 2017; RODRÍGUEZ-SOLANA *et al.*, 2014). Esses compostos são amplamente reconhecidos por suas propriedades sensoriais intensas e por uma variedade de atividades farmacológicas.

A técnica HMCart-DI-SPME apresentou extração eficaz de COVs e COSVs, abrangendo ampla gama de polaridades e massas moleculares. A associação com análise cromatográfica abrangente permitiu a identificação tanto de constituintes majoritários quanto de compostos traço (< LQ), evidenciando a complexidade química das amostras analisadas. Em síntese, os dados obtidos mostram que as especiarias estudadas possuem perfis terpênicos distintos, com compostos recorrentes que caracterizam grupos botânicos específicos e contribuem para suas propriedades sensoriais e funcionais. A análise combinada de abundância e concentração aprimora não apenas a compreensão dos aspectos sensoriais das plantas aromáticas, mas também fornece base para aplicações nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética.

7.3.4. Principais terpenos responsáveis pelo aroma identificados por OAV nas especiarias

A contribuição de um determinado composto para o aroma global das especiarias brasileiras depende não apenas de sua concentração, mas também de seu OAV. Normalmente, os compostos com maiores valores de OAV são considerados os principais

responsáveis pelo perfil olfativo da amostra. Conforme apresentado na Tabela A23 (em APÊNDICE E), foram determinados os OAVs de 48 terpenos diferentes.

A análise dos dados revelou que alguns terpenos apresentaram OAVs extremamente elevados, sugerindo uma influência sensorial marcante nas amostras analisadas. Dentre eles, destaca-se o eucaliptol, com valores superiores a 1800, seguido por β -ocimeno (395,21), linalol (151,44), pulegona (144,81), geraniol (143,60), β -felandreno (138,15) e carvona (106,85). Esses compostos, cujos valores excedem amplamente seus respectivos limiares de percepção olfativa, figuram como os principais responsáveis pelos aromas característicos das especiarias estudadas.

Além da intensidade, outros compostos apresentaram OAVs superiores a 1, indicando possível contribuição para o aroma total. Compostos como limoneno, α -terpineno e γ -terpineno conferem notas frescas e cítricas; β -cariofileno, β -cadineno e elemol trazem nuances amadeiradas; enquanto linalol, geraniol e *trans*-farnesol são responsáveis por notas florais. α -Felandreno e α -terpineno-7-al adicionam toques picantes ao perfil aromático. Essa diversidade sensorial confere complexidade e sofisticação ao perfil aromático das especiarias brasileiros, revelando camadas de aromas que variam de cítricas e picantes a balsâmicas.

Outro aspecto relevante é a presença de compostos com limiares olfativos extremamente baixos, como isoborneol, mirtenol, geraniol e *p*-cimeno, que podem apresentar altos OAVs mesmo em concentrações reduzidas. Isso demonstra que esses terpenos são altamente eficazes na modulação sensorial e podem exercer um papel decisivo no aroma, mesmo quando presentes em níveis traços.

Por outro lado, alguns compostos, embora detectados, apresentaram OAVs baixos (OAV < 1), como *cis*- α -bisaboleno, óxido de cariofileno, elemol, espatulenol, δ -cadinol, *T*-cadinol, *T*-muurolol, óxido de humuleno II, β -eudesmol, β -bisabolol, levomenol, *epi*- γ -eudesmol, *epi*- β -santalol e *trans*-farnesol, sugerindo contribuição sensorial mais sutil. No entanto, compostos com baixo OAV não devem ser desconsiderados, uma vez que podem atuar sinergicamente com outros voláteis e influenciar a percepção geral do aroma.

Em resumo, a avaliação dos terpenos com base em seus OAVs permitiu identificar os compostos-chave responsáveis por caracterizar o perfil aromático das especiarias analisadas. Esses compostos foram organizados em dez categorias olfativas principais:

amadeirada, mentolada/fresca, floral, cítrica, picante, resinosa, herbácea, doce/balsâmica, cânfora e oleosa/gordurosa.

- Notas amadeiradas incluem compostos como terpinoleno, mirtenol, β -cariofileno, humuleno, β -cadineno, óxido de cariofileno e elemol, comumente associados a aromas secos, quentes e profundos, característicos de madeiras finas e especiarias envelhecidas.
- Notas mentoladas ou frescas são atribuídas a compostos como eucaliptol, β -felandreno, carvona, carveol, pulegona, α -terpineol, α -felandreno e mentol, que evocam a sensação de frescor típica da hortelã, menta e cânfora.
- Notas florais, dominadas por linalol e geraniol, remetem a aromas delicados e adocicados, semelhantes aos de lavanda, rosa e flores brancas.
- Notas cítricas estão relacionadas a compostos como limoneno, 3-careno, terpinoleno e α -terpineno, evocando o frescor pungente de frutas cítricas como limão e laranja.
- Notas picantes são atribuídas a compostos como eucaliptol, sabineno, zingibereno, β -cariofileno, óxido de cariofileno e α -terpineno-7-al, comumente associados a especiarias quentes e aromáticos.
- Notas resinosas ou terpenoides, como as proporcionadas por α -pineno, β -pineno, sabineno, terpineno-4-ol e γ -terpineno, remetem a aromas penetrantes e pungentes, típicos de resinas e coníferas.
- Notas herbáceas incluem terpenos como β -ocimeno, espatulenol, terpinoleno e δ -cadinol, que evocam ervas frescas, folhas verdes e plantas medicinais.
- Notas doces/balsâmicas foram atribuídas a compostos como β -ocimeno, eucaliptol, β -bisaboleno, *cis*- α -bisaboleno e óxido de cariofileno, responsáveis por nuances suaves, doces e acolhedoras.
- Notas de cânfora, compostos por cânfeno, cânfora, borneol e isoborneol, formam um grupo caracterizado por aromas pungentes, medicinais e refrescantes.
- Por fim, compostos como α -terpineol e α -terpineno-7-al foram associados a um perfil oleoso ou gorduroso, caracterizado por uma textura aromática mais densa e persistente.

7.3.5. Perfis aromáticos dos terpenos identificados nas amostras de especiarias

Alguns radares de odor das especiarias brasileiras apresentados na Figura 58 (os demais radares são encontrados Figura A5-A8, em APÊNDICE D) ilustram visualmente os perfis aromáticos das diferentes amostras, com base na contribuição dos compostos terpênicos calculada a partir dos OAVs. Esses diagramas revelam não apenas a diversidade de aromas presentes nas especiarias, mas também como esses compostos interagem sensorialmente, contribuindo para o sabor característico da culinária brasileira.

Especiarias como açafrão, curry e gengibre apresentam perfis dominados por notas picantes, principalmente devido aos altos OAVs de compostos como eucaliptol, α -felandreno e zingibereno. Cravo, páprica e pimenta-caiena são marcados por notas picantes e amadeiradas, influenciadas pela expressiva presença de β -cariofileno. Pimentas como chipotle e malagueta exibem perfil semelhante, com caráter extremamente picante e leves notas florais e amadeiradas.

Outras variedades de pimentas demonstram perfis mais complexos. A pimenta chili combina notas florais, picantes e amadeiradas com toques cítricos e resinosos. A pimenta-branca tem um aroma intensamente picante, com nuances amadeiradas e herbáceas. Já a pimenta-rosa oferece uma combinação de notas picantes, herbais, doces, florais e amadeiradas. A pimenta-do-reino preta apresenta um perfil aromático versátil, com destaque para notas picantes, herbais, amadeiradas e resinosas, além de um leve toque mentolado. A pimenta-síria (uma mistura de especiarias) possui perfil floral, levemente picante e resinoso, influenciado por compostos semelhantes aos encontrados na canela e na noz-moscada. O tempero *lemon pepper*, que combina especiarias e raspas de limão, exibe um perfil diversificado com notas cítricas, picantes, resinosas e amadeiradas, dominadas por β -cariofileno, α -pineno e limoneno.

O hibisco apresenta um perfil floral e amadeirado, com destaque para geraniol e β -cariofileno. A folha de louro exibe aromas herbáceos, amadeirados, mentolados, florais e levemente resinosos. A canela combina intensas notas amadeiradas, picantes e doce-balsâmicas. O alho é marcado por forte presença de notas pungentes, resinosas e picantes, perfil semelhante ao da cebola, que também apresenta características aromáticas pungentes, resinosas e amadeiradas — ambos frequentemente utilizados como base aromática na culinária.

O coentro contém alto teor de linalol, resultando em notas cítricas e levemente resinosas. O cominho é caracterizado pela presença de carvona, que lhe confere um aroma mentolado, além de notas amadeiradas, florais, cítricas e picantes. A mostarda apresenta um perfil predominantemente picante e oleoso-gorduroso, influenciado por α -terpineno-7-al. O alecrim possui um radar aromático dominado por carvona, eucaliptol e α -pineno, conferindo aromas mentolados, picantes e resinosos. A hortelã, com compostos como carvona, carveol, pulegona e mentol, apresenta perfil intensamente mentolado. O orégano exibe um perfil robusto e completo, com notas herbais, resinosas, picantes, amadeiradas, mentoladas e cânforadas. Por fim, o urucum é caracterizado por notas terrosas, herbáceas e doces.

Esses resultados destacam a ampla variedade de aromas e compostos presentes nas especiarias utilizadas na culinária brasileira. É importante ressaltar que, para a construção dos radares, foram consideradas apenas as contribuições dos terpenos. No entanto, as especiarias também contêm outros grupos químicos, como aldeídos, ésteres, cetonas e ácidos graxos, que exercem papel significativo no aroma final das amostras.

Observa-se que a pungência é uma das características marcantes das especiarias brasileiros, com algumas pimentas notoriamente conhecidas por sua intensidade. Além disso, muitos desses condimentos apresentam múltiplas notas aromáticas, o que os torna versáteis e adequados para uma ampla gama de preparações culinárias, desde carnes e peixes até molhos e sobremesas.

Em síntese, a análise por meio de radares de odores evidenciou a complexidade e a riqueza sensorial das especiarias brasileiras. Esta abordagem analítica permite não apenas uma classificação precisa dos perfis aromáticos, mas também amplia as possibilidades para o uso criativo desses ingredientes na gastronomia, contribuindo para a valorização cultural e a diversificação sensorial da culinária brasileira.

7.4. Conclusão

Este estudo mostrou a eficácia de uma abordagem analítica integrada, combinando o método verde de extração HMCart-DI-SPME, com a separação por GC×GC-MS e a avaliação sensorial mediada por OAV, para uma análise abrangente dos perfis de terpenos

em especiarias brasileiras. O método mostrou-se altamente seletivo, sensível e preciso, com desempenho superior em termos de LD e LQ, precisão e recuperação de compostos, quando comparado às técnicas convencionais. Ao todo, foram identificados 125 terpenos, e 48 compostos majoritariamente ativos do ponto de vista aromático foram determinados com base nos valores de OAV, permitindo a atribuição de descritores sensoriais nas diferentes amostras de especiarias. A abordagem adotada revelou a complexidade e a singularidade de cada matriz vegetal e destacou terpenos específicos, como eucaliptol, linalol, geraniol e β -cariofileno, como os principais responsáveis pelos perfis aromáticos característicos das especiarias tradicionais. A integração entre uma microextração otimizada, GC \times GC e quantificação/estimativa guiada por parâmetros sensoriais representa um avanço significativo no estado da arte da análise de COVs. A proposta apresenta grande potencial para aplicações em controle de qualidade de alimentos, desenvolvimento de novos produtos e na indústria de fragrâncias, oferecendo uma ferramenta robusta e sustentável para a análise de COVs em matrizes naturais complexas.

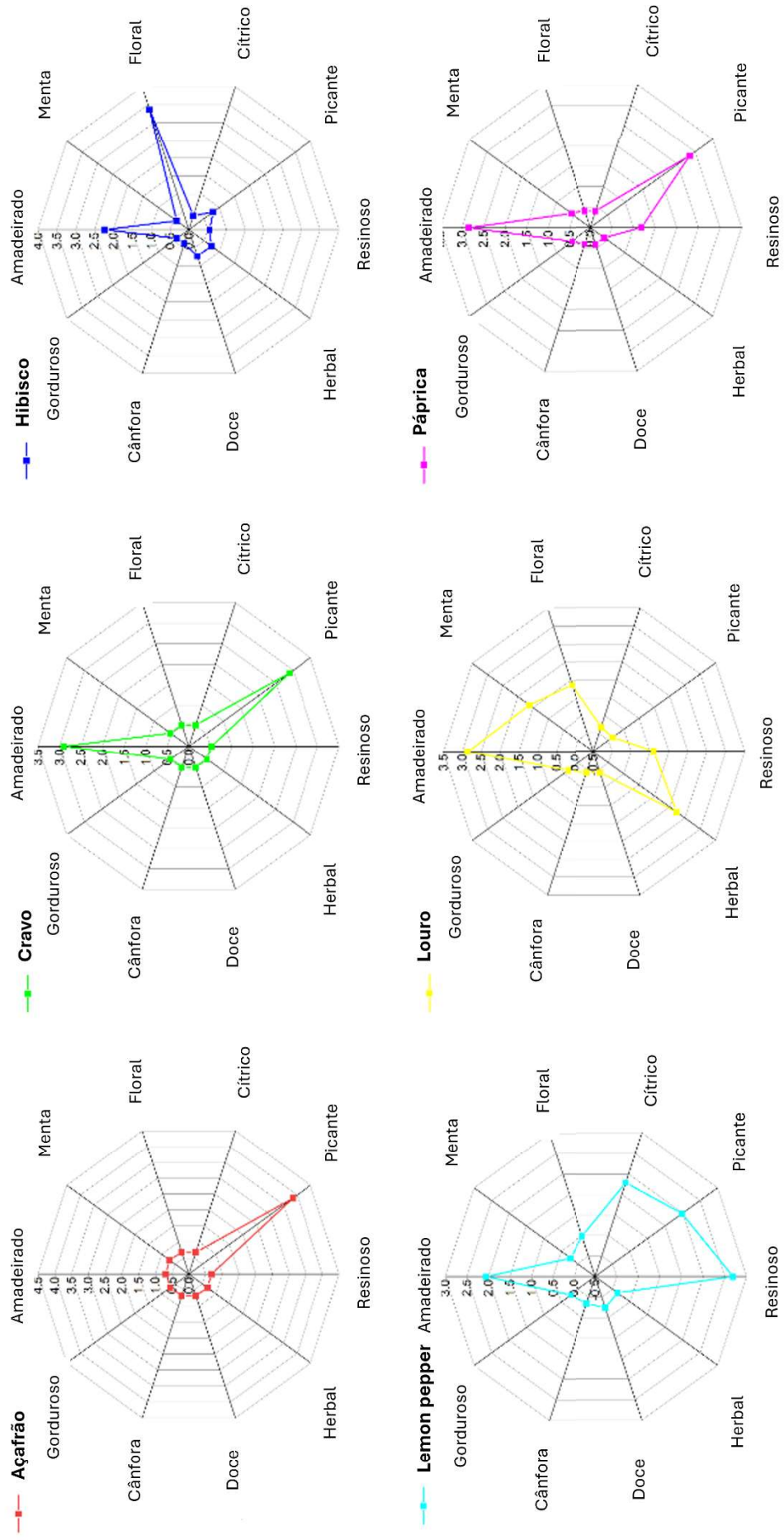


Figura 58. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados desta tese, respaldados por meio de evidências experimentais robustas e aplicações práticas, mostram que o HMCart representa uma inovação significativa no preparo de amostras para microextração em fase sólida. Sua construção simples, com base em material acessível e princípios físicos bem estabelecidos, aliada à seu desempenho analítico superior matrizes ambientais, vegetais, alimentares e farmacêuticas, atesta seu potencial como tecnologia auxiliar em laboratórios de análise.

As aplicações apresentadas ao longo do trabalho cobriram um amplo espectro de situações analíticas reais e complexas. No campo ambiental, a análise de HPAs em solos urbanos permitiu traçar perfis de contaminação e avaliar riscos à saúde humana a partir de métricas como BAP_{eq} . Na área de segurança do alimento, a metodologia proposta possibilitou a detecção e quantificação simultânea de HPAs e agrotóxicos em especiarias e ervas secas amplamente consumidas pela população, e os dados obtidos revelaram a presença de contaminantes e resíduos nas amostras.

No contexto do estudo do volatiloma, o uso do sistema HMCart-DI-SPME-GC×GC permitiu uma caracterização detalhada de COVs presentes em cascas de jabuticaba (*Plinia cauliflora*) e em uma seleção de PANCs. Esses resultados revelam o enorme potencial de aproveitamento de recursos naturais brasileiros não apenas em termos nutricionais, mas também como fontes de compostos bioativos e aromáticos com aplicações industriais, cosméticas e farmacêuticas. Já no estudo com especiarias brasileiras, a aplicação OAV associado à caracterização cromatográfica bidimensional abrangente forneceu uma abordagem inovadora para quantificar o impacto aromático de COVs e assim estabelecer perfis sensoriais mais objetivos e precisos.

Ao longo do trabalho, o HMCart-DI-SPME foi integrado com sistemas de GC×GC e os resultados obtidos revelaram:

- Elevada eficiência de extração e recuperação;
- Baixos LDs e LQs;
- Excelente seletividade na identificação de compostos;
- Redução significativa no uso de solventes e reagentes tóxicos;

- Precisão das análises mesmo em matrizes complexas.

Além dos resultados técnico-analíticos, este trabalho afirma o papel transformador da QAV. Todas as etapas do processo foram pensadas para reduzir o uso de solventes tóxicos, minimizar resíduos, simplificar procedimentos e utilizar o mínimo de amostra possível, sem comprometer a qualidade das informações obtidas. A aplicação da métrica AGREE demonstrou, de forma gráfica e comparativa, que os métodos desenvolvidos nesta tese apresentam vantagens ambientais significativas frente às metodologias tradicionais, muitas vezes baseadas em extrações intensivas com solventes e equipamentos de alto custo operacional.

Portanto, os avanços apresentados neste trabalho não se limitam ao desenvolvimento de uma nova ferramenta de preparo de amostras. Eles indicam uma nova perspectiva nas análises cromatográficas, onde inovação, sustentabilidade e aplicabilidade real caminham juntas. O HMCart é uma proposta metodológica que pode ser adaptada a diferentes contextos, ampliada para novas áreas da ciência e, com os devidos ajustes, utilizada em sistemas automatizados ou portáteis, ampliando ainda mais seu alcance.

Os resultados apresentados nesta tese visam fomentar novas investigações e aplicações, contribuindo com soluções concretas para desafios contemporâneos, como a análise de contaminantes, valorização da biodiversidade vegetal e a caracterização de produtos naturais. Ao integrar ciência, inovação tecnológica e compromisso sustentável, este trabalho reafirma o papel estratégico da química analítica como área estratégica para o desenvolvimento sustentável.

REFERÊNCIAS

- 'T LAM, R. U. E. Scrutiny of variance results for outliers: Cochran's test optimized. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, n. 1–2, p. 68–84, 2010.
- ABBAS, I. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. [S.l.]: **Springer International Publishing**, 2018. v. 16. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-017-0697-0>>.
- ADELEYE, A. O.; SOSAN, M. B.; OYEKUNLE, J. A. O. Dietary exposure assessment of organochlorine pesticides in two commonly grown leafy vegetables in South-western Nigeria. **Heliyon**, v. 5, n. 6, p. e01895, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01895>>.
- AJAYI, E. O.; SADIMENKO, A. P.; AFOLAYAN, A. J. GC-MS evaluation of Cymbopogon citratus (DC) Stapf oil obtained using modified hydrodistillation and microwave extraction methods. **Food Chemistry**, v. 209, p. 262–266, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.071>>.
- AL-SAGHEER, A. A. et al. Supplementation of diets for Oreochromis niloticus with essential oil extracts from lemongrass (Cymbopogon citratus) and geranium (Pelargonium graveolens) and effects on growth, intestinal microbiota, antioxidant and immune activities. **Aquaculture Nutrition**, v. 24, n. 3, p. 1006–1014, 2018.
- ALTHOFF, M. A. et al. Application of headspace and direct immersion solid-phase microextraction in the analysis of organothiophosphates related to the Chemical Weapons Convention from water and complex matrices. **Talanta**, v. 174, n. November 2016, p. 295–300, 2017.
- AMARAL, W. DO et al. Yield and chemical composition of the essential oil of species of the Asteraceae family from Atlantic Forest, South of Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v. 30, n. 4, p. 278–284, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/10412905.2018.1434092>>.
- ANDERSEN, T.; COZZI, F.; SIMONSEN, H. Optimization of Biochemical Screening Methods for Volatile and Unstable Sesquiterpenoids Using HS-SPME-GC-MS. **Chromatography**, v. 2, n. 2, p. 277–292, 2015.
- ANDRÉS, A. I.; CAVA, R.; RUIZ, J. Monitoring volatile compounds during dry-cured ham ripening by solid-phase microextraction coupled to a new direct-extraction device. **Journal of Chromatography A**, v. 963, n. 1–2, p. 83–88, 2002.
- AREY, J. S. et al. Modeling the GCxGC Elution Patterns of a Hydrocarbon Structure Library To Innovate Environmental Risk Assessments of Petroleum Substances. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 24, p. 17913–17923, 2022.
- ARIMIE, C. O.; BIU, E. O.; IJOMAH, M. A. Outlier Detection and Effects on Modeling. **OALib**, v. 07, n. 09, p. 1–30, 2020.
- ARMENTA, S. et al. Green extraction techniques in green analytical chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 248–253, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>>.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145–2148, 1990.
- BAHAGHGHAT, H. D.; FREYE, C. E.; SYNOVEC, R. E. Recent advances in modulator technology for comprehensive two dimensional gas chromatography. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 379–391, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.016>>.

- BAJER, T. et al. Design of the extraction process for terpenes and other volatiles from allspice by solid-phase microextraction and hydrodistillation. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 4, p. 769–775, 2016.
- BANITABA, M. H.; HOSSEINY DAVARANI, S. S.; KAZEMI MOVAHED, S. Comparison of direct, headspace and headspace cold fiber modes in solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by a new coating based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composite. **Journal of Chromatography A**, v. 1325, p. 23–30, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.056>>.
- BANSAL, V. et al. Review of the quantification techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 15, p. 3297–3312, 2017.
- BARCO-BONILLA, N. et al. Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 1, p. 156–164, 2009.
- BASKARAN, G. et al. HMG-CoA reductase inhibitory activity and phytochemical investigation of *Basella alba* leaf extract as a treatment for hypercholesterolemia. **Drug Design, Development and Therapy**, v. 9, p. 509–517, 2015.
- BATISTA, Â. G. et al. Intake of jaboticaba peel attenuates oxidative stress in tissues and reduces circulating saturated lipids of rats with high-fat diet-induced obesity. **Journal of Functional Foods**, v. 6, n. 1, p. 450–461, 2014.
- BATISTA, Â. G. et al. Jaboticaba berry peel intake increases short chain fatty acids production and prevent hepatic steatosis in mice fed high-fat diet. **Journal of Functional Foods**, v. 48, n. December 2017, p. 266–274, 2018.
- BERKI, M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked and non-smoked paprika samples. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 11, p. 1–10, 2020.
- BERTOZ, V. et al. A review on the occurrence and analytical determination of pahs in olive oils. **Foods**, v. 10, n. 2, p. 1–26, 2021.
- BIEDERMANN, M.; GROB, K. Advantages of comprehensive two-dimensional gas chromatography for comprehensive analysis of potential migrants from food contact materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 1057, p. 11–17, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.046>>.
- BOAKYE, A. A. et al. Utilizing cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) for food and nutrition security: A review. **Food Science and Nutrition**, v. 6, n. 4, p. 703–713, 2018.
- BOGDANOVIĆ, T. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in selected food items coming from the Croatian market. **Italian Journal of Food Science**, v. 31, n. 3, p. 661–680, 2019.
- BOJKO, B. et al. Solid-phase microextraction in metabolomics. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 168–180, 2014.
- BOLADE, O. P. et al. Dataset on phytochemical screening, FTIR and GC–MS characterisation of *Azadirachta indica* and *Cymbopogon citratus* as reducing and stabilising agents for nanoparticles synthesis. **Data in Brief**, v. 20, p. 917–926, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.08.133>>.
- BOPP, S. K. et al. Current EU research activities on combined exposure to multiple chemicals. **Environment International**, v. 120, n. August, p. 544–562, 2018.
- BOUROTTE, C. et al. Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) concentrations in urban and natural forest soils in the Atlantic Forest (São Paulo State). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 81, n. 1, p. 127–136, 2009.

- BOUROTTE, C. L. M. et al. Trace metals and pahs in topsoils of the university campus in the megacity of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 91, n. 3, p. 1–23, 2019.
- BUCZYŃSKA, A. J. et al. Optimization of sample clean-up for the GC-C-IRMS and GC-IT-MS analyses of PAHs from air particulate matter. **Microchemical Journal**, v. 119, p. 83–92, 2015.
- BULANDA, S.; JANOSZKA, B. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Roasted Pork Meat and the Effect of Dried Fruits on PAH Content. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 6, 2023.
- BURATO, J. S. DA S. et al. Recent advances and trends in miniaturized sample preparation techniques. **Journal of Separation Science**, v. 43, n. 1, p. 202–225, 2020.
- BUTTS-WILMSMEYER, C. J. et al. Changes in Phenolic Acid Content in Maize during Food Product Processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 13, p. 3378–3385, 2018.
- BYLKA, W.; MATLAWSKA, I.; FRANŃSKI, R. Essential oil Composition of *Taraxacum officinale*. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 32, n. 2, p. 231–234, 2010.
- CABALEIRO, N. et al. Current trends in liquid-liquid and solid-liquid extraction for cosmetic analysis: A review. **Analytical Methods**, v. 5, n. 2, p. 323–340, 2013.
- CACHADA, A. et al. Risk assessment of urban soils contamination: The particular case of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Science of the Total Environment**, v. 551–552, p. 271–284, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.012>>.
- CÂMARA, J. S.; ARMINDA ALVES, M.; MARQUES, J. C. Development of headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry methodology for analysis of terpenoids in Madeira wines. **Analytica Chimica Acta**, v. 555, n. 2, p. 191–200, 2006.
- CAMENZULI, M.; SCHOENMAKERS, P. J. A new measure of orthogonality for multi-dimensional chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 838, p. 93–101, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.048>>.
- CÂNDIDO, G. S. et al. Toxic effects of lead in plants grown in brazilian soils. **Ecotoxicology**, v. 29, n. 3, p. 305–313, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10646-020-02174-8>>.
- CARDEAL, Z. L. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for fingerprint pattern recognition in cachaça production. **Talanta**, v. 74, p. 793–799, 2008.
- CARVALHO, L. M. DE et al. A new approach to determining pharmacologic adulteration of herbal weight loss products. **Food Additives and Contaminants - Part A**, v. 29, n. 11, p. 1661–1667, 2012.
- CARVALHO, F. I. M.; DANTAS FILHO, H. A.; DANTAS, K. DAS G. F. Simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater by GC-FID after solid-phase extraction. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 7, p. 1–12, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0839-z>>.
- CHAKRAVARTY, P.; CHOWDHURY, D.; DEKA, H. Ecological risk assessment of priority PAHs pollutants in crude oil contaminated soil and its impacts on soil biological properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 437, n. June, p. 129325, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129325>>.
- CHAWLA, S. et al. Evaluation of matrix effects in multiresidue analysis of pesticide residues in vegetables and spices by LC-MS/MS. **Journal of AOAC International**, v. 100, n. 3, p. 616–623, 2017.
- CHEN, B.; INBARAJ, B. S.; HSU, K. Recent advances in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in food and water Bing-Huei. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 30, n. 4, 2022.
- CHENG, M. et al. Contamination and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in

Seasoning Flour Products in Hunan, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 2, 2023.

CHEUNG, C. et al. Investigating volatiles as the secondary metabolome of Piper methysticum from root powder and water extracts using comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 294, n. May, p. 115346, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jep.2022.115346>>.

CIEMNIAK, A. et al. Assessing the contamination levels of dried teas and their infusions by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Journal fur Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 14, n. 3, p. 263–274, 2019.

CLADIÈRE, M. et al. Multi-class analysis for simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, process-induced toxicants and packaging contaminants in tea. **Food Chemistry**, v. 242, n. August 2017, p. 113–121, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.108>>.

COELHO, N. DE S.; MENEZES, H. C.; CARDEAL, Z. DE L. Development of new PDMS in tube extraction microdevice for enhanced monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in water. **Talanta**, v. 281, n. April 2024, 2025.

COLETO, J. M. et al. An approach to the consumption of smoked paprika in Spain and its impact on the intake of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Foods**, v. 10, n. 5, 2021.

CONAMA. Resolução CONAMA 420/09. **Diário Oficial da União**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. 2009

CRESSEY, P.; REEVE, J. Metabolism of cyanogenic glycosides: A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 125, p. 225–232, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.01.002>>.

CUEVAS-GLORY, L. F. et al. GC–MS Characterization of Volatile Compounds in Habanero Pepper (*Capsicum chinense* Jacq.) by Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction Conditions. **Food Analytical Methods**, v. 8, n. 4, p. 1005–1013, 2015.

CUI, K. et al. Residue levels, processing factors and risk assessment of pesticides in ginger from market to table. **Journal of Hazardous Materials**, v. 470, n. April, p. 134268, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134268>>.

CUNHA, R. L.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P. Determination of free (unconjugated) amphetamine-type stimulants in urine samples by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry (DLLME-GC-MS). **Microchemical Journal**, v. 125, p. 230–235, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.017>>.

DALLABONA, I. D. et al. Development of alginate beads with encapsulated jaboticaba peel and propolis extracts to achieve a new natural colorant antioxidant additive. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 1421–1432, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.256>>.

DE FLAVIIS, R. et al. An insight into the impact of climate factors associated with altitude on wheat volatiles' fingerprints at harvest using multivariate statistical analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 103, n. 13, p. 6664–6679, 2023.

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO et al. Assessing PAH contamination in Brazilian urban soils: Eco-friendly microextraction for source identification and risk evaluation. **Environmental Pollution**, v. 382, n. March, 2025a.

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO et al. Green microextraction and GC × GC/MS quantification of PAHs and derivatives in roasted/smoked spices and dry herbs: implications for food safety. **Food Chemistry**, v. 495, n. September, p. 146655, 2025b.

DI BELLA, G. et al. Organic contamination of Italian and Tunisian culinary herbs and spices. **Journal of**

Environmental Science and Health - Part B Pesticides, **Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 54, n. 5, p. 345–356, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1571364>>.

DIEZ, R. et al. Occurrence and risk assessment of organochlorine pesticide residues in tea and herbal products in Spain. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 9, n. April, p. 1–11, 2025.

DO AMARAL, W. et al. Yield and chemical composition of the essential oil of species of the Asteraceae family from Atlantic Forest, South of Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v. 30, n. 4, p. 278–284, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/10412905.2018.1434092>>.

DOS SANTOS, R. R. et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives in beer using a new cold fiber-solid phase microextraction system. **Food Control**, v. 126, n. February, 2021.

DOS SANTOS, R. R. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated and oxygenated derivatives in coffee brews using an efficient cold fiber-solid phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry method. **Journal of Chromatography A**, v. 1584, p. 64–71, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.046>>.

DOS SANTOS, R. R.; CARDEAL, Z. DE L.; MENEZES, H. C. Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated and nitrated derivatives in the ambient air of a Brazilian urban area ☆. **Chemosphere**, v. 250, 2020.

DUARTE, A. R. et al. Environmental influence on phenols and essential oils of *Myrciaria cauliflora* leaves. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 9, p. 1672–1680, 2010.

DUARTE, W. F. et al. Characterization of different fruit wines made from cacao, cupuassu, gabirola, jaticaba and umbu. **Lwt**, v. 43, n. 10, p. 1564–1572, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.03.010>>.

EBRAHIMABADI, A. H. et al. Composition and antioxidant and antimicrobial activity of the essential oil and extracts of *Stachys inflata* Benth from Iran. **Food Chemistry**, v. 119, n. 2, p. 452–458, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.06.037>>.

EFSA et al. Guidance on the use of the Threshold of Toxicological Concern approach in food safety assessment. **EFSA Journal**, v. 17, n. 6, 2019.

EFSA. Opinion of the Scientific Panel on Plant Protection products and their Residues to evaluate the suitability of existing methodologies and, if appropriate, the identification of new approaches to assess cumulative and synergistic risks from pesticides to h. **EFSA Journal**, v. 6, n. 5, p. 1–84, 2008a.

EFSA. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. **EFSA Journal**, v. 6, n. 8, p. 1–114, 2008b.

EFSA. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for carbetamide according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. **EFSA Journal**, v. 13, n. 7, p. 1–39, 2015.

EFSA. Scientific Opinion on the identification of pesticides to be included in cumulative assessment groups on the basis of their toxicological profile EFSA Scient. **EFSA Journal**, v. 11, n. 7, p. 3293, 2013. Disponível em: <www.efsa.europa.eu/efsajournal>.

EKAR, T.; KREFT, S. Common risks of adulterated and mislabeled herbal preparations. **Food and Chemical Toxicology**, v. 123, p. 288–297, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.10.043>>.

ELSHIKH, A. A. et al. In-vitro Investigation of Anti-Parasite, Anti-Oxidant Activities, Cytotoxicity and GC/MS analysis of Ethanolic Extracts for *Rhynchosia memnonia* var. *memnonia* and *Sonchus oleraceus* used in Sudanese **Ethnomedicine. ChemistrySelect**, v. 8, n. 12, 2023.

EURACHEM. The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. [S.l.: s.n.], 2014.

- FALAKI, F. Sample preparation for gas chromatography. *Gas Chromatography - Derivatization, Sample Preparation, Application different*. [S.l.]: **IntechOpen**, 2021. p. 615–653.
- FASANO, E. et al. Profiling, distribution and levels of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional smoked plant and animal foods. **Food Control**, v. 59, n. 1881, p. 581–590, 2016.
- FASOLIN, L. H. et al. Emergent food proteins – Towards sustainability, health and innovation. **Food Research International**, v. 125, n. April, p. 108586, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108586>>.
- FENG, B. et al. PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Beijing: Seasonal variations, sources, and risk assessment. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 77, p. 11–19, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.025>>.
- FERNANDES, G. M. et al. Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in tropical coastal ecosystems (northeast Brazil): Baseline for future monitoring programmes of an oil spill area. **Environmental Pollution**, v. 296, n. July 2021, 2022.
- FERRACANE, A. et al. Monitoring of 260 pesticides in extra virgin olive oil and risk assessment for consumers within the framework of the European multiannual control program. **Food Chemistry**, v. 464, n. P1, p. 141528, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141528>>.
- FRANCHINA, F. A. et al. The role of sample preparation in multidimensional gas chromatographic separations for non-targeted analysis with the focus on recent biomedical, food, and plant applications. **Journal of Separation Science**, v. 44, n. 1, p. 188–210, 2021.
- FRANCO, C. F. J. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niterói, Brazil: Particle size distribution, sources and cancer risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 599–600, p. 305–313, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.060>>.
- FREITAS, T. P. et al. Volatile compounds and physicochemical quality of four jaboticabas (*plinia* sp.). **Molecules**, v. 25, n. 19, 2020.
- FUERTES-MARTÍNEZ, J. R. et al. Influence of Smoking and Paprika Spice on the Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Traditional Spanish Smoked Sausage ‘Botillo del Bierzo’. **Foods**, v. 13, n. 24, 2024.
- GAD, H. A. et al. Chemometric Analysis Based on GC-MS Chemical Profiles of Three *Stachys* Species from Uzbekistan and Their Biological Activity. **Plants**, v. 11, n. 9, 2022.
- GALLACHER, C. et al. Comprehensive composition of Creosote using comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). **Chemosphere**, v. 178, p. 34–41, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.050>>.
- GALUSZKA, A. et al. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 61–72, 2012.
- GALVÃO, E. S. et al. Cancer risk assessment and source apportionment of the gas- and particulate-phase of the polycyclic aromatic hydrocarbons in a metropolitan region in Brazil. **Chemosphere**, v. 311, n. September 2022, 2023.
- GAO, Q. et al. Isolation and identification of new chemical constituents from Chinese chive (*Allium tuberosum*) and toxicological evaluation of raw and cooked Chinese chive. **Food and Chemical Toxicology**, v. 112, p. 400–411, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.02.011>>.
- GEMERT, L. J. VAN. Thresholds Odour Thresholds Odour. [S.l.]: **Oliemans Punter & Partners BV**, 2011.
- GHASEMI-PIRBALUTI, M. et al. The effect of theophylline on acetic acid induced ulcerative colitis in

rats. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 90, p. 153–159, 2017.

GHIASVAND, A. R.; YAZDANKHAH, F. Single-step reinforced microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples using an inside needle capillary adsorption trap with electropolymerized aniline/multi-walled carbon nanotube sorbent. **Journal of Chromatography A**, v. 1487, p. 47–53, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2017.01.056>>.

GHOSH, P.; MUKHERJI, S. Environmental contamination by heterocyclic Polynuclear aromatic hydrocarbons and their microbial degradation. **Bioresource Technology**, v. 341, n. July, p. 125860, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125860>>.

GIARDINA, M. et al. Development and validation of a pneumatic model for the reversed-flow differential flow modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1577, p. 72–81, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.09.022>>.

GIONFRIDDO, E.; SOUZA-SILVA, É. A.; PAWLISZYN, J. Headspace versus Direct Immersion Solid Phase Microextraction in Complex Matrixes: Investigation of Analyte Behavior in Multicomponent Mixtures. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 16, p. 8448–8456, 2015.

GIOVANNONI, S. et al. Determination of variability of terpenes and terpenoids in Cannabis sativa by gas chromatography-flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1687, p. 463669, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463669>>.

GIRAME, R. et al. Multi-residue method validation and safety evaluation of pesticide residues in seed spices cumin (*Cuminum cyminum*) and coriander (*Coriandrum sativum*) by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC–MS/MS). **Food Chemistry**, v. 374, n. December 2021, 2022.

GOON, A. et al. A simultaneous screening and quantitative method for the multiresidue analysis of pesticides in spices using ultra-high performance liquid chromatography-high resolution (Orbitrap) mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1532, p. 105–111, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2017.11.066>>.

GOULD, M. N. Cancer chemoprevention and therapy by monoterpenes. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, n. SUPPL. 4, p. 977–979, 1997.

GROMBONE-GUARATINI, M. T. et al. Sesquiterpene and polyacetylene profile of the *Bidens pilosa* complex (Asteraceae: Heliantheae) from Southeast of Brazil. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 33, n. 5, p. 479–486, 2005.

GUO, Q. et al. Comparative analysis of volatile profiles in four pine-mushrooms using HS-SPME/GC-MS and E-nose. **Food Control**, v. 134, n. November 2021, p. 108711, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108711>>.

GUO, X.; CHEN, F.; PAN, S. Pollution, traceability, and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional Chinese spices. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 142, n. January, p. 107390, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.107390>>.

GUPTA, P. K. WHO/FAO Guidelines for Cholinesterase-Inhibiting Pesticide Residues in Food. **Toxicology of Organophosphate and Carbamate Compounds**, p. 643–654, 2005.

HAGHIGHI, S. R. et al. Volatile Constituents and Toxicity of Essential Oils Extract - ed From Aerial Parts of *Plantago Lanceolata* and *Plantago Major* Growing in Iran. **Pharmaceutical and Biomedical Research**, v. 8, n. 3, p. 205–224, 2022.

HAGHIGHI, S. R.; BAGHERI, K.; SHARAF, A. Antibacterial Activities and Chemical Compounds of *Plantago Lanceolata* (Ribwort Plantain) and *Plantago Major* (Broadleaf Plantain) Leaf Extracts Samaneh. **Pharmaceutical and Biomedical Research**, v. 9, n. 3, p. 183–200, 2023.

- HAJDARI, A. et al. Phytochemical Study of Eight Medicinal Plants of the Lamiaceae Family Traditionally Used as Tea in the Sharri Mountains Region of the Balkans. **Scientific World Journal**, v. 2020, 2020.
- HAKME, E. et al. High-throughput gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues in spices by using the enhanced matrix removal-lipid and the sample dilution approach. **Journal of Chromatography A**, v. 1573, p. 28–41, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.08.046>>.
- HAO, J. F. et al. Effect of Extraction Temperature on Volatile Components in Different Parts of *Lactuca indica* L. Mengzao. **Acta Agrestia Sinica**, v. 31, n. 2, p. 375–387, 2021.
- HARPAZ, E. et al. The effect of caffeine on energy balance. **Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology**, v. 28, n. 1, p. 1–10, 2017.
- HASAN, G. M. M. A. et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels and health risks in kitchen dust from wood, kerosene, and gas cooking systems in Cumilla, Bangladesh. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 15, n. June, p. 100457, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100457>>.
- HASSAAN, M. A. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water-sediment system of southern Mediterranean: Concentration, source and ecological risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 196, n. October, p. 115692, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115692>>.
- HE, M. et al. Development of image similarity strategy based on targeted filtration for non-targeted HS-SPME/GC × GC fingerprints of volatile oils from Chinese patent medicines: A case of Chaihu Shugan Wan. **Microchemical Journal**, v. 191, n. April, p. 108705, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108705>>.
- HERNÁNDEZ, J. et al. Chemical composition of the essential oil of *erechites valerianaefolia* from mérida, venezuela. **Natural Product Communications**, v. 8, n. 10, p. 1477–1478, 2013.
- HEUSER, D. I. Soil Governance in current European Union Law and in the European Green Deal. **Soil Security**, v. 6, n. February, p. 100053, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.soisec.2022.100053>>.
- HIKOV, A. et al. Assessment of River Sediment Quality According To the Eu Water Framework Directive in Large River Fluvial Conditions. a Case Study in the Lower Danube River Basin. **Carpathian. Journal of Earth and Environmental Sciences**, v. 18, n. 1, p. 195–211, 2023.
- HO, Y. M.; TSOI, Y. K.; LEUNG, K. S. Y. Highly sensitive and selective organophosphate screening in twelve commodities of fruits, vegetables and herbal medicines by dispersive liquid-liquid microextraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 775, p. 58–66, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.02.043>>.
- HONG, E.; KIM, G. H. GC-MS analysis of the extracts from korean cabbage (*Brassica campestris* L. ssp. *pekinensis*) and Its seed. **Preventive Nutrition and Food Science**, v. 18, n. 3, p. 218–221, 2013.
- HU, GAOFEI et al. An efficient method for the simultaneous determination of furan, 2-methylfuran and 2-pentylfuran in fruit juices by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-flame ionisation detector. **Food Chemistry**, v. 192, p. 9–14, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.100>>.
- HU, GUOHUA; LU, Y.; WEI, D. Chemical characterization of Chinese chive seed (*Allium tuberosum* Rottl.). **Food Chemistry**, v. 99, n. 4, p. 693–697, 2006.
- HUMBERT, K. et al. Direct thermal desorption-gas chromatography-tandem mass spectrometry versus microwave assisted extraction and GC-MS for the simultaneous analysis of polyaromatic hydrocarbons

(PAHs, PCBs) from sediments. **Talanta**, v. 250, n. April, 2022.

HUMSTON-FULMER, E. M.; ALONSO, D. E.; BINKLEY, J. E. Improving cannabis differentiation by expanding coverage of the chemical profile with GCxGC-TOFMS. **Comprehensive Analytical Chemistry**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier B.V., 2020. p. 169–196. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/bs.coac.2020.04.007>>.

HUMSTON, E. M. et al. Development of a GCxGC-TOFMS method using SPME to determine volatile compounds in cacao beans. **Journal of Separation Science**, v. 32, n. 13, p. 2289–2295, 2009.

HUMSTON, E. M. et al. Quantitative assessment of moisture damage for cacao bean quality using two-dimensional gas chromatography combined with time-of-flight mass spectrometry and chemometrics. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 12, p. 1963–1970, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.069>>.

HUNG, N. H. et al. Mosquito larvicidal activity of the essential oils of erechites species growing wild in Vietnam. **Insects**, v. 10, n. 2, p. 1–14, 2019.

HUSSAR, E. et al. Human health risk assessment of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of chattanooga, Tennessee, USA. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 9, p. 5535–5548, 2012.

IRANSHAHY, M. et al. A review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology of *Portulaca oleracea* L. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 205, n. May, p. 158–172, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jep.2017.05.004>>.

ISAH, T. Stress and defense responses in plant secondary metabolites production. **Biological research**, v. 52, n. 1, p. 39, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s40659-019-0246-3>>.

ISHTIAQ, J. et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at urban settings in Pakistan: Spatial variations, sources and health risks. **Chemosphere**, v. 274, p. 129811, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129811>>.

JAIROUN, A. A. et al. Adulteration of weight loss supplements by the illegal addition of synthetic pharmaceuticals. **Molecules**, v. 26, n. 22, 2021.

JIANG, Z.; KEMPINSKI, C.; CHAPPELL, J. Extraction and Analysis of Terpenes/Terpenoids. **Current Protocols in Plant Biology**, v. 1, n. 2, p. 345–358, 2016.

JONAS, M.; SCHIEBERLE, P. Characterization of the Key Aroma Compounds in Fresh Leaves of Garden Sage (*Salvia officinalis* L.) by Means of the Sensomics Approach: Influence of Drying and Storage and Comparison with Commercial Dried Sage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 69, n. 17, p. 5113–5124, 2021.

JOY, N.; JACKSON, D.; COOLONG, T. A Validated GC-MS Method for Major Terpenes Quantification in Hydrodistilled Cannabis sativa Essential oil. **Phytochemical Analysis**, p. 1–12, 2025.

KAFIL, Z.; BABASHPOUR-ASL, M.; PIRYAEI, M. Determination of essential oils composition of blanket-leaf (*Stachys byzantina* C. Koch.) by microwave assisted extraction coupled to headspace single-drop microextraction. **Natural Product Research**, v. 32, n. 21, p. 2621–2624, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1428587>>.

KAKANOPAS, P. et al. Retention index based approach for simulation of results and application for validation of compound identification in comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1679, p. 463394, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463394>>.

KAMATOU, G. et al. Headspace analysis and characterisation of South African propolis volatile compounds using GCxGC-ToF-MS. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 29, n. 3, p. 351–357, 2019.

KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, A. M. Comparison of fatty acid methyl esters of palm and palmist oils determined by GCxGC–ToF–MS and GC–MS/FID. **South African Journal of Botany**, v. 112, p. 483–488, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sajb.2017.06.032>>.

KAPOOR, B. et al. Dietary Polyunsaturated Fatty Acids (PUFAs): Uses and Potential Health Benefits. **Current Nutrition Reports**, v. 10, n. 3, p. 232–242, 2021.

KARAMAHITO, P. et al. Paper device for distance-based visual quantification of sibutramine adulteration in slimming products. **Microchemical Journal**, v. 162, p. 105784, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105784>>.

KESZLER, Á.; HÉBERGER, K. Influence of extraction parameters and medium on efficiency of solid-phase microextraction sampling in analysis of aliphatic aldehydes. **Journal of Chromatography A**, v. 845, n. 1–2, p. 337–347, 1999.

KHALID, N. et al. Comparison of antimicrobial activity, phytochemical profile and minerals composition of garlic *Allium sativum* and *Allium tuberosum*. **Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 311–317, 2014.

KRAUSS, M. et al. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. **Environmental Pollution**, v. 135, n. 1, p. 143–154, 2005.

LASHGARGAHI, Z.; SHAFAGHAT, A. Volatile Constituents of Essential Oils Isolated from Fresh and Dried *Stachys lavandulifolia* Vahl. and *Stachys byzantina* C. Koch. Two Lamiaceae from North-West Iran. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, v. 20, n. 5, p. 1302–1309, 2017.

LEE, J. et al. Monitoring and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in processed foods and their raw materials. **Food Control**, v. 92, p. 286–292, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.05.012>>.

LENQUISTE, S. A. et al. Jaboticaba peel powder and jaboticaba peel aqueous extract reduces obesity, insulin resistance and hepatic fat accumulation in rats. **Food Research International**, v. 120, p. 880–887, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.11.053>>.

LENTI, L. et al. Polydimethylsiloxane/divinylbenzene overcoated fiber and its application to extract and analyse wine volatile compounds by solid-phase microextraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry: direct immersion, headspace or both? **Food Research International**, v. 148, n. July, p. 110632, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110632>>.

LI, M. et al. Electrospun Fibrous PTFE Supported ZnO for Oil–Water Separation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 29, n. 5, p. 1738–1745, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10904-019-01135-x>>.

LI, T. et al. Soil Pollution Management in China: A Brief Introduction. **Sustainability**, v. 11, n. 3, p. 1–15, 2019.

LIM, V. et al. Untargeted and targeted metabolomic profiling of Australian indigenous fruits. **Metabolites**, v. 10, n. 3, 2020.

LIMA, R. et al. Chemical Profile and Hematoprotective Activity of Artisanal Jaboticaba (*Plinia jaboticaba*) Wine and Derived Extracts. **Fermentation**, v. 9, n. 2, 2023.

LIMA, W. K. DA S. et al. Smoked meat and tradition: Popularity, notoriety, and quality perception. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, v. 36, n. April, p. 100934, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2024.100934>>.

LIU, S. J. et al. A novel way to modify PTFE membrane into hydrophilicity. **Materials Science Forum**, v. 898, p. 1892–1895, 2017.

LIU, X. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil profiles (0–100 cm) from the industrial district of a large open-pit coal mine, China. **RSC Advances**, v. 7, n. 45, p. 28029–28037, 2017.

LORENZI, D. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust: Implications for human health. **Chemosphere**, v. 83, n. 7, p. 970–977, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.020>>.

LUBES, G.; GOODARZI, M. Analysis of Volatile Compounds by Advanced Analytical Techniques and Multivariate Chemometrics. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 6399–6422, 2017.

LUDWIG-MÜLLER, J.; COHEN, J. D. Identification and quantification of three active auxins in different tissues of *Tropaeolum majus*. **Physiologia Plantarum**, v. 115, n. 2, p. 320–329, 2002.

LUIS, A. D. S.; SANTINI, C. C.; CHALAMET, Y. Removal of Volatile Organic Compounds from Bulk and Emulsion Polymers : A Comprehensive Survey of the Existing Techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 11601–11623, 2019.

LUO, Z. et al. Molecularly imprinted polymers-solid phase microextraction coupled with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for rapid analysis of pyrrolizidine alkaloids in herbal medicine. **Journal of Separation Science**, v. 42, n. 21, p. 3352–3362, 2019.

MACEDO, D. F. D. et al. Improved Method to Assess Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Gas Particles in Belo Horizonte, Brazil. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 37, n. 2–3, p. 219–233, 2017.

MACIEL, M. DE S. F. et al. *Pereskia aculeata* Miller (Cactaceae): A non-conventional food plant with medicinal potential. **Brazilian Journal of Health and Pharmacy**, v. 5, n. 2, p. 1–14, 2023.

MAGGI, L. et al. Multi-residue contaminants and pollutants analysis in saffron spice by stir bar sorptive extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1209, n. 1–2, p. 55–60, 2008.

MAJCHRZAK, T. et al. Real-Time Volatilomics: A Novel Approach for Analyzing Biological Samples. **Trends in Plant Science**, v. 25, n. 3, p. 302–312, 2020.

MAJEWSKA, E. et al. Lemongrass (*Cymbopogon citratus*) essential oil: Extraction, composition, bioactivity and uses for food preservation - A review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 69, n. 4, p. 327–341, 2019.

MALHOTRA, S. et al. Venlafaxine treatment of binge-eating disorder associated with obesity: A series of 35 patients. **Journal of Clinical Psychiatry**, v. 4, n. 4, p. 165–166, 2002.

MAO, Y. et al. Diffusion Behavior of VOC Molecules in Polyvinyl Chloride Investigated by Molecular Dynamics Simulation. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, p. 3235, 2023.

MARTIN, D.; RUIZ, J. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid matrixes by solid-phase microextraction coupled to a direct extraction device. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 751–757, 2007.

MASKAOUI, K.; HU, Z. Contamination and ecotoxicology risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in Shantou coastal waters, China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 82, n. 2, p. 172–178, 2009.

MEGSON, D. et al. A review of the determination of persistent organic pollutants for environmental forensics investigations. **Analytica Chimica Acta**, v. 941, p. 10–25, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2016.08.027>>.

MEHDI, M. A. H. et al. Analysis of Bioactive Chemical Compounds of Leaves Extracts from *Tamarindus indica* Using FT-IR and GC-MS Spectroscopy. **Asian Journal of Research in Biochemistry**, v. 8, n. 1, p. 22–34, 2021.

MELNYK, A. et al. Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and

polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill. **Science of the Total Environment**, v. 530–531, p. 18–27, 2015.

MENDES, L. D. et al. Development of an eco-friendly method for the determination of total polychlorinated biphenyls in solid waste by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5042–5048, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.037>>.

MENEZES, H. C.; DE LOURDES CARDEAL, Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry method. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 21, p. 3300–3305, 2011.

MENEZES, H. G. P. et al. Trapping of polycyclic aromatic hydrocarbons in vehicle exhaust using an in-tube extraction device for analysis by gas chromatography-barrier ionization discharge detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1699, 2023.

MILET-PINHEIRO, P. et al. Floral scent chemistry and pollination in the Neotropical aroid genus *Xanthosoma* (Araceae). **Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants**, v. 231, p. 1–10, 2017.

MILIÃO, G. L. et al. Unconventional food plants: Nutritional aspects and perspectives for industrial applications. **Future Foods**, v. 5, n. June 2021, 2022.

MO, Z. et al. Membrane-protected covalent organic framework fiber for direct immersion solid-phase microextraction of 17beta-estradiol in milk. **Food Chemistry**, v. 359, p. 129816, 2021.

MOHASIB, R. M. M. et al. Identification of Bioactive Ingredients in *Sonchus Oleraceus* By Hplc and Gc/Ms. **Plant Archives**, v. 20, n. 2, p. 9714–9720, 2020.

MOLINA-CALLE, M.; PRIEGO-CAPOTE, F.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Headspace–GC–MS volatile profile of black garlic vs fresh garlic: Evolution along fermentation and behavior under heating. **Lwt**, v. 80, p. 98–105, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2017.02.010>>.

MONAGO-MARAÑA, O. et al. Combination of Liquid Chromatography with Multivariate Curve Resolution-Alternating Least-Squares (MCR-ALS) in the Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Present in Paprika Samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 43, p. 8254–8262, 2016.

MOSLEN, M.; MIEBAKA, C. A.; BOISA, N. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in a bivalve (*Arca senilis*- blood cockles) and health risk assessment. **Toxicology Reports**, v. 6, n. September, p. 990–997, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.09.006>>.

MÜLLER, C. et al. Determination of caffeine, myosmine, and nicotine in chocolate by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 2, 2014.

MUSCALU, A. M. et al. A routine accredited method for the analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, chlorobenzenes and screening of other halogenated organics in soil, sediment and sludge by GCxGC- μ ECD. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 8, p. 2403–2413, 2011.

MUSGRAVE, I. F. et al. Caffeine toxicity in forensic practice: possible effects and under-appreciated sources. **Forensic Science, Medicine, and Pathology**, v. 12, n. 3, p. 299–303, 2016.

MUTO, A. et al. Fruit volatilome profiling through GC \times GC-ToF-MS and gene expression analyses reveal differences amongst peach cultivars in their response to cold storage. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–16, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-75322-z>>.

NANTIA, E. A. et al. QuEChERS-based method for the determination of carbamate residues in aromatic herbs by UHPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 216, n. 2017, p. 334–341, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.038>>.

NASCIMENTO, A. A. G. et al. Microbiological quality of dehydrated aromatic condiments and spices used in Food: the danger of contamination and level of toxigenic agents. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 13, n. 3, p. 1–26, 2024.

NEVES, T. DE M. et al. Effects of seasoning on the formation of heterocyclic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in meats: A meta-analysis. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 20, n. 1, p. 526–541, 2021.

NEWMARK, H. L. Squalene, olive oil, and cancer risk. Review and hypothesis. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 889, p. 193–203, 1999.

NICOLOTTI, L. et al. Quantitative fingerprinting by headspace-Two-dimensional comprehensive gas chromatography-mass spectrometry of solid matrices: Some challenging aspects of the exhaustive assessment of food volatiles. **Analytica Chimica Acta**, v. 798, p. 115–125, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.08.052>>.

NIETO, G. Biological Activities of Three Essential Oils of the Lamiaceae Family. **Medicines**, v. 4, n. 3, p. 63, 2017.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 16, n. 3, p. 290–300, 1992.

NOLVACHAI, Y.; AMARAL, M. S. S.; MARRIOTT, P. J. Foods and Contaminants Analysis Using Multidimensional Gas Chromatography: An Update of Recent Studies, Technology, and Applications. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 238–263, 2023.

OLADEJI, O. S. et al. Phytochemistry and pharmacological activities of *Cymbopogon citratus*: A review. **Scientific African**, v. 6, p. e00137, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00137>>.

OLIVEIRA, A. K. D. DE et al. Herbal therapy considered slimming marked by handling pharmacies. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 8, p. 77981–77994, 2021.

OLIVEIRA, J. B. DE et al. Applicability of new configuration of open tubular solid phase microextraction for determination of free (unconjugated) testosterone esters by gas chromatography with barrier ionization discharge detector. **Microchemical Journal**, v. 183, n. October, p. 108104, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108104>>.

OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; CARVALHO, M. F. M.; et al. Development and Application of Novel Extraction Method to Analyze Herbal Supplements and Adulterant Determination by GCxGC/Q-TOFMS. **Food Analytical Methods**, v. 17, p. 1267–1280, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12161-024-02657-y>>.

OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE et al. Study of the chemical profile of lemongrass teas (*Cymbopogon citratus* Stapf) through variation in the form of preparation. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 11, p. e234101119413, 2021.

OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE et al. Study on the Combination of Multi - wavelength Calibration and Liquid Chromatography with UV – Vis Detector for the Determination of the Synthetic Dye Sunset Yellow FCF in Soft Drinks. **Chromatographia**, n. 0123456789, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10337-023-04305-9>>.

OLIVEIRA, JHONATAN BISPO DE; RODRIGUES, S. C.; et al. Volatilome Study of Jaboticaba (*Plinia cauliflora*) Using a Hydrophilic Microporous Cartridge with Direct Immersion Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography System With a Hybrid Quadrupole Time-Of-Flight Mass Spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 47, n. 23, p. e70038, 2024.

ORABY, M. et al. Employ FTIR spectroscopic method for determination of certain multiple sclerosis medications in plasma and pharmaceutical formulations. **Microchemical Journal**, v. 167, p. 106329,

2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106329>>.

OYINLOYE, J. A. et al. Human health risk assessments of organochlorine pesticides in some food crops from Esa-Oke farm settlement, Osun State, Nigeria. **Heliyon**, v. 7, n. 7, p. e07470, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07470>>.

PACHECO-FERNÁNDEZ, I. et al. Green solid-phase microextraction fiber coating based on the metal-organic framework CIM-80(Al): Analytical performance evaluation in direct immersion and headspace using gas chromatography and mass spectrometry for the analysis of water, urine and brewed. **Analytica Chimica Acta**, v. 1133, p. 137–149, 2020.

PAGANO, I. et al. Green non-conventional techniques for the extraction of polyphenols from agricultural food by-products: A review. **Journal of Chromatography A**, v. 1651, p. 462295, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462295>>.

PANCHAL, B. Optimization of Oil Extraction and Characterization from Tamarindus Indica Linn Seed Oil. **International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering**, v. 2, n. 1, p. 1, 2014.

PARE, P. W.; TUMLINSON, J. H. Update on Plant-Insect Interactions Plant Volatiles as a Defense against Insect Herbivores BY RELEASING GREATER AMOUNTS OF A VARIETY. **Plant Physiology**, v. 121, n. October, p. 325–331, 1999.

PARK, C. H. et al. Comparative phytochemical analyses and metabolic profiling of different phenotypes of Chinese cabbage (*Brassica rapa* ssp. *Pekinensis*). **Foods**, v. 8, n. 11, 2019.

PAWLISZYN, J.; LORD, H. L. Solid-phase microextraction. **Handbook of Sample Preparation**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. p. 81–101.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE - Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020.

PENA, M. T. et al. Optimization of the matrix solid-phase dispersion sample preparation procedure for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Comparison with microwave-assisted extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1165, n. 1–2, p. 32–38, 2007.

PENG, C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 3, p. 802–808, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.003>>.

PEREIRA, L. V. et al. Nutritional aspects of non-conventional edible plants from Brazil: Caruru (*Amaranthus spinosus* L) and trapoeraba (*Commelina benghalensis*). **Food Research International**, v. 166, n. August 2022, p. 112583, 2023.

PETRICEVICH, V. L.; ABARCA-VARGAS, R. *Allamanda cathartica*: A review of the phytochemistry, pharmacology, toxicology, and biotechnology. **Molecules**, v. 24, n. 7, 2019.

PHAN THI, L. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dry tea leaves and tea infusions in Vietnam: contamination levels and dietary risk assessment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 9, p. 2853–2863, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10653-020-00524-3>>.

PIMENTA, I. T. et al. Body shape trajectories are associated with birth weight, body mass index and sociodemographic conditions in participants of the Brazilian Longitudinal Study of Adult Health (ELSA-Brasil): a multiple correspondence analysis. **BMC Public Health**, v. 23, n. 1, p. 1–11, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s12889-023-16779-1>>.

PIWOWARCZYK, J. et al. XPS and FTIR studies of polytetrafluoroethylene thin films obtained by physical methods. **Polymers**, v. 11, n. 10, p. 1–13, 2019.

PLAGEMANNA, I. et al. Volatile constituents of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg) fruits. **Journal of Essential Oil Research**, v. 24, n. 1, p. 45–51, 2012.

- PLATZ, S. et al. Bioavailability and metabolism of benzyl glucosinolate in humans consuming Indian cress (*Tropaeolum majus* L.). **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 60, n. 3, p. 652–660, 2016.
- POAQUIZA-CAIZA, K. et al. Antioxidant and Antimicrobial Properties Determination of two Varieties of Malanga: White Malanga (*Xanthosoma sagittifolium*) and Purple Malanga (*Xanthosoma violaceum*) Cultivated in Ecuador. **Asian Journal of Plant Sciences**, v. 21, n. 4, p. 700–706, 2022.
- PÖHLMANN, M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in smoked Frankfurter-type sausages depending on type of casing and fat content. **Food Control**, v. 31, n. 1, p. 136–144, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.09.030>>.
- POPOV, S. A. et al. An approach to effective green extraction of triterpenoids from outer birch bark using ethyl acetate with extractant recycle. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 122–132, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.020>>.
- PRIESTAP, H. A.; BENNETT, B. C.; QUIRKE, J. M. E. Investigation of the Essential Oils of *Bidens pilosa* var. *Minor*, *Bidens alba* and *Flaveria linearis*. **Journal of Essential Oil Research**, v. 20, n. 5, p. 396–402, 2008.
- RALSTON-HOOPER, K. et al. Development of GCxGC/TOF-MS metabolomics for use in ecotoxicological studies with invertebrates. **Aquatic Toxicology**, v. 88, n. 1, p. 48–52, 2008.
- RAMOS, D. L. O. et al. Simple and rapid voltammetric method for the detection of the synthetic adulterant fluoxetine in weight loss products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 882, p. 115028, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115028>>.
- RASLAN, A. A.; ELBADRY, S.; DARWISH, W. S. Estimation and human health risk assessment of organochlorine pesticides in raw milk marketed in Zagazig City, Egypt. **Journal of Toxicology**, v. 2018, 2018.
- RAVANBAKHS, M. et al. Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Respiratory Diseases and the Risk Factors Related to Cancer. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 43, n. 9, p. 8371–8387, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2149569>>.
- RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.
- REBELO, A. M. et al. Simultaneous determination of herbicides in rice by QuEChERS and LC-MS/MS using matrix-matched calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 1, p. 186–193, 2016.
- REINHOLDS, I. et al. Mycotoxins, pesticides and toxic metals in commercial spices and herbs. **Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance**, v. 10, n. 1, p. 5–14, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19393210.2016.1210244>>.
- REINHOLDS, I.; PUGAJEVA, I.; BARTKEVICS, V. A reliable screening of mycotoxins and pesticide residues in paprika using ultra-high performance liquid chromatography coupled to high resolution Orbitrap mass spectrometry. **Food Control**, v. 60, n. 165, p. 683–689, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.09.008>>.
- REN, K. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes, and sulfur / oxygen-containing heterocyclic PAHs) in surface soils from a typical city, south China. **Chemosphere**, v. 283, n. May, p. 131190, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131190>>.
- RISTICEVIC, S.; DEELL, J. R.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for high-resolution metabolite profiling in apples: Implementation of structured separations for optimization of

- sample preparation . **Journal of Chromatography A**, v. 1251, p. 208–218, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.06.052>>.
- ROCHA, S. M. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry of monoterpenoids as a powerful tool for grape origin traceability. **Journal of Chromatography A**, v. 1161, n. 1–2, p. 292–299, 2007.
- RODRÍGUEZ-SOLANA, R. et al. Comparative chemotype determination of lamiaceae plants by means of GC-MS, FT-IR, and dispersive-Raman spectroscopic techniques and GC-FID quantification. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 22–33, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.08.003>>.
- ROSE, M. et al. Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. **Food and Chemical Toxicology**, v. 78, p. 1–9, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2014.12.018>>.
- ROSZKO, M. et al. Dietary risk evaluation for 28 polycyclic aromatic hydrocarbons (Pahs) in tea preparations made of teas available on the polish retail market. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, v. 53, n. 1, p. 25–34, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2017.1369323>>.
- ROZENTALE, I. et al. Assessment of dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked meat products produced in Latvia. **Food Control**, v. 54, p. 16–22, 2015.
- ROZENTALE, I. et al. The occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in dried herbs and spices. **Food Control**, v. 83, p. 45–53, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.04.018>>.
- RUBAB, M. et al. Potential application of Brassica rapa subsp. pekinensis extract on fresh beef meat during refrigeration storage. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 12, p. 1–14, 2019.
- RUIZ, J.; VENTANAS, J.; CAVA, R. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 11, p. 5115–5121, 2001.
- RUSSO, K. et al. Pesticides and mycotoxins evaluation in medicinal herbs and spices from EU and non-EU countries. **Phytochemistry Letters**, v. 46, n. May, p. 153–161, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.phytol.2021.10.002>>.
- RUSSO, M. V.; AVINO, P.; NOTARDONATO, I. PAH Residues in Honey by Ultrasound-Vortex-Assisted Liquid-Liquid Micro-Extraction Followed by GC-FID/IT-MS. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 7, p. 2132–2142, 2017.
- RUTKOWSKA, E.; ŁOZOWICKA, B.; KACZYŃSKI, P. Modification of multiresidue QuEChERS protocol to minimize matrix effect and improve recoveries for determination of pesticide residues in dried herbs followed by GC-MS/MS. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 3, p. 709–724, 2018.
- SAINI, R. K. et al. Bioactive Compounds of Citrus Fruits: A Review of Composition and Health Benefits of Carotenoids, Flavonoids, Limonoids, and Terpenes. **Antioxidants**, v. 11, n. 2, 2022.
- SANABRIA, G. G. R. et al. HS-SPME-GC-MS detection of volatile compounds in Myrciaria jaboticaba Fruit. **Scientia Agropecuaria**, v. 9, n. 3, p. 319–327, 2018.
- SANTOS, R. R. DOS et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives in beer using a new cold fiber-solid phase microextraction system. **Food Control**, v. 126, n. February, 2021.
- SARAFRAZ-YAZDI, A. et al. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine by hollow-fiber liquid membrane-protected solid-phase microextraction based on sol-gel fiber coating. **Journal of Chromatography B**, v. 908, p. 67–75, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.09.040>>.
- SAVALIYA, A. A. et al. Detection and characterization of synthetic steroidal and non-steroidal anti-inflammatory drugs in Indian ayurvedic/herbal products using LC-MS/TOF. **Drug Testing and Analysis**,

v. 1, n. 8, p. 372–381, 2009.

SAVYCH, A. et al. Analysis of fatty acid composition content in the plant components of antidiabetic herbal mixture by GC-MS. **Pharmacia**, v. 68, n. 2, p. 433–439, 2021.

SCHAARSCHMIDT, S. Public and private standards for dried culinary herbs and spices-Part I: Standards defining the physical and chemical product quality and safety. **Food Control**, v. 70, p. 339–349, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.06.004>>.

SCHIEBERLE, P. New Developments in Methods for Analysis of Volatile Flavor Compounds and their Precursors. **Characterization of Food: Emerging Methods**. [S.l: s.n.], 1995. p. 403–431.

SCHUH, A.; POZEBON, D. Method Validation and Determination of Leachable Metals from Infusion and Transfusion Medical Devices. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 33, p. 89–100, 25 ago. 2021.

SHAMNI, O. et al. Regulation of GLUT4 activity in myotubes by 3-O-methyl-D-glucose. **Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes**, v. 1859, n. 10, p. 1900–1910, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamem.2017.06.013>>.

SHANG, D.; KIM, M.; HABERL, M. Rapid and sensitive method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils using pseudo multiple reaction monitoring gas chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1334, p. 118–125, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.074>>.

SHEKELLE, P. G. et al. Efficacy and safety of ephedra and ephedrine for weight loss and athletic performance. **Clinical Journal of Sport Medicine**, v. 14, n. 3, p. 188–189, 2004.

SINGH, L.; VARSHNEY, J. G.; AGARWAL, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food. **Food Chemistry**, v. 199, p. 768–781, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.074>>.

SONEGO, E.; BHATTARAI, B.; DUEDAHL-OLESEN, L. Detection of Nitrated, Oxygenated and Hydrogenated Polycyclic Aromatic Compounds in Smoked Fish and Meat Products. **Foods**, v. 11, n. 16, 2022.

SOUKARIEH, B. et al. Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil. **Chemosphere**, v. 210, p. 85–92, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.178>>.

SOUSA, E. T. et al. Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of *Capsicum chinense* sp. peppers. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 2, p. 142–149, 2006.

SOUZA-SILVA, É. A. et al. Methodical evaluation and improvement of matrix compatible PDMS-overcoated coating for direct immersion solid phase microextraction gas chromatography (DI-SPME-GC)-based applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 920, p. 54–62, 2016.

SOUZA-SILVA, E. A.; PAWLISZYN, J. Direct Immersion Solid-Phase Microextraction with Matrix-Compatible Fiber Coating for Multiresidue Pesticide Analysis of Grapes by Gas Chromatography – Time-of-Flight Mass Spectrometry (DI-SPME-GC-ToFMS). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 4464–4477, 2015.

SOUZA, L. F. et al. *Pereskia aculeata* muller (Cactaceae) leaves: Chemical composition and biological activities. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, 2016.

SQUARA, S. et al. *Corylus avellana* L. Aroma Blueprint: Potent Odorants Signatures in the Volatilome of High Quality Hazelnuts. **Frontiers in Plant Science**, v. 13, n. March, p. 1–25, 2022.

SRIVASTAVA, A. et al. Analysis of Common Culinary Spices to Observe Multiclass Pesticides Residue Levels. **Research Journal of Agricultural Sciences An International Journal**, June, p. 557–561,

2022.

STILO, F.; GABETTI, E.; et al. A step forward in the equivalence between thermal and differential-flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1627, p. 461396, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461396>>.

STILO, F.; TREDICI, G.; et al. Climate and processing effects on tea (*Camellia sinensis* L. Kuntze) metabolome: Accurate profiling and fingerprinting by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. **Molecules**, v. 25, n. 10, p. 1–19, 2020.

STILO, F. et al. Exploring the Extra-Virgin Olive Oil Volatilome by Adding Extra Dimensions to Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Time-of-Flight Mass Spectrometry Featuring Tandem Ionization: Validation of Ripening Markers in Headspace Linearity Condition. **Journal of AOAC International**, v. 104, n. 2, p. 274–287, 2023.

SUDHARSAN, P. et al. The Influence of *Portulaca Oleracea* L. Leaves Extracts on the Histoarchitecture of *Culex Quinquefasciatus* and *Anopheles Stephensi* Larvae. **Clinical Complementary Medicine and Pharmacology**, v. 2, n. 3, p. 100053, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccmp.2022.100053>>.

SULONG, N. A. et al. Distribution, sources and potential health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{2.5} collected during different monsoon seasons and haze episode in Kuala Lumpur. **Chemosphere**, v. 219, p. 1–14, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.195>>.

SUMAN, S.; SINHA, A.; TARAFDAR, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. **Science of the Total Environment**, v. 545–546, p. 353–360, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.061>>.

SUN, L. BIN et al. Advances in umami taste and aroma of edible mushrooms. **Trends in Food Science and Technology**, v. 96, n. May 2019, p. 176–187, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.12.018>>.

SUN, J. et al. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 724–740, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.271>>.

SZTERNFELD, P. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in spices and dried herbs and associated risk for the Belgian population. **Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance**, v. 15, n. 4, p. 292–300, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19393210.2022.2106518>>.

SZÚCS, V. et al. National seasoning practices and factors affecting the herb and spice consumption habits in Europe. **Food Control**, v. 83, p. 147–156, 2018.

SZWARCWALD, C. L. et al. Inequalities in healthy life expectancy by Brazilian geographic regions: Findings from the National Health Survey, 2013. **International Journal for Equity in Health**, v. 15, n. 1, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s12939-016-0432-7>>.

SZYMAŃSKA, R. et al. Vitamin E: Structure and forms. **Molecular Nutrition: Vitamins**. [S.l.: s.n.], 2019. p. 67–90.

TAGHIZADEH, S. F. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, mycotoxins, and pesticides residues in coffee: a probabilistic assessment of risk to health. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 104, n. 6, p. 1307–1329, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2036984>>.

TAHA, S. M.; GADALLA, S. A. Development of an efficient method for multi residue analysis of 160 pesticides in herbal plant by ethyl acetate hexane mixture with direct injection to GC-MS/MS. **Talanta**, v. 174, n. June, p. 767–779, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.080>>.

TAIWO, O. M. et al. Essential Oil Compositions of *Basella Alba* Linnaeus and *Cnidioscolus Aconitifolius* (Mill .) Johnson. **World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 7, n. 12, p. 285–295, 2018.

TAVEIRA, M. et al. Determination of eighty-one volatile organic compounds in dietary *Rumex induratus* leaves by GC/IT-MS, using different extractive techniques. **Microchemical Journal**, v. 93, n. 1, p. 67–72, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.04.008>>.

TEDESCO, L. et al. Phenological stage of jaboticaba tree (*Plinia cauliflora*) in the chemical composition of the essential oil of the leaves and antioxidant activity. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e396997305, 2020.

TFOUNI, S. A. V. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in teas using QuEChERS and HPLC-FLD. **Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance**, v. 11, n. 2, p. 146–152, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19393210.2018.1440638>>.

THOLL, D. et al. Trends and applications in plant volatile sampling and analysis. *Plant Journal*, v. 106, n. 2, p. 314–325, 2021.

TIAN, B. et al. Two-dimensional gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry for determining high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1693, p. 463879, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463879>>.

TOBISZEWSKI, M.; MECHLINSKA, A.; NAMIE, J. Green analytical chemistry—theory and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 2869–2878, 2010.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110–119, 2012.

TOMAZ, S. et al. Sources and atmospheric chemistry of oxy- and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France). **Atmospheric Environment**, v. 161, p. 144–154, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.042>>.

TORRES, T. M. S. et al. Neuroprotective potential of extracts from leaves of *ora-pro-nobis* (*Pereskia aculeata*) recovered by clean compressed fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 179, n. May 2021, 2021.

TRIAUX, Z. et al. Deep eutectic solvent–based headspace single-drop microextraction for the quantification of terpenes in spices. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, n. 4, p. 933–948, 2020.

TRIAUX, Z. et al. Optimization by experimental design of headspace sorptive extraction and solid-phase microextraction for the determination of terpenes in spices. **Food Analytical Methods**, v. 12, n. 12, p. 2764–2776, 2019.

TRIPATHY, V. et al. Residues and contaminants in medicinal herbs - A review. **Phytochemistry Letters**, v. 14, p. 67–78, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phytol.2015.09.003>>.

TRIPATHY, V.; SAHA, A.; KUMAR, J. Detection of pesticides in popular medicinal herbs: a modified QuEChERS and gas chromatography–mass spectrometry based approach. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 458–468, 2017.

UEKANE, T. M. et al. Studies on the volatile fraction composition of three native Amazonian- Brazilian fruits : Murici (*Byrsonima crassifolia* L ., Malpighiaceae), bacuri (*Platonia insignis* M ., Clusiaceae), and sapodilla (*Manilkara sapota* L ., Sapotaceae). **Food Chemistry**, v. 219, p. 13–22, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.098>>.

URBAN, M.; LESUEUR, C. Comparing d-SPE Sorbents of the QuEChERS Extraction Method and

EMR-Lipid for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH4) in Food of Animal and Plant Origin. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 7, p. 2111–2124, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12161-016-0750-9>>.

USEPA. Chapter 4: Risk and Hazard Assessment. What's covered in Chapter 4. **RCRA Delisting Technical Support Document**. [S.l.: s.n.], 1990. p. 1–90.

VALENZUELA, E. F. et al. Determination of pesticide residue in marginal lagoons of natural parks in Brazil using an improved calibrate passive sampler. **Science of the Total Environment**, v. 908, n. July 2023, 2024.

VALENZUELA, E. F. et al. Development of a Simple Integrative Carbon Nanomaterial Microextraction Method with GC-MS for Assessing Pesticide Residues in Apples. **Journal of Chemistry**, v. 2023, 2023.

VALENZUELA, E. F.; MENEZES, H. C.; CARDEAL, Z. L. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 1054, p. 26–37, 2019.

VAN ASSELT, E. D.; BANACH, J. L.; VAN DER FELLS-KLERX, H. J. Prioritization of chemical hazards in spices and herbs for European monitoring programs. **Food Control**, v. 83, p. 7–17, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.12.023>>.

VASAS, A.; ORBÁN-GYAPAI, O.; HOHMANN, J. The Genus Rumex: Review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 175, p. 198–228, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jep.2015.09.001>>.

VENUGOPAL, K. J. Controlling pesticide and other residues in herbs and spices. [S.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2006. v. 3. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9781845691717.1.41>>.

VON MÜHLEN, C.; MARRIOTT, P. J. Retention indices in comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 8, p. 2351–2360, 2011.

VRCA, I. et al. Comparison of gastrointestinal stability of isothiocyanates from *Tropaeolum Majus* L. *Altum* using in vitro and ex vivo digestion methods. **Croatian journal of food science and technology**, v. 13, n. 2, p. 160–166, 2021.

VYVIURSKA, O. et al. Volatile fingerprinting of the plum brandies produced from different fruit varieties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 13, p. 4284–4301, 2017.

WANG, C. HUI et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 375–383, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.025>>.

WANG, H. Y. et al. Optimization of SPME–GC–MS and characterization of floral scents from *Aquilegia japonica* and *A. amurensis* flowers. **BMC Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 1–10, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13065-021-00754-1>>.

WANG, HONGQIANG; ZHANG, L.; WANG, Y. Isolating and identifying organic acids from portulaca oleracea and determining their anti-cyanobacterial activity. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 1, p. 441–445, 2017.

WANG, HUI et al. Grafting polytetrafluoroethylene micropowder via in situ electron beam irradiation-induced polymerization. **Polymers**, v. 10, n. 5, 2018.

WANG, M. Q. et al. Characterization of the key aroma compounds in Longjing tea using stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC–MS), gas chromatography-olfactometry (GC–O), odor activity value (OAV), and aroma recombination. **Food Research International**, v. 130, n. December 2019, p. 108908, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108908>>.

WELKE, J. E. et al. Role of gas chromatography and olfactometry to understand the wine aroma: Achievements denoted by multidimensional analysis. **Journal of Separation Science**, v. 44, n. 1, p. 135–168, 2021.

WICKER, A. P. et al. On-line supercritical fluid extraction—supercritical fluid chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1086, n. February, p. 82–88, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.04.014>>.

WIECZOREK, M. N. et al. Chemical Changes in the Broccoli Volatilome Depending on the Tissue Treatment. **Molecules**, v. 27, n. 2, 2022.

WILCKE, W. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Organic Geochemistry*, v. 34, n. 10, p. 1405–1417, 2003.

WONG, K. C. et al. Volatile constituents of the fruit of tamarindus indica L. **Journal of Essential Oil Research**, v. 10, n. 2, p. 219–221, 1998.

WONG, P. H. B. et al. An Analysis for Adulteration and Contamination of Over-the-Counter Weight-Loss Products. **AAPS PharmSciTech**, v. 22, n. 3, p. 1–8, 2021.

XIE, B. et al. Moderate Salinity of Nutrient Solution Improved the Nutritional Quality and Flavor of Hydroponic Chinese Chives (*Allium tuberosum* Rottler). **Foods**, v. 12, n. 1, 2023.

XU, H. et al. Formation and characterization of polytetrafluoroethylene nanofiber membranes for high-efficiency fine particulate filtration. **RSC Advances**, v. 9, n. 24, p. 13631–13645, 2019.

XUE, J. et al. Comparison of different sample pre-treatments for multi-residue analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides in chrysanthemum by gas chromatography with electron capture detection. **Journal of Separation Science**, v. 36, n. 7, p. 1311–1316, 2013.

YADAV, S. et al. Determination of pesticide and phthalate residues in tea by QuEChERS method and their fate in processing. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 3074–3083, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7673-2>>.

YU, C. et al. Porphyrin-based covalent organic framework coated stainless steel fiber for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil samples. **Microchemical Journal**, v. 168, n. March, p. 106364, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106364>>.

YU, D. XIN et al. Headspace GC/MS and fast GC e-nose combined with chemometric analysis to identify the varieties and geographical origins of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). **Food Chemistry**, v. 396, n. February, 2022.

YUAN, H. et al. Development of a widely targeted volatilomics method for profiling volatilomes in plants. *Molecular Plant*, v. 15, n. 1, p. 189–202, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molp.2021.09.003>>.

ZACHARA, A.; GAŁKOWSKA, D.; JUSZCZAK, L. Contamination of tea and tea infusion with polycyclic aromatic hydrocarbons. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, 2018.

ZAMOŁO, F.; WÜST, M. Investigation of Biosynthetic Precursors of 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazine Using Stable Isotope Labeling Studies in Bell Pepper Fruits (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 70, n. 22, p. 6719–6725, 2022.

ZANETTI, G. D. et al. Acute Toxicity and Antibacterial Activity of *Tropaeolum majus* L. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 22, n. 2, p. 159–162, 2003.

ZHAKUPBEKOVA, A.; BAIMATOVA, N.; KENESSOV, B. A critical review of vacuum-assisted

headspace solid-phase microextraction for environmental analysis. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 22, p. e00065, 2019.

ZHANG, H. et al. Identification of VOCs in essential oils extracted using ultrasound- and microwave-assisted methods from sweet cherry flower. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–13, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-80891-0>>.

ZHANG, N. et al. Comparative Analysis with GC–MS of Fatty Acids and Volatile Compounds of *Taraxacum kok-saghyz* Rodin and *Taraxacum officinale* as Edible Resource **Plants**. *Separations*, v. 9, n. 10, 2022.

ZHANG, P.; CHEN, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in surface soil of China: A review. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 1011–1020, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.247>>.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace Solid-Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 14, p. 1843–1852, 1993.

ZHAO, X. et al. Recent Evidence on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure. **Healthcare (Switzerland)**, v. 11, n. 13, p. 1–12, 2023.

ZHOU, Y. et al. Human Airway Organoids and Multimodal Imaging-Based Toxicity Evaluation of 1-Nitropyrene. **Environmental Science and Technology**, v. 58, n. 14, p. 6083–6092, 2024.

ZHOU, Y. X. et al. *Portulaca oleracea* L.: A review of phytochemistry and pharmacological effects. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

ZHU, H. et al. Identification of *Portulaca oleracea* L. from different sources using GC-MS and FT-IR spectroscopy. **Talanta**, v. 81, n. 1–2, p. 129–135, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.11.047>>.

ZHU, J. et al. Characterization of the Key Aroma Volatile Compounds in Cranberry (*Vaccinium macrocarpon* Ait.) Using Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O) and Odor Activity Value (OAV). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 24, p. 4990–4999, 2016.

ZHU, YUANYUAN et al. Health risk from dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a typical high cancer incidence area in southwest China. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 731–738, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.157>>.

ZHU, YUXIAO et al. Evaluation of clean-up procedures and sample dilution in multi-residue pesticide analysis of spices and herbs by UPLC-MS/MS. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 38, n. 2, p. 326–338, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1852319>>.

ZYGMUNT, B.; NAMIENSIK, J. Preparation of Samples of Plant Material for Chromatographic Analysis. **Journal of Chromatographic Science**, v. 41, n. 6, p. 109–116, 2000.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Lista de materiais certificados

Certificate of Analysis

C7 - C30 Saturated Alkanes

*Certified
Reference
Material*

Description

Product ID 49451-U
Lot LRAC7901
Expiration Date September 2023
Manufacturing Date September 2020
Storage Conditions Refrigerate
Solvent/Matrix HEXANE

Certified Values

Analyte	Certified Value ^{1,2}	Units	Pure Material Purity, %	Elution order	Pure Material Lot	CAS
N-HEPTANE	1005 ± 6.9	µg/mL	99.4	01	MKCF9407	142-82-5
N-OCTANE	1005 ± 7.8	µg/mL	99.4	02	SHBG7447V	111-65-9
N-NONANE	1000 ± 9.0	µg/mL	99.9	03	LC00219	111-84-2
N-DECANE	1000 ± 7.3	µg/mL	99.3	04	WXBC9932V	124-18-5
N-UNDECANE	1000 ± 5.9	µg/mL	99.0	05	MKCF0376	1120-21-4
N-DODECANE	1000 ± 4.5	µg/mL	99.3	06	WXBC5140V	112-40-3
N-TRIDECANE	1000 ± 3.1	µg/mL	99.4	07	10061	629-50-5
N-TETRADECANE	1000 ± 5.0	µg/mL	99.3	08	STBJ0716	629-59-4
N-PENTADECANE	1000 ± 2.9	µg/mL	99.6	09	LC08640	629-62-9
N-HEXADECANE	1000 ± 3.0	µg/mL	99.3	10	SHBJ9013	544-76-3
N-HEPTADECANE	1000 ± 3.8	µg/mL	99.6	11	LC16733	629-78-7
N-OCTADECANE	1000 ± 3.0	µg/mL	100.0	12	MKCG6046	593-45-3
N-NONADECANE	1000 ± 2.4	µg/mL	99.9	13	201521	629-92-5
N-EICOSANE	1000 ± 2.3	µg/mL	99.6	14	LC17248	112-95-8
N-HENEICOSANE	1000 ± 4.0	µg/mL	99.7	15	BCBX5374	629-94-7
N-DOCOSANE	1000 ± 4.7	µg/mL	99.8	16	MKCC2657	629-97-0
N-TRICOSANE	1000 ± 1.0	µg/mL	99.9	17	LB36889	638-67-5
N-TETRACOSANE	1000 ± 5.0	µg/mL	99.9	18	MKBZ8846V	646-31-1
N-PENTACOSANE	1000 ± 4.3	µg/mL	99.3	19	LC15080	629-99-2
N-HEXACOSANE	1000 ± 3.7	µg/mL	99.6	20	MKCD3605	630-01-3
N-HEPTACOSANE	1000 ± 2.9	µg/mL	98.5	21	FIN01-BAIQ	593-49-7
N-OCTACOSANE	1000 ± 3.0	µg/mL	99.6	22	LC17526	630-02-4
N-NONACOSANE	1000 ± 2.5	µg/mL	100.0	23	BCBT9434	630-03-5
N-TRIACONTANE	1000 ± 2.4	µg/mL	98.2	24	MKCD2349	638-68-6



Certificate of Analysis

C7 - C30 Saturated Alkanes

*Certified
Reference
Material*

Description

Product ID 49451-U
Lot LRAC7901
Expiration Date September 2023
Manufacturing Date September 2020
Storage Conditions Refrigerate
Solvent/Matrix HEXANE

¹ **Metrological traceability:** Traceable to the SI and higher order standards from NIST through an unbroken chain of comparisons. The balance used to weigh raw materials is accurate to ± 0.0001 g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.
⁴ **U_{95%} - Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (U_{95%}) corresponding to the 95% confidence interval. U_{95%} is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability, and short term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies. The mathematical representation of the U_{95%} calculation is as follows:**

$$U_{95\%} = k \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{homogeneity}}^2 + u_{\text{stability}}^2}$$

k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. Assume 2.0 for a Confidence Interval = 95%.

⁵ **Analytical Value:** For QC verification of the certified value only-not to be used in calculations. Represents the analytical data obtained by comparison to a standard as analyzed by the method described in the CoA or another acceptable method. This result may differ from the certified value and UCRM based on method uncertainty as well as the uncertainty associated with the standard used for comparison.

Traceability: The standard was manufactured under an ISO/IEC 17025:2017 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to ± 0.0001 g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.

Homogeneity: Homogeneity was assessed in accordance with ISO 17034:2016. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared using a one-way analysis of variance approach as described by TNI EL-V3-2009 Appendix A.2. See instructions for minimum sub-sample size.

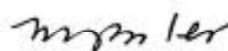
Expiration is at end of month given on certificate and label.

MSDS reports for components comprising greater than 1.0% of the solution or 0.1% for components known to be carcinogens are available upon request.

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO/IEC 17025:2017 (ANAB Cert AT-1467) and ISO 17034:2016 (ANAB Cert AR-1478).



Andy Ommen - QC Manager



Mark Pooler - QA Supervisor

Certification Date November 18, 2020
Version 0-11182020



SIGMA-ALDRICH
2901 Sokolow Springs Rd. Laramie, Wyoming 82070 USA
800-325-6832
TechService@miljiosigma.com www.sigma-aldrich.com



LABEL TEXT

For use with specified USP compendial methods. Not for use as a drug. See USP prior to any in-house synthesis.

Lot: R160ND

REFERENCE STANDARD

CAFFEINE 200 mg

DANGER! Toxic if swallowed. Harmful if inhaled.

This is the anhydrous form. For quantitative applications, use a value of 0.999 mg of caffeine per mg of material on the as is basis. Keep container tightly closed. Protect from light.

See certificate for any additional information.
USP, 12601 Twinbrook Pkwy, Rockville, MD, +1-301-661-0666
Cat. No. 1069003 Material ref.: in China

Avoid breathing dust. Wash thoroughly after handling. Use only outdoors or in a well-ventilated area. If swallowed: Immediately call a poison center/doctor. Rinse mouth. If inhaled: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Call a poison center/doctor if you feel unwell. Store locked up. Dispose of contents/container in accordance with local/regional/national/international regulations.

Danielle A. Vattimo

Quality Assurance

Certificate Version History

Version Number	Date	Reasons for Change
00	24-MAY-2022	First issue



LABEL TEXT

For use with specified USP compendial methods. Not for use as a drug. See USP prior to use at www.usp.org/485.

Lot: R119K0

REFERENCE STANDARD

FLUOXETINE HYDROCHLORIDE 200 mg

DANGER! Harmful if swallowed. Causes serious eye damage. Fatal if inhaled. Suspected of damaging fertility or the unborn child.

For quantitative applications, use a value of 0.999 mg of fluoxetine hydrochloride per mg of material on the as is basis. Keep container tightly closed. Protect from light.

See certificate for any additional information.
USP, 12601 Twinbrook Pkwy, Rockville, MD, +1-301-661-0666
Cat. No. 1279604 Material ref.: in Italy

Obtain special instructions before use. Do not handle until all safety precautions have been read and understood. Do not breathe dust. Wash thoroughly after handling. Use only outdoors or in a well-ventilated area. Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection. In case of inadequate ventilation wear respiratory protection. If swallowed: Call a poison center/doctor if you feel unwell. Rinse mouth. If inhaled: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. If in eyes: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. If exposed or concerned: Get medical advice/attention. Immediately call a poison center/doctor. Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed. Store locked up. Dispose of contents/container in accordance with local/regional/national/international regulations.

Jeri L. Joth

Quality Assurance

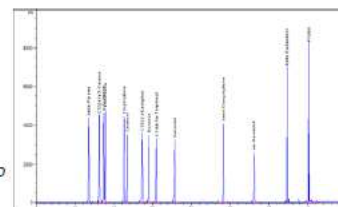
Supelco®

www.sigmaaldrich.com

Certificate of Analysis - Certified Reference Material

Cannabis Terpene Mix B

Product no.: CRM40937
Lot no.: LRAD2036
Expiry Date: April 2025
Manufacturing Date: April 2022
Storage: REFRIGERATE
Solvent/Matrix: METHANOL
Certificate version: LRAD2036.01 (Note: Certificates may be updated due to the availability of new data. Check our website at: www.sigma-aldrich.com for the most current version.)



Certified Values:

Analyte	Certified Value	Units	Raw Material Purity, %	Raw Material Lot
BETA-PINENE, CRM CAS# 18172-67-3	2000 ± 132	µg/mL	97.5	LC19605
(+)-3-CARENE CAS# 498-15-7	2000 ± 131	µg/mL	99.3	BCBT5511
P-ISOPROPYLTOLUENE CAS# 99-87-6	2001 ± 89	µg/mL	98.7	LB40003
LIMONENE CAS# 138-86-3	2000 ± 118	µg/mL	98.6	LC19505
TERPINOLENE CAS# 586-62-9	2000 ± 100	µg/mL	94.0	BCBW7801
LINALOOL, CRM CAS# 78-70-6	2001 ± 19	µg/mL	99.6	BCCB5318
(1S)-(-)-CAMPHOR CAS# 464-48-2	2000 ± 15	µg/mL	99.8	WXBC4629V
(+)-BORNEOL, CRM CAS# 464-43-7	1999 ± 11	µg/mL	99.0	LC21423V
(-)-ALPHA-TERPINEOL, CRM CAS# 10482-56-1	2000 ± 12	µg/mL	98.8	LC21441V
GERANIOL, CRM CAS# 106-24-1	2001 ± 30	µg/mL	99.0	LC19606
(-)-TRANS-CARYOPHYLLENE (BETA) CAS# 87-44-5	2000 ± 27	µg/mL	98.8	LC25038
CIS-NEROLIDOL, CRM CAS# 3790-78-1	1999 ± 16	µg/mL	96.2	LC21416V
BETA-EUDES MOL, CRM CAS# 473-15-4	2000 ± 93	µg/mL	98.4	B20LM01051
PHYTOL, CRM CAS# 7541-49-3	2001 ± 80	µg/mL	99.1	LC21448V

ASSAY Method

Sigma-Aldrich RTC, 2931 Soldier Springs Rd. Laramie, WY 82070, USA;
 Tel. 1 307-742-5452; Fax 1 855-831-9211; www.sigmaaldrich.com
 Sigma-Aldrich RTC is a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.



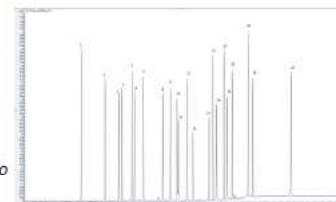
Supelco®

www.sigmaaldrich.com

Certificate of Analysis - Certified Reference Material

EPA 8081 Pesticide Standard Mix

Product no.: CRM46845
Lot no.: LRAD0004
Expiry Date: July 2024
Manufacturing Date: July 2021
Storage: ROOM TEMPERATURE
Solvent/Matrix: hexane: toluene (1:1)
Certificate version: LRAD0004.01 (Note: Certificates may be updated due to the availability of new data. Check our website at: www.sigma-aldrich.com for the most current version.)



Certified Values:

Analyte	Certified Value	Units	Raw Material Purity, %	Raw Material Lot
2,4,5,6-TETRACHLORO-M-XYLENE CAS# 877-09-8	196 ± 3	µg/mL	95.0	9896600
ALPHA-BHC CAS# 319-84-6	200 ± 3	µg/mL	99.2	27275-15
GAMMA-BHC CAS# 58-89-9	199 ± 4	µg/mL	98.5	LB78025
BETA-BHC CAS# 319-85-7	200 ± 3	µg/mL	98.9	ER031313-01
HEPTACHLOR CAS# 76-44-8	200 ± 3	µg/mL	99.9	MLE-25448-72
DELTA-BHC CAS# 319-86-8	200 ± 4	µg/mL	99.7	LB87530
ALDRIN CAS# 309-00-2	200 ± 4	µg/mL	97.9	8419500
HEPTACHLOR EPOXIDE ISOMER B CAS# 1024-57-3	200 ± 3	µg/mL	99.5	0012020
GAMMA-CHLORDANE CAS# 5103-74-2	200 ± 3	µg/mL	99.6	ER061906-04
ALPHA-CHLORDANE CAS# 5103-71-9	200 ± 8	µg/mL	99.0	MLB-24614-01
ENDOSULFAN I (ALPHA) CAS# 959-98-8	200 ± 6	µg/mL	99.6	JS00082
4,4'-DDE CAS# 72-55-9	200 ± 4	µg/mL	99.4	ER011106-01
DIELDRIN CAS# 60-57-1	200 ± 7	µg/mL	91.2	815
ENDRIN CAS# 72-20-8	202 ± 16	µg/mL	97.7	LB84900
4,4'-DDD CAS# 72-54-8	200 ± 8	µg/mL	97.5	LB63/13
ENDOSULFAN II (BETA) CAS# 33213-65-9	200 ± 14	µg/mL	98.1	JS00083
4,4'-DDT CAS# 50-29-3	200 ± 14	µg/mL	99.9	LC18508

Sigma-Aldrich RTC, 2931 Soldier Springs Rd. Laramie, WY 82070, USA;
 Tel. 1 307-742-5452; Fax 1 855-831-9211; www.sigmaaldrich.com
 Sigma-Aldrich RTC is a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

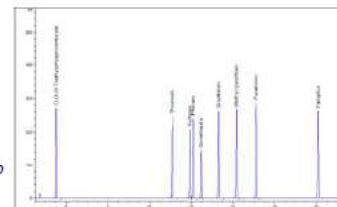



www.sigmaaldrich.com

Certificate of Analysis - Certified Reference Material

EPA 8270 Organophosphorus Pesticide Mix 2

Product no.: CRM47908
Lot no.: LRAD2553
Expiry Date: July 2025
Manufacturing Date: July 2022
Storage: REFRIGERATE
Solvent/Matrix: DICHLOROMETHANE
Certificate version: LRAD2553.01 (Note: Certificates may be updated due to the availability of new data. Check our website at: www.sigmaaldrich.com for the most current version.)



Certified Values:

Analyte	Certified Value	Units	Raw Material Purity, %	Raw Material Lot
O,O,O-TRIETHYLPHOSPHOROTHIOATE CAS# 126-68-1	2000 ± 83	µg/mL	99.4	LC10106
THIONAZIN CAS# 297-97-2	2000 ± 37	µg/mL	99.6	0000137361
SULFOTEP CAS# 3689-24-5	2000 ± 39	µg/mL	99.1	BCCD1941
PHORATE CAS# 298-02-2	2000 ± 38	µg/mL	98.4	LC01591
DIMETHOATE CAS# 60-51-5	2000 ± 30	µg/mL	99.4	BCCF3993
DISULFOTON CAS# 298-04-4	2000 ± 29	µg/mL	99.9	LC03139
METHYL PARATHION CAS# 298-00-0	2000 ± 22	µg/mL	99.7	BCCG5813
PARATHION CAS# 56-38-2	2000 ± 26	µg/mL	96.6	LRAC1801
FAMPHUR CAS# 52-85-7	2000 ± 40	µg/mL	98.7	LC04349

ASSAY Method

METHOD: GC (IN-HOUSE)

Column: SPB-5, 30 m × 0.53 mm I.D., 1.5 µm film thickness

Carrier Gas: H₂ Flow Rate: 4.5 mL/min

Inlet Temperature: 250 °C Injection Volume: 1 µL

Injection Mode: 20:1

Temperature Program: 100 °C (Hold 1 min) @ 10 °C/min to 300 °C (Hold 3 min)

Detector: FID Temperature: 310 °C

Sigma-Aldrich RTC, 2931 Soldier Springs Rd. Laramie, WY 82070, USA;
 Tel. 1 307-742-5452; Fax 1 855-831-9211; www.sigmaaldrich.com
 Sigma-Aldrich RTC is a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

Certificate Page 1 of 3

Certificate version 01



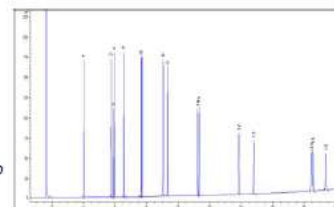
Supelco®

www.sigmaaldrich.com

Certificate of Analysis - Certified Reference Material

QTM PAH Mix

Product no.: CRM47930
Lot no.: LRAD3865
Expiry Date: February 2026
Manufacturing Date: February 2023
Storage: REFRIGERATE
Solvent/Matrix: DICHLOROMETHANE
Certificate version: LRAD3865.01 (Note: Certificates may be updated due to the availability of new data. Check our website at: www.sigma-aldrich.com for the most current version.)



Certified Values:

Analyte	Certified Value	Units	Raw Material Purity, %	Raw Material Lot
DIBENZ (A,H) ANTHRACENE CAS# 53-70-3	2000 ± 24	µg/mL	99.0	0012022
ACENAPHTHYLENE CAS# 208-96-8	2000 ± 31	µg/mL	96.5	MKBC3740
BENZO (B) FLUORANTHENE CAS# 205-99-2	2000 ± 39	µg/mL	100.0	012013B
BENZO (A) ANTHRACENE CAS# 56-55-3	2000 ± 28	µg/mL	100.0	JIU7N-GA
NAPHTHALENE CAS# 91-20-3	2001 ± 48	µg/mL	99.8	STBJ9550
CHRYSENE CAS# 210-01-9	2000 ± 40	µg/mL	99.0	21L74
ANTHRACENE CAS# 120-12-7	2000 ± 22	µg/mL	99.6	BCCC6734
BENZO(A)PYRENE CAS# 50-32-8	2000 ± 37	µg/mL	99.0	SLCM5809
FLUORANTHENE CAS# 206-44-0	2000 ± 32	µg/mL	100.0	MKCN3958
BENZO (G,H,I) PERYLENE CAS# 191-24-2	2000 ± 22	µg/mL	99.0	012022
INDENO (1,2,3-CD) PYRENE CAS# 193-39-5	2000 ± 56	µg/mL	99.5	ER082107-02
2-BROMONAPHTHALENE CAS# 580-13-2	2000 ± 26	µg/mL	99.9	LB94855
PHENANTHRENE CAS# 85-01-8	2000 ± 29	µg/mL	99.7	MKCQ8876
PYRENE CAS# 129-00-0	2000 ± 31	µg/mL	98.9	BCCG2258
ACENAPHTHENE CAS# 83 32 9	2000 ± 30	µg/mL	99.9	MKCQ4733
FLUORENE CAS# 86-73-7	2000 ± 26	µg/mL	98.9	STBK2085

Sigma-Aldrich RTC, 2931 Soldier Springs Rd. Laramie, WY 82070, USA;
 Tel. 1 307-742-5452; Fax 1 855-831-9211; www.sigmaaldrich.com
 Sigma-Aldrich RTC is a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.



APÊNDICE B - Lista de trabalhos apresentados em eventos

Oliveira, J.B., Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Determination of adulterants in herbal medicines for weight loss using a new method with SPME and GCxGC/QTOFMS*. III Latin American Congress of Environmental, Experimental and Nanomaterials Toxicology, 2023, Belo Horizonte-MG. **Trabalho premiado: Melhor trabalho na área de toxicologia analítica.**

Oliveira, J.B., Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Development of a hydrophilic microporous cartridge for analysis of herbal medicine by direct immersion solid-phase microextraction and GCxGC/QTOFMS*. X Encontro Nacional de Química Analítica Ambiental, 2024, Ouro Preto-MG.

Oliveira, J.B., Menezes, H. C.; Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Volatilome study of the Jaboticaba pells (Plinia cauliflora) using a hydrophilic microporous cartridge with direct immersion solid-phase microextraction and GCxGC/Q-TOFMS*. 47^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2024, Água de Lindóia-SP. **Selecionado para apresentação Oral.**

Oliveira, J. B.; Menezes, H. C.; Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by hydrophilic microporous cartridge by DI-SPME and GCxGC*. 21st Brazilian Meeting on Analytical Chemistry, 2024, Belém-PA

Oliveira, J. B.; Menezes, H. C.; Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Studies on the volatile composition of non-conventional edible plants grown in Brazil by HMCart-DI-SPME and GCxGC/QTOFMS*. 4th Iberoamerican Conference on Mass Spectrometry, 2024, Foz do Iguaçu-PR.

Oliveira, J. B.; Menezes, H. C.; Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives in spices and dry herbs using a new direct*

immersion solid phase microextraction method and GCxGC/MS. 48^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2025, Campinas-SP.

Oliveira, J. B.; Menezes, H. C.; Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Occurrence and risk assessment of pesticide residues in spices and dried herbs using eco-friendly microextraction combined with GCxGC/MS. COLACRO XX, 2025, Campos do Jordão-SP.*

Oliveira, J. B.; Menezes, H. C.; Souza, P.P., Cardeal, Z.L. *Characterization of Key Terpenes in Brazilian Seasonings Using Green Microextraction Coupled with GCxGC/MS and Odor Activity Value (OAV). COLACRO XX, 2025, Campos do Jordão-SP.*

APÊNDICE C – Produção científica

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; CARVALHO, M. F. M.; SOUZA, M. V.; PATRICIO DE SOUZA, PATTERSON; CARDEAL, Z. L. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020240191943, título: "*PROCESSO PARA PREPARO DE AMOSTRAS SÓLIDAS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA POR IMERSÃO DIRETA*", Instituição de registro: **INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial**. Depósito: 18/09/2024

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; CARVALHO, MARIA FERNANDA MENDES; DE SOUZA, PATTERSON PATRÍCIO; DE LOURDES CARDEAL, ZENILDA. *Development and Application of Novel Extraction Method to Analyze Herbal Supplements and Adulterant Determination by GCxGC/Q-TOFMS*. **Food Analytical Methods**, v. 17, p. 1267-1280, 2024.

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; RODRIGUES, SAMANTHA CHRISTINA; MENEZES, HELVÉCIO COSTA; DE SOUZA, PATTERSON PATRÍCIO; CARDEAL, ZENILDA DE LOURDES. *Volatilome Study of Jabuticaba (Plinia cauliflora) Using a Hydrophilic Microporous Cartridge with Direct Immersion Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography System with a Hybrid Quadrupole Time-Of-Flight Mass Spectrometry*. **Journal of Separation Science**, v. 47, p. e70038, 2024.

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; MENEZES, HELVÉCIO COSTA; DE SOUZA, PATTERSON PATRÍCIO; CARDEAL, ZENILDA DE LOURDES. *Assessing PAH Contamination in Brazilian Urban Soils: Eco-Friendly Microextraction for Source Identification and Risk Evaluation*. **Environmental Pollution**, v. 382, p. 126745, 2025.

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; MENEZES, HELVÉCIO COSTA; DE SOUZA, PATTERSON PATRÍCIO; CARDEAL, ZENILDA DE LOURDES. *Green microextraction and GCxGC/MS quantification of PAHs and derivatives in roasted/smoked spices and dry herbs: Implications for Food Safety*. **Food Chemistry**, v. 495, p. 146655, 2025.

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; MENEZES, HELVÉCIO COSTA; DE SOUZA, PATTERSON PATRÍCIO; CARDEAL, ZENILDA DE LOURDES. *Characterization of key aroma-active terpenes in Brazilian seasonings using eco-friendly DI-SPME with GC×GC/MS and odor activity value workflow.* **npj Science of Food.**

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; MENEZES, HELVÉCIO COSTA; DE SOUZA, PATTERSON PATRÍCIO; CARDEAL, ZENILDA DE LOURDES. *A green method for studies on the volatile composition of Brazilian non-conventional edible plants by means of hydrophilic microporous cartridge direct immersion solid-phase extraction and GC×GC/Q-TOFMS.* **Microchemical Journal.**

DE OLIVEIRA, JHONATAN BISPO; MENEZES, HELVÉCIO COSTA; DE SOUZA, PATTERSON PATRÍCIO; CARDEAL, ZENILDA DE LOURDES. *Occurrence and risk assessment of pesticide residues in spices and dried herbs using eco-friendly microextraction combined with GC×GC/MS.* **Food Control.**

APÊNDICE D – FIGURAS

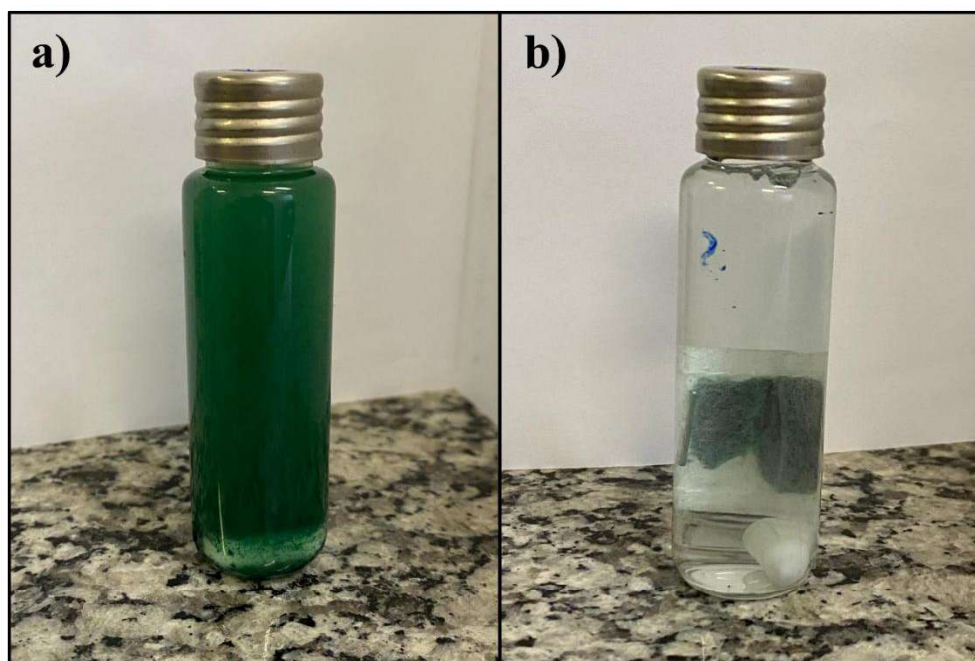


Figura A1. Teste de retenção do HMCart. a) A amostra é adicionada diretamente à fase aquosa. b) A amostra é adicionada à fase aquosa no HMCart.

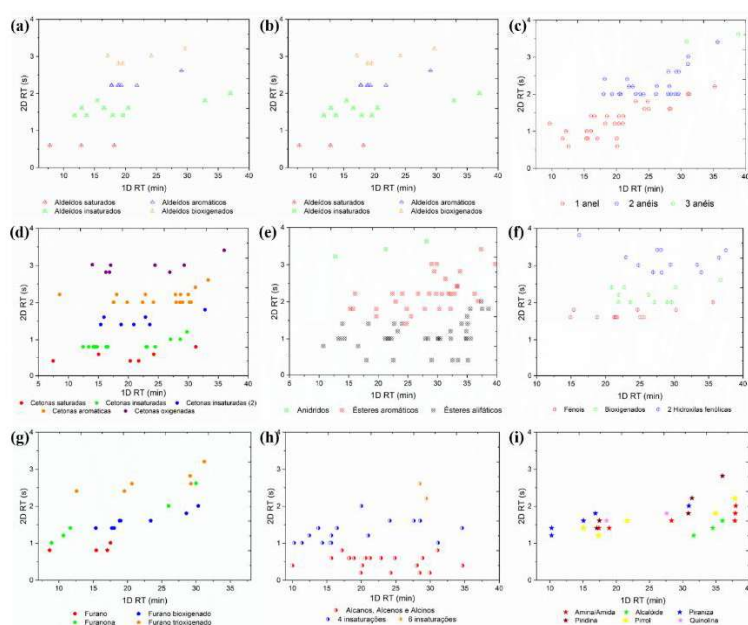


Figura A2. Diagrama de ápices das series homólogas de diferentes grupos funcionais identificados nas amostras de fitoterápicos. a) Aldeídos. b) Álcoois. c) Aromáticos. d) Cetonas. e) Ésteres. f) Fenóis. g) Furanos. h) Hidrocarbonetos. i) Compostos nitrogenados.

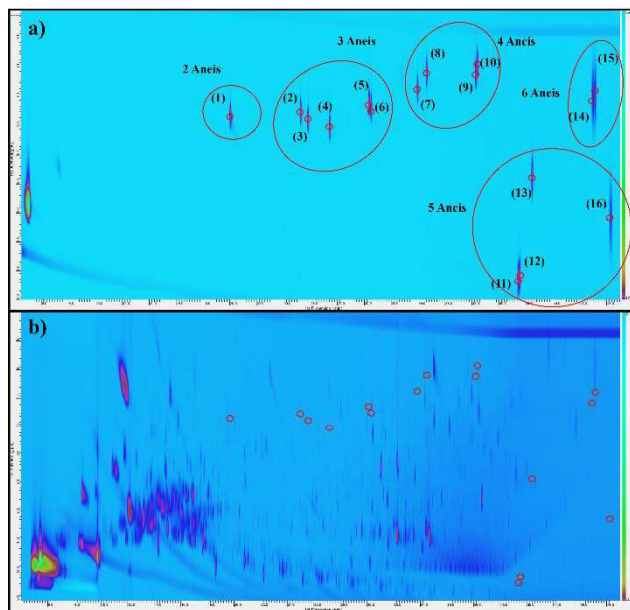


Figura A3. Diagrama de cores da análise de seletividade pelo método HMCart-DI-SPME-GCxGC/FID no estudo dos solos. a) Diagrama de cores do padrão de PAHs a 1000 µg/kg, (1) NAP; (2) ACY; (3) ACE; (4) FLU; (5) PHE; (6) ANT; (7) FLA; (8) PYR; (9) BAN; (10) CRY; (11) BBF; (12) BKF; (13) BAP; (14) IND; (15) BGP; (16) DBA. b) Diagrama de cores da amostra em branco.

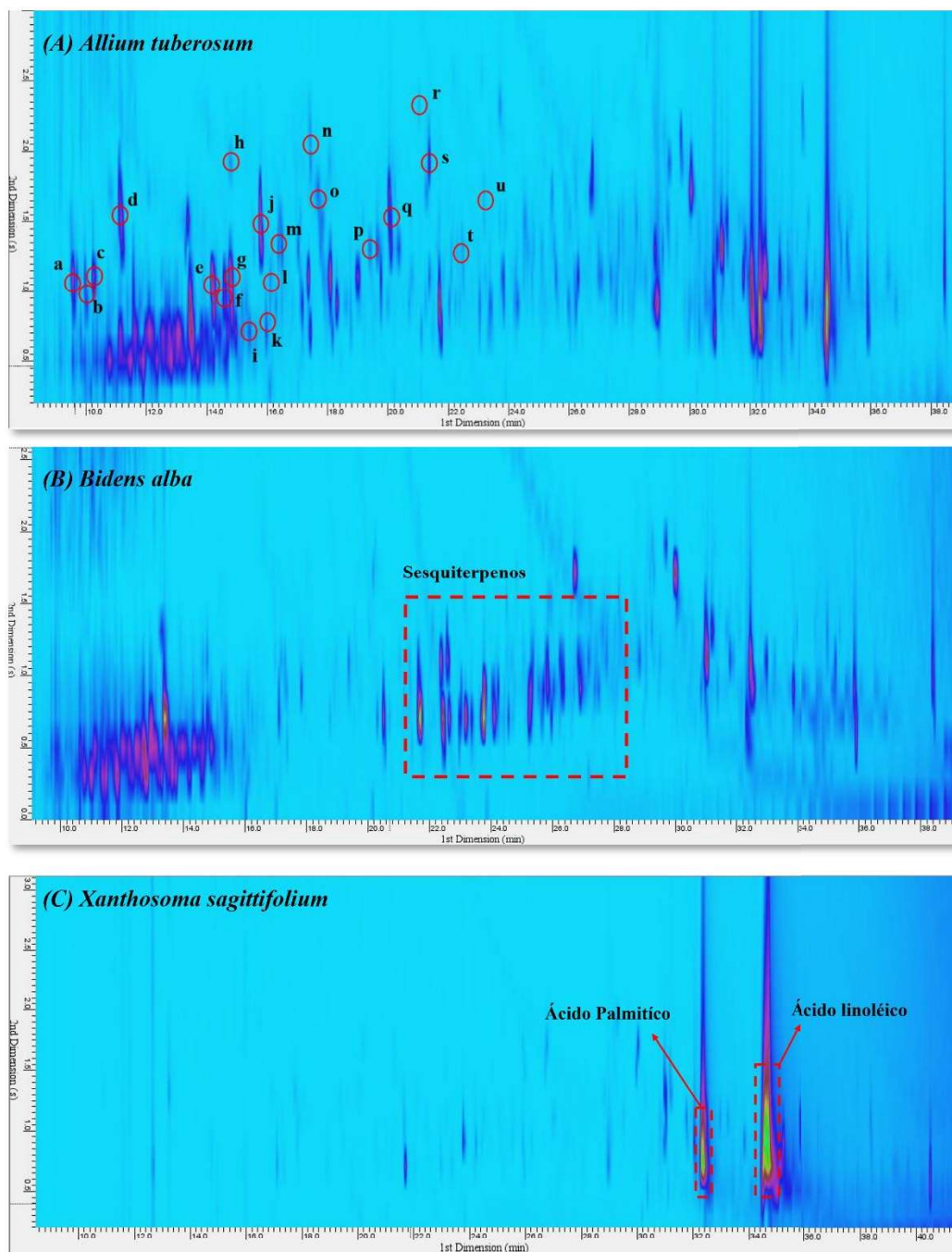


Figura A4. Diagramas de cores das amostras de PANCs. A) *Allium tuberosum* indicando compostos de enxofre: (a) dissulfeto de metil 2-propenila; (b) (Z)-1-metil-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (c) (E)-1-metil-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (d) trissulfeto de dimetila; (e) dissulfeto de dialila; (f) (E)-1-alila-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (g) (Z)-1-alila-2-(prop-1-en-1-il)disulfano; (h) 3-metil-3H-1,2-ditiol; (i) 2-etil[1,3]ditiano; (j) trissulfeto de metil 2-propenila; (k) trissulfeto de metil propila; (l) (Z)-1-metil-3-(prop-1-en-1-il)trissulfano; (m) (E)-1-metil-3-(prop-1-en-1-il)trissulfano; (n) 4H-1,2,3-tritiina; (o) 2-vinil-4H-1,3-ditiina; (p) trissulfeto de alila; (q) (Z)-1-alila-3-(prop-1-en-1-il)trissulfano; (r) 1,2,4,5-tetratiano; (s) 5-metil-1,2,3,4-tetratiano; (t) 1-(1-(metiltio)propil)-2-propildissulfano; (u) 4-etil-2,3,5,6-tetratia-heptano. B) *Bidens alba* indicando compostos sesquiterpênicos. C) *Xanthosoma sagittifolium* indicando os ácidos palmítico e linoléico.

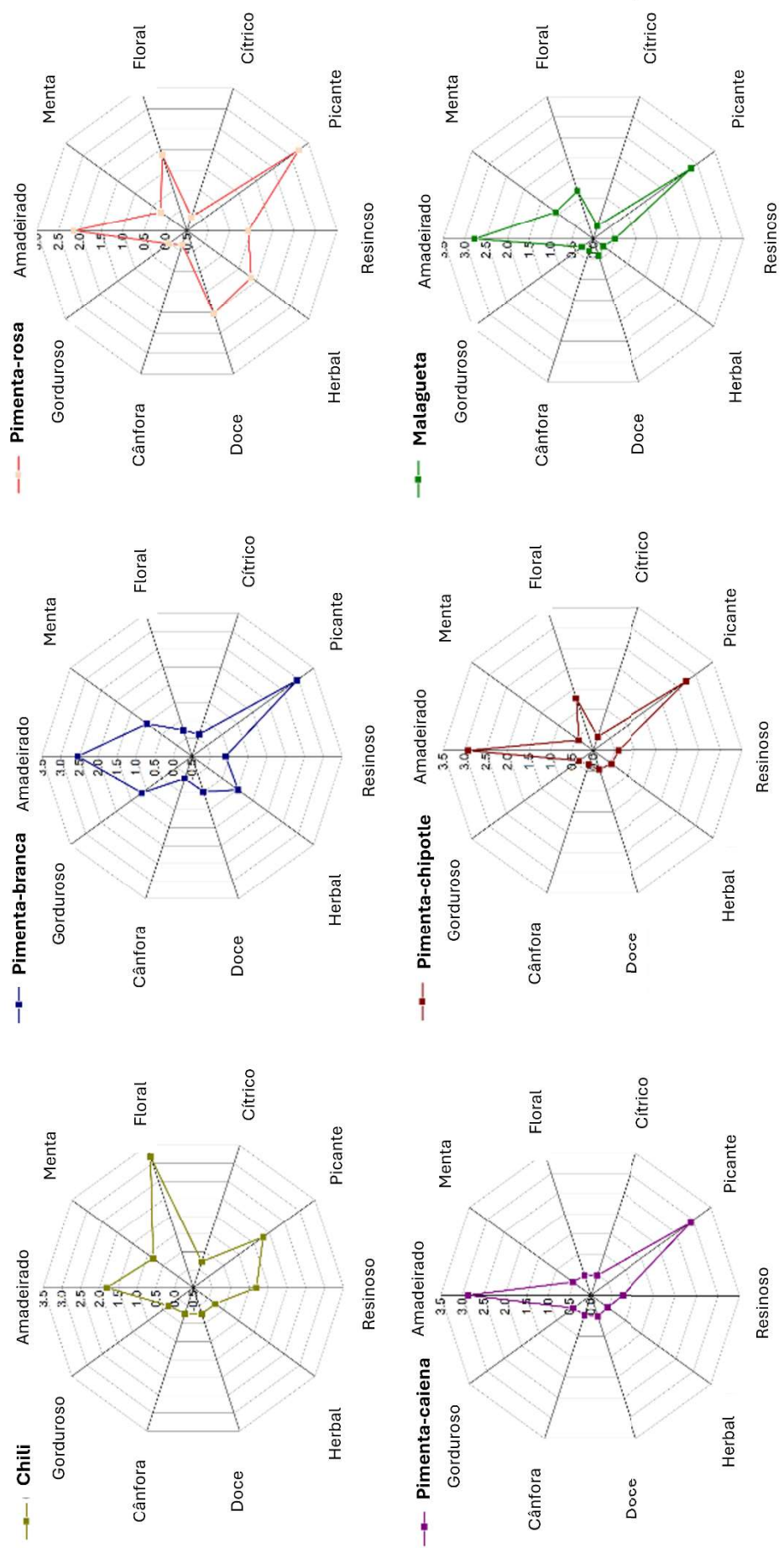


Figura A5. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).

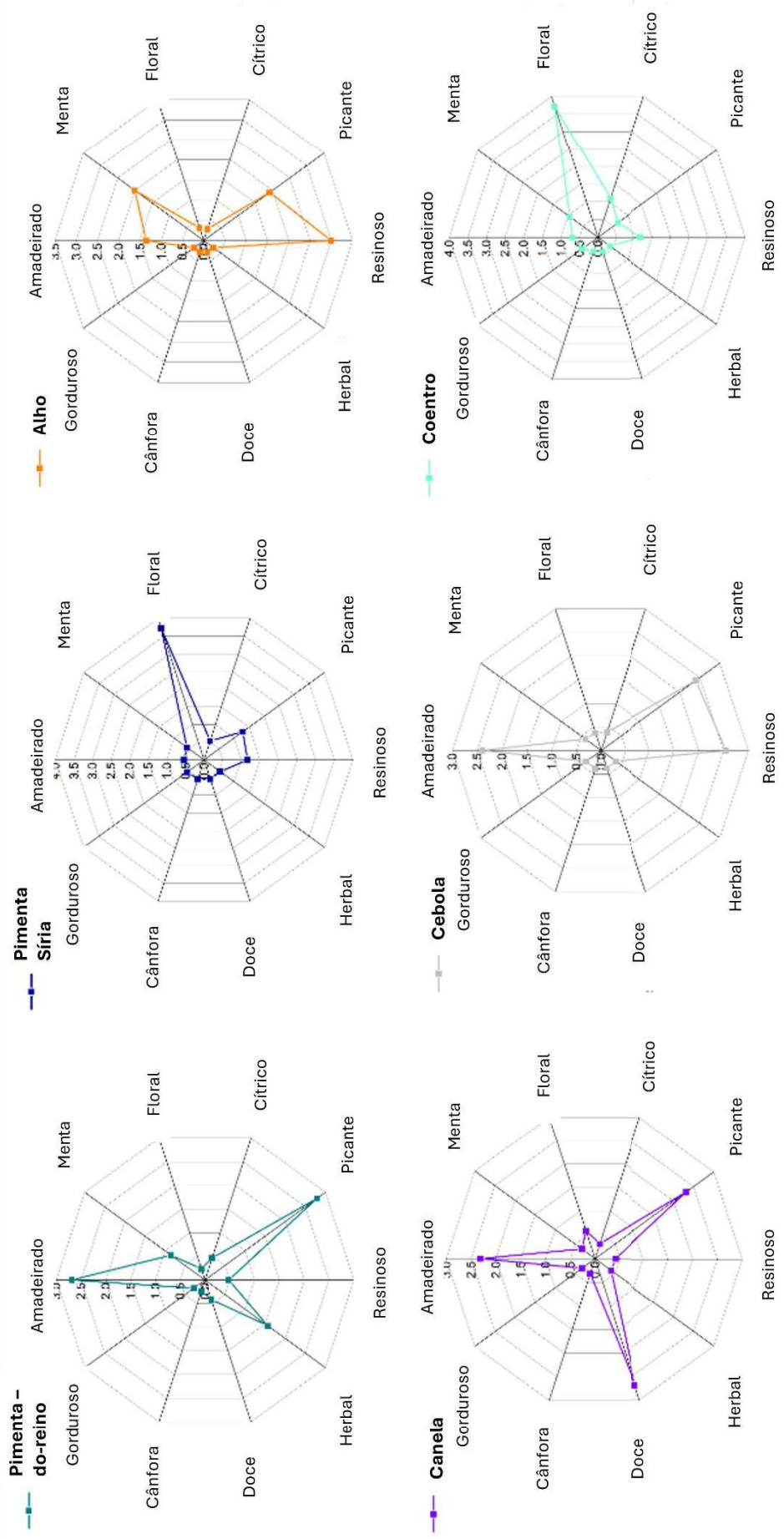


Figura A6. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).

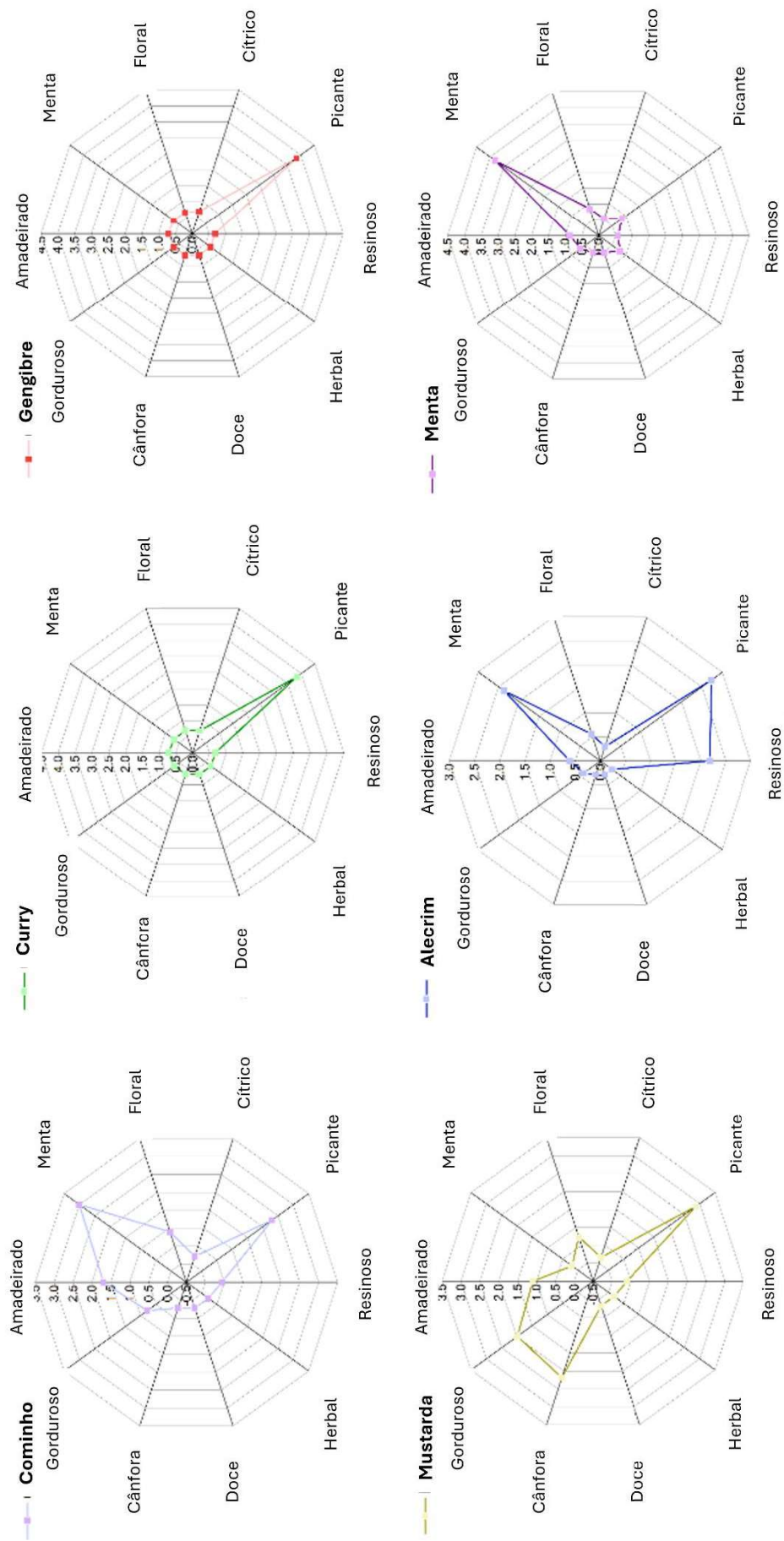


Figura A.7. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).

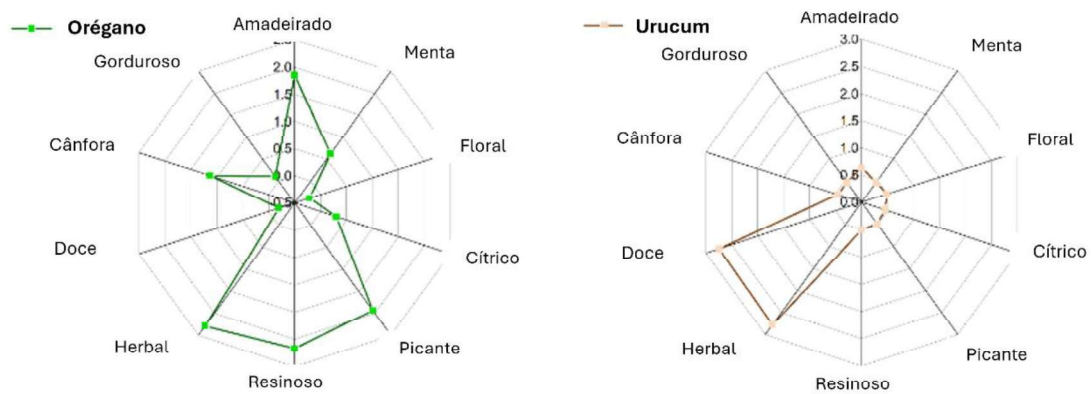


Figura A8. Radares de odores dos perfis aromáticos das especiarias brasileiras, construídos a partir dos OAV (Continuação).

APÊNDICE E – TABELAS

Tabela A1. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte.

Amostras	Nome dos Fitoterápicos	Nome Científico/composição
1	Gurmar	<i>Gymnema sylvestre</i>
	Garcinia	<i>Garcinia cambogia</i>
2	Gurmar	<i>Gymnema sylvestre</i>
	Garcinia	<i>Garcinia cambogia</i>
3	Zembrin	<i>Sceletium tortuosum</i>
4	37 ervas	<i>Equisetum, Melissa officinalis, Taraxacum officinale, Hibiscus, Passiflora edulis, Centella asiatica, Pterodon emarginatus</i>
5	Pó preto de chá de guaraná	<i>Camellia sinensis</i> <i>Paullinia cupana</i>
6	Laranja amarga, figueira, Espirulina	<i>Citrus aurantium, Lycium barbarum, Ficus benjamina, Plantago ovata, Spirulina</i>
7	Tanakan	<i>Ginkgo biloba</i>
8	Cavalinha	<i>Equisetum hiemale</i>
9	Laranja amarga	<i>Citrus aurantium</i>
10	Alcachofra	<i>Cynara cardunculus</i>
11	Espirulina	<i>Spirulina</i>
12	Garcinia	<i>Garcinia cambogia</i>
13	Erva Mate	<i>Ilex paraguariensis</i>
14	Erva indiana	<i>Camellia sinensis</i>
15	Folia preta	<i>Cordia ecalyculata</i>
16	Garcinia	<i>Garcinia cambogia</i>
17	Carqueja	<i>Baccharis trimera</i>
18	Cavalinha	<i>Equisetum</i>
19	Centelha asiática	<i>Centella asiatica</i>
20	Ginkgo biloba	<i>Ginkgo biloba</i>
21	Chá verde	<i>Camellia sinensis</i>
22	Feijão branco	<i>Phaseolus vulgaris</i>
23	Espirulina	<i>Spirulina</i>
24	Alcachofra	<i>Cynara cardunculus</i>
25	Laranja amarga	<i>Citrus aurantium</i>
26	Garcinia	<i>Garcinia cambogia</i>
27	Cassiolumina	<i>Cassia nomame</i>
27	Gengibre	<i>Zingiber officinale</i>
28	Laranja amarga	<i>Citrus aurantium</i>
28	Feijão branco	<i>Phaseolus vulgaris</i>
28	Cassiolumina	<i>Cassia nomame</i>
29	Moder Diet	<i>Garcinia cambogia</i> <i>Baccharis trimera</i> <i>Aloe vera</i> <i>Chaenomeles speciosa</i> <i>Simaba Ferruginea</i>

Tabela A2. Experimentos realizados na otimização do processo de extração dos analitos dos fitoterápicos.

Experimento	Ordem	Fator 1 (°C)	Fator 2 (min)	Fator 3 (rpm)
7	1	25	30	100
23	2	40	20	600
9	3	60	30	100
2	4	40	10	100
26	5	40	30	600
13	6	25	20	300
22	7	25	20	600
12	8	60	10	300
17	9	40	30	300
11	10	40	10	300
19	11	25	10	600
25	12	25	30	600
21	13	60	10	600
14	14	40	20	300
16	15	25	30	300
10	16	25	10	300
8	17	40	30	100
18	18	60	30	300
6	19	60	20	100
4	20	25	20	100
20	21	40	10	600
24	22	60	20	600
5	23	40	20	100
3	24	60	10	100
1	25	25	10	100
15	26	60	20	300
27	27	60	30	600

Tabela A3. Adulterantes detectados em amostras de fitoterápicos analisadas por HMCart-DI-SPME e GCxGC/Q-TOFMS.

Adulterantes	Classe	TR 1D ^a (min)	TR 2D ^b (s)	Índice de retenção literatura (I)	Índice de retenção calculado (I)	Presença nas amostras
Efedrina	Estimulante	22,86	3,22	1369	1413	15, 20, 27
Sibutramina	Anorético	31,66	0,60	1871	1897	1, 4, 6, 13, 14, 19, 20, 22, 24, 25, 29
Fluoxetina	Antidepressante	32,13	1,61	1870	1929	4, 17, 24, 29
Cafeína	Termogênico	32,73	1,21	1875	1938	4, 6, 13, 14, 16, 25, 29
Venlafaxina	Antidepressante	35,33	1,61	2069	2135	16, 17
Fendimetrazina	Estimulante	23,59	1,01	1476	1443	20, 27
Teofilina	Relaxante	33,93	2,62	1983	2038	15, 20
Dinorvenlafaxina	Antidepressante	34,06	1,41	2071	2069	16, 17
Norfluoxetina, N-acetil-	Antidepressante	36,93	2,22	2242	2318	4, 17

a – Tempo de retenção 1^a dimensão; b – Tempo de retenção 2^a dimensão.

Tabela A4. Locais de amostragem de solo: coordenadas e descrições.

Amostras	Descrição das Localidades	Coordenadas
P1-R	Área residencial/urbana	20° 08' 43'' S 44° 54' 01'' W
P2-C	Atividades comerciais/área urbana	20° 08' 26'' S 44° 54' 22'' W
P3-R	Área residencial/urbana	20° 08' 09'' S 44° 54' 28'' W
P4-Ru	Atividades agrícolas/área rural	20° 06' 17'' S 44° 54' 52'' W
P5-H	Rodovia/área urbana	20° 07' 18'' S 44° 54' 44'' W
P6-C	Atividades comerciais/área urbana	20° 08' 36'' S 44° 53' 38'' W
P7-H	Rodovia/área urbana	20° 08' 04'' S 44° 54' 53'' W
P8-H	Rodovia/área urbana	20° 08' 17'' S 44° 54' 57'' W
P9-R	Área residencial/urbana	20° 10' 01'' S 44° 54' 29'' W
P10-R	Área residencial/urbana	20° 09' 34'' S 44° 53' 10'' W
P11-R	Área residencial/urbana	20° 09' 20'' S 44° 51' 40'' W
P12-I	Indústrias têxteis/área urbana	20° 06' 54'' S 44° 51' 10'' W
P13-H	Rodovia/área urbana	20° 06' 50'' S 44° 52' 49'' W
P14-H	Rodovia/área urbana	20° 06' 53'' S 44° 53' 42'' W
P15-R	Área residencial/urbana	20° 07' 34'' S 44° 53' 09'' W
P16-Ru	Atividades agrícolas/área rural	20° 04' 37'' S 44° 46' 36'' W
P17-C	Atividades comerciais/área urbana	20° 07' 48'' S 44° 52' 57'' W
P18-C	Atividades comerciais/área urbana	20° 09' 42'' S 44° 54' 17'' W
P19-I	Indústrias têxteis/área urbana	20° 06' 48'' S 44° 51' 09'' W
P20-C	Atividades comerciais/área urbana	20° 08' 34'' S 44° 53' 08'' W

Tabela A5. Avaliação comparativa de métodos analíticos para determinação de HPAs em amostras de solo: métodos convencionais de GC/LC versus o método desenvolvido HMCart-DI-SPME-GC×GC/FID

Método de extração	Deteção	LDs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Precisão (%RSD)	Recuperação (%)	Referências
MAE	GC/MS	2-64	6,1-32,2	69,0-89,5	(HUMBERT <i>et al.</i> , 2022)
Soxhlet	GC/MS	5-10	6,3-24,9	58,10-110,10	(SHANG; KIM; HABERL, 2014)
PLE	GC/MS	0.02-0.75	0,6-20,6	32,0-104,4	(BARCO-BONILLA <i>et al.</i> , 2009)
UASE	GC/MS	0.002-0.02	7,7-11,0	-	(GHASVAND; YAZDANKHAH, 2017)
SFE	GC/MS	0.10-2.00	3,0-11,0	-	(WICKER <i>et al.</i> , 2018)
HS-SPME	GC/MS	0.25-5.00	0,67-4,97	77,04-104,76	(YU, C. <i>et al.</i> , 2021)
HMCart-DI-SPME	GC×GC/FID	1.0-6.8	6,16-15,76	93,67-109,67	Este estudo

Tabela A6. Concentrações de HPAs em amostras de solo e os níveis normativos da USEPA, Espanha, Itália e China, em $\mu\text{g kg}^{-1}$

HPAs	USEPA		Espanha		Itália		China	
	R	I	R	I	R	I	SV	IV
NAP	1,40 x 10 ⁵	6,20 x 10 ⁵	8,00 x 10 ³	1,00 x 10 ⁴	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	2,50 x 10 ⁴	2,55 x 10 ⁴
ACY	-	-	-	-	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	-	-
ACE	3,40 x 10 ⁵	3,30 x 10 ⁷	6,00 x 10 ⁴	1,00 x 10 ⁵	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	-	-
FLU	2,30 x 10 ⁶	2,20 x 10 ⁵	5,00 x 10 ⁴	1,00 x 10 ⁵	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	-	-
PHE	-	-	-	-	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	-	-
ANT	1,70 x 10 ⁷	1,70 x 10 ⁸	1,00 x 10 ⁵	1,00 x 10 ⁵	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	-	-
FLA	2,30 x 10 ⁶	2,20 x 10 ⁷	8,00 x 10 ⁴	1,00 x 10 ⁵	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	-	-
PYR	1,70 x 10 ⁶	1,70 x 10 ⁷	6,00 x 10 ⁴	1,00 x 10 ⁵	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	-	-
BAN	150	2,10 x 10 ³	2,00 x 10 ³	2,00 x 10 ⁴	500	1,00 x 10 ⁴	1,50 x 10 ⁴	5,50 x 10 ⁴
CRY	1,50 x 10 ⁴	2,10 x 10 ⁵	1,00 x 10 ⁵	1,00 x 10 ⁵	5,00 x 10 ³	5,00 x 10 ⁴	4,90 x 10 ⁶	4,90 x 10 ⁶
BBF	150	2,10 x 10 ³	200	2,00 x 10 ⁴	500	1,00 x 10 ⁴	1,50 x 10 ⁴	5,50 x 10 ⁴
BKF	1,50 x 10 ⁶	2,10 x 10 ⁴	2,00 x 10 ⁴	1,00 x 10 ⁵	500	1,00 x 10 ⁴	5,50 x 10 ⁴	5,50 x 10 ⁵
BAP	15	210	200	2,00 x 10 ³	500	1,00 x 10 ⁴	1,50 x 10 ³	5,50 x 10 ³
IND	150	2,10 x 10 ⁶	3,00 x 10 ³	3,00 x 10 ⁴	100	5,00 x 10 ³	1,50 x 10 ⁴	5,50 x 10 ⁴
BGP	-	-	-	-	500	1,00 x 10 ⁴	-	-
DBA	15	210	300	3,00 x 10 ³	100	1,00 x 10 ⁴	550	5,50 x 10 ³

Tabela A7. Concentrações de HPAs em amostras de solo e os níveis normativos brasileiros (Resolução CONAMA 420/2009), em µg kg⁻¹

Amostras	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	BAN	CRY	BBF	BKF	BAP	IND	BGP	DBA	ΣPAHs
P1-R	45,82	<LQ	nd	9,83	<LQ	16,41	6,2	<LQ	13,48	<LQ	<LQ	8,76	38,05	nd	nd	38,64	191,5
P2-C	69,58	33,66	nd	22,65	8	14,93	13,56	10,69	15,06	10,16	<LQ	16,71	46,14	nd	nd	23,84	289,06
P3-R	104,77	86,1	<LQ	28,52	7,33	15,4	8,56	13,81	22,31	9,79	nd	nd	24,89	nd	nd	65,41	388,79
P4-Ru	89,86	33,25	27,75	46,18	7,03	nd	10,18	<LD	nd	nd	nd	nd	31,78	nd	nd	65,91	311,94
P5-H	74,17	30,01	nd	10,48	<LQ	17,01	8,86	<LQ	20,79	13,9	nd	nd	19,99	nd	nd	44,96	245,92
P6-C	72,84	84,59	6,97	29,42	7,29	nd	6,43	11,04	nd	nd	nd	nd	31,15	nd	nd	22,64	272,37
P7-H	91,29	51,78	nd	21,66	9,51	19,05	5,53	<LQ	nd	nd	nd	nd	37,65	nd	nd	60,23	298,05
P8-H	88,9	80,09	nd	34,42	11,27	nd	10,42	<LQ	nd	nd	nd	nd	11,87	nd	nd	25,09	265,5
P9-R	92,41	67,92	6,79	30,08	12,83	20,34	12,03	12,75	nd	nd	nd	nd	61,59	nd	nd	51,86	368,61
P10-R	92,22	15,21	nd	22,7	9,79	nd	1,86	<LD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	141,77
P11-R	88,2	84,38	nd	28,11	9,12	19,88	10,32	14,28	nd	nd	nd	nd	23,82	nd	nd	26,35	304,46
P12-I	178,67	87,89	28,16	42,64	9,25	21,65	16,52	20,58	30,04	25,47	21,17	35,73	48,23	159,81	147,73	199,13	1072,67
P13-H	70,01	35,35	nd	15,67	<LQ	13,24	10,21	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ	nd	nd	12,9	171,68
P14-H	97,18	45,19	nd	29,62	14,17	19,25	7,67	23,92	nd	nd	nd	nd	26,37	nd	nd	46,28	309,64
P15-R	83,03	46,53	nd	21,23	12,8	23,33	6,75	8,19	nd	nd	nd	nd	62,91	nd	nd	63,06	327,83
P16-Ru	114,88	12,98	nd	16,36	<LQ	nd	<LQ	<LQ	nd	nd	nd	nd	39,69	nd	nd	27	219,81
P17-C	66,51	56,16	nd	3,35	8,59	nd	7,89	9,56	nd	nd	nd	nd	17,85	nd	nd	43,61	213,53
P18-C	76,02	79,88	nd	8,5	10,18	23,39	9,54	16,81	nd	nd	nd	nd	30,83	nd	nd	40,01	295,17
P19-I	190,42	130,99	56,14	35,66	25,48	28,65	27,61	14,82	31,2	28,48	33,55	33,45	64,72	104,28	120,94	206,68	1133,07
P20-C	110,9	93,07	nd	26,64	17,09	nd	7,17	11,48	nd	nd	nd	nd	33,9	nd	nd	49,78	350,02
PV	120	-	-	-	3 300	39,00	-	-	25,00	8 100	-	380	52,00	31,00	570	80,00	12 697
AV	30 000	-	-	-	1 5000	-	-	-	900	-	-	-	400	2 000	-	150	48 450
RV	60 000	-	-	-	40 000	-	-	-	20 000	-	-	-	1 500	25 000	-	600	147 100
InV	90 000	-	-	-	95 000	-	-	-	65 000	-	-	-	3 500	130 000	-	1 300	384 800
IV	140 000	-	-	-	140 000	-	-	-	1 750	-	-	-	700	170	-	180	282 800

nd = não detectado; TPAHs = Total de HPAs; PV = valor de prevenção; AV = valor para áreas agrícolas; RV = valor para áreas residenciais; InV = valor para áreas industriais; IV = valor de investigação.

Tabela A8. Resultados da razão diagnóstica para cada amostra de solo.

Amostras	<i>ANT</i>	<i>FLU</i>	<i>FLA</i>	<i>BAN</i>
	$(PHE + ANT)$	$(PYR + FLU)$	$(PYR + FLA)$	$(CRY + BAN)$
P1-R	1,00	1,00	1,00	1,00
P2-C	0,65	0,68	0,56	0,60
P3-R	0,68	0,67	0,38	0,70
P4-Ru	0,00	1,00	1,00	0,00
P5-H	1,00	1,00	1,00	0,60
P6-C	0,00	0,73	0,37	0,00
P7-H	0,67	1,00	1,00	0,00
P8-H	0,00	1,00	1,00	0,00
P9-R	0,61	0,70	0,49	0,00
P10-R	0,00	1,00	1,00	0,00
P11-R	0,69	0,66	0,42	0,00
P12-I	0,70	0,67	0,45	0,54
P13-H	1,00	1,00	1,00	0,00
P14-H	0,58	0,55	0,24	0,00
P15-R	0,65	0,72	0,45	0,00
P16-Ru	0,00	1,00	0,00	0,00
P17-C	0,00	0,26	0,45	0,00
P18-C	0,70	0,34	0,36	0,00
P19-I	0,53	0,71	0,65	0,52
P20-C	0,00	0,70	0,38	0,00

Tabela A9. Concentração BAP_{eq} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs em amostras de solo.

Amostras	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	BAN	CRY	BBF	BKF	BAP	IND	BGP	DBA	BAP _{eq}
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001	0,1	0,01	0,1	0,1	1	0,1	5	0,01	
TEF																	
P1-R	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00	0,16	0,01	0,00	1,35	0,00	0,00	0,88	38,05	0,00	0,00	0,39	40,89
P2-C	0,07	0,03	0,00	0,02	0,01	0,15	0,01	0,01	1,51	0,10	0,00	1,67	46,14	0,00	0,00	0,24	49,96
P3-R	0,10	0,09	0,00	0,03	0,01	0,15	0,01	0,01	2,23	0,10	0,00	0,00	24,89	0,00	0,00	0,65	28,28
P4-Ru	0,09	0,03	0,03	0,05	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	31,78	0,00	0,00	0,66	32,65
P5-H	0,07	0,03	0,00	0,01	0,00	0,17	0,01	0,00	2,08	0,14	0,00	0,00	19,99	0,00	0,00	0,45	22,95
P6-C	0,07	0,08	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	31,15	0,00	0,00	0,23	31,59
P7-H	0,09	0,05	0,00	0,02	0,01	0,19	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	37,65	0,00	0,00	0,60	38,62
P8-H	0,09	0,08	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,87	0,00	0,00	0,25	12,35
P9-R	0,09	0,07	0,01	0,03	0,01	0,20	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	61,59	0,00	0,00	0,52	62,55
P10-R	0,09	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
P11-R	0,09	0,08	0,00	0,03	0,01	0,20	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	23,82	0,00	0,00	0,26	24,52
P12-I	0,18	0,09	0,03	0,04	0,01	0,22	0,02	0,02	3,00	0,25	2,12	3,57	48,23	15,98	738,65	1,99	814,40
P13-H	0,07	0,04	0,00	0,02	0,00	0,13	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,39
P14-H	0,10	0,05	0,00	0,03	0,01	0,19	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	26,37	0,00	0,00	0,46	27,24
P15-R	0,08	0,05	0,00	0,02	0,01	0,23	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	62,91	0,00	0,00	0,63	63,95
P16-Ru	0,11	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	39,69	0,00	0,00	0,27	40,10
P17-C	0,07	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	17,85	0,00	0,00	0,44	18,44
P18-C	0,08	0,08	0,00	0,01	0,01	0,23	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	30,83	0,00	0,00	0,40	31,66
P19-I	0,19	0,13	0,06	0,04	0,03	0,29	0,03	0,01	3,12	0,28	3,36	3,35	64,72	10,43	604,70	2,07	692,79
P20-C	0,11	0,09	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	33,90	0,00	0,00	0,50	34,66

Tabela A10. Condições para a otimização experimental realizada com modelos de planejamento fatorial completo 2^{5-1}_{III} com três pontos centrais, para análise de especiarias e ervas.

	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	Fator E
<i>Ensaio</i>	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Tempo de equilíbrio (min)	Modificador (% de ACN)
1	30,0	40,0	50	5,0	100
2	60,0	40,0	50	5,0	0
3	30,0	70,0	50	5,0	0
4	60,0	70,0	50	5,0	100
5	30,0	40,0	600	5,0	0
6	60,0	40,0	600	5,0	100
7	30,0	70,0	600	5,0	100
8	60,0	70,0	600	5,0	0
9	30,0	40,0	50	15,0	0
10	60,0	40,0	50	15,0	100
11	30,0	70,0	50	15,0	100
12	60,0	70,0	50	15,0	0
13	30,0	40,0	600	15,0	100
14	60,0	40,0	600	15,0	0
15	30,0	70,0	600	15,0	0
16	60,0	70,0	600	15,0	100
17	45,0	55,0	300	10,0	50
18	45,0	55,0	300	10,0	50
19	45,0	55,0	300	10,0	50

Tabela A11. Avaliação comparativa de métodos analíticos para determinação de HPAs em especiarias e ervas, comparando métodos convencionais de GC/LC com a abordagem desenvolvida HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS.

Método de Extração	Deteção	LDs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Precisão (%RSD)	Recuperação (%)	AGREE	Referência
QuEChERS	GC/MS	0,27-0,38	> 0,9	9,60-11,50	65-104	0,36	(FUERTES-MARTÍNEZ <i>et al.</i> , 2024)
QuEChERS	GC/MS	0,01-0,09	0,04-0,32	5,00-16,00	63-108	0,36	(ROZSKO <i>et al.</i> , 2018)
QuEChERS	GC/MS/MS	0,05-5,20	0,16-17,19	0,10-0,60 (horrat)	80-130	0,36	(DI BELLA <i>et al.</i> , 2019)
QuEChERS	GC/MS/MS	0,04-0,34	0,10-1,00	2,00-20,00	75-108	0,36	(URBAN; LESUEUR, 2017)
QuEChERS	HPLC/FLD	0,03-0,3	0,10-0,50	1,00-21,00	54-99	0,37	(TFOUNI <i>et al.</i> , 2018)
SLE	HPLC/DAD	0,02-29,8	0,04-59,7	2,18-4,10	76-102	0,43	(BERKI <i>et al.</i> , 2020)
SLE	UPLC/FLD	0,02-1,00	0,15-1,84,	-	50-120	0,46	(BOGDANOVIĆ <i>et al.</i> , 2019)
SLE	GC/MS	0,06-0,13	0,21-0,43	1,10-7,30	53-132	0,36	(PHAN THI <i>et al.</i> , 2020)
UASE	HPLC/FLD	0,050-3,5	0,15-5,30	-	80-105	0,37	(FASANO <i>et al.</i> , 2016)
UASE	HPLC/FLD	15-450	15-1500	0,10-5,60	-	0,41	(MONAGO-MARAÑA <i>et al.</i> , 2016)
UASE	GC/MS/MS	0,04-0,09	0,13-0,31	2,00-15,00	72-107	0,32	(ROZENTALE <i>et al.</i> , 2018)
SPE	GC/MS/MS	> 0,25	> 0,50	2,50-9,70	93-110	0,4	(SZTERNFELD <i>et al.</i> , 2022)
SPE	GC/MS	0,09-0,23	0,28-0,97	-	37-96	0,35	(CIEMNIAK <i>et al.</i> , 2019)
SBSE	GC/MS/MS	0,05-0,14	0,17-0,43	11,20-21,40	76-124	0,57	(MAGGI <i>et al.</i> , 2008)
HMCart-DI-SPME	GC×GC/MS	0,09-0,88	0,27-2,67	2,28-12,79	87-108	0,67	Este trabalho

Tabela A12. Um estudo comparativo de alguns parâmetros do método HMCart-DI-SPME-GC×GC/MS foi realizado utilizando um método relacionado à análise de resíduos de agrotóxicos por GC em especiarias e ervas.

Método de Extração	Deteção	LDs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Precisão (%RSD)	Recuperação (%)	AGREE	Referência
QuEChERS	GC-MS/MS	0,05-5,20	0,16-17,19	0,10-0,60 (horrat)	80,0-130,0	0,36	(DI BELLA <i>et al.</i> , 2019)
d-SPE	GC-MS/MS		1,00–5,00	< 20,00	70,0-130,0	0,40	(GIRAME <i>et al.</i> , 2022)
QuEChERS	GC-MS/MS	-	2,00-8,00	-	64,0-120,0	0,36	(HAKME <i>et al.</i> , 2018)
QuEChERS	GC-MS/MS	-	0,375-1,00	1,89-18,50	62,5-119,0	0,36	(RUSSO, K. <i>et al.</i> , 2021)
QuEChERS	GC-MS/MS	0,30-0,70	1,00-2,00	1,00-18,00	60,0-128,0	0,37	(RUTKOWSKA; ŁOZOWICKA; KACZYŃSKI, 2018)
QuEChERS	GC-ECD	1,00-4,00	-	-	71,2-99,4	0,36	(SRIVASTAVA <i>et al.</i> , 2022)
QuEChERS	GC-MS	-	-	< 20,00	70,0-120,0	0,36	(TAHA; GADALLA, 2017)
QuEChERS	GC-MS	-	10,00-69,00	< 32,00	70,3-119,7	0,37	(TRIPATHY; SAHA; KUMAR, 2017)
d-SPE	GC-ECD	0,5-100,0	1,50-200,00	1,40-15,70	71,3-102,6	0,39	(XUE <i>et al.</i> , 2013)
QuEChERS	GC-MS	4,00-18,00	10,00-58,00	< 5,00	66,1-99,1	0,36	(YADAV <i>et al.</i> , 2017)
QuEChERS	GC-MS	1,00-3,20	3,00-9,30	< 6,00	83,0-100,0	0,36	(TAGHIZADEH <i>et al.</i> , 2024)
HMCart-DI-SPME	GC×GC/MS	0,10-0,87	0,30-2,61	2,14-12,83	88,36-109,85	0,67	Este trabalho

Tabela A13. Concentrações de HPAs em amostras de especiarias e ervas secas (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Amostra	NAP	ACY	ACE	FLU	ANT	PHE	PYR	FLA	BAA	CHR	BBF	BAP	IND	DIB	BZP	PAH4	PAH8	Σ PAHs
Pó de fumaça	15,97	31,14	64,13	54,48	13,53	14,94	29,02	16,85	46,05	60,26	69,95	91,92	92,14	271,15	101,60	268,18	733,07	973,13
Pó de bacon	15,62	nd	< LQ	32,11	12,94	< LQ	24,01	14,15	46,11	44,63	76,51	105,94	58,68	167,46	67,67	273,20	567,00	662,13
Cravo-da-índia	14,97	nd	nd	28,57	10,80	< LQ	22,18	12,88	46,36	41,85	68,76	68,65	66,39	316,29	60,39	225,62	668,70	752,61
Hibisco	9,56	nd	nd	nd	12,67	< LQ	20,52	13,53	47,20	40,40	58,98	74,97	57,79	300,43	53,87	221,55	633,65	684,10
Mostarda	9,49	64,17	< LQ	10,62	3,92	< LQ	40,13	12,05	42,90	37,73	54,48	53,28	46,87	68,25	56,20	188,39	359,71	477,83
Páprica defumada	15,15	92,67	82,23	40,24	14,69	28,23	56,95	30,45	52,35	52,59	88,54	88,12	51,97	212,56	71,53	281,60	617,65	978,26
Páprica doce	nd	nd	nd	nd	2,97	< LQ	33,98	18,97	40,93	49,66	66,53	70,19	64,67	363,18	71,95	227,31	727,11	771,47
Páprica picante	nd	nd	nd	nd	3,75	< LQ	28,48	24,81	47,94	44,59	64,07	70,87	47,87	253,12	47,74	227,46	576,19	626,08
Pimenta chipotle	nd	nd	nd	nd	< LQ	< LQ	19,61	6,49	38,33	32,85	nd	nd	nd	nd	nd	71,18	71,18	79,16
Pimenta chili	nd	nd	nd	nd	nd	nd	35,32	11,58	38,04	32,57	nd	nd	nd	nd	nd	70,60	70,60	117,50
Cúrcuma	nd	nd	nd	nd	< LQ	< LQ	16,18	9,09	40,38	34,28	45,25	nd	28,86	109,01	33,39	119,91	291,17	304,51
Açafrão	nd	nd	nd	11,89	< LQ	< LQ	15,53	5,40	37,74	33,98	nd	nd	nd	nd	nd	71,72	71,72	91,14
Alho	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16,40	6,80	38,96	91,90	nd	nd	nd	nd	nd	130,86	130,86	154,06
Cebola	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,05	7,93	43,53	42,78	nd	nd	nd	nd	nd	86,31	86,31	111,29
Canela	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,21	7,38	38,88	39,04	nd	nd	nd	nd	nd	77,92	77,92	102,50
Pimenta	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19,39	9,45	39,66	39,50	nd	nd	nd	nd	nd	79,16	79,16	108,00
Chimichurri	12,86	nd	nd	nd	nd	nd	15,84	7,87	41,10	35,06	nd	nd	nd	nd	nd	76,16	76,16	112,73
Cominho	20,58	89,50	nd	70,97	4,56	< LQ	19,55	14,44	44,35	42,68	56,63	62,95	nd	nd	nd	206,61	206,61	416,94
Gengibre	nd	nd	nd	22,05	nd	nd	17,81	8,53	40,18	37,40	nd	nd	nd	nd	nd	77,57	77,57	125,97
<i>Lemon pepper</i>	13,33	nd	4,30	nd	74,23	< LQ	18,38	12,11	40,46	38,81	49,04	nd	nd	nd	nd	128,31	128,31	236,97
Pimenta branca	11,58	nd	nd	nd	nd	nd	19,01	13,62	40,93	38,78	43,65	172,59	36,71	249,66	43,85	295,95	626,17	670,39
Pimenta-caiena	11,86	nd	nd	nd	nd	nd	18,45	10,51	41,94	38,20	54,69	nd	31,39	nd	33,32	134,83	199,54	240,36
Pimenta-do-reino	13,56	nd	nd	nd	nd	nd	20,95	6,62	41,84	34,83	52,49	54,23	36,54	99,11	37,07	183,39	356,11	397,24
Alecrim	nd	nd	nd	16,84	nd	nd	17,30	11,53	41,59	57,68	nd	nd	nd	nd	nd	99,27	99,27	144,94
Barbatimão	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19,30	16,82	41,45	33,07	nd	nd	nd	nd	nd	74,53	74,53	110,65
Canela-de-velho	nd	nd	nd	nd	nd	nd	22,90	12,80	41,03	39,67	nd	nd	nd	nd	nd	80,70	80,70	116,40
Capim-limão	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20,44	14,19	40,60	38,83	nd	nd	nd	nd	nd	79,43	79,43	114,07
Coentro	23,14	nd	nd	nd	14,61	4,66	28,35	15,47	40,93	32,85	nd	nd	nd	nd	nd	73,78	73,78	160,02
Ipê-roxo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	27,58	8,81	48,53	67,68	nd	nd	nd	nd	nd	116,22	116,22	152,60
Hortelã	nd	nd	nd	35,66	nd	nd	20,39	11,22	39,37	60,29	41,47	67,79	nd	nd	nd	208,93	208,93	276,20
Folha de louro	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19,71	12,37	40,79	39,61	nd	nd	nd	nd	nd	80,40	80,40	112,48
Malva	10,46	nd	5,96	9,04	nd	< LQ	15,98	6,11	39,37	33,07	nd	nd	nd	nd	nd	72,45	72,45	104,84
Orégano	22,19	38,02	nd	9,06	nd	< LQ	16,75	8,08	41,24	42,90	39,23	53,10	30,98	nd	34,27	176,48	241,73	333,16
Tanchagem	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13,21	4,38	37,93	27,79	nd	nd	nd	nd	nd	65,72	65,72	83,31
Urucum	5,51	nd	nd	nd	nd	nd	20,22	13,93	47,17	39,17	46,73	nd	nd	70,94	nd	133,06	204,00	243,67
Alfavaca	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13,03	4,18	38,96	28,97	nd	nd	nd	nd	nd	67,94	67,94	85,15
Arnica	13,05	nd	nd	18,51	nd	< LQ	19,22	9,37	40,88	32,45	nd	nd	nd	nd	nd	73,33	73,33	127,21
Mirtilo	210,77	nd	nd	21,76	nd	< LQ	13,82	5,13	44,85	47,99	nd	nd	nd	66,94	nd	92,85	159,79	408,70

Tabela A13. Concentrações de HPAs em amostras de especiarias e ervas secas (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Amostra	NAP	ACY	ACE	FLU	ANT	PHE	PYR	FLA	BAA	CHR	BBF	BAP	IND	DIB	BZP	PAH4	PAH8	Σ PAHs
Camomila	11,18	nd	nd	16,76	3,85	< LQ	15,28	7,77	40,06	37,62	nd	nd	nd	nd	nd	77,68	77,68	117,98
Centelha asiática	nd	nd	nd	nd	nd	nd	14,67	5,50	39,02	34,37	nd	nd	nd	nd	nd	73,39	73,39	93,56
Chá verde	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13,82	5,82	40,37	36,49	nd	nd	nd	nd	nd	76,86	76,86	96,50
Eucalipto	22,40	nd	nd	nd	120,15	21,96	14,33	6,38	39,01	31,03	nd	nd	nd	nd	nd	70,05	70,05	255,27
Abóbora	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,69	10,65	40,89	35,38	nd	nd	nd	nd	nd	76,27	76,27	104,61
Sálvia	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15,68	9,09	40,30	36,98	nd	nd	nd	nd	nd	77,27	77,27	102,04

nd = não detectado; Σ PAHs = Total de HPAs.

Tabela A14. Concentrações de Oxi- e Nitro-HPAs em amostras de especiarias e ervas (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Amostras	9FLU	9.10ANT	2MAN	9.10PHE	9NIT	2NFLU	3NFLU	1NPY	Σ PAHs
Pó de fumaça	40,2	19,77	13,81	nd	31,18	42	53,7	53,04	200,67
Pó de bacon	45,06	nd	nd	120,48	nd	41,99	nd	55,57	207,53
Cravo-da-índia	nd	nd	nd	nd	nd	41,97	nd	52,71	41,97
Hibisco	39,77	18,54	11,09	nd	32,17	41,94	51,3	50,77	194,81
Mostarda	38,18	21,55	nd	nd	nd	41,95	nd	49,98	101,67
Páprica defumada	48,25	21,45	20,86	nd	41,3	42,01	51,84	52,25	225,72
Páprica doce	nd	24,57	17,85	218,17	30,86	41,98	58,41	50,75	391,84
Páprica picante	40,93	17,09	16,12	384,06	37,61	41,96	55,61	50,94	593,39
Pimenta chipotle	35,15	14,96	nd	nd	nd	nd	48,93	49,22	99,04
Pimenta chili	nd	nd	nd	nd	nd	nd	51,13	51,12	51,13
Cúrcuma	334,34	nd	nd	nd	nd	nd	48,34	48	382,69
Açafrão	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Alho	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cebola	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Canela	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pimenta	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chimichurri	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cominho	322,74	nd	nd	nd	nd	nd	52,49	51,03	375,23
Gengibre	nd	nd	nd	nd	nd	nd	49,89	49,97	49,89
<i>Lemon pepper</i>	38,29	20,08	nd	66,24	nd	nd	nd	nd	124,61
Pimenta branca	nd	nd	nd	nd	nd	41,95	nd	49,29	41,95
Pimenta-caiena	nd	nd	nd	nd	nd	nd	54,86	51,83	54,86
Pimenta-do-reino	nd	nd	nd	163,46	nd	nd	52,41	52,1	215,87
Alecrim	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Barbatimão	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Canela-de-velho	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Capim-limão	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Coentro	42,72	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	42,72
Ipê-roxo	41,12	20,34	116,44	nd	nd	nd	nd	nd	177,9
Hortelã	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Folha de louro	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Malva	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Orégano	39,98	15,66	nd	nd	nd	nd	nd	nd	55,64
Tanchagem	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Urucum	nd	nd	nd	nd	nd	nd	53,78	49,82	53,78
Alfavaca	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Arnica	37,5	14,86	nd	nd	nd	nd	nd	nd	52,37
Mirtilo	35,65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	35,65
Camomila	40,61	nd	nd	nd	nd	nd	nd	49,34	40,61
Centelha asiática	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chá verde	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Eucalipto	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Abóbora	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sálvia	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd = não detectado; Σ PAHs = Total de HPAs.

Tabela A 15. Concentrações de resíduos de agrotóxicos em amostras de especiarias e ervas secas.

Amostras	Agrotóxicos detectados (concentração)
Cravo-da-índia	α -chlordane (< LD); Decachlorobiphenyl (< LD)
Hibisco	Heptachlor epoxide B (1,42 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dieldrin (2,29 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Disulfoton (9,88 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Mostarda	TCMX (11,19 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Thionazin (3,25 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Sulfotep (2,72 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dimethoate (< LD)
Páprica defumada	TCMX (8,85 $\mu\text{g kg}^{-1}$); γ -BHC (< LD); Heptachlor epoxide B (3,47 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (11,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Methoxychlor (2,94 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Disulfoton (10,86 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Páprica doce	Heptachlor epoxide B (< LQ); Endosulfan I (2,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Methoxychlor (< LD); Parathion (1,74 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Páprica picante	γ -BHC (6,86 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Heptachlor epoxide B (4,84 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (3,42 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Disulfoton (3,79 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (< LQ)
Pimenta chipotle	α -BHC (< LD); Heptachlor epoxide (1,74 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Methoxychlor (3,11 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Sulfotep (3,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Disulfoton (5,65 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Pimenta chili	Heptachlor epoxide (< LD); Methoxychlor (< LQ); Parathion (< LQ)
Cúrcuma	Heptachlor epoxide (< LD); Dieldrin (2,33 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Açafrão	α -BHC (52,17 $\mu\text{g kg}^{-1}$); δ -BHC (< LD); Aldrin (< LD); Dieldrin (< LD); Sulfotep (89,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dimethoate (89,42 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Alho	Heptachlor epoxide (< LD); Dieldrin (4,74 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (0,67 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Cebola	Heptachlor epoxide (1,75 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dieldrin (2,02 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (2,06 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Canela	Heptachlor epoxide (5,84 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dieldrin (7,23 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (2,44 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Pimenta	Heptachlor epoxide (1,69 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Methoxychlor (< LQ); Parathion (< LQ)
Chimichurri	Heptachlor epoxide (< LD); Dieldrin (3,02 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Cominho	TCMX (3,87 $\mu\text{g kg}^{-1}$); γ -BHC (43,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Heptachlor epoxide (< LD)
Gengibre	Heptachlor epoxide (< LQ); Dieldrin (< LQ); Dimethoate (< LD)
Lemon pepper	β -BHC (2,26 $\mu\text{g kg}^{-1}$); γ -BHC (< LD); δ -BHC (< LD); Sulfotep (9,84 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dimethoate (< LD); Parathion (< LQ)
Pimenta branca	Methoxychlor (6,91 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Pimenta-caiena	Heptachlor epoxide (1,71 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (< LQ); Parathion (< LQ)
Pimenta-do-reino	Heptachlor epoxide (1,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (7,23 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (2,11 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Alecrim	4,4'-DDE (< LD)
Barbatimão	Heptachlor epoxide (2,64 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (12,97 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (5,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Canela-de-velho	Heptachlor epoxide (5,61 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (2,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (1,37 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Capim-limão	Heptachlor epoxide (2,97 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Methoxychlor (2,93 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (< LQ)
Coentro	β -BHC (8,87 $\mu\text{g kg}^{-1}$); δ -BHC (< LD); Dimethoate (< LD); Disulfoton (8,54 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Ipê-roxo	TCMX (8,15 $\mu\text{g kg}^{-1}$); α -BHC (0,71 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Heptachlor epoxide (2,76 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (3,05 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Disulfoton (3,59 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (3,05 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Hortelã	Heptachlor epoxide (< LQ); Methoxychlor (< LD); Thionazin (5,49 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (8,79 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Folha de louro	Heptachlor epoxide (1,72 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dieldrin (3,16 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Malva	TCMX (1,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$); δ -BHC (< LD); Dimethoate (< LD);
Orégano	TCMX (6,97 $\mu\text{g kg}^{-1}$); γ -BHC (5,16 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Heptachlor epoxide (4,07 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Methoxychlor (3,37 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Thionazin (7,04 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dimethoate (6,25 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Tanchagem	Heptachlor epoxide (1,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (6,29 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (< LQ)
Alfavaca	Dimethoate (10,69 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Arnica	α -BHC (< LD); γ -BHC (2,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$); δ -BHC (< LD); Phorate (< LD); Dimethoate (< LD)
Camomila	α -BHC (< LD); β -BHC (11,49 $\mu\text{g kg}^{-1}$); δ -BHC (< LD)
Centelha asiática	Heptachlor epoxide (< LQ); Endosulfan I (< LD); Methoxychlor (2,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (3,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Chá verde	Heptachlor epoxide (< LQ); Dieldrin (2,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (0,28 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Eucalipto	Heptachlor epoxide (3,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dieldrin (< LQ); Dimethoate (42,68 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (6,53 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Abóbora	Heptachlor epoxide (1,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dieldrin (3,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$)
Sálvia	Heptachlor epoxide (3,65 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Dieldrin (3,15 $\mu\text{g kg}^{-1}$); Parathion (< LQ)

Tabela A16. Concentração BAP_{eq} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de HPAs em amostras de especiarias e ervas secas.

Amostras	TEF	NAP	0,001	ACY	0,001	ACE	0,001	FLU	ANT	0,001	PHE	0,01	FLA	0,001	PYR	0,001	BAA	CHR	0,01	BBF	0,1	BAP	IND	0,1	DIB	0,01	BZP	5	2NFLU	0,01	INPY	0,1	BAP _{eq} Total		
																																		0,02	0,03
Pó de fumaça	0,02	0,03	0,06	0,05	0,01	0,15	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,03	4,61	0,60	6,99	91,92	9,21	2,71	5,07,99	0,42	5,30	630,14										
Pó de bacon	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	4,61	0,45	7,65	105,94	5,87	1,67	338,35	0,42	5,56	470,62										
Cravo-da-índia	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	4,64	0,42	6,88	68,65	6,64	3,16	301,97	0,42	5,27	398,13										
Hibisco	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	4,72	0,40	5,90	74,97	5,78	3,00	269,35	0,42	5,08	369,67										
Mostarda	0,01	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,04	0,01	0,04	0,29	0,38	0,50	0,06	4,29	5,45	53,28	4,69	6,68	281,01	4,69	0,68	281,01	0,42	5,00	355,33									
Páprica defumada	0,02	0,09	0,08	0,04	0,01	0,28	0,03	0,06	0,01	0,06	0,50	0,53	0,85	0,06	5,23	8,85	88,12	5,20	2,13	357,63	5,20	2,13	357,63	0,42	5,23	473,94									
Páprica doce	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,03	4,09	6,65	70,19	6,47	3,63	359,74	6,47	3,63	359,74	0,42	5,08	456,83									
Páprica picante	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,03	4,79	6,41	70,87	4,79	2,53	238,71	4,79	2,53	238,71	0,42	5,09	334,11									
Pimenta chipotle	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	3,83	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,11	
Pimenta chili	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,80	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,29
Cúrcuma	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,04	0,34	4,52	0,00	2,89	1,09	166,95	2,89	1,09	166,95	0,00	4,80	184,66								
Açafrão	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,77	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,15
Alho	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,90	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,84
Cebola	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,35	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,81
Canela	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,89	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,30
Pimenta	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,97	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,39
Chimichurri	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,11	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,50
Cominho	0,02	0,09	0,00	0,07	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,44	0,43	5,66	62,95	3,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,80
Gengibre	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,02	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,44
<i>Lemon pepper</i>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,05	0,39	4,90	172,59	3,67	2,50	219,24	3,67	2,50	219,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,46
Pimenta branca	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,09	0,39	4,36	172,59	3,67	2,50	219,24	3,67	2,50	219,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	412,23
Pimenta-caiena	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,19	0,38	5,47	0,00	3,14	0,00	166,62	3,14	0,00	166,62	0,00	5,18	185,02								
Pimenta-do-reino	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,18	0,35	5,25	54,23	3,65	0,99	185,35	3,65	0,99	185,35	0,00	5,21	259,26								
Alecrim	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,16	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,78
Barbatimão	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	4,85	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,51
Canela-de-velho	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,94	0,60	4,15	67,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,54
Capim-limão	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,06	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,48
Coentro	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,03	0,00	0,00	0,02	0,03	4,09	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,55
Ipê-roxo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,85	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,57
Hortelã	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,94	0,60	4,15	67,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	76,54
Folha de louro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,08	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,51
Malva	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	3,94	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,32
Orégano	0,02	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,12	0,43	3,92	53,10	3,10	0,00	0,00	171,34	3,10	0,00	171,34	0,00	0,00	236,11							
Tanchagem	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	3,79	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,09	
Urucum	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	4,72																				

Tabela A17. Avaliação Quantitativa de Risco à saúde de HPAs em especiarias e ervas: BAP_{eq}, CDI, MOE e ILCR.

Amostra	BAP_{eq} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	CDI ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{day}^{-1}$)	MOE	ILCR
Pó de fumaça	630,14	$1,46 \times 10^{-2}$	$3,36 \times 10^4$	$1,07 \times 10^{-4}$
Pó de bacon	470,62	$1,09 \times 10^{-2}$	$4,49 \times 10^4$	$7,96 \times 10^{-5}$
Cravo-da-índia	398,13	$9,22 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^4$	$6,73 \times 10^{-5}$
Hibisco	369,67	$8,56 \times 10^{-3}$	$5,72 \times 10^4$	$6,25 \times 10^{-5}$
Mostarda	355,33	$8,23 \times 10^{-3}$	$5,95 \times 10^4$	$6,01 \times 10^{-5}$
Páprica defumada	473,94	$1,10 \times 10^{-2}$	$4,46 \times 10^4$	$8,02 \times 10^{-5}$
Páprica doce	456,83	$1,06 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^4$	$7,73 \times 10^{-5}$
Páprica picante	334,11	$7,74 \times 10^{-3}$	$6,33 \times 10^4$	$5,65 \times 10^{-5}$
Pimenta chipotle	9,11	$2,11 \times 10^{-4}$	$2,32 \times 10^6$	$1,54 \times 10^{-6}$
Pimenta chili	9,29	$2,15 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^6$	$1,57 \times 10^{-6}$
Cúrcuma	184,66	$4,28 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^5$	$3,12 \times 10^{-5}$
Açafrão	4,15	$9,61 \times 10^{-5}$	$5,10 \times 10^6$	$7,01 \times 10^{-7}$
Alho	4,84	$1,12 \times 10^{-4}$	$4,37 \times 10^6$	$8,18 \times 10^{-7}$
Cebola	4,81	$1,11 \times 10^{-4}$	$4,40 \times 10^6$	$8,13 \times 10^{-7}$
Canela	4,30	$9,97 \times 10^{-5}$	$4,92 \times 10^6$	$7,28 \times 10^{-7}$
Pimenta	4,39	$1,02 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^6$	$7,42 \times 10^{-7}$
Chimichurri	4,50	$1,04 \times 10^{-4}$	$4,70 \times 10^6$	$7,61 \times 10^{-7}$
Cominho	78,80	$1,83 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^5$	$1,33 \times 10^{-5}$
Gengibre	9,44	$2,19 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^6$	$1,60 \times 10^{-6}$
<i>Lemon pepper</i>	9,46	$2,19 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^6$	$1,60 \times 10^{-6}$
Pimenta branca	412,23	$9,55 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^4$	$6,97 \times 10^{-5}$
Pimenta-caiena	185,02	$4,29 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^5$	$3,13 \times 10^{-5}$
Pimenta-do-reino	259,26	$6,01 \times 10^{-3}$	$8,16 \times 10^4$	$4,38 \times 10^{-5}$
Alecrim	4,78	$1,11 \times 10^{-4}$	$4,42 \times 10^6$	$8,09 \times 10^{-7}$
Barbatimão	4,51	$1,05 \times 10^{-4}$	$4,69 \times 10^6$	$7,63 \times 10^{-7}$
Canela-de-velho	4,54	$1,05 \times 10^{-4}$	$4,66 \times 10^6$	$7,67 \times 10^{-7}$
Capim-limão	4,48	$1,04 \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^6$	$7,58 \times 10^{-7}$
Coentro	4,55	$1,05 \times 10^{-4}$	$4,65 \times 10^6$	$7,70 \times 10^{-7}$
Ipê-roxo	5,57	$1,29 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^6$	$9,41 \times 10^{-7}$
Hortelã	76,54	$1,77 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^5$	$1,29 \times 10^{-5}$
Folha de louro	4,51	$1,04 \times 10^{-4}$	$4,69 \times 10^6$	$7,62 \times 10^{-7}$
Malva	4,32	$1,00 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^6$	$7,30 \times 10^{-7}$
Orégano	236,11	$5,47 \times 10^{-3}$	$8,96 \times 10^4$	$3,99 \times 10^{-5}$
Tanchagem	4,09	$9,47 \times 10^{-5}$	$5,17 \times 10^6$	$6,91 \times 10^{-7}$
Urucum	15,51	$3,59 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^6$	$2,62 \times 10^{-6}$
Alfavaca	4,20	$9,74 \times 10^{-5}$	$5,03 \times 10^6$	$7,11 \times 10^{-7}$
Arnica	4,47	$1,04 \times 10^{-4}$	$4,73 \times 10^6$	$7,57 \times 10^{-7}$
Mirtilo	5,89	$1,36 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^6$	$9,96 \times 10^{-7}$
Camomila	9,37	$2,17 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^6$	$1,59 \times 10^{-6}$
Centelha asiática	4,27	$9,88 \times 10^{-5}$	$4,96 \times 10^6$	$7,21 \times 10^{-7}$
Chá verde	4,42	$1,02 \times 10^{-4}$	$4,78 \times 10^6$	$7,48 \times 10^{-7}$
Eucalipto	4,59	$1,06 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^6$	$7,77 \times 10^{-7}$
Abóbora	4,47	$1,04 \times 10^{-4}$	$4,73 \times 10^6$	$7,56 \times 10^{-7}$
Sálvia	4,42	$1,02 \times 10^{-4}$	$4,78 \times 10^6$	$7,48 \times 10^{-7}$

Tabela A18. Estimativa do potencial risco à saúde não carcinogênico de resíduos de agrotóxicos em especiarias e ervas por meio da EDI e do HI.

Amostras	EDI (mg kg⁻¹ day⁻¹)	HI	Risco à saúde
Hibisco	$5,35 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-7}$	Não
Mostarda	$1,28 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-9}$	Não
Páprica defumada	$1,16 \times 10^{-10}$	$2,9 \times 10^{-7}$	Não
Páprica doce	$2,60 \times 10^{-11}$	$6,5 \times 10^{-8}$	Não
Páprica picante	$8,04 \times 10^{-11}$	$2,4 \times 10^{-7}$	Não
Pimenta chipotle	$5,92 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-7}$	Não
Pimenta chili	$1,22 \times 10^{-11}$	$3,2 \times 10^{-8}$	Não
Cúrcuma	$1,23 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-7}$	Não
Açafrão	$9,10 \times 10^{-10}$	$7,2 \times 10^{-7}$	Não
Alho	$2,44 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-7}$	Não
Cebola	$2,29 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-7}$	Não
Canela	$6,10 \times 10^{-11}$	$5,2 \times 10^{-7}$	Não
Pimenta	$1,59 \times 10^{-11}$	$6,7 \times 10^{-8}$	Não
Chimichurri	$1,50 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-7}$	Não
Cominho	$1,73 \times 10^{-10}$	$5,3 \times 10^{-8}$	Não
Gengibre	$1,13 \times 10^{-11}$	$9,4 \times 10^{-8}$	Não
<i>Lemon pepper</i>	$5,56 \times 10^{-11}$	$9,5 \times 10^{-7}$	Não
Pimenta-caiena	$1,05 \times 10^{-11}$	$6,8 \times 10^{-8}$	Não
Pimenta-do-reino	$1,73 \times 10^{-11}$	$7,3 \times 10^{-8}$	Não
Alecrim	$8,65 \times 10^{-13}$	$8,7 \times 10^{-9}$	Não
Barbatimão	$8,61 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-7}$	Não
Canela-de-velho	$3,30 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-7}$	Não
Capim-limão	$2,32 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-7}$	Não
Coentro	$7,10 \times 10^{-11}$	$3,6 \times 10^{-6}$	Não
Ipê-roxo	$4,22 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-7}$	Não
Hortelã	$4,17 \times 10^{-11}$	$6,1 \times 10^{-8}$	Não
Folha de louro	$1,92 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-7}$	Não
Malva	$1,49 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-8}$	Não
Orégano	$7,41 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-7}$	Não
Tanchagem	$9,36 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-8}$	Não
Alfavaca	$4,20 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-8}$	Não
Arnica	$1,92 \times 10^{-11}$	$4,3 \times 10^{-9}$	Não
Camomila	$4,89 \times 10^{-11}$	$4,5 \times 10^{-6}$	Não
Centelha asiática	$2,82 \times 10^{-11}$	$5,4 \times 10^{-8}$	Não
Chá verde	$1,36 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-7}$	Não
Eucalipto	$2,07 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-7}$	Não
Abóbora	$2,01 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-7}$	Não
Sálvia	$3,21 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-7}$	Não

Tabela A19. Respostas observadas em cada condição experimental e valores experimentais e preditos para o volume total de picos e o número de compostos detectados nas cascas de jabuticaba.

Ensaio	Tempo de Extração (min)	Temperatura (°C)	Sal (% m/v)	Σ Número de compostos		Σ Volume de pico (x 10 ⁹)	
				Experimental	Predito	Experimental	Predito
1	20	40	0	178	184	0.82	0.89
2	40	40	0	210	211	1.05	1.07
3	20	60	0	230	224	1.36	1.41
4	40	60	0	253	251	1.37	1.23
5	20	40	10	139	134	0.46	0.41
6	40	40	10	163	161	0.62	0.58
7	20	60	10	169	174	0.63	0.74
8	40	60	10	199	201	0.95	0.92
9	30	50	5	138	146	0.64	0.67
10	30	50	5	143	146	0.66	0.67
11	30	50	5	156	146	0.72	0.67

Tabela A20. Comparação do perfil químico da jabuticaba reportado em estudos da literatura.

Método de extração	Parte da jabuticaba	Localização	Número de compostos	Compostos majoritários detectados (em inglês)	Referências
HD	Folhas	Paraná, Brasil	99	Germacrene D (12,4%) bicyclogermacrene (11,0%) trans-caryophyllene (9,1 %) spathulenol (6,7 %)	(TEDESCO <i>et al.</i> , 2020)
HD	Folhas	Goiás, Brasil	28	Germacrene D (20,48-27,20 %) β -eudesmol (14,84-19,20 %) α -eudesmol (10,28-12,72 %) γ -eudesmol (7,81-11,55 %)	(DUARTE, A. R. <i>et al.</i> , 2010)
HS-SPME	Sementes, polpa e casca	Sergipe, Brasil	71	Limonene (17,7 %) Ethyl acetate (10,7 %) Eucalyptol (5,8 %) Caryophyllene (5,0 %)	(SANABRIA <i>et al.</i> , 2018)
HS-SPME	Polpa e casca	São Paulo, Brasil	117	β -cubebene (16,9-17,8 %) γ -elemene (7,0-14,0 %) α -copaene (3,0-12,0 %) Humulene (4,0-10,0 %)	(FREITAS <i>et al.</i> , 2020)
LLE	Polpa	São Paulo, Brasil	45	Palmitic acid (27,0 %) α -copaene (14,2 %) Phytol (13,1 %) Cinnamic acid (7,1 %)	(PLAGEMANNA <i>et al.</i> , 2012)
Maceração hidroalcoólica	Casca	Paraná, Brasil	36	Phytol (8,57 %) Linoleic acid (7,34 %) 6-epi-shyobunol (5,98 %) τ -murolol (5,95 %),	(DALLABONA <i>et al.</i> , 2020)
HMCart-DI-SPME	Casca	Cláudio, Brasil	213	Lauric acid (3,86 %) Myristic acid (3,66 %), Germacrene D (3,54%) 6-epishyobunone (2,19 %)	Este estudo

Tabela A21. A lista de PANCs utilizadas para o varredura de compostos.

Amostras	Plantas	Nome científico	Parte da planta
1	Acelga chinesa	<i>Brassica pekinensis</i>	Folha
2	Almeirão roxo	<i>Lactuca indica</i>	Folha
3	Azedinha	<i>Rumex acetosa</i>	Folha
4	Beldroega	<i>Portulaca oleracea</i>	Folha e flor
5	Bertalha	<i>Basella alba</i>	Folha
6	Capicoba	<i>Erechtites valerianifolius</i>	Folha
7	Capim-limão	<i>Cymbopogon citratus</i>	Folha
8	Capuchinha	<i>Tropaeolum majus</i>	Folha e flor
9	Dente-de-leão	<i>Taraxacum officinale</i>	Flor
10	Nirá	<i>Allium tuberosum</i>	Folha
11	Ora-pro-nobis	<i>Pereskia aculeata</i>	Folha
12	Peixinho-da-horta	<i>Stachys byzantina</i>	Folha
13	Picão-preto	<i>Bidens alba</i>	Folha
14	Serralha	<i>Sonchus oleraceus</i>	Folha
15	Taiboa	<i>Xanthosoma sagittifolium</i>	Folha
16	Tamarindo	<i>Tamarindus indica</i>	Semente
17	Tansagem	<i>Plantago major</i>	Folha

Tabela A22. Condições para a otimização experimental realizadas com modelos de planejamento fatorial completo 2^{5-1}_{III} t com três pontos centrais, na extração de terpenos de especiarias.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	Fator E
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Tempo de equilíbrio (min)	Modificador (% de acetato de etila)
1	30,0	30,0	50	5,0	100
2	40,0	30,0	50	5,0	0
3	30,0	60,0	50	5,0	0
4	40,0	60,0	50	5,0	100
5	30,0	30,0	600	5,0	0
6	40,0	30,0	600	5,0	100
7	30,0	60,0	600	5,0	100
8	40,0	60,0	600	5,0	0
9	30,0	30,0	50	15,0	0
10	40,0	30,0	50	15,0	100
11	30,0	60,0	50	15,0	100
12	40,0	60,0	50	15,0	0
13	30,0	30,0	600	15,0	100
14	40,0	30,0	600	15,0	0
15	30,0	60,0	600	15,0	0
16	40,0	60,0	600	15,0	100
17	35,0	45,0	300	10,0	50
18	35,0	45,0	300	10,0	50
19	35,0	45,0	300	10,0	50

Tabela A23. Valores de OAVs dos principais terpenos em amostras de especiarias

Odorantes (inglês)	Odor perceptível ^a	OTs ^b ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Faixa de OAV	IM ^c
β -Pinene	pinho, resina, terebintina	140	0,01-36,27	MS/ I /Std
3-Carene	limão, resina	770	0,01-6,79	MS/ I /Std
α -Pinene	pinho, terebintina	41	0,03-96,45	MS/ I
Camphene	cânfora	1980	0,91	MS/ I
Sabinene	picante, terebintina	980	0,01-1,08	MS/ I
β -Ocimene	doce, erva	34	29,47-395,21	MS/ I
α -Terpinene	limão	65	17,03	MS/ I
α -Phellandrene	terebintina, menta, picante	40	0,03-21,80	MS/ I
Limonene	limão, laranja	250	0,01-23,63	MS/ I /Std
β -Phellandrene	menta	36	0,04-138,15	MS/ I
Terpinolene	madeira, herbal, cítrico	200	0,01-9,36	MS/ I /Std
γ -Terpinene	gasolina, terebintina	1000	0,01-8,74	MS/ I
Eucalyptol	picante, cânfora	1.1	1,25-1818,18	MS/ I
Linalool	floral, lavanda	100	0,01-151,44	MS/ I
Camphor	cânfora	4600	0,01-2,55	MS/ I /Std
Terpinen-4-ol	terebintina, noz-moscada	1190	0,11-10,40	MS/ I
Borneol	cânfora	80	0,02-71,21	MS/ I /Std
α -Terpineol	óleo, anis, menta	1200	0,01-8,71	MS/ I /Std
Isoborneol	mofo, cânfora	8.5	0,16-31,09	MS/ I
Menthol	mentol	920	3,39	MS/ I
δ -Terpineol	mofo	6000	0,24	MS/ I
Myrtenol	madeira, herbal	7	27,56	MS/ I
Carvone	menta, manjeriço	27	0,05-106,85	MS/ I
Carveol	fresco, hortelã	250	6,69	MS/ I
Pulegone	menta, picante	130	144,81	MS/ I
Geraniol	rosa	6.6	0,21-143,60	MS/ I /Std
α -Terpinen-7-al	gorduroso, picante	340	0,01-66,19	MS/ I
<i>p</i> -Cymene	solvente, gasolina	5.01	0,28-49,92	MS/ I
α -Longipinene	verde, madeira, picante	920	0,49	MS/ I
β -Caryophyllene	madeira, picante	64	0,02-40,61	MS/ I /Std
Humulene	madeira	160	1,01-2,92	MS/ I
Zingiberene	picante, fresco	500	0,31-6,50	MS/ I
β -Cadinene	madeira	100	27,85	MS/ I
β -Bisabolene	balsâmico	300	1,64-3,78	MS/ I
<i>cis</i> - α -Bisabolene	balsâmico	400	0,01-3,97	MS/ I
Caryophyllene oxide	erva, doce, picante	410	0,01-3,76	MS/ I
Elemol	verde, madeira	100	0,01-2,54	MS/ I
Spathulenol	erva, fruta	320	0,01-7,18	MS/ I
δ -Cadinol	erva	320	0,01-13,23	MS/ I
<i>T</i> -cadinol	erva, madeira	320	0,01-0,02	MS/ I
<i>T</i> -muurolol	erva, leve picante	320	0,01-0,72	MS/ I
Humulene oxide II	erva	320	0,51	MS/ I
β -Eudesmol	madeira, verde	320	0,01	MS/ I /Std
β -Bisabolol	doce, erva	81	0,02	MS/ I
Levomenol	erva	320	0,01	MS/ I
<i>epi</i> - γ -eudesmol	doce, madeira, floral	320	0,01	MS/ I
<i>epi</i> - β -Santalol	madeira, balsâmico	7.1	0,19	MS/ I
<i>trans</i> -Farnesol	floral, óleo	1000	0,01	MS/ I

^a Odor perceptível reportada em <https://www.flavornet.org/flavornet.html>. ^b Limiares de odor em água. Os valores foram obtidos conforme os relatos em Schieberle (1995) e em Jonas e Schieberle (2021) (JONAS; SCHIEBERLE, 2021; SCHIEBERLE, 1995). ^c Método de identificação: (MS) por comparação do espectro de massas com a biblioteca NIST; (I) por comparação do índice de retenção (I) com valores publicados na literatura e na biblioteca online (<https://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser.html>); e (Std), por comparação do tempo de retenção e espectro com o padrão.

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
Carboxylic Acids	6,73	0,81	Acetic acid, methoxy-	752	730	22	13
	7,66	0,81	Butanoic acid	805	778	27	23, 26
	11,99	3,63	Tiglic acid	941	952	11	1
	13,8	2,01	2-Ethyl-2-hydroxybutyric acid	1066	1052	14	2
	14,59	1,61	Heptanoic acid	1078	1083	5	1, 6, 15, 16, 21, 24, 27
	15,73	0,4	2,2-Dimethylpropionic acid, cyclopentyl ester	1141	1128	13	2
	17,8	3,02	Octanoic acid	1180	1208	28	15
	18,86	3,02	Nonanoic acid	1273	1250	23	1, 16, 24
	20,86	2,22	8-Methylnonanoic acid	1328	1329	1	15
	21,79	1,21	4-Ethylbenzoic acid	1363	1368	5	17
	22,86	1,41	n-Decanoic acid	1373	1378	5	24, 27
	24,26	0,6	trans-Cinnamic acid	1451	1477	26	2
	24,53	1,21	1-Phenylcyclopentanecarboxylic acid	---	1489	---	19
	24,6	0,6	Isovanillic acid	1560	1553	7	16
	26,2	1,21	Dodecanoic acid	1568	1570	2	19
	28,99	3,02	Homovanillic acid	1657	1629	28	7
	29,26	1,61	6-Phenylhexanoic acid	1729	1739	10	19, 20
	29,59	1,81	Eudesmic acid	1772	1758	14	17
	30,26	1,61	2,4,6-Trihydroxybenzoic acid	---	1800	---	28
	30,33	0,2	Tetradecanoic acid	---	1805	---	20
	32,26	0,4	7-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	1900	1929	29	1
	32,66	1,61	Sinapinic acid	1956	1963	7	1, 2 1, 2, 4, 6, 7, 11, 13, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27
33,39	2,22	Hexadecanoic acid	1968	1978	10	17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27	
35,53	2,01	Linoelaidic acid	2141	2156	15	22	
35,59	2,01	17-Octadecyenoic acid	2172	2197	25	17, 20	
35,66	2,01	Oleic Acid	2183	2203	20	16	
35,8	1,61	Octadecanoic acid	2199	2216	17	15, 16	
Hydrocarbons	10,00	0,4	1,5-Heptadiene, 3,3,5-trimethyl-	906	891	15	16
	10,26	1,01	2,4-Heptadiene, 2,4-dimethyl-	886	902	16	16
	11,39	1,01	1,4-Cyclohexadiene, 3,3,6,6-tetramethyl-	953	952	1	7
	12,46	1,21	2-Octene, 2-methyl-6-methylene-	968	997	29	16
	13,79	1,41	1,9-Decadiyne	1011	1021	10	20
	14,33	1,01	1,4-Undecadiene, (Z)-	1113	1110	3	15, 20
	15,46	1,01	2-Butene, 1-(2-cyclopentenyl)-2,3-dimethyl-	1102	1117	15	23
	15,66	0,6	1-Undecyne	1095	1125	30	1, 4, 12, 13, 15, 16, 17, 20, 22, 24, 27, 28
	15,66	1,01	Selina-5,11-diene	1105	1125	20	27
	15,66	1,21	Cyclohexene, 2-ethenyl-1,3,3-trimethyl-	1147	1125	22	11
	16,46	1,41	Desconhecido	---	1156	---	5
	17,19	0,81	Desconhecido	---	1184	---	3
	18,26	0,6	Desconhecido	---	1224	---	15, 19, 20, 22, 29

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	18,93	0,60	Desconhecido	---	1252	---	21
	19,93	0,20	Decane, 2,3,5,8-tetramethyl-	1318	1292	26	16
	20,00	2,01	Desconhecido	---	1295	---	4
	20,13	0,40	Cyprotene	1315	1300	15	7, 20
	20,60	0,60	1-Tridecyne	1297	1319	22	15, 19, 20, 22, 24
	21,00	1,21	Cyclohexane, 3,4-bis(1-methylethenyl)-1,1-dimethyl-	1308	1335	27	16
	21,26	0,60	6-Tridecene	---	1346	---	22
	22,86	0,60	1-Tetradecyne	1397	1414	17	19
	24,13	1,61	5,9-Tetradecadiyne	1448	1471	23	13
	24,26	0,20	Desconhecido	---	1477	---	3
	24,86	0,60	1-Pentadecyne	1510	1505	5	3
	27,60	1,61	1,11-Hexadecadiyne	1627	1644	17	4
	28,06	0,40	Desconhecido	---	1669	---	11, 23
	28,46	0,20	1-Nonylcycloheptane	1696	1692	4	19
	28,46	2,61	1,3,5-Cycloheptatriene, 6-methyl-1-(6-methyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl)-	1710	1692	18	3
	28,53	1,61	Desconhecido	---	1696	---	19
	28,86	0,60	Desconhecido	---	1715	---	19
	29,40	2,21	Desconhecido	---	1747	---	17, 19
	29,93	0,20	Desconhecido	---	1779	---	22
	31,06	0,81	3-Octadecyne	1828	1852	24	19
Alcohols	8,66	0,40	2-Hexanol, 2,5-dimethyl-, (S)-	857	828	29	19
	15,99	0,40	3,4-Dimethylcyclohexanol	1126	1138	12	11, 15
	10,06	0,60	3-Ethyl-5-hexen-3-ol	898	893	5	2
	10,46	0,60	6-Methyl-hept-2-en-4-ol	923	911	12	7
	10,99	0,60	Desconhecido	---	935	---	1, 2
	11,00	3,42	3-Heptyn-2-ol, 2-methyl-	926	935	9	2
	12,39	1,21	2-Hexen-1-ol, 2-ethyl-	996	994	2	11
	12,40	1,21	Morillool	980	995	15	23
	12,93	0,60	(<i>E</i>)-6-Methylhept-4-en-1-ol	1020	1016	4	22
	13,33	1,21	5-Octen-2-yn-4-ol	1004	1033	29	20, 22
	15,53	0,81	Desconhecido	---	1120	---	22
	15,66	0,60	2-Nonen-1-ol	1105	1125	20	22
	16,20	3,02	1-Pentanol, 5-(methylenecyclopropyl)-	1128	1146	18	2
	16,79	0,81	2-Nonyn-1-ol	1176	1169	7	19, 20
	17,06	1,81	Desconhecido	---	1179	---	8, 16
	17,59	2,22	Spiro[2,4]heptane-5-methanol, 5-hydroxy-	1208	1200	8	24
	17,93	1,41	3-Methyl-2-(3-methylpentyl)-3-buten-1-ol	1196	1213	17	11
	18,20	1,41	Desconhecido	---	1224	---	22
	19,26	3,02	trans-Ascaridol glycol	1272	1265	7	1, 11
	19,60	0,81	2-Decyn-1-ol	1275	1279	4	15, 22
	25,13	0,81	Desconhecido	---	1517	---	6, 21
	25,46	1,61	6,10-Dodecadien-1-yn-3-ol, 3,7,11-trimethyl-	1562	1533	29	24
	27,73	1,81	Gossonorol	1640	1651	11	27
27,73	1,81	Desconhecido	---	1651	---	7	
28,19	1,81	Desconhecido	---	1676	---	27	
28,73	0,81	Desconhecido	---	1707	---	25	

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b	
	29,20	3,02	Desconhecido	---	1735	---	4	
	29,26	3,02	Desconhecido	---	1739	---	1, 20, 23	
	29,46	1,41	Desconhecido	---	1751	---	6	
	29,46	2,22	Desconhecido	---	1751	---	4, 24	
	29,79	3,42	Bicyclo[3,2,0]heptane-2,6-diol, 5-(2-hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-6-vinyl-, (Z)-	1781	1771	10	17	
	30,60	1,61	Desconhecido	---	1822	---	16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 28	
	33,19	2,82	Desconhecido	---	2003	---	27	
	34,59	3,42	Desconhecido	---	2113	---	6	
Aldehydes	7,79	0,81	Hexanal	800	785	15	27	
	11,80	1,41	2-Heptenal, (Z)-	958	969	11	19	
	12,86	0,60	Octanal	1003	1014	11	27	
	12,93	1,61	2,4-Heptadienal, (E,E)-	1012	1016	4	15	
	13,73	0,60	5-Heptenal, 2,6-dimethyl-	1038	1049	11	11	
	15,46	0,81	Desconhecido	---	1117	---	20	
	16,53	1,01	Desconhecido	---	1159	---	20	
	17,13	3,02	Desconhecido	---	1182	---	15	
	17,73	2,22	Desconhecido	---	1205	---	23	
	17,79	2,01	Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	1208	1208	0	11	
	17,93	0,81	<i>cis</i> -4-Decenal	1193	1213	20	27	
	18,19	0,60	Decanal	1206	1223	17	27	
	18,80	2,22	Desconhecido	---	1247	---	12, 17, 24	
		18,86	2,22	Desconhecido	---	1250	---	4, 6, 15, 16, 20, 22, 26, 27
		18,99	1,01	Perilla aldehyde	1276	1255	21	1
		19,33	1,61	Cumaldehyde	1239	1268	29	15, 17, 21
		19,53	0,20	<i>trans</i> -Cinnamaldehyde	1270	1276	6	6
		19,59	0,81	1-Cyclohexene-1-acetaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	1254	1278	24	11
		20,46	1,21	2,4-Decadienal	1317	1313	4	15
		21,86	3,63	Desconhecido	---	1371	---	16
	24,20	1,21	Desconhecido	---	1474	---	23	
	29,06	1,41	Desconhecido	---	1727	---	27	
	29,66	1,61	Cinnamaldehyde, α -hexyl-	1755	1763	8	22	
	32,86	0,81	9-Octadecenal	1997	1978	19	20	
	37,00	1,01	Kaur-16-en-18-al, (4 α)-	2303	2325	22	4	
Aromatics	9,66	1,21	Styrene*	893	875	18	4, 17, 19, 24, 29	
	11,66	0,60	<i>p</i> -Ethylanisole	954	963	9	23	
	12,20	1,01	β -Methylstyrene	1011	986	25	22	
	12,59	0,60	Hemellitol	1013	1002	11	8, 22, 23	
	15,33	0,81	<i>o</i> -Isopropenyltoluene	1117	1112	5	1	
	15,40	1,01	Desconhecido	---	1115	---	6	
	15,53	0,81	<i>p</i> -(1-Propenyl)-toluene	1114	1120	6	2	
	16,06	1,41	1H-Indene, 3-methyl-	1155	1141	14	27	
	16,06	1,41	<i>m</i> -Vinylstyrene	1116	1141	25	16	
	16,60	1,81	<i>o</i> -Chloroanisole	1136	1162	26	16	
	17,06	1,61	Desconhecido	---	1179	---	1, 17, 20, 24	

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	18,00	2,01	Naphthalene*	1182	1206	24	4
	18,19	3,02	<i>p</i> -Cymen-8-ol	1197	1223	26	27
	18,26	1,21	Estragole	1196	1226	30	2, 13, 18, 20
	18,53	1,01	Desconhecido	---	1237	---	22, 24, 29
	19,33	1,61	Desconhecido	---	1268	---	24
	19,73	1,81	Benzene, (4-methyl-4-pentenyl)-	1258	1284	26	25
	20,06	1,41	<i>o</i> -Isopropylphenetole	1271	1297	26	7, 20
	20,13	2,01	Desconhecido	---	1300	---	1
	20,39	1,61	<i>trans</i> -Anethole	1284	1310	26	20
	20,40	1,81	Anethole	1286	1311	25	6, 13, 15, 17, 24
	20,46	2,01	Safrole	1287	1313	26	15
	20,66	1,61	β -Methylnaphthalene	1298	1321	23	4
	20,99	2,01	Desconhecido	---	1335	---	1
	21,06	1,81	1H-Indene, 1-ethylidene-	1315	1338	23	4
	21,66	1,41	1,1'-Biphenyl, 4,4'-difluoro-	1360	1363	3	19
	21,93	3,42	1,2-Benzenedimethanol	1392	1374	18	8, 19
	22,53	1,81	Naphthalene, 2-ethenyl-*	1382	1399	17	4, 19
	22,99	1,61	Naphthalene, 2,7-dimethyl-*	1401	1419	18	11, 16
	22,99	1,81	Methyleugenol	1402	1419	17	1, 4, 21
	23,73	2,22	Acenaphthene*	1466	1452	14	4
	24,20	2,82	Acenaphthylene*	1454	1474	20	4
	24,33	1,61	Precocene I	1466	1480	14	13, 24
	24,86	0,60	Desconhecido	---	1505	---	1, 2, 7, 13, 21
	24,99	2,22	<i>trans</i> -Methylisoeugenol	1500	1511	11	27
	26,13	2,01	Elemicine	1554	1567	13	1, 4
	26,26	2,22	Desconhecido	---	1573	---	19
	28,00	1,41	Desconhecido	---	1666	---	18
	28,06	1,21	1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl-*	1663	1669	6	1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 21, 22, 23, 26, 28, 29
	28,19	1,61	(1S,4S)-4-Isopropyl-1,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol	1666	1676	10	24, 27
	28,19	2,22	Ageratochromene	1658	1676	18	1
	28,39	1,81	9-Methoxycalamenene	1686	1688	2	24
	28,46	1,01	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-*	1692	1692	0	22
	29,13	0,81	2,6-Diisopropyl-naphthalene*	1728	1731	3	22
	29,26	0,20	Benzaldehyde, 3-phenoxy-	1745	1739	6	6
	29,60	2,01	Desconhecido	---	1759	---	19
	29,66	1,81	Naphthalene, 6-methoxy-2-(1-buten-3-yl)-*	1758	1763	5	4
	30,86	3,42	Desconhecido	---	1839	---	4, 16, 17, 18
	31,06	1,01	Desconhecido	---	1852	---	12
	31,06	1,21	Desconhecido	---	1852	---	11
	31,13	3,02	Desconhecido	---	1857	---	16, 19, 20, 21, 22, 24, 29
	31,26	1,01	1,6-Dehydrotramadol	1863	1865	2	16
	35,20	1,01	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,6-dimethyl-7-octyl-*	2150	2164	14	4
	35,66	2,82	Desconhecido	---	2203	---	18

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	38,86	2,01	Desconhecido	---	2511	---	6, 19
	7,46	2,22	Cyclopentanone	771	768	3	6, 16
	8,53	1,01	Propionoin	846	822	24	28
	12,46	0,81	Sulcatone	986	997	11	27
	13,40	1,41	Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	1023	1036	13	2
	14,00	3,02	Corylone	1034	1060	26	16
	14,13	2,01	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	1040	1065	25	16
	14,26	0,81	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl-	1054	1070	16	23
	14,53	1,01	Isophorone	1089	1081	8	11, 17
	14,80	0,81	4-Hexen-3-one, 5-methyl-	1080	1091	11	15
	15,03	1,21	trans-Arbusculone	1071	1100	29	2
	15,40	3,02	Levoglucofenone	1107	1115	8	16
	15,66	1,21	Bicyclo[4,1,0]heptan-2-ol, 3,7,7-trimethyl-, (1 α ,2 α ,3 β ,6 α)-	1125	1125	0	11
	15,93	1,61	6-Methyl-3,5-heptadiene-2-one	1107	1136	29	17
	16,26	2,82	Desconhecido	---	1148	---	16
	16,33	1,41	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-	1129	1151	22	17
	16,59	0,81	3-Nonen-2-one	1142	1161	19	27
	16,86	2,82	Pantolactone	1148	1172	24	1
	17,06	3,22	Pyranone	1151	1179	28	25
	17,53	2,01	Propiophenone	1176	1198	22	15, 20
Ketones	17,59	2,01	Acetylbenzoyl	1175	1200	25	21
	18,06	2,22	Desconhecido	---	1218	---	20
	18,80	1,41	4-Methyleneisophorone	1242	1247	5	25
	19,66	1,81	Desconhecido	---	1281	---	24
	20,33	0,40	2-Undecanone	1294	1308	14	22, 27
	20,93	2,22	Mint furanone	1303	1332	29	11
	21,73	1,21	Desconhecido	---	1365	---	7
	22,39	1,81	Desconhecido	---	1393	---	1
	22,86	1,01	Desconhecido	---	1414	---	7
	22,86	1,61	Benzeneacetonitrile, α -acetyl-	1409	1414	5	25
	22,99	0,40	4-Hepten-3-one, 4-methyl-	1424	1419	5	26
	23,13	2,22	Desconhecido	---	1426	---	1
	23,59	0,40	Desconhecido	---	1446	---	21
	24,19	1,61	2,3,5,6-Tetramethylacetophenone	1482	1473	9	7
	24,26	1,21	Desconhecido	---	1477	---	11
	24,46	1,61	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one	1475	1486	11	22
	24,51	0,40	2(1H)-Naphthalenone, 3,4,4a,5,6,7-hexahydro-1,1,4a-trimethyl-	1491	1488	3	20
	26,93	2,82	Desconhecido	---	1608	---	1, 16
	27,06	1,01	1,2,4-Cyclopentanetrione, 3-(2-pentenyl)-	1580	1610	30	21
		27,86	3,02	Benzophenone*	1635	1658	23
	27,99	0,40	Desconhecido	---	1665	---	24
	28,60	0,60	Desconhecido	---	1700	---	19
	28,66	3,22	2-Cyclohexen-1-one, 3,5,5-trimethyl-4-(3-oxobutyl)-	1682	1703	21	20
	28,72	0,40	α -Isopropylaminopentiophenone	1696	1707	11	2

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	29,06	1,61	4-Isopropyl-6-methyl-1-tetralone	1706	1727	21	17
	29,33	1,01	Desconhecido	---	1743	---	20
	29,79	0,40	Desconhecido	---	1771	---	7, 17, 27
	29,99	2,22	(+)-(S)-Dehydrovomifoliol	1800	1783	17	1, 20
	30,20	0,81	Desconhecido	---	1796	---	16
	30,46	1,41	(4-Acetylphenyl)phenylmethane	1815	1813	2	5
	31,19	0,60	3,4-Dimethyl- α -Ethylaminovalerophenone	1887	1861	26	29
	31,26	0,40	Hexahydrofarnesyl acetone	1844	1865	21	1, 6, 11, 15, 17, 20, 21, 23, 24, 26
	32,79	1,61	Desconhecido	---	1973	---	3, 10, 11, 17, 19, 20, 22, 24, 27, 28
	33,33	1,21	Ethanone, 1-(4-methoxy-2-methylphenyl)-2-phenyl-	2004	2013	9	9, 11, 21, 23, 24
	35,99	1,21	Desconhecido	---	2232	---	25
Esters	10,73	0,81	Desconhecido	---	923	---	23
	12,73	3,22	Desconhecido	---	1008	---	16
	13,26	0,60	3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	1005	1030	25	27
	13,60	1,21	n-Hexyl acrylate	1073	1044	29	15
	13,93	1,41	Desconhecido	---	1057	---	2
	14,33	0,81	Desconhecido	---	1073	---	27
	15,26	0,20	Desconhecido	---	1109	---	4
	15,73	1,81	Desconhecido	---	1128	---	2
	16,06	3,02	Butanedioic acid, methoxy-, dimethyl ester	1144	1141	3	14
	16,60	0,81	1,2,3,6-Tetrahydrobenzylalcohol, acetate	1141	1162	21	16
	18,00	0,40	Octanoic acid, ethyl ester	1196	1216	20	4, 11, 15, 16, 17, 22
	18,33	2,22	Desconhecido	---	1229	---	4
	19,66	1,61	β -Phenethyl acetate	1258	1281	23	22
	19,66	1,81	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	1258	1281	23	14, 16, 20, 29
	21,13	1,21	Myrtenyl formate	1312	1341	29	24
	21,26	2,82	Phthalic anhydride	1316	1346	30	16
	21,60	0,60	α -Terpinyl acetate	1350	1360	10	15, 21
21,80	1,41	Desconhecido	---	1368	---	22	
22,06	3,02	Desconhecido	---	1379	---	4, 19, 20, 24, 25	
22,26	1,21	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	1373	1388	15	22	
22,39	3,22	Desconhecido	---	1393	---	11	
	22,53	0,40	Decanoic acid, ethyl ester	1396	1399	3	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29
	22,66						25
	22,93	1,01	3-Chlorophenethyl alcohol, acetate	1439	1417	22	4
	23,26	1,21	Desconhecido	---	1431	---	19, 24
	23,99	1,61	Desconhecido	---	1464	---	7
	24,06	1,01	Succinic acid, ethyl 3-hexyl ester	1477	1467	10	7

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	24,73	1,81	Desconhecido	---	1498	---	4, 6, 13, 15, 17, 19, 21, 24
	24,80	3,42	Benzoic acid, hex-3-yl ester	1497	1502	5	2
	25,53	1,81	Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester	1522	1537	15	14, 15, 16, 19, 22, 24, 27, 29
	26,73	0,40	Pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester	1581	1597	16	18, 20
	27,86	2,01	Desconhecido	---	1658	---	24
	27,93	1,61	Kharismal	1649	1662	13	20
	28,13	3,63	Desconhecido	---	1673	---	5, 19, 25, 28
	28,40	0,40	Dodecyl acrylate	1675	1688	13	22, 27
	28,60	2,22	l-Proline, N-methoxycarbonyl-, pentyl ester	1705	1700	5	22
	28,99	0,40	Methyl tetradecanoate	1725	1723	2	1
	28,99	2,22	Desconhecido	---	1723	---	27
	29,46	0,60	Desconhecido	---	1751	---	15
	29,79	1,21	Dibutyl adipate	1766	1771	5	24
	29,86	1,61	Desconhecido	---	1775	---	1, 2
	30,00	0,20	Octanoic acid, octyl ester	1779	1784	5	22
	30,06	1,21	Desconhecido	---	1787	---	22
	30,15	0,20	Methoxyacetic acid, 3-tridecyl ester	1791	1793	2	11
	30,33	1,21	Benzoic acid, 3-hydroxy-, 2-methylbutyl ester	1783	1805	22	10
	30,46	1,41	Desconhecido	---	1813	---	22
	30,73	1,01	2-Ethylhexyl salicylate	1811	1830	19	20, 22, 24, 25
	31,33	1,21	Desconhecido	---	1870	---	21
	31,86	1,21	Desconhecido	---	1906	---	2, 3, 4, 9, 12, 15, 16, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 27
	31,86	1,41	Desconhecido	---	1906	---	1, 3, 5, 8, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 29
	31,93	1,41	Phthalic acid, diisobutyl ester*	1908	1911	3	6
	32,19	1,01	Homosalate	1904	1930	26	20, 22
	32,20	0,81	Octanoic acid, 3-phenylpropyl ester	1955	1930	25	4
	32,20	1,41	Z-13-Methyl-11-pentadecen-1-ol acetate	1922	1930	8	6
	32,26	0,40	Desconhecido	---	1935	---	1
	32,53	0,40	Hexadecanoic acid, methyl ester	1926	1954	28	1, 2, 6, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 25, 26
	32,86	1,21	Phthalic acid, isobutyl 2-pentyl ester*	2008	1978	30	28
	33,26	1,21		2051	2008		1
	33,39	1,21	Phthalic acid, 2-chloropropyl isobutyl ester*	2003	2018	15	17, 28
	33,46	0,40	Hexadecanoic acid, ethyl ester	1993	2023	30	10, 26
	33,79	2,82	Desconhecido	---	2049	---	9
	34,06	2,01	Desconhecido	---	2070	---	17
	34,79	0,40	Desconhecido	---	2129	---	25, 26
	34,86	0,60	Desconhecido	---	2135	---	1, 2, 15
	34,86	0,60	Desconhecido	---	2135	---	16
	34,99	1,21	Desconhecido	---	2146	---	24

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	35,06	3,02	Desconhecido	---	2152	---	17
	35,13	0,40	Methyl stearate	2128	2158	30	16
	35,53	1,81	Methyl 7,9-octadecadiynoate	2112	2192	---	6
	35,60	0,40	9-Octadecenoic acid, ethyl ester	2141	2198	---	16
	36,26	0,60	Bis(2-ethylhexyl) maleate	2224	2257	---	6
	36,86	0,60	Alanine, N-ethoxycarbonyl-, tridecyl ester	2330	2312	18	22
	37,33	3,42	Desconhecido	---	2357	---	25
	37,39	0,81	Kauran-18-al, 17-(acetyloxy)-, (4 β)-	2338	2362	24	24
	37,53	1,01	Desconhecido	---	2376	---	20
	38,60	1,81	Desconhecido	---	2484	---	6
	39,73	1,41	Desconhecido	---	2605	---	6, 22
Eters	8,79	0,81	1-Pentyne, 3-ethyl-3-methoxy-	806	834	28	7
	28,53	1,41	Oxirane, tetradecyl-	1692	1695	3	24
	30,46	1,41	Desconhecido	---	1812	---	25
	35,46	1,01	2-Methyl-2-[(1-E,3Z-E,5E)-4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5-hexatrienyl]-1,3-dioxolane	2204	2185	19	11, 23
Phenols	14,93	1,61	<i>p</i> -Cresol	1077	1097	20	4, 6, 16
	15,39	1,61	<i>o</i> -Guaiacol	1090	1115	25	1, 7, 24
	15,40	1,41	Phenol, 2-methoxy-	1090	1115	25	4
	16,19	4,03	Desconhecido	---	1146	---	17
	18,80	0,40	Desconhecido	---	1247	---	16
	20,93	0,81	Desconhecido	---	1332	---	15, 23
	21,26	1,81	Desconhecido	---	1346	---	2, 6
	21,46	1,81	Desconhecido	---	1354	---	1, 6
	21,73	1,81	Desconhecido	---	1365	---	1
	21,86	1,21	Desconhecido	---	1371	---	2, 3, 14, 15, 19, 21
	21,86	1,21	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	1363	1371	8	1, 9, 13, 18, 21, 25, 27
	21,93	1,01	Desconhecido	---	1374	---	8
	22,73	1,41	Desconhecido	---	1408	---	16
22,73	1,41	Desconhecido	---	1408	---	1, 2	
22,73	1,41	Desconhecido	---	1408	---	13, 18, 21	
22,99	1,01	Gentisaldehyde	1423	1419	4	8	
Phenols	23,60	0,40	Ethanone, 1-(2-hydroxy-6-methoxyphenyl)-	1423	1446	23	16
	24,66	0,40	Desconhecido	---	1495	---	7
	24,80	0,81	Desconhecido	---	1502	---	28
	25,06	0,81	Butylated Hydroxytoluene*	1513	1514	1	3, 5, 8, 11, 12, 14, 18, 21, 22, 23
	25,53	3,22	2,4-Di-tert-butylphenol	1519	1537	18	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29
	26,26	3,42	Ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	1558	1573	15	16
	26,93	2,82	Desconhecido	---	1608	---	1, 16
27,13	1,01	Desconhecido	---	1618	---	1, 2, 7	

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág. 214*.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	27,53	3,42	Desconhecido	---	1640	---	16
	28,06	1,61	Homovanillyl alcohol	1645	1669	24	7
	28,19	0,81	Salicyl hydrazide	1657	1676	19	10
	28,99	2,01	Desconhecido	---	1723	---	29
	29,46	0,81	<i>E</i> -Coniferyl alcohol	1743	1751	8	2
	29,46	1,01	Desconhecido	---	1751	---	7
	29,60	1,01	Desconhecido	---	1759	---	2
	30,20	2,22	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde*	1772	1796	24	15, 20
	30,26	0,40	Desconhecido	---	1800	---	27, 29
	33,33	3,02	Desconhecido	---	2013	---	17
	33,93	1,81	Desconhecido	---	2060	---	13
	35,59	1,61	3-Tridecylphenol	2207	2197	10	20, 21, 22
	36,53	2,22	Desconhecido	---	2281	---	7
	36,73	2,22	Desconhecido	---	2300	---	27
	37,53	2,82	Desconhecido	---	2376	---	27, 29
Furan	8,66	3,02	Desconhecido	---	828	---	29
	8,93	2,01	Furfural	833	841	8	1, 6, 15, 16, 21
	10,66	1,21	γ -Crotonolactone	918	920	2	16, 21, 26
	11,66	1,41	Desconhecido	---	963	---	6
	12,59	1,21	Isomaltol	999	1002	3	1
	15,39	2,01	2-Furfurylfuran	1088	1115	27	29
	15,46	0,60	α -Naginatene	1093	1117	24	27
	17,06	0,81	Desconhecido	---	1179	---	11, 23
	17,53	1,01	Rosefuran epoxide	1176	1198	22	27
	17,73	1,61	Furan, 2-(2-furanylmethyl)-5-methyl-	1190	1205	15	29
	18,06	0,20	3-(Furan-2-yl)-3-oxopropanenitrile	1223	1218	5	16
	18,86	2,01	Coumaran	1224	1250	26	4, 6, 17, 21
	19,00	3,22	Desconhecido	---	1255	---	2, 15, 17
	19,56	0,60	Desconhecido	---	1277	---	6, 21
	20,66	1,41	Desconhecido	---	1321	---	16
	23,39	1,01	Desconhecido	---	1437	---	11
	25,99	3,02	2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	1538	1560	22	1, 2, 4, 7, 11, 13, 15, 17, 18, 29, 21, 23, 29
	28,59	0,60	Desconhecido	---	1699	---	29
	29,13	2,22	Desconhecido	---	1731	---	29
29,26	1,81	Desconhecido	---	1739	---	1, 29	
29,99	0,60	6-Hydroxy-4,4,7a-trimethyl-5,6,7,7a-tetrahydrobenzofuran-2(4H)-one	1784	1783	1	7, 20	
30,33	1,41	Cyclohexanecarboxamide, N-furfuryl-	1802	1805	3	2	
31,20	2,22	cis-ene-yne-Dicycloether	1849	1861	12	16	
Halogens	14,93	1,61	5-Chloro-5-methylnonane	1088	1097	9	22
	21,73	1,21	Desconhecido	---	1365	---	4, 24, 29
	22,99	1,21	Desconhecido	---	1419	---	20
	24,06	0,20	Decane, 1-chloro-	1459	1467	8	3
	24,26	1,01	Desconhecido	---	1477	---	13
	24,26	1,21	1,10-Dichlorodecane	1466	1477	11	9
	27,73	1,01	Neoisolongifolene, 8-bromo-	1639	1651	12	27
	34,86	0,60	9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	2139	2135	4	6
	36,39	2,01			2268		14

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
Nitrogen compounds	10,26	1,61	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	894	902	8	11
	10,26	1,61	Pyrazine, 2,6-dimethyl-	894	902	8	23
	14,60	0,40	Imidazole	1069	1084	15	16
	14,93	2,82	Desconhecido	---	1097	---	1, 15
	15,06	0,60	Desconhecido	---	1102	---	1, 2
	15,06	0,81	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	1107	1102	5	23
	16,86	1,61	Desconhecido	---	1172	---	19
	16,93	0,81	Desconhecido	---	1174	---	4, 24
	17,06	2,82	Desconhecido	---	1179	---	1
17,33	0,60	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	1191	1190	1	13	
Nitrogen compounds	17,40	1,01	Aziridine, 1,2-dimethyl-3-phenyl-, trans-	1169	1193	24	15, 20, 27
	29,59	2,01	7,9-Dimethyl-8-nitrobicyclo[4,3,1]decan-10-one	1738	1758	20	24
	30,86	2,22	Desconhecido	---	1839	---	19
	30,93	2,01	Desconhecido	---	1843	---	1
	31,40	1,81	Benzenamine, 2-methoxy-N-(2-pyridinylmethylene)-	1865	1875	10	2
	31,66	1,21	Desconhecido	---	1892	---	1, 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28
	31,66	2,01	Desconhecido	---	1892	---	1, 4, 11, 17, 23, 24
	32,73	0,40	Pyracarbolid	1943	1968	25	28
	34,53	0,40	Desconhecido	---	2108	---	21
	34,93	1,61	Iyeremide A	2124	2141	27	7
	35,99	1,81	Hexadecanamide	2184	2192	8	1, 3, 10, 13, 14, 22, 29
	35,99	3,22	Desconhecido	---	2232	-	1
	37,86	2,22	9-Octadecenamamide, (Z)-	2386	2408	22	1, 2, 3, 7, 9, 10, 12, 13, 21, 22, 28, 29
	37,86	3,22	Desconhecido	---	2408	---	24
37,93	1,01	Desconhecido	---	2415	---	1	
37,99	2,22	Desconhecido	---	2421	---	29	
Terpenes (mon)	12,53	0,20	β -Myrcene	991	1000	9	16
	13,46	0,40	<i>p</i> -Cymene	1025	1038	13	1, 2
	13,50	1,81	Santolina alcohol	1038	1040	2	22
	13,53	0,20	β -Cymene	1042	1041	1	3
	13,53	0,40	Limonene	1030	1041	11	5, 15, 16, 20, 21, 23, 25
	13,53	0,40	Santolina triene	1035	1041	6	9
	13,59	0,20	Eucalyptol	1032	1043	11	24
	13,59	0,40	β -Terpinen	1028	1043	15	27
	13,86	0,20	α -Ocimene	1047	1054	7	20
	13,86	0,40	β -Ocimene	1037	1054	17	16
	14,13	0,40	<i>trans</i> - β -Ocimene	1049	1065	16	16
	14,19	0,40	Citronellene	1069	1067	2	11
	14,39	0,40	γ -Terpinene	1060	1075	15	2, 5

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	14,86	1,01	Artemesia	1062	1084	22	21
	14,93	1,81	Linalool oxide	1074	1087	13	25
	15,26	0,40	Terpinolene	1088	1109	21	16
	15,33	2,81	Linalool oxide II	1086	1112	26	13, 25
	15,60	0,60	Linalool, methyl ether	1098	1123	25	1
	15,66	1,01	<i>cis</i> -5-Methyl-2-isopropyl-2-hexen-1-al	1101	1125	24	23
	15,66	1,81	Linalool	1099	1125	26	5, 13, 15, 20
	15,80	1,01	3-Cyclohexene-1-acetaldehyde, α ,4-dimethyl-	1131	1131	0	15
	16,26	1,01	Bicyclo[3,1,1]heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-, (1 α ,2 β ,5 α)-	1146	1148	2	19
	16,26	1,81	<i>p</i> -Mentha-1,5-dien-8-ol	1144	1148	4	16
	16,33	0,60	Neo-allo-ocimene	1175	1151	24	16
	16,80	2,01	Isopulegol	1173	1169	4	15, 21
	16,86	1,01	2-Bornanone	1167	1172	5	6, 27
	16,86	1,81	Neoisopulegol	1196	1172	24	15
	16,99	1,81	Camphene hydrate	1148	1177	29	27
	17,06	1,81	2,7-Dimethyl-2,6-octadien-4-ol	1149	1179	30	2
	17,13	1,81	Isopregol	1180	1182	2	15, 21
	17,46	1,81	<i>endo</i> -Borneol	1167	1195	28	27, 29
	17,66	1,81	4-Terpineol	1170	1203	33	2
	17,66	1,81	Terpinen-4-ol	1177	1203	26	1, 6
	17,73	1,01	Isoneral	1182	1205	23	27
	18,06	1,81	α -Terpineol	1189	1218	29	1, 2, 5, 6, 13, 15, 17, 21, 24, 25, 27
	18,06	2,01	α -Terpineol	1190	1218	28	24
	18,19	1,81	<i>cis</i> -Myrtanol	1196	1223	27	17
	18,26	0,60	Estragole	1196	1226	30	1, 13, 18, 20
	18,26	1,21	Safranal	1201	1226	25	11, 23
	18,33	2,22	Myrtenol	1213	1229	16	24, 27
	18,39	0,20	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	1202	1231	29	7, 20
	18,60	1,41	<i>l</i> -Verbenone	1214	1239	25	4
	18,73	1,01	β -Cyclocitral	1220	1244	24	11, 20, 23
	18,79	1,41	Eucarvone	1221	1247	26	9
	18,93	2,01	β -Citronellol	1231	1252	21	27
	19,13	1,21	Neral	1240	1260	20	27
	19,33	1,41	Carvone	1242	1268	26	24, 25
	19,40	1,01	Carvone	1246	1271	25	2, 6, 13, 16, 17
	19,66	2,01	Geraniol	1255	1281	26	27
	19,86	1,21	Geranial	1270	1289	19	19
	19,93	1,21	Citral	1276	1292	16	5
	20,13	1,41	Perillal	1272	1300	28	25
	20,73	2,82	<i>p</i> -Mentha-1(7),8(10)-dien-9-ol	1295	1320	25	25
	20,93	3,02	<i>p</i> -Mentha-1,8-dien-7-ol	1296	1332	36	25
	21,79	3,42	Isopulegol hydrate	1346	1368	22	21
	21,86	3,02	Geraniol acetate	1364	1371	7	5
	23,13	2,81	8-Hydroxylinalool	1399	1426	27	25
Terpenes (mono)	23,39	1,41	3,5-Heptadienal, 2-ethylidene-6-methyl-	1410	1437	27	27
	23,40	1,01	α -Ionone	1426	1438	12	11, 18, 20, 24

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	23,86	1,01	β -Ionone	1457	1458	1	11, 18, 23, 24
	23,86	1,21	Nerylacetone	1435	1458	23	11, 15
	23,86	1,41	trans-Geranylacetone	1453	1458	5	20, 23, 27
	24,19	3,02	2-Cyclohexen-1-one, 4-hydroxy-3-methyl-6-(1-methylethyl)-, trans-	1464	1473	9	1
	24,59	1,01	trans- β -Ionone	1486	1492	6	11, 18, 23, 24
	24,66	1,41	β -Ionone epoxide	1473	1495	22	20
	21,59	0,20	α -Cubebene	1351	1360	9	4, 16, 17, 24
	22,20	0,20	Copaene	1376	1385	9	4, 17, 24
	22,99	0,20	β -Maaliene	1413	1419	6	17
	23,00	0,40	α -Gurjunene	1409	1420	11	4, 24
	23,26	0,20	β -Caryophyllene	1423	1431	8	17
	23,26	0,40	Caryophyllene	1419	1431	12	4, 13, 24, 27
	23,26	1,21	2,5-Dimethoxy-p-cymene	1422	1431	9	13, 18
	23,39	0,20	1H-Cyclopropa[a]naphthalene, decahydro-1,1,3a-trimethyl-7-methylene-, [1 α S-(1 $\alpha\alpha$,3 $\alpha\alpha$,7 $\alpha\beta$,7 $\beta\alpha$)]-	1435	1437	2	17
	23,46	0,40	γ -Elemene	1434	1440	6	20, 24, 27
	23,59	0,60	γ -Gurjunene	1461	1446	15	15, 17
	23,60	0,40	Aromandendrene	1440	1446	6	4, 24
	23,93	0,20	Valerena-4,7(11)-diene	1460	1461	1	24
	24,00	0,40	α -Humulene	1454	1465	11	4, 13
	24,13	0,20	Aristolene	1453	1471	18	4
Terpenes (sequi)	24,13	0,40	β -Gurjunene	1462	1471	9	27
	24,13	0,60	9- <i>epi-trans</i> -Caryophyllene	1466	1471	5	24
	24,13	0,81	Alloaromadendrene	1461	1471	10	17, 27
	24,26	1,81	Cycloisolongifol-5-ol	1501	1477	24	1
	24,26	2,81	Linalyl iso-valerate	1506	1477	29	5
	24,40	0,20	4- <i>epi-α</i> -Acoradiene	1475	1483	8	19
	24,46	0,20	Zonarene	1507	1486	21	4
	24,46	0,40	Curcumene	1483	1486	3	1, 6, 13, 15, 17, 18, 20, 21, 27, 29
	24,66	0,20	Zingiberene	1495	1495	0	27, 29
	24,66	0,40	trans- α -Bergamotene	1495	1495	0	29
	24,66	0,60	α -Bulnesene	1502	1495	7	17
	24,66	0,60	α -Guaiene	1503	1495	8	6
	24,66	0,81	β -Eudesmene	1486	1495	9	24
	24,79	0,20	Ledene	1493	1501	8	17
	24,80	1,81	Epicubebol	1493	1502	9	4, 17, 24, 27, 29
	24,86	0,20	γ -Muurolene	1475	1505	30	4, 24, 27
	24,86	0,40	δ -Guaiene	1505	1505	0	4, 19, 24
	24,99	0,40	cis,trans- α -Farnesene	1491	1511	20	21
	25,00	0,20	β -Bisabolene	1509	1511	2	4, 6, 17, 27, 29
	25,00	0,60	α -Farnesene	1508	1511	3	15, 17, 20
	25,00	0,81	cis- α -Bisabolene	1504	1511	7	16
Terpenes (sequi)	25,13	0,40	γ -Cadinene	1513	1517	4	24
	25,20	0,81	Germacrene D	1518	1521	3	6, 13, 15, 17, 21, 24, 29
	25,26	0,60	β -Sesquiphellandrene	1524	1524	0	27, 29
	25,33	0,40	Calamenene	1523	1527	4	21
	25,33	0,60	δ -Cadinene	1524	1527	3	4, 13, 24

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	25,33	1,81	Cubebol	1515	1527	12	4, 17, 24, 27, 29
	25,39	1,21	Cyclamal	1521	1530	9	7
	25,40	0,60	<i>cis</i> -Calamenene	1531	1531	0	6, 15, 17, 19
	25,53	0,40	Kessane	1537	1537	0	1
	25,79	1,81	β -Copaen-4 α -ol	1556	1550	6	17, 24, 27
	25,79	2,21	Ylangenol	1574	1550	24	29
	25,80	0,60	α -Calacorene	1542	1550	8	6
	26,00	2,01	Elemol	1557	1560	3	6, 27
	26,06	2,21	<i>trans</i> -Nerolidol	1564	1563	1	27
	26,13	1,81	<i>E</i> -Nerolidol	1564	1567	3	25, 29
	26,20	0,60	Cyperene epoxide	1542	1570	28	4
	26,26	0,60	β -Vatirenene	1560	1573	13	4
	26,33	1,81	Globulol	1580	1577	3	17
	26,33	2,01	Palustrol	1568	1577	9	4, 6, 16
	26,39	1,81	1-Aromadendren-10-ol	1577	1580	3	24
	26,39	2,01	Maaliol	1574	1580	6	17
	26,39	1,81	1-Formyl-2,2-dimethyl-3- <i>trans</i> -(3-methylbut-2-enyl)-6-methylidene-cyclohexane	1581	1580	1	20
	26,40	2,01	γ -Eudesmol	1581	1580	1	4
	26,46	2,21	<i>trans</i> -Sesquisabinene hydrate	1581	1583	2	27
	26,59	1,81	<i>aR</i> -Tumerol	1583	1590	7	27
	26,66	0,60	Caryophyllene oxide	1581	1594	13	4, 17, 24
	26,66	0,81	Isopatchoulane	1610	1594	16	13
	26,66	0,81	Patchoulane	1615	1594	21	18, 19, 29
	26,66	1,61	α -Bisabolol	1622	1594	28	29
	26,66	2,01	Spathulenol	1576	1594	18	4, 6, 13, 15, 17, 18, 21, 24, 25, 27
	26,73	0,81	<i>trans-Z</i> - α -Bisabolene epoxide	1586	1597	11	6
	26,86	1,81	Ledol	1591	1604	13	4
	26,86	2,01	Viridiflorol	1609	1604	5	6, 17, 24
	26,86	2,21	<i>cis</i> -Sesquisabinene hydrate	1600	1604	4	21, 27, 29
	26,86	2,21	Guaiol	1596	1604	8	24
	27,13	2,01	Zingiberenol	1616	1618	2	27, 29
	27,19	0,81	<i>E</i> -Farnesene epoxide	1624	1622	2	27
	27,20	0,60	Humulene oxide II	1606	1622	16	4, 13, 17, 19
	27,20	1,21	β -Oplopenone	1606	1622	16	6, 27
	27,26	1,41	Ledene oxide-(II)	1631	1625	6	4, 17
	27,39	2,81	Validol	1602	1632	30	20
	27,40	0,81	α -Corocalene	1623	1633	10	16
	27,46	1,21	Cyperen-8-one	1628	1636	8	1
Terpenes (sequi)	27,46	1,41	1-Formyl-2,2,6-trimethyl-3- <i>cis</i> -(3-methylbut-2-enyl)-5-cyclohexene	1619	1636	17	29
	27,46	2,21	Himachalol	1639	1636	3	27, 29
	27,59	1,81	Isospathulenol	1638	1643	5	1, 4, 6, 24, 25, 27
	27,59	2,01	10- <i>epi</i> -, γ -, β -Eudesmol	1626	1643	17	1, 17
	27,66	2,01	Pacifigorgiol	1631	1647	16	1, 2
	27,73	1,81	α -Cadinol	1653	1651	2	27
	27,73	2,01	δ -Cadinol	1645	1651	6	1, 15, 17
	27,80	1,81	τ -Muurolol	1642	1655	13	16

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág.* 214.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	27,86	1,81	11,11-Dimethyl-4,8-dimethylenebicyclo[7,2,0]undecan-3-ol	1646	1658	12	4, 17, 24
	28,00	2,21	β -Eudesmol	1649	1666	17	15, 17, 27, 29
	28,06	1,21	Acorenone B	1686	1669	17	27
	28,06	1,81	Eudesma-4(15),7-dien-1 β -ol	1688	1669	19	1, 4, 6, 15, 24, 27, 29
	28,06	2,01	1-Methylene-2b-hydroxymethyl-3,3-dimethyl-4b-(3-methylbut-2-enyl)-cyclohexane	1668	1669	1	15
	28,06	2,10	Agarospírol	1645	1669	24	21
	28,06	2,21	α -Eudesmol	1653	1669	16	1, 4, 6, 29
	28,06	2,21	Pogostole	1655	1669	14	20
	28,13	2,01	Neointermedeol	1660	1673	13	19
	28,20	1,41	AR-Turmerone	1664	1677	13	6, 13, 15, 20, 21
	28,33	3,21	Aromadendrane-4,10-diol	1681	1684	3	27
	28,46	0,40	Cadalene	1706	1692	14	6, 15, 16, 17
	28,59	2,21	Camílol	1684	1699	15	27
	28,73	1,81	(1R,7S,E)-7-Isopropyl-4,10-dimethylenecyclodec-5-enol	1695	1707	12	1, 4, 6, 15, 17, 24, 27
	28,73	2,01	Ylangenol	1686	1707	21	24
	28,79	1,21	Curlone	1686	1711	25	20
	28,86	1,41	Longiverbenone	1696	1715	19	17
	28,93	1,21	Cyperotundone	1699	1719	20	1
	29,13	1,21	Widdrenal	1724	1731	7	24
	29,13	1,41	Valerenal	1716	1731	15	17
	29,13	1,81	γ -Costol	1728	1731	3	24
	29,20	3,02	Rishitin	1745	1735	10	4
	29,33	1,81	(Z)- β -Curcumen-12-ol	1746	1743	3	27
	29,39	2,01	α -Costol	1758	1746	12	24, 27
	29,46	3,02	1,1,4,7-Tetramethyldecahydro-1H-cyclopropa[e]azulene-4,7-diol	1781	1751	30	4, 24
	29,53	2,01	Lanceol, <i>cis</i>	1624	1622	2	4, 6, 17
	29,59	1,41	Muurool-5-en-4-one	1606	1622	16	27
	29,66	1,41	(6R,7R)-Bisabolone	1606	1622	16	27
	29,73	2,82	Oplopanone	1631	1625	6	24, 27
	29,99	1,41	Aristolone	1602	1632	30	24
	29,99	2,82	8 α ,11-Elemadiol	1623	1633	10	17, 24
Terpenes (sequi)	30,06	1,21	3,11-Acoradien-15-al	1628	1636	8	27
	30,19	0,81	Germacrene B	1619	1636	17	7
	30,19	1,41	E-Atlantone	1639	1636	3	20
	30,26	2,22	15-Hydroxy- α -muurolene	1638	1643	5	27
	30,53	1,41	α -Sinensal	1626	1643	17	1, 27
	30,53	2,81	Farnesyl acetate, (E,E)-	1631	1647	16	19
	31,06	1,41	Nootkatone	1653	1651	2	25
	31,19	2,81	Mansonone C	1645	1651	6	20
	31,80	2,81	Farnesyl propionate	1642	1655	13	18
	31,86	3,02	Arctiol	1646	1658	12	17
	32,46	0,81	Farnesyl acetone	1649	1666	17	20
	32,86	3,42	Campherene-2,13-diol	1686	1669	17	27
	34,06	3,21	Juvabione	1688	1669	19	20

Tabela A24. Identificação dos compostos das amostras de fitoterápicos (Capítulo II) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção (*I*) calculado e de literatura, tempo de retenção na primeira dimensão (RT 1D) e tempo de retenção na segunda dimensão (RT 2D).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

^b Numeração de identificação das amostras referente a **Tabela A1**. Lista de amostras fitoterápicas adquiridas no Mercado Central de Belo Horizonte. *pág. 214*.

* Contaminantes.

Classe (em inglês)	RT 1D	RT 2D	Compostos (em inglês)	Índice de retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Presença nas amostras ^b
	38,73	2,21	Khusimol	1668	1669	1	1
	31,59	0,40	Cembrene	1915	1888	27	17
	32,66	0,40	β -Springene	1942	1963	21	27
	33,06	0,40	Gerany- <i>p</i> -cymene	1980	1993	13	27
	33,26	1,81	Desconhecido	---	2008	---	17
	34,06	2,00	Geranyllinalool	2054	2070	16	27
	34,39	0,60	Desconhecido	---	2096	---	17
	34,99	1,81	Phytol	2118	2146	28	20, 24
Diterpenes	34,99	2,21	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	2116	2146	30	11, 20
	35,46	2,21	Geranylgeranyl Alcohol	2201	2186	15	27
	35,46	2,60	2-Methyl-2-[(1-E,3Z-E,5E)-4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1,3,5-hexatrienyl]-1,3-dioxolane	2204	2186	18	11, 23
	37,06	1,61	Kolavenol	2297	2321	24	24
	37,33	2,60	Geranylgeranyl formate	2313	2327	14	16, 17
	37,40	1,81	4,8,12,16-Octadecatetraen-1-ol, 4,9,13,17-tetramethyl-	2391	2363	28	6, 19, 22, 29
	6,73	0,81	Thietane, 2-methyl-	723	730	7	1, 11
	13,93	1,01	2-Thiophenemethanol	1043	1057	14	16
	16,53	1,81	Triethyl phosphate	1132	1159	27	1
Others	26,93	2,22	Desconhecido	---	1608	--	4, 6, 15, 16, 17, 19, 20, 22, 24, 25, 27
	37,73	0,81	Desconhecido	---	2396	--	1

Tabela A25. Identificação dos compostos da casca da jabuticaba (Capítulo V) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

Compostos (em inglês)	RT ¹ D (min)	RT ² D (s)	Índice de Retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de Retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Erro <i>I</i> (%)	Volume de pico (%)
Ethyl butyrate	5,5958	0,8022	802	798	4	0,48	1,19
Pyridine, 2-methyl-	5,9292	0,8022	818	810	8	1,01	1,39
3-Furaldehyde	7,3292	1,4038	863	859	4	0,35	0,30
Cyclofenchene	7,5958	1,0027	886	868	18	2,05	0,10
β -Thujene	8,3958	1,2032	896	896	0	0,01	0,28
α -Thujene	8,4625	1,2032	902	898	4	0,45	1,09
Benzylaldehyde	9,1292	0,8022	933	921	12	1,27	3,58
Ethyl tiglate	9,3958	0,6016	939	930	9	0,91	0,94
α -Pinene	9,5958	0,8022	948	937	11	1,12	0,64
β -Pinene	9,5958	0,6016	943	937	6	0,59	0,74
3-Octanone	10,2625	0,6016	966	961	5	0,55	0,51
Ethyl caproate	10,4625	0,6016	984	968	16	1,66	0,82
α -Fellandrene	10,7958	0,8022	969	979	10	1,06	0,99
β -Myrcene	10,9292	0,8022	983	984	1	0,10	1,17
β -Phellandrene	11,1958	0,6016	1005	993	12	1,19	0,14
Ethyl (3Z)-3-hexenoate	11,5958	0,8022	998	1007	9	0,94	0,31
Octanal	11,6625	0,8022	1005	1010	5	0,47	0,90
Eucalyptol	11,9292	0,8022	1022	1019	3	0,29	0,68
<i>o</i> -Cymene	12,1292	1,2032	1022	1026	4	0,40	0,38
Limonene	12,3292	1,0027	1030	1033	3	0,31	1,07
Indane	12,5958	1,4038	1029	1043	14	1,32	0,47
γ -Terpinene	13,1290	0,8022	1060	1061	1	0,14	0,65
α -Ocimene	13,3292	1,0027	1056	1069	13	1,23	1,45
Nonanal	13,8625	0,8022	1083	1088	5	0,42	0,95
Ethyl sorbate	13,9958	1,2032	1097	1092	5	0,42	0,35
<i>cis</i> -1,3,3-trimethylbicyclo[3,1,0]hexane-1-carboxaldehyde	14,1292	0,8022	1079	1097	18	1,68	0,29
Isopulegol	14,2611	1,2032	1123	1102	21	1,87	0,12
Heptyl methyl ketone	14,2625	0,8022	1092	1102	10	0,91	0,27
Oxirane, octyl-	14,3958	1,0027	1106	1107	1	0,06	0,56
Unknown (<i>m/z</i> 119 and 134)	14,7278	1,2032	---	1119	---	---	0,56
<i>Trans</i> -Decalin, 2-methyl-	14,7292	1,0027	1138	1119	19	1,70	0,60
Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	14,8625	0,4011	1117	1123	6	0,58	0,11
Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	14,9958	1,2032	1116	1128	12	1,10	0,13
Linalool	15,0625	0,6016	1125	1131	6	0,53	0,09
Naphthalene, decahydro-2-methyl-	15,1958	1,0027	1129	1135	6	0,57	0,16
<i>cis</i> -Sabinol	15,4625	0,8022	1143	1145	2	0,19	0,09
4-Terpineol	15,7292	0,8022	1137	1155	18	1,57	0,61
Decanal	15,8625	1,0027	1185	1160	25	2,13	0,09
Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	15,9292	1,4038	1145	1162	17	1,50	0,15
Neral	16,0625	1,2032	1174	1167	7	0,60	0,06
Octanoic acid	16,3292	1,0027	1197	1180	17	1,42	2,71
1-Nonanol	16,4625	1,0027	1173	1182	9	0,74	0,16
Benzoic acid, ethyl ester	16,4625	1,4038	1171	1182	11	0,91	0,10
Geranial	16,5292	1,0027	1174	1184	10	0,86	0,11
Dihydrocarveole	16,6625	1,2032	1192	1189	3	0,25	0,08
1-Dodecene	16,8625	0,6016	1190	1196	6	0,54	0,16
Octanoic acid, ethyl ester	16,9958	0,8022	1196	1201	5	0,44	0,71
Naphthalene*	16,9958	1,6043	1182	1201	19	1,63	0,08
Methyl salicylate	17,1292	1,8049	1192	1206	14	1,20	0,06
Decanal	17,2625	1,0027	1206	1211	5	0,43	0,47
1,2-Epoxyundecane	17,2625	0,6016	1205	1211	6	0,51	0,23

Tabela A25. Identificação dos compostos da casca da jabuticaba (Capítulo V) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

Compostos (em inglês)	RT ¹ D (min)	RT ² D (s)	Índice de Retenção Lit. (I) ^a	Índice de Retenção Cal. (I)	ΔI	Erro I (%)	Volume de pico (%)
1,2-Benzisothiazole	18,1958	2,0054	1221	1246	25	2,05	0,13
2-Methylpyrazine-5-carboxylic acid	18,1958	1,6043	1251	1246	5	0,40	0,05
Benzothiazole	18,1292	2,0054	1229	1244	15	1,18	0,07
5-Hydroxymethylfurfural	18,4625	2,2059	1233	1256	23	1,87	0,14
Unknown	18,7292	0,6016	---	1266	---	---	0,40
Nonanoic acid	19,1292	1,0027	1273	1281	8	0,66	3,31
7-Ethyl-4-decen-6-one	18,9958	2,0054	1294	1276	18	1,37	0,21
Anethole	19,6625	1,6043	1286	1302	16	1,23	0,54
Octanoic acid, 2-methyl-	19,3292	0,8022	1304	1289	15	1,15	0,32
Unknown (m/z 58, 61 and 74)	19,5958	1,2032	---	1299	---	---	0,12
Bornyl acetate	19,6625	1,2032	1284	1302	18	1,39	0,54
Phenol, m-tert-butyl-	19,6625	1,6043	1296	1302	6	0,45	0,12
Methyl cis-cinnamate	19,7958	1,2032	1302	1307	5	0,38	0,20
β -Bourbonene	20,7958	1,2032	1339	1346	7	0,51	0,07
Undecanal	19,9958	1,0027	1307	1315	8	0,59	0,10
δ -Eiemene	20,9958	1,0027	1338	1354	16	1,18	0,07
α -Cubebene	21,0625	1,2032	1351	1356	5	0,40	0,16
β -Cubebene	21,2625	0,8022	1385	1364	21	1,50	0,00
Decanoic acid	21,5958	1,0027	1373	1378	5	0,33	3,19
6-tert-Butyl-2,4-dimethylphenol*	21,8625	1,4038	1364	1388	24	1,77	0,15
Copaene	21,9958	1,0027	1376	1394	18	1,27	2,04
Methyl cinnamate	22,1958	1,8049	1379	1402	23	1,64	0,30
Decanoic acid, ethyl ester	22,2625	1,0027	1396	1404	8	0,59	0,35
β -Elemene	23,2625	1,6043	1454	1445	9	0,62	0,06
Diphenyl ether*	22,6625	1,8049	1404	1420	16	1,17	0,06
Isoledene	22,8625	1,6043	1419	1429	10	0,68	0,24
Undecanoic acid	22,8625	1,0027	1445	1429	16	1,11	2,25
γ -Cadinene	22,9292	1,0027	1419	1431	12	0,87	0,43
Caryophyllene	23,1292	1,0027	1435	1439	4	0,31	0,37
Aristolene	23,1292	1,4038	1453	1439	14	0,93	0,12
Eremophila-9(10),11(12)-diene	23,1958	1,0027	1454	1442	12	0,83	0,32
γ -Elemene	23,2625	1,6043	1434	1445	11	0,77	0,06
cis- β -Copaene	23,3292	1,2032	1432	1448	16	1,10	0,12
β -Patchoulene	23,3958	1,0027	1432	1450	18	1,29	0,16
cis-muurolo-4(14),5-diene	23,3958	1,4038	1435	1450	15	1,08	0,16
α -Himachalene	23,6625	1,0027	1449	1462	13	0,86	0,19
γ -Muurolole	23,6625	1,6043	1475	1462	13	0,88	0,13
Geranyl acetone	23,7292	1,2032	1453	1464	11	0,78	0,46
γ -Gurjunene	23,7958	1,0027	1461	1467	6	0,41	0,09
β -Selinene	23,9958	1,0027	1469	1475	6	0,43	0,25
α -Selinene	23,9958	1,8049	1474	1475	1	0,09	0,29
Ethyl (Z)-cinnamate	24,1278	1,8049	1474	1481	7	0,47	0,12
α -Amorphene	24,1292	1,0027	1482	1481	1	0,07	0,44
α Isomethyl ionone	24,1958	1,2032	1484	1484	0	0,02	0,44
Cinnamic acid	24,1958	1,0027	1467	1484	17	1,16	0,34
2-Propenoic acid, 3-phenyl-, ethyl ester	24,1958	1,6043	1464	1484	20	1,35	0,38
β -Guaiene	24,4625	1,2032	1490	1495	5	0,33	0,33
Alloaromadendrene	24,5292	1,2032	1496	1498	2	0,13	0,37
Benzoic acid, p-tert-butyl-*	24,5958	1,6043	1479	1501	22	1,46	0,15
Bicyclosesquiphellandrene	24,5958	0,8022	1490	1501	11	0,71	0,14
Patchoulene	24,7958	1,2032	1495	1509	14	0,94	0,30

Tabela A25. Identificação dos compostos da casca da jabuticaba (Capítulo V) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

Compostos (em inglês)	RT ¹ D (min)	RT ² D (s)	Índice de Retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de Retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Erro <i>I</i> (%)	Volume de pico (%)
Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-*	24,8625	1,8049	1492	1512	20	1,34	0,06
Viridiflorene	24,9292	1,2032	1493	1515	22	1,46	0,28
δ -Selinene	24,9958	1,8049	1520	1518	2	0,16	0,06
β -Ionone	25,0625	1,2032	1521	1520	1	0,07	0,33
Bicyclo[4,4,0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-	25,1958	1,0027	1507	1526	19	1,27	0,26
Cubebol	25,3958	1,0027	1515	1535	20	1,30	0,15
β -Cadinene	25,3958	1,4038	1526	1535	9	0,59	0,09
δ -Cadinene	25,5292	1,0027	1531	1541	10	0,65	0,32
Calamenene	25,5958	1,2032	1549	1543	6	0,39	0,23
7-Epi-cis-sesquisabinene hydrate	25,7292	1,4038	1552	1549	3	0,26	0,10
6-Epishyobunone	25,7958	2,0054	1538	1552	14	0,91	2,19
Germacrene D	25,8625	1,2032	1535	1555	20	1,30	3,54
α -Calacorene	25,9292	1,2032	1542	1558	16	1,03	0,15
Cadala-1(10),3,8-triene	26,0625	1,4038	1555	1564	9	0,56	0,22
Dodecanoic acid	26,3292	1,0027	1568	1575	7	0,47	3,86
Caryophyllene oxide	26,5958	1,2032	1581	1587	6	0,39	0,13
Germacrene B	26,6625	1,0027	1582	1590	8	0,51	0,21
Palustrol	26,6625	1,2032	1579	1590	11	0,70	0,26
Spathulenol	26,8625	1,2032	1602	1599	3	0,19	0,23
Humulene	26,7958	1,2032	1579	1596	17	1,08	0,20
Ledol	27,0625	1,4038	1586	1608	22	1,38	0,22
Diethyl Phthalate*	27,1292	2,0054	1594	1611	17	1,06	0,17
Rosifoliol	27,1958	1,4038	1600	1614	14	0,87	0,37
Isoaromadendrene epoxide	27,2625	1,4038	1612	1617	5	0,31	0,21
Longifolenaldehyde	27,3958	1,0027	1631	1623	8	0,50	0,39
1,4-Methanoazulen-7-ol, decahydro-4,8,8,9-tetramethyl-	27,3958	1,4038	1621	1623	2	0,12	0,24
Humulane-1,6-dien-3-ol 2-	27,4625	1,4038	1619	1626	7	0,42	0,09
(Methylmercapto)benzothiazole	27,4625	2,4065	1607	1626	19	1,17	0,11
Methyl 9-methyltetradecanoate	27,5958	1,0027	1629	1632	3	0,18	0,17
Ledene oxide-(II)	27,5958	1,4038	1631	1632	1	0,06	0,14
10-Undecenoic acid, butyl ester	27,7958	1,0027	1660	1641	19	1,15	0,41
Carotol	27,7958	1,4038	1621	1641	20	1,23	0,23
Isospathulenol	27,8625	1,2032	1638	1644	6	0,37	0,25
α -Cadinol	27,9292	1,2032	1642	1647	5	0,31	0,22
Cubenol	27,9958	1,2032	1642	1650	8	0,49	0,37
Cadalene	27,9958	2,2059	1654	1650	4	0,24	0,29
β -Eudesmol	28,1292	1,2032	1649	1656	7	0,44	0,09
Butyl caprate	28,1958	2,6070	1650	1659	9	0,55	0,06
<i>Tau</i> -Cadinol	28,2625	1,4038	1648	1662	14	0,85	0,31
Kharismal	28,3292	1,6043	1649	1665	16	1,00	0,54
Tridecanoic acid	28,3958	1,0027	1666	1668	2	0,15	2,36
<i>Tau</i> -Muurolool	28,5292	1,4038	1666	1675	9	0,54	0,37
1-Heptadecene	28,7292	1,0027	1692	1684	8	0,48	0,26
α -Eudesmol	28,7292	1,4038	1667	1684	17	1,02	0,25
α -Cadinol	28,9292	1,4038	1676	1693	17	1,01	1,25
β -[5-Diethylamino-2-pentylamino]propionitrile*	28,9292	1,6043	1673	1693	20	1,20	0,34
Juniper camphor	29,0625	1,4038	1692	1700	8	0,44	0,14
Shyobunol	29,2625	1,4038	1701	1709	8	0,47	0,13

Tabela A25. Identificação dos compostos da casca da jabuticaba (Capítulo V) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

Compostos (em inglês)	RT ¹ D (min)	RT ² D (s)	Índice de Retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de Retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Erro <i>I</i> (%)	Volume de pico (%)
Germacrone	29,3292	2,0054	1693	1712	19	1,13	0,05
Cedran-diol, 8S,13-	29,4625	1,6043	1726	1718	8	0,46	0,12
Acorenone B	29,3958	1,2032	1697	1715	18	1,07	0,09
2-Hexadecanol	29,5958	1,2032	1707	1725	18	1,05	0,33
Dodecalactone	29,6625	1,8049	1710	1728	18	1,05	0,12
Oplopanone	29,7292	1,0027	1730	1731	1	0,06	0,19
Squamulose	29,8625	1,4038	1757	1737	20	1,14	0,13
Unknown (<i>m/z</i> 58, 148 and 163)	29,9292	1,8049	---	1741	---	---	0,20
Chamazulene	29,9292	2,2059	1725	1741	16	0,91	0,14
Costol B	30,1292	1,2032	1767	1750	17	0,95	0,17
Tetradecanoic acid	30,4625	1,0027	1768	1766	2	0,09	3,66
d-Mannose	30,6625	1,6043	---	1776	---	---	0,20
Platambin	30,7958	1,8049	1803	1783	20	1,11	0,25
12-Hydroxydodecanoic acid	30,8625	1,0027	1806	1786	20	1,11	0,12
Acetic acid, (1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro-3,8,8- trimethylnaphth-2-yl)methyl ester	30,9292	1,6043	1776	1789	13	0,73	0,23
Tricyclo[5,2,1,0(2,6)]decane, 3- methylene-4-phenyl-	30,9292	2,2059	1775	1789	14	0,79	0,37
Tricyclo[3,3,1,1(3,7)]decane- 2,6-diol, 2,6-bis(aminomethyl)-	30,9958	1,2032	1789	1793	4	0,20	0,12
Azulene, 1,4-dimethyl-7-(1- methylethyl)-	31,1958	1,8049	1790	1802	12	0,67	0,11
Benzenesulfonamide, N-butyl- 2,2,7,7-	31,2625	2,4065	1796	1806	10	0,54	0,16
Tetramethyltricyclo[6,2,1,0(1,6)] undec-4-en-3-one	31,3292	1,6043	1800	1809	9	0,50	0,12
Bis(1-chloro-2-propyl)(3-chloro- 1-propyl)phosphate*	31,5292	1,8049	1798	1819	21	1,17	0,89
2,2,2-Trifluoro-N-[[4-[[[(2,2,2- trifluoroacetyl)amino]methyl]ph enyl]methyl]acetamide*	31,5958	2,0054	1827	1822	5	0,26	0,67
14-Methylpentadec-9-enoic acid methyl ester	31,3958	1,0027	1822	1812	10	0,53	0,12
Bis(1-chloro-2-propyl)(3-chloro- 1-propyl)phosphate*	31,7292	1,6043	1810	1829	19	1,05	0,16
Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	31,8625	1,0027	1830	1836	6	0,33	0,22
Bis(3-chloro-1-propyl)(1-chloro- 2-propyl)phosphate*	31,9292	1,2032	1829	1839	10	0,55	0,20
Tris(3-chloropropyl) phosphate	32,0625	1,8049	1821	1846	25	1,36	0,16
(E)-Hexadec-2-enal*	32,1292	1,2032	1870	1849	21	1,12	0,17
4-Phenylpyrocatechol	32,2625	1,2032	1878	1856	22	1,17	0,36
Avocadynofuran	32,2625	1,6043	1835	1856	21	1,14	0,15
Hexanedioic acid, bis(1,3- dimethylbutyl) ester*	32,4625	2,0027	1885	1866	19	1,00	0,24
Unknown (<i>m/z</i> 214 and 245)	32,5958	1,6043	---	1873	---	---	0,35
1-Hexadecanol, 2-methyl-	32,8625	1,0027	1890	1887	3	0,17	0,36
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester*	32,7958	1,6043	1870	1883	13	0,71	1,18
Benzyl salicylate	32,9958	2,0054	1886	1894	8	0,42	0,52

Tabela A25. Identificação dos compostos da casca da jabuticaba (Capítulo V) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

Compostos (em inglês)	RT ¹ D (min)	RT ² D (s)	Índice de Retenção Lit. (<i>I</i>) ^a	Índice de Retenção Cal. (<i>I</i>)	ΔI	Erro <i>I</i> (%)	Volume de pico (%)
4-Aminobutyramide, N-methyl-N-[4-(1-pyrrolidinyl)-2-butynyl]-*	33,1958	1,6043	---	1904	---	---	0,32
Azuleno[4,5-b]furan-2,9-dione, 3,3a,4,5,6,6a,9a,9b-octahydro-6,9a-dimethyl-3-methylene-, [3as-(3 $\alpha\alpha$,6 β ,6 $\alpha\alpha$,9 $\alpha\beta$,9 $\beta\alpha$)]-cis-7-Hexadecenoic acid	33,7958	1,8049	1934	1936	2	0,09	0,28
Diphenyl sulfone*	33,9958	1,2032	1961	1946	15	0,75	0,36
Hexadecanoic acid	34,0625	3,2086	1974	1950	24	1,22	0,51
Dibutyl phthalate*	34,4625	1,2032	1968	1971	3	0,17	1,90
4-Octadecenal	34,5958	1,8049	1965	1979	14	0,69	1,05
Ethylene brassylate	35,0625	1,2032	2007	2004	3	0,15	0,18
Hexadecanoic acid, ethyl ester	35,7292	2,0054	2016	2041	25	1,24	0,81
9-Anthracenecarbonitrile	35,9958	2,6070	2033	2056	23	1,13	0,45
Furalaxyl*	36,6625	2,8075	2078	2094	16	0,76	0,09
Phytol	36,4625	1,8049	2074	2082	8	0,40	0,24
Indeno(1,2,3-ij)isoquinoline	36,5292	1,6043	2084	2086	2	0,10	0,00
trans-Geranylgeraniol	36,5958	1,0027	2099	2090	9	0,43	0,19
Linoleic Acid	37,3958	2,2059	---	2136	---	2,54	0,21
Oleic Acid	37,5292	1,2032	2132	2144	12	0,57	2,57
Octadecanoic acid	37,5958	1,2032	2134	2148	14	0,65	2,26
Nonadecanol-1	37,9292	1,2032	2172	2168	4	0,20	0,72
Benzenesulfinothioic acid, 4-methoxy-, S-phenyl ester*	37,7958	1,4038	2153	2160	7	0,33	0,08
1H-Indene-4-acetic acid, 6-(1,1-dimethylethyl)-2,3-dihydro-1,1-dimethyl-, methyl ester	38,7958	3,2086	2239	2220	19	0,85	0,14
1H-Pyrido[3,4-b]indol-1-one, 2,3,4,9-tetrahydro-	38,6625	2,4065	2235	2212	23	1,03	0,07
Unknown (<i>m/z</i> 76, 99 and 192)	38,5292	1,6043	2189	2204	15	0,69	0,07
4-Hydroxy-4-(1-methoxycyclopropyl)-3,3,5,8,10,10-hexamethyltricyclo[6,2,2,0(2,7)]dodeca-5,11-dien-9-one	41,0625	2,4065	---	2362	---	---	0,12
Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester*	41,3292	2,0054	2373	2379	6	0,27	0,04
Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester*	41,7958	3,2032	2398	2410	12	0,51	0,08
1,3-Benzenediamine, 5-(2-naphthalenyloxy)-	44,1292	1,6043	2557	2570	13	0,51	0,13
	46,1958	2,6070	2718	2720	2	0,07	0,64

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	ΔI	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
13,00	0,60	Bicyclo[5,3,0]decane	1095	1070	25	2,30	-	-	3,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13,13	0,81	β-Ocimene	1047	1075	28	3,62	-	-	-	-	-	6,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13,13	0,81	Terpinolene	1079	1075	4	0,41	-	-	-	-	-	-	2,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13,20	0,81	Unknown	---	1077	---	---	-	-	-	-	3,27	-	1,74	-	-	-	-	0,63	-	-	-	-	-
13,26	1,41	Benzeneacetaldehyde	1081	1079	2	0,17	1,46	1,32	1,11	1,27	-	-	0,27	1,16	3,17	1,25	0,93	-	0,87	0,76	0,67	0,19	0,71
13,32	2,01	Levogluosenone	1107	1081	26	2,32	0,18	0,18	0,40	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	0,07	0,19
13,33	0,60	Naphthalene, decahydro-	1064	1082	18	1,75	1,06	2,74	5,67	1,10	1,40	-	1,52	2,01	6,78	4,04	7,47	-	4,49	6,44	-	-	-
13,40	0,40	1,1'-Bicyclopentyl	1081	1084	3	0,30	-	-	-	-	3,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13,73	0,81	Camphor	1121	1096	25	2,23	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,00	1,21	Maltol	1110	1106	4	0,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24	-
14,06	1,41	Unknown	---	1108	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	-	-	-	-	-	-	-	-
14,13	1,01	Diallyl disulphide*	1081	1110	29	2,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,72	-	-	-	-	-	-	-
14,13	1,41	Unknown	---	1110	34	3,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	-
14,13	0,40	Unknown	---	1110	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,11	-	-	-	-	-	-	-
14,19	0,81	trans-β-Terpineol	1128	1112	16	3,10	-	-	-	-	1,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,19	0,60	Perillene	1101	1112	11	1,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28	-	-	-	-
14,26	1,21	γ-Heptanolactone	1127	1115	12	1,08	3,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,26	1,61	Furyl hydroxymethyl ketone	1087	1115	28	2,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	-
14,26	0,60	Adamantane	1116	1115	1	0,10	-	-	0,64	-	-	-	-	-	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-
14,26	1,01	Neo-allo-ocimene	1131	1115	16	1,43	-	-	-	-	-	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,26	0,81	(4E,6Z)-allo-Ocimene	1131	1115	16	1,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-
14,26	1,41	N-Methylcaprolactam	1140	1115	25	3,89	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,46	1,81	Unknown	---	1122	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-
14,46	1,01	Terpinen-4-ol	1137	1122	15	1,33	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,53	1,01	(E)-1-Allyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane	1103	1124	21	1,94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,03	-	-	-	-	-	-	-
14,53	0,81	Menthone	1136	1124	12	1,02	-	-	-	-	-	-	0,63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,66	1,21	2-Nonen-1-ol	1150	1129	21	1,83	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-
14,66	1,01	Linalool	1099	1129	30	2,73	-	-	-	-	-	-	2,10	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-
14,66	0,60	2-Bornanone	1144	1129	15	1,32	-	-	-	-	-	-	-	-	0,85	-	-	-	-	-	-	-	-
14,73	1,01	(E)-3-Nonen-1-ol,	1143	1131	12	1,01	-	-	-	-	1,82	-	-	-	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT ID (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	ΔI	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
14,73	0,81	Nonanal	1104	1131	27	2,48	2,05	0,14	4,14	1,51	0,50	-	-	0,85	0,60	-	-	0,16	0,46	-	0,20	0,11	-
14,73	1,01	(Z)-1-Allyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane	1107	1131	24	2,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-
14,73	1,81	Unknown	---	1131	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,58	-	-	-	-	-	-	-
14,73	0,60	Bicyclo[5,1,0]octane, 8-(1-methylethylidene)-	1122	1131	9	0,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,76	-	-	-	-	-	-	-
14,79	0,81	Unknown	---	1134	---	---	-	1,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,79	0,81	3,9-Epoxy-p-mentha-1,8(10)-diene	1104	1134	30	2,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	-	-	-
14,86	0,40	trans-Decalin, 2-methyl-	1138	1136	2	0,18	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,92	-	-	-	-
14,86	0,81	trans-Verbenol	1144	1136	8	0,70	-	-	-	-	-	-	1,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,06	0,81	1,3,8-p-Menthatriene	1119	1143	24	2,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	-	-	-	-
15,13	1,21	Phenylethyl Alcohol	1116	1145	29	2,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	5,55
15,13	0,81	2-Ethyl[1,3]dithiane	1130	1145	15	1,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-
15,20	1,01	Unknown	---	1148	---	---	0,12	-	-	-	-	-	-	-	0,37	0,30	-	-	-	-	-	-	-
15,32	1,01	Isoborneol	1157	1152	5	0,42	-	-	-	-	1,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,33	0,60	trans-4a-Methyl-decahydronaphthalene	1175	1152	23	1,92	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-	0,54	0,68	-	-	-	-	-	-
15,33	0,60	Naphthalene, decahydro-2-methyl-	1159	1152	7	0,56	-	-	0,79	0,33	1,16	-	-	-	0,79	1,05	-	-	-	2,40	-	-	0,17
15,33	0,40	cis-Decalin, 2-syn-methyl-	1159	1152	7	0,56	-	1,07	1,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,88	0,39	-	-	0,14
15,33	1,41	Benzyl isocyanate	1131	1152	21	1,90	-	-	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,39	0,60	Borneol	1167	1155	12	1,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-
15,40	1,01	trans,trans-Alloocimene	1144	1155	11	0,95	-	-	-	-	1,59	-	2,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,40	0,81	(4E,6E)-Allocimene	1144	1155	11	0,95	-	-	-	-	-	-	-	0,28	-	-	-	1,79	-	-	-	-	-
15,46	1,21	Benzenamine, N-ethyl-	1128	1157	29	2,57	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,46	1,41	Unknown	---	1157	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-
15,53	1,21	4-Piperidinemethanamine	1169	1159	10	0,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59	-
15,53	1,01	Chrysantheno	1162	1159	3	0,22	-	-	-	-	-	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,66	1,01	3-Nonen-2-one	1142	1164	22	1,93	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,66	0,60	cis-Myrtanol	1180	1164	16	1,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,97	-	-	-	-	-	-	-
15,73	1,21	3-Cyclohexen-1-ol, 5-methylene-6-(1-methylethenyl)-	1184	1166	18	1,48	-	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,73	1,01	Trisulfide, methyl 2-propenyl	1142	1166	24	2,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,47	-	-	-	-	-	-	-
15,73	0,60	Unknown	---	1166	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	ΔI	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
18,26	1,01	Neral	1240	1256	16	1,27	0,27	-	-	-	2,08	-	12,59	-	0,67	1,52	-	-	-	-	-	-	-
18,33	1,61	Benzenepropanenitrile	1244	1258	14	1,14	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18,46	0,81	Unknown	---	1263	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15
18,59	0,81	Geraniol	1255	1268	13	1,01	-	-	-	-	-	-	1,55	-	-	0,38	-	-	-	-	-	-	-
18,66	1,01	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	1258	1270	12	0,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-
18,73	0,81	(Z)-2-Decenal	1263	1273	10	0,77	0,41	0,22	1,26	0,16	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-
18,73	1,01	1-Cyclohexene-1-acetaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	1254	1273	19	1,49	-	-	-	-	0,24	-	-	-	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-
18,73	1,01	Unknown	---	1273	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-	-
18,86	1,01	1-Decanol	1273	1277	4	0,15	4,47	0,57	-	0,60	-	-	-	0,27	3,11	-	-	0,06	0,14	0,16	0,15	0,45	-
18,93	1,01	5-Undecanone, 2-methyl-	1286	1280	6	0,47	-	-	2,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18,93	1,01	Geranial	1276	1280	4	0,31	-	-	-	-	-	-	10,51	-	-	1,12	-	-	-	-	-	-	-
18,99	0,81	1-Tridecyne	1297	1282	15	1,14	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-
19,06	1,41	(E)-Cinnamaldehyde	1270	1285	15	1,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	0,06	-	-
19,13	1,41	Benzeneacetaldehyde, α-ethylidene-	1279	1287	8	0,65	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,13	1,41	Unknown	---	1287	---	---	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,20	1,21	Naphthalene, 2-methyl-	1298	1290	8	0,63	-	-	-	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	0,23	-	-	0,21
19,20	1,01	Unknown	---	1290	---	---	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,26	1,21	trans-Anethole	1284	1292	8	0,63	-	-	-	0,31	-	-	-	-	0,28	0,36	0,22	-	-	0,47	-	-	0,23
19,26	1,01	3-Undecanone	1283	1292	9	0,71	-	-	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,33	1,01	Bornyl acetate	1285	1295	10	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	0,49	-	-	-	-
19,39	1,81	Unknown	---	1297	---	---	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,39	1,41	Unknown	---	1297	---	---	0,62	0,52	-	-	-	-	-	0,59	-	-	0,27	-	0,26	-	0,15	-	-
19,39	1,01	2-Undecanone	1294	1297	3	0,22	-	-	0,78	0,23	1,53	-	1,79	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-
19,40	1,01	Isobornyl acetate	1286	1297	11	0,88	-	-	0,83	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-
19,53	0,81	Verdox	1321	1302	19	1,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,53	1,41	3-Nonen-5-yne, 4-ethyl-	1321	1302	19	1,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24
19,53	1,81	Indole	1295	1302	7	0,55	0,30	0,06	0,10	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-
19,59	0,81	Undecanal	1307	1304	3	0,21	0,16	-	2,81	0,45	0,95	-	-	0,27	0,50	-	0,19	-	-	0,36	-	-	0,16
19,60	1,41	Naphthalene, 1-methyl-	1290	1305	15	2,49	0,17	0,22	0,13	0,20	0,36	-	-	-	0,20	0,59	0,13	-	-	-	-	-	-
19,73	1,01	Allyl trisulfide	1297	1310	13	0,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,83	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	Δ I	E I (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>	
23,26	1,01	1-Dodecanol	1473	1452	21	1,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,08	-	-	1,53	
23,26	1,01	Cadina-1(6),4-diene	1481	1452	29	1,98	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,33	0,60	Epi-Bicyclosesquiphellandrene	1435	1455	20	1,37	-	-	-	-	-	-	-	1,07	-	-	-	-	-	-	1,09	-	-	
23,40	1,01	2,5-di-tert-Butyl-1,4-benzoquinone*	1466	1458	8	0,56	-	-	-	0,74	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,40	0,81	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	1471	1458	13	0,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,38	-	-	-	-	-	-	-	
23,40	1,61	Unknown	---	1458	---	---	0,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,46	1,81	Benzene, (2-isothiocyanatoethyl)-	1465	1460	5	0,31	2,00	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,59	1,01	α Isomethyl ionone	1480	1466	14	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-	
23,66	1,41	4-Ethyl-2,3,5,6-tetrathiaheptane	1483	1469	14	0,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-	-	-	-	-	-	
23,66	2,22	β-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	1487	1469	18	1,19	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	0,31	-	-	-	-	0,11	-	0,56	0,29
23,73	2,01	Benzenamine, N-(2-ethoxyethyl)-N-ethyl-3-methyl-	---	1472	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	
23,73	1,01	trans-β-Ionone	1486	1472	14	0,91	1,47	0,24	2,12	0,08	1,71	-	-	1,53	1,53	0,62	0,76	-	3,13	0,49	2,94	-	1,14	
23,73	1,01	Bicyclogermacrene	1492	1472	20	1,31	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,73	0,81	γ-Amorphene	1489	1472	17	1,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,77	-	-	-	-	
23,73	0,60	Germacrene D	1481	1472	9	0,58	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	2,14	6,03	-	-	-	
23,79	0,81	2-Tridecanone	1477	1475	2	0,13	-	-	-	-	-	-	1,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,79	1,01	β-Ionone	1491	1475	16	1,06	-	0,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,80	2,22	Unknown	---	1476	---	---	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23,86	1,41	Acenaphthene*	1486	1478	8	0,52	0,18	-	-	-	0,11	-	0,05	-	-	0,13	-	-	-	-	-	-	-	
23,93	1,61	Unknown	---	1481	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	
23,93	1,61	Unknown	---	1481	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	
23,99	0,81	Eremophilene	1486	1484	2	0,12	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
24,00	1,81	Caffeic acid	1478	1485	7	0,45	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
24,06	1,01	(R)-(-)-(Z)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol	1476	1487	11	0,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,44	-	-	-	
24,06	1,41	1,4-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester*	1475	1487	12	0,84	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
24,06	0,81	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-*	1485	1487	2	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,35	2,26	-	-	-	-	
24,19	1,41	2,4-Di-tert-butylphenol*	1519	1493	26	1,69	-	2,53	0,70	-	0,80	-	0,23	1,52	-	0,97	0,42	0,69	0,99	1,15	0,67	0,15	1,60	

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	ΔI	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolius</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>	
24,20	0,81	Carbonic acid, decyl vinyl ester	1512	1494	18	1,20	-	-	-	-	-	-	-	-	2,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,20	1,41	Phenol, 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-*	1514	1494	20	1,33	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,33	1,81	Benzoic acid, 2,4-dichloro-*	1510	1500	10	0,67	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,39	1,21	1,2-Benzenediol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-*	---	1503	---	---	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,26	-
24,40	0,81	γ-Cadinene	1507	1503	4	0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,87	-	-	-	-	-	-
24,46	1,41	Lilial	1500	1506	6	0,39	-	-	-	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,46	1,21	Indan-1,3-diol monopropionate	---	1506	---	---	-	0,31	0,28	0,26	0,23	-	-	0,27	0,46	-	0,15	-	-	0,25	0,23	-	0,28	-
24,46	1,61	Dibenzofuran	1514	1506	8	0,54	0,33	0,15	0,13	0,11	0,29	-	-	0,27	0,26	0,26	-	-	0,20	-	-	-	-	0,21
24,46	1,01	α-Farnesene	1508	1506	2	0,14	-	-	-	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,46	0,81	Epicubebol	1493	1506	13	0,86	-	-	-	-	-	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,53	1,21	Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester*	1521	1509	12	0,78	0,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,53	1,01	Caparratriene	1493	1509	16	1,08	-	-	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,53	1,01	δ-Cadinene	1516	1509	7	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,52	0,75	-	-	-	-	-
24,59	1,21	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	1515	1512	3	0,20	-	-	-	-	0,20	-	-	0,23	-	-	-	-	-	0,42	-	-	-	-
24,60	1,21	2,6-Difluorodopamine*	1527	1512	15	0,95	-	-	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,60	1,41	Phenol, 5-methyl-2-(pyrrol-1-yl)-	1542	1512	30	4,52	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,66	1,01	2,4,4-Trimethyl-3-(3-methylbutyl)cyclohex-2-enone*	1520	1515	5	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,73	1,61	Benzoic acid, 4-nitro-, ethyl ester*	1501	1519	18	1,17	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	-	-	-	0,23	-	-	-	-
24,73	1,21	2-Methylbutyl salicylate	1509	1519	10	0,64	-	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24,73	2,01	Benzoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylbutyl ester*	1509	1519	10	0,64	1,49	2,28	0,23	0,13	-	-	0,24	-	0,23	-	-	-	0,18	0,26	0,11	0,34	2,27	-
24,73	1,61	2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	1532	1519	13	0,87	0,10	-	0,15	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	0,08	-	-	-
24,73	0,81	Cubenene	1525	1519	6	0,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14	-	-	-	-	-	-
24,86	0,81	α-Cadinene	1528	1525	3	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-	-
24,93	1,21	Unknown	---	1528	---	---	-	-	-	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,06	1,41	Unknown	---	1534	---	---	0,12	-	0,22	-	0,19	-	-	0,19	-	0,21	-	-	0,18	0,26	-	-	-	0,26
25,06	1,21	1-Naphthol, 5,7-dimethyl-	1556	1534	22	3,25	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,06	1,01	γ-Gurjunepoxide-(2)	1558	1534	24	1,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-	-
25,13	0,81	Lauric acid	1556	1538	18	1,17	-	-	0,42	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-	-

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	Δ I	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
25,13	1,21	2-Buten-1-ol, 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-	1559	1538	21	1,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	0,10	-	0,24
25,13	1,01	Unknown	---	1538	---	---	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,13	2,01	Unknown	---	1538	---	---	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,13	1,81	2-Naphthalenamine	1554	1538	16	1,04	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	0,08	-	-
25,20	1,01	<i>cis-Z-α</i> -Bisabolene epoxide	1531	1541	10	0,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-
25,26	1,61	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	1545	1544	1	0,05	-	0,10	-	0,06	0,10	0,06	-	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23
25,26	1,61	Benzenemethanol, α-(trichloromethyl)-, acetate	1538	1544	6	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-
25,26	1,01	<i>E</i> -Nerolidol	1549	1544	5	0,31	-	-	-	-	0,22	0,59	-	-	-	-	0,15	-	1,81	-	-	-	-
25,33	1,21	Spathulenol	1568	1548	20	1,30	-	-	-	-	-	0,59	-	-	-	-	-	0,07	0,97	-	-	-	-
25,39	1,01	Glutaric acid, but-3-yn-2-yl isobutyl ester	1580	1551	29	1,86	-	-	-	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,39	1,21	<i>β</i> -Elemenone	1567	1551	16	2,90	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,40	1,21	4-Vinylsyringol	1563	1551	12	0,76	0,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,40	1,21	2H-2,4a-Ethanonaphthalen-8(5H)-one, hexahydro-2,5,5-trimethyl-	1532	1551	19	2,59	-	-	-	-	0,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,40	1,01	Germacren D-4-ol	1574	1551	23	1,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-
25,46	1,81	<i>p</i> -Salicylic acid	1558	1554	4	0,25	-	-	-	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,46	1,41	8-Methyl-hexahydro-pyrano[3,2-b]pyran-2-one	---	1554	---	---	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,46	0,81	Unknown	---	1554	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-	-
25,46	1,21	Longicamphenylone	1559	1554	5	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	-	-	-	-	-	-	-
25,46	0,81	1,5-Epoxysalvial-4(14)-ene	1573	1554	19	1,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-	-	-	-
25,53	1,21	Amyl salicylate	1552	1558	6	0,36	0,20	0,41	-	-	0,35	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,53	1,61	Isoamyl salicylate	1538	1558	20	1,27	-	-	0,47	-	-	-	-	-	0,34	0,46	0,52	-	-	-	-	-	-
25,59	1,21	Viridiflorol	1591	1561	30	1,91	-	-	-	-	-	-	0,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,61	1,01	Cubebol	1545	1562	17	3,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,19	-	-	-	-	-
25,73	1,41	Unknown	---	1568	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-
25,73	0,81	(<i>Z</i>)-7-Hexadecene	1566	1568	2	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15
25,73	1,01	Isopatchoulane	1552	1568	16	1,01	-	-	-	0,08	-	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,79	1,41	Unknown	---	1571	---	---	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25,80	1,61	Fluorene	1583	1571	12	0,75	0,27	-	0,09	-	0,11	-	-	0,19	0,26	0,14	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT ID (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	Δ I	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
29,93	1,21	((<i>8R,8AS</i>)-8-Isopropyl-5-methyl-3,4,6,7,8,8a-hexahydronaphthalen-2-yl)methanol	1803	1811	8	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-
29,99	1,01	3-(Adamantan-1-yl)propanoic acid	1830	1815	15	0,81	-	-	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29,99	1,81	Benzene, 1,1'-[1,2-ethanediylbis(oxy)]bis-	1811	1815	4	0,23	2,33	-	-	1,51	2,64	2,50	0,49	0,26	4,10	1,93	-	1,10	2,99	-	1,10	0,58	-
29,99	1,21	Diazinone	1791	1815	24	1,35	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
30,13	1,61	Unknown	---	1824	---	---	-	-	0,16	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,13	1,01	Isopropyl myristate	1827	1824	3	0,14	-	-	-	-	-	0,42	0,11	-	-	-	-	-	-	0,51	-	-	-
30,19	0,81	Sebacic acid	1828	1829	1	0,03	-	-	-	0,21	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-
30,19	1,41	Cedran-diol, (8 <i>S</i> ,14)-	1856	1829	27	2,53	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,26	0,60	Unknown	---	1833	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-
30,26	1,81	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipropyl ester*	1838	1833	5	0,26	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,26	2,01	Phthalic acid, isobutyl isopropyl ester*	1809	1833	24	1,34	-	-	-	-	0,22	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	0,19	-	-
30,26	2,21	Phthalic acid, isobutyl propyl ester*	1853	1833	20	2,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,26	2,62	1 <i>H</i> -Indole-3-acetonitrile	1815	1833	18	1,01	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,26	1,21	Isolongifolol, acetate	1850	1833	17	0,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-
30,33	1,01	Benzaldehyde butyl isopentyl acetal	1812	1838	26	1,44	-	-	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,33	1,41	Neophytadiene	1837	1838	1	0,06	-	-	-	-	0,52	0,39	-	0,28	-	-	0,27	-	-	-	0,61	-	-
30,39	1,42	4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	1855	1842	13	0,69	-	-	-	0,46	0,12	0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,40	1,61	Unknown	---	1843	---	---	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,46	1,41	Unknown	---	1847	---	---	-	-	0,33	-	-	-	-	0,31	-	-	-	-	-	0,51	-	-	-
30,46	1,21	Nuciferol acetate	1837	1847	10	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-	-	-
30,53	1,21	Adamantane, 1-isothiocyanato-3-methyl-	---	1852	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-
30,53	2,01	Phthalic acid, ethyl 3-methylbutyl ester*	1852	1852	0	0,01	0,30	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,59	1,21	Indolebutyric acid	1885	1856	29	1,54	-	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,59	1,81	Unknown	---	1856	---	2,63	-	-	-	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,60	1,41	Lanceol acetate	1858	1857	1	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-
30,66	2,01	Unknown	---	1861	---	---	-	-	-	-	-	1,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,73	0,81	Pentadecanoic acid	1867	1866	1	0,07	0,08	-	-	3,49	-	0,26	0,11	-	-	1,47	-	-	-	2,88	-	-	3,07
30,73	1,21	Unknown	---	1866	---	---	-	1,25	-	-	-	0,18	-	-	-	-	3,78	-	-	3,00	-	-	4,50
30,73	1,21	Cedran-diol, (8 <i>S</i> ,14)-	1876	1866	10	0,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT ID (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	Δ I	E I (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
30,86	1,21	Galaxolide*	1851	1875	24	1,29	-	-	1,05	1,21	0,78	-	0,17	1,47	-	-	0,98	0,60	0,50	-	0,38	-	-
30,86	2,22	Caffeine	1845	1875	30	2,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,85	0,27	-	-	-	-	-
30,93	2,01	Isobutyl phthalate*	1870	1880	10	0,52	-	-	-	2,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30,99	2,01	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester*	1870	1884	14	0,75	5,07	3,70	-	-	3,16	0,08	0,46	-	2,81	2,79	4,77	1,15	3,57	-	1,82	0,57	-
30,99	2,22	Laminitol	1871	1884	13	0,70	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,06	0,81	1-Hexadecanol	1880	1889	9	0,48	-	-	-	-	-	0,35	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,13	1,61	Benzyl salicylate	1869	1894	25	1,34	-	-	1,53	1,42	-	-	-	-	1,15	-	1,22	-	-	-	0,67	-	-
31,19	1,61	Unknown	---	1898	---	---	-	-	-	-	-	0,54	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,26	0,81	Unknown	---	1903	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,81	-	-	-	-	-
31,26	1,61	1-Methyldibenzothiophene	1907	1903	4	0,19	-	-	-	-	0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,26	1,41	Homosalate	1904	1903	1	0,03	-	-	0,23	0,46	-	0,35	-	0,72	0,51	-	-	-	0,35	0,46	0,20	-	0,62
31,26	1,81	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-d]pyrazine	1898	1903	5	0,29	-	-	-	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,33	0,81	Oxirane, hexadecyl-*	1900	1909	9	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,39	1,21	Unknown	---	1913	---	---	-	-	-	-	-	-	0,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,40	1,61	Unknown	---	1914	---	---	0,18	-	-	-	1,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,40	1,01	Unknown	---	1914	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,48	-	-	-	-	-
31,46	1,41	Unknown	---	1918	---	---	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,53	1,21	Ferulic acid	1897	1923	26	1,38	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,53	2,01	Unknown	---	1923	---	---	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,53	1,81	Indoleacetic acid	1921	1923	2	0,12	-	-	-	-	-	-	-	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,60	1,61	Anthracene, 2-methyl-*	1905	1928	23	1,23	-	-	-	-	0,44	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,31
31,66	2,01	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester*	1924	1933	9	0,46	0,57	1,54	-	0,95	2,87	-	-	-	0,59	1,46	0,66	0,25	-	0,95	1,07	0,15	1,15
31,73	1,01	Methyl Palmitate	1926	1938	12	0,63	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	0,72	0,31	-	-	-
31,79	1,21	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione*	1923	1943	20	1,02	1,16	-	0,31	1,00	-	-	-	-	-	-	-	0,39	-	0,61	-	-	-
31,86	2,01	Phthalic acid, 3-methylbutyl propyl ester*	1936	1948	12	0,61	-	-	-	-	-	-	-	0,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31,86	1,41	Cembrene	1939	1948	9	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,38	-	-	-	-	-
31,93	1,01	Palmitoleic acid	1951	1953	2	0,11	-	-	-	1,47	-	5,58	-	-	2,42	2,98	-	0,85	-	3,96	1,94	-	5,61

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	Δ I	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>	
33,19	1,61	1-Phenanthrenecarboxylic acid, methyl ester, [1S-(1α,4α,10αβ)]-*	2023	2053	30	1,48	-	0,91	0,46	0,79	0,86	-	-	-	1,08	0,60	0,80	0,65	0,76	0,68	-	-	0,82	
33,19	1,21	2H-1-Benzopyran-2-one, 6,7-dimethoxy-4-methyl-	---	2053	---	---	0,26	1,06	0,22	-	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,19	2,01	Coumarin, 6,7-dimethoxy-4-methyl-	---	2053	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,19	1,81	Linolenic acid, methyl ester	2078	2053	25	1,20	1,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,39	-	-	-	-	-	-	-
33,20	1,01	Unknown	---	2054	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-
33,26	2,01	Unknown	---	2059	---	---	0,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,51	-	-	-	-	-	-
33,26	1,41	Unknown	---	2059	---	---	-	-	-	-	-	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,33	0,81	Unknown	---	2065	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,42	-	-	-	-	-	-	-	-
33,33	1,41	Epimanoyl oxide	2041	2065	24	2,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,52	-	-	-	-	-
33,33	0,60	Unknown	---	2065	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,60	0,40	Unknown	---	2087	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,61	-	-	-	-	-	0,37
33,60	1,01	Eicosane, 2-methyl-	2063	2087	24	1,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,11
33,66	2,01	2-Methoxy-8-quinolinol, 2-methylpropionate	2090	2092	2	0,11	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,79	2,22	Unknown	---	2103	---	---	-	-	-	-	-	-	-	4,18	-	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-
33,79	2,01	Diisoamyl phthalate*	2116	2103	13	0,59	-	-	-	1,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,86	2,01	Diamyl phthalate*	2129	2110	19	0,92	-	-	-	-	-	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,86	2,01	Diisopentyl phthalate*	2116	2110	6	0,31	-	-	0,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,86	2,01	Phthalic acid, 3-methylbutyl pentyl ester*	2132	2110	22	1,05	-	1,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,93	1,61	Pyrene	2093	2116	23	1,08	-	0,47	0,26	-	-	-	-	0,87	-	0,20	-	-	-	0,25	-	0,13	0,40	-
33,93	1,81	Unknown	---	2116	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,93	1,41	Benzene, 1,1'-(1,3-butadiyne-1,4-diyl)bis-*	2142	2116	26	1,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-
33,93	1,21	Cyclopropanecarboxylic acid, trans-2-phenyl-, 2-chloro-6-fluorophenyl ester*	2134	2116	18	0,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,45	-	-	-	-	-	-
34,19	1,41	2-Benzylloxyphenylacetic acid*	2112	2138	26	1,25	1,01	2,39	1,04	-	-	0,63	-	3,05	1,30	-	-	0,71	-	0,21	-	-	-	-
34,19	1,01	Unknown	---	2138	---	---	-	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,19	1,61	Unknown	---	2138	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,26	-	-	-	-	-	-	-
34,20	1,41	4H-1,2,4-Triazole-3-thiol, 4-(2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)-5-(1-methylethyl)-	2158	2139	19	0,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,03	-	-	-

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	ΔI	EI (%)	<i>B. pekinesis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
34,20	1,61	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	2116	2139	23	1,10	-	-	-	-	1,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,33	0,60	Unknown	---	2151	---	---	-	-	-	-	-	-	1,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,39	0,81	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	2133	2156	23	1,08	-	-	-	-	-	-	1,01	1,65	-	-	-	-	-	-	-	-	3,55
34,46	0,81	Oleic Acid	2141	2162	21	1,00	-	-	-	2,26	-	0,27	-	-	-	0,12	-	-	-	-	-	-	4,19
34,53	0,81	Linolenic acid	2139	2169	30	1,38	-	3,64	-	-	-	-	-	-	10,29	5,03	1,95	-	-	3,69	45,37	1,94	-
34,73	0,81	Stearic Acid	2172	2187	15	0,68	-	-	0,18	-	-	2,11	-	-	0,70	0,64	2,57	-	-	1,08	-	1,66	-
34,73	1,61	Unknown	---	2187	---	---	0,17	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,79	1,01	Unknown	---	2192	---	---	-	0,15	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,79	1,21	Unknown	---	2192	---	---	-	-	-	-	-	-	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,93	1,41	Unknown	---	2205	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,49	-	-	-	-	-
34,99	1,01	9-Octadecenamide	2228	2211	17	0,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,55	-	-	-
35,00	1,61	Naphthalene, 1-(phenylmethoxy)-*	2218	2212	6	0,29	0,18	0,46	0,27	0,67	0,50	0,08	-	0,74	0,26	0,42	0,53	-	0,44	0,38	-	-	0,47
35,06	1,81	1-tert-Butyl-3-[(1-tert-butylpyrrol-3-yl)sulfanyl]pyrrole*	2200	2217	17	0,78	-	-	-	-	-	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35,33	1,41	Unknown	---	2243	---	---	0,33	0,21	-	-	-	-	-	-	0,29	-	-	-	0,21	-	-	-	0,24
35,40	1,01	Unknown	---	2249	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,09	-	-	-	-	-
35,46	0,60	Unknown	---	2255	---	---	-	-	-	-	-	-	0,13	-	0,32	0,27	-	-	-	-	-	-	-
35,53	1,61	Unknown	---	2262	---	---	-	-	-	-	-	-	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36,06	0,40	Unknown	---	2314	---	---	-	-	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36,06	1,61	Unknown	---	2314	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,73	-	-	-	-	-
36,79	1,81	Unknown	---	2388	---	---	-	0,45	0,12	-	0,42	-	0,16	-	0,22	0,25	-	-	-	-	-	-	-
36,99	0,40	Unknown	---	2409	---	---	-	-	-	0,59	-	-	-	-	-	-	1,21	-	-	-	-	-	-
37,06	0,81	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester*	2398	2416	18	0,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,53	-	-	-	-	-	-
37,13	2,01	Unknown	---	2424	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37,86	0,60	2-Methyltetracosane	2492	2503	11	1,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,52	-	0,28	2,10
38,26	1,61	Cholest-5-en-3-ol (3β)-, trifluoroacetate*	2570	2549	21	0,83	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38,33	2,21	Bis(2-ethylhexyl) phthalate*	2529	2557	28	1,09	-	1,41	-	1,58	3,60	8,47	0,87	-	1,08	-	8,35	0,65	-	-	-	0,57	-
38,33	2,21	Dioctyl phthalate*	2529	2557	28	1,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,18	-	-	1,35	-	-	-	1,84
38,40	2,21	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester*	2586	2565	21	0,82	0,57	-	0,63	-	-	-	-	1,64	-	-	-	-	1,53	-	-	-	2,15

Tabela A26. Identificação dos compostos das PANCs (Capítulo VI) após GC×GC/QTOFMS, com índice de retenção calculado e de literatura, e volume do pico (%).

^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

* Contaminantes.

RT 1D (min)	RT 2D (s)	Compostos (em inglês)	LI ^a	CI	ΔI	EI (%)	<i>B. pekinensis</i>	<i>L. indica</i>	<i>R. acetosa</i>	<i>P. oleracea</i>	<i>B. alba</i>	<i>E. valerianifolius</i>	<i>C. citratus</i>	<i>T. majus</i>	<i>T. officinale</i>	<i>A. tuberosum</i>	<i>P. aculeata</i>	<i>S. byzantina</i>	<i>B. alba</i>	<i>S. oleraceus</i>	<i>X. sagittifolium</i>	<i>T. indica</i>	<i>P. major</i>
38,79	1,41	Tricosanoic acid, methyl ester	2628	2610	18	0,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	-
38,86	2,01	Unknown	---	2618	---	---	-	-	-	-	-	-	0,03	-	0,18	0,18	-	-	-	-	-	-	0,14
39,13	1,01	Unknown	---	2651	---	---	-	-	0,24	0,64	-	-	-	0,70	-	-	1,63	-	-	-	-	-	-
40,13	1,41	Unknown	---	2775	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40,46	1,61	Squalene	2832	2818	14	0,50	-	-	2,75	-	-	4,41	-	-	-	-	2,11	-	-	1,20	3,32	0,22	3,98
40,93	2,01	Unknown	---	2880	---	---	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,31	-	-	-	-	-	-
40,93	0,60	Octacosane, 2-methyl-	2859	2880	21	0,73	-	-	-	-	-	-	-	1,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41,46	1,21	Unknown	---	2952	---	---	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	0,31	-	-	-

Tabela A27. Concentrações estimadas de terpenos em amostras de especiarias (Capítulo VII) (em µg kg⁻¹).^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

Compostos (em inglês)	tr1	tr2	IT ^a	IC	IE	ΔI	Açafrão	Cravo-da- índia	Hibisco	Pimenta-limão	Louro	Páprica	Pimenta vermelha	Pimenta- branca	Pimenta-rosa	Pimenta- caiena	Pimenta chipotle	Pimenta malagueta	Pimenta-do- reino	Pimenta-síria	Alho	Canela	Cebola	Coentro	Cominho	Pó de curry	Gengibre	Mostarda	Alecrim	Hortelã	Orégano	Urucum	
Terpinolene	11,42	1,04	1052	1053	0,06	1	0	0	0	<LD	0	0	0	<LD	<LD	<LD	<LD	62,04	521,57	0	0	<LD	0	412,62	<LD	331,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
γ-terpinene	11,58	0,88	1060	1061	0,14	1	<LD	0	0	1283,19	> 2000	290,89	455,45	15,22	167,01	<LD	<LD	<LD	175,40	0	70,43	0	270,79	1577,65	482,77	1458,25	0	> 2000	<LD	61,45	> 2000	329,23	
Isoterpinolene	11,82	1,10	1086	1075	1,05	11	0	0	0	255,51	68,45	46,39	616,66	0	0	0	0	0	0	0	0	<LD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
isosativene	17,49	0,71	1429	1411	1,29	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	486,86	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Oxygenated monoterpenes</i>																																	
Thujanol	11,02	2,19	1041	1031	1,00	10	0	0	0	0	534,74	168,96	415,27	109,91	239,26	<LD	720,57	447,70	834,26	0	0	0	180,51	1973,10	279,26	1010,96	205,06	721,59	0	<LD	> 2000	<LD	<LD
Eucalyptol	11,35	0,82	1059	1049	0,98	10	> 2000	0	<LD	0	> 2000	0	0	0	0	0	0	0	0	<LD	0	0	0	0	<LD	1122,74	1274,48	0	> 2000	> 2000	0	> 2000	<LD

Tabela A27. Concentrações estimadas de terpenos em amostras de especiarias (Capítulo VII) (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

Compostos (em inglês)	tr1	tr2	IT ^a	IC	IE	ΔI	Açafrão	Cravo-da- índia	Hibisco	Pimenta-limão	Louro	Páprica	Pimenta vermelha	Pimenta- branca	Pimenta-rosa	Pimenta- caiena	Pimenta chipotle	Pimenta malagueta	Pimenta-do- reino	Pimenta-síria	Alho	Canela	Cebola	Coentro	Cominho	P6 de curry	Gengibre	Mostarda	Alecrim	Hortelã	Orégano	Urucum	
<i>cis</i> -Sabinene hydrate	11,69	1,81	1070	1068	0,23	2	< LD	0	0	0	> 2000	328,18	1165,41	617,32	142,76	< LD	0	152,94	0	0	< LD	0	< LD	< LD	< LD	1644,49	188,52	663,11	0	0	18876,53	0	
Linalool	11,95	2,96	1082	1082	0,01	0	< LD	< LD	< LD	487,18	1522,27	< LD	1207,96	123,56	815,57	< LD	1144,27	1055,19	< LD	< LD	< LD	385,82	< LD	15144,16	1042,39	681,00	< LD	2132,61	1493,16	968,03	< LD	579,79	
<i>trans</i> -2- <i>p</i> - mentha-2-en-1- ol	12,12	2,91	1109	1091	1,62	18	0	0	0	0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0	< LD	0	0	0	0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0	0	309,51	0	
<i>cis</i> -2- <i>p</i> -mentha- 2-en-1-ol	12,22	2,41	1109	1097	1,10	12	< LD	0	0	0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0	< LD	0	0	0	0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0	0	< LD	0	
<i>l</i> S-Camphor	12,89	2,42	1121	1135	1,20	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	481,06	0	0	0	0	0	> 2000	0	0	0	
Terpinen-4-ol	12,45	3,13	1137	1110	2,45	27	1033,46	0	1122,48	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	1271,57	1401,00	1722,02	1353,66	> 2000	> 2000	0	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	125,72	> 2000	> 2000

Tabela A27. Concentrações estimadas de terpenos em amostras de especiarias (Capítulo VII) (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

Compostos (em inglês)	tr1	tr2	IT ^a	IC	IE	ΔI	Açafrão	Cravo-da- índia	Hibisco	Pimenta-limão	Louro	Páprica	Pimenta vermelha	Pimenta- branca	Pimenta-rosa	Pimenta- caiena	Pimenta chipotle	Pimenta malagueta	Pimenta-do- reino	Pimenta-síria	Alho	Canela	Cebola	Coentro	Cominho	Pó de curry	Gengibre	Mostarda	Alecrim	Hortelã	Orégano	Urucum
Geraniol	14,35	1,54	1228	1218	0,78	10	0	0	0	0	< LD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	947,73	0	0	0	0	0	0	0	
α -terpinen-7-ol	15,01	3,62	1257	1257	0,03	0	682,34	0	< LD	< LD	< LD	0	0	604,63	< LD	0	< LD	< LD	0	0	0	< LD	0	131,14	> 2000	< LD	< LD	> 2000	0	0	< LD	
<i>p</i> -menth-4(8)- em-9-ol	15,75	3,68	1284	1302	1,38	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	< LD	< LD	< LD	< LD	0	
<i>Aromatic monoterpenes</i>																																
<i>p</i> -Cymene	10,82	1,21	1007	1020	1,25	13	250,07	0	< LD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>AR</i> -turmerol	19,55	1,92	1564	1549	0,98	15	1099,16	0	0	0	681,07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	> 2000	0	0	0	0
dihidro-ar- turmerone	19,89	2,74	1598	1573	1,61	25	> 2000	704,45	377,56	293,60	1496,03	425,76	0	0	0	0	0	581,24	497,75	454,28	0	0	0	193,74	0	0	0	350,19	0	0	0	0

Tabela A27. Concentrações estimadas de terpenos em amostras de especiarias (Capítulo VII) (em µg kg⁻¹).^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

Compostos (em inglês)	tr1	tr2	IT ^a	IC	IE	ΔI	Açafrão	Cravo-da- índia	Hibisco	Pimenta-limão	Louro	Páprica	Pimenta vermelha	Pimenta- branca	Pimenta-rosa	Pimenta- caiena	Pimenta chipotle	Pimenta malagueta	Pimenta-do- reino	Pimenta-síria	Alho	Canela	Cebola	Coentro	Cominho	P6 de curry	Gengibre	Mostarda	Alecrim	Hortelã	Orégano	Urucum		
14- hydroxycaryop hyllene	21,46	0,92	1686	1687	0,08	1	0	0	0	0	0	0	0	0	33,33	<LD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Z-α-trans- Bregamolol,	21,4	1,37	1673	1683	0,58	10	<LD	0	0	0	<LD	<LD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z-y-atlantone	21,37	2,63	1670	1681	0,63	11	> 2000	163,20	833,45	789,34	68,82	<LD	0	<LD	<LD	0	<LD	<LD	223,96	<LD	0	0	0	<LD	547,28	364,58	0	0	1,53,05	0	0	0	0	
caryophyllene, 1 4-hydroxy-9- epi-E	21,35	2,52	1669	1679	0,60	10	<LD	583,23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	243,08	<LD	0	0	0	
E-Atlantone	20,91	3,07	1654	1646	0,47	8	1808,94	0	<LD	117,28	0	68,46	0	0	0	0	0	501,08	<LD	<LD	0	0	0	<LD	1065,10	> 2000	0	0	0	0	0	0	0	
epi-β-santalol	20,99	0,93	1668	1652	0,96	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<LD	0	> 2000	0	0	0	0	0	

Tabela A27. Concentrações estimadas de terpenos em amostras de especiarias (Capítulo VII) (em $\mu\text{g kg}^{-1}$).^a Descrições consultadas nos sites: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>; <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05360>; <https://www.pherobase.com/>; <https://webbook.nist.gov/>.

Compostos (em inglês)	tr1	tr2	IT ^a	IC	IE	ΔI	Açafrão	Cravo-da- índia	Hibisco	Pimenta-limão	Louro	Páprica	Pimenta vermelha	Pimenta- branca	Pimenta-rosa	Pimenta- caiena	Pimenta chipotle	Pimenta malagueta	Pimenta-do- reino	Pimenta-síria	Alho	Canela	Cebola	Coentro	Cominho	Pó de curry	Gengibre	Mostarda	Alecrim	Hortelã	Orégano	Urucum
BetulenoI	21,5	1,32	1686	1690	0,26	4	0	87,61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>trans</i> -famesol	21,53	0,99	1710	1693	1,03	17	0	0	0	<LD	0	0	0	<LD	<LD	0	<LD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Costol	21,68	1,75	1711	1704	0,41	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<LD	0	0	0	0	0	0
<i>z</i> - β -Curcumen- 12-ol	21,79	1,15	1722	1712	0,56	10	<LD	0	440,77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nuciferol	22,17	2,30	1749	1742	0,42	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	> 2000	0	0	0	0	0