



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ARAGUAÍNA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM QUÍMICA

ADRIELLE MACIEL CAVALCANTE DE MESQUITA

**CARACTERIZAÇÃO E SAZONALIDADE DE CONSTITUINTES
VOLÁTEIS DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Citrus sp***

**Araguaína/TO
2024**

ADRIELLE MACIEL CAVALCANTE DE MESQUITA

**CARACTERIZAÇÃO E SAZONALIDADE DE CONSTITUINTES
VOLÁTEIS DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Citrus sp***

Monografia apresentada à Universidade Federal do
Norte do Tocantins (UFNT), Campus de Ciências
Integradas para obtenção do título de Licenciado em
Química.

Orientador: Dr. Joseilson Alves de Paiva.

Araguaína/TO

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

M582c Mesquita, Adrielle Maciel Cavalcante de.
CARACTERIZAÇÃO E SAZONALIDADE DE CONSTITUINTES
VOLÁTEIS DO OLEÓ ESSENCIAL DE Citrus sp. / Adrielle Maciel Cavalcante
de Mesquita. – Araguaína, TO, 2024.
94 f.

Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus
Universitário de Araguaína - Curso de Química, 2024.
Orientador: Joseilson Alves de Paiva.

1. Estudo sazonal. 2. GC-MS. 3. Proposta de fragmentação. 4. Óleo
essencial. I. Título

CDD 540

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer
forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte.
A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184
do Código Penal.


**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da
UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

ADRIELLE MACIEL CAVALCANTE DE MESQUITA

**CARACTERIZAÇÃO E SAZONALIDADE DE CONSTITUINTES
VOLÁTEIS DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Citrus sp***


Monografia apresentada à Universidade Federal
do Norte do Tocantins (UFNT), Campus de
Ciências Integradas para obtenção do título de
Licenciado em Química.

Orientador: Dr. Joseilson Alves de Paiva.

Documento assinado digitalmente
 JOSEILSON ALVES DE PAIVA
Data: 11/12/2024 10:25:37-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Joseilson Alves de Paiva – Orientador

Documento assinado digitalmente
 MARCO AURELIO RODRIGUES DE MELO
Data: 11/12/2024 12:51:15-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Marco Aurélio Rodrigues de Melo

Documento assinado digitalmente
 JANE DARLEY ALVES DOS SANTOS
Data: 12/12/2024 08:29:13-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Jane Darley Alves dos Santos

Araguaína/TO
2024

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho só foi possível graças ao auxílio, compreensão e dedicação de várias pessoas. Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste estudo e, de maneira especial, gostaria de agradecer:

À minha família, meus pais Adriana e Cláudio, e meus irmãos José e Débora, pelo amor incondicional, apoio e amparo nos momentos difíceis, pelo incentivo e por me trazerem forças para continuar nesse caminho tão desafiador que é a vida.

À minha prima Raiany e meu sobrinho Ryan, agradeço por me trazerem tanta alegria, suporte e amor, e por sempre cuidarem de mim, mesmo de longe.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paiva, por todos os ensinamentos, que vão muito além da química. Agradeço pelos esforços para que eu pudesse concluir o curso. O senhor é alguém que eu admiro profundamente.

A todos os professores do colegiado de Química, em especial Jane, Verena, Flamys, Renata, Paiva, ambos "Daniéis" e Maiko. Aos técnicos Gildeth e Gilberto pelo apoio durante esses anos.

Agradeço de forma especial a Lucas Emanuel, meu companheiro de graduação, que se tornou um amigo tão querido. Obrigada por me ajudar a chegar até aqui! A Sarinha, agradeço por todo amor, companheirismo, cuidado e por sempre me ouvir. À minha amiga Jhéssy, obrigada por todos os momentos felizes e tristes juntas. Agradeço minhas amigas Milene, Ana Vitória e Bianca por toda ajuda, amizade e cumplicidade.

Aos meus companheiros de graduação, especialmente Mateus, sem você esse caminho seria difícil de trilhar. Obrigada por tudo. Agradeço também a Brenda, Raylander, Luis Felipe, Levy, Walisson, Jully, Maksueny, Gessica.

Aos meus colegas do PET e ao seu Tutor, Wagner dos Santos Mariano, que me acolheram durante três anos. Aprendi muito mais do que apenas ensino e extensão, sou grata pelas experiências que compartilhamos. Obrigada, Talita, Arthur, Luís Vinicius, Karen, Eduardo, Erik, João, Juliane, Pedro S., Pedro V., Ronald, Thaune, Wandria e Dionata.

Aos amigos, mesmo aqueles que já não estão tão próximos, sou grata a todos: Iasmin, Sarah Julia, Higor, Dinho, Vitória, Lucas, Lucélia, Beatriz, Jhony, Ellaine, Kérisson, Wanderley e Luana.

Ainda estendo meus agradecimentos a muitos outros que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação e influenciaram para que eu chegasse a este momento tão importante da minha vida. Muito obrigado.

“Não é o desafio com quem nos deparamos que determina quem somos e o que estamos nos tornando, mas a maneira com que respondemos ao desafio.”

Henfil

RESUMO

Os óleos essenciais são compostos aromáticos voláteis, lipofílicos, odoríferos e líquidos, constituídos principalmente por terpenos, sintetizados pelo metabolismo secundário vegetal. Sabe-se que alguns aspectos influenciam diretamente nas características físico-químicas, na produção e no rendimento de um óleo essencial, como fatores genéticos, ambientais, métodos de extração, tempo de extração, entre outros. A vista disso, o presente trabalho, teve por objetivo coletar, extrair, analisar e observar variações sazonais no óleo essencial de folhas saudáveis e fungadas de uma espécie de limão (*Citrus sp*). A extração se deu por arraste a vapor de água em sistema Clevenger, a análise se deu por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). Para este estudo foram realizadas extrações entre os meses de abril a outubro que correspondem ao período chuvoso e seco na cidade de Araguaína. Para as folhas, o rendimento obtido do OE nas folhas saudáveis 0,22%, constituído por até 19 compostos, nas folhas fungadas 0,24%, constituído por até 19 compostos. Os óleos têm como componentes de maiores concentração são: D-Limoneno, Pineno e Citronelal. Na análise sazonal observou-se que para as folhas fungadas não ocorreram variação significativa tanto no rendimento como na composição, porém, para as folhas saudáveis houveram alteração no rendimento e na composição dos compostos majoritário, indiciando que a espécie estudada responde as condições abiótica e biótica.

Palavras-chave: Estudo sazonal; GC-MS, proposta de fragmentação.

ABSTRACT

Essential oils are volatile, lipophilic, odorous, and liquid aromatic compounds, mainly composed of terpenes, synthesized by the secondary plant metabolism. It is known that some aspects directly influence the physicochemical characteristics, production, and yield of an essential oil, such as genetic and environmental factors, extraction methods, extraction time, among others. In view of this, the present work aimed to collect, extract, analyze, and observe seasonal variations in the essential oil of healthy and fungal leaves of a lemon species (*Citrus* sp). The extraction was carried out by steam distillation in a Clevenger system, and the analysis was performed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). For this study, extractions were performed between April and October, corresponding to the rainy and dry periods in the city of Araguaína. For the leaves, the yield obtained from the EO in healthy leaves was 0.22%, composed of up to 19 compounds, and in fungal leaves 0.24%, composed of up to 19 compounds. The oils' major components are D-Limonene, Pinene, and Citronellal. In the seasonal analysis, it was observed that for fungal leaves, there was no significant variation in either yield or composition. However, for healthy leaves, there were changes in yield and composition of the major compounds, indicating that the studied species responds to both abiotic and biotic conditions.

Keywords: Seasonal Study; GC-MS, Fragmentation Proposal

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Figura 1: Interface metabolismo secundário..... | 17 |
| Figura 2: Via do ácido chiquímico e via do ácido mevalônico..... | 18 |
| Figura 3: Enfleurage | 25 |
| Figura 4: Limoeiro | 29 |
| Figura 5: folhas saudáveis..... | 29 |
| Figura 6: folhas doentes/fungadas | 30 |
| Figura 7: Sistema Clevenger com folhas do Citrus sp..... | 30 |
| Figura 8: Tratamento da amostra/Manta aquecedora, processo de evaporação do hexano | 31 |
| Figura 9: Óleo essencial de Citrus sp..... | 32 |
| Figura 10: Laboratório de cromatografia (LABCROM). | 33 |
| Figura 11: Recorte do cromatograma do dia 04/07 | 39 |
| Figura 12: Cromatograma da amostra do dia 12/04/24. | 40 |
| Figura 13: Cromatograma da amostra do dia 15/05/24. | 41 |
| Figura 14: Cromatograma da amostra do dia 04/07/24. | 42 |
| Figura 15: Cromatograma da amostra do dia 23/08/24. | 43 |
| Figura 16: Cromatograma da amostra do dia 23/09/24. | 44 |
| Figura 17: Cromatograma da amostra do dia 17/04/24. | 45 |
| Figura 18: Cromatograma da amostra do dia 25/05/24. | 46 |
| Figura 19: Cromatograma da amostra do dia 05/07/24. | 47 |
| Figura 20: Cromatograma da amostra do dia 27/08/24. | 48 |
| Figura 21: Cromatograma da amostra do dia 01/10/24. | 49 |
| Figura 22: Estrutura química dos Compostos monoterpênicos | 52 |
| Figura 23: Estrutura química dos Compostos sesquiterpeno..... | 53 |
| Figura 24: Espectro de Massas do composto β -Mirceno (Tr = 10.495 mim)..... | 58 |
| Figura 25: Representação da proposta de fragmentação do β -Mirceno para m/z 69 e m/z 93 58 | |
| Figura 26: Espectro de Massas do composto citronelal e (Tr = 19.879 min). | 60 |
| Figura 27: Proposta de fragmentação do Citronelal para o pico íon fragmentado em m/z = 69 | Erro! |
| Indicador não definido. 0 Figura 28: Espectro de Massas do trans- β -Ocimeno (TR = 13.008 min)..... | 61 |
| Figura 29: Espectro de Massas do Z- β -Ocimeno (TR = 13.541 min) | 62 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 30: Representação das propostas de fragmentações do Z- β -Ocimeno para m/z 93 | 62 |
| Figura 31: Espectro de Massas do composto Sabineno e (Tr = 9.603 mim) | 63 |
| Figura 32: Representação das propostas de fragmentações do Sabineno de Santos (2010) para m/z 93, 79 e 121..... | 64 |
| Figura 33: Propostas de fragmentação do Sabineno para m/z 136, 93 e 121 | 64 |
| Figura 34: Espectro de Massas do composto Pineno e (Tr = 9.705 mim) | 65 |
| Figura 35: Proposta de fragmentação dos m/z = 93 e m/z 121 partindo do Pineno | 66 |
| Figura 36: Espectro de Massas do composto Limoneno e sua estrutura molecular (Tr = 12.351 mim)..... | 67 |
| Figura 37: Proposta de fragmentação pico 68, pico retirado de Pavia (2015)..... | 68 |
| Figura 38: Representação da proposta de fragmentação do D-limoneno para m/z 93 | 68 |
| Figura 39: Espectro de Massas do Eucaliptol (TR = 12,474 min)..... | 69 |
| Figura 40: Representação da proposta de fragmentação do Eucalyptol para m/z 43 e m/z 154 de..... | 69 |
| Figura 41: Espectro de Massas do γ -Terpineno (TR = 14.064min)..... | 70 |
| Figura 42: Proposta de fragmentação de Alves (1998), do m/z = 121, à partir do íon molecular | 71 |
| Figura 43: Proposta de fragmentação do m/z = 93, partindo do íon molecular | 71 |
| Figura 44: Espectro de Massas do Linalool (Tr = 12.474 min) | 72 |
| Figura 45: Proposta de fragmentação do m/z = 71, partindo do Linalool. | 73 |
| Figura 46: Proposta de fragmentação do m/z = 41, partindo do Linalool | 73 |
| Figura 47: Espectro de Massas do Terpinen-4-ol (Tr = 21.182 min) | 74 |
| Figura 48: Proposta de fragmentação do m/z = 71, partindo do Terpinen-4-ol..... | 74 |
| Figura 49: Proposta de fragmentação do m/z = 111, patindo do Terpinen-4-ol..... | 75 |
| Figura 50: Espectro de Massas do composto Terpeneol e sua estrutura molecular (Tr = 22.064 mim)..... | 76 |
| Figura 51: Proposta de fragmentação m/z = 59 partindo do Terpeneol | 76 |
| Figura 52: Proposta de fragmentação do m/z = 136, tradicional retida de água partindo do Terpeneol | 77 |
| Figura 53: Proposta de fragmentação m/z = 136 e m/z =93 partindo do Terpeneol | 77 |
| Figura 54: Espectro de massas e a estrutura molecular do Citronelol | 78 |
| Figura 55: Proposta de fragmentação do Citronelol para o pico íon fragmentado em m/z = 41 | 78 |
| Figura 56: Espectro de massas e a estrutura molecular do α -Citral..... | 80 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 57: Proposta de fragmentação do composto Z- Citral (Pico molecular $m/z = 152$, picos $m/z = 69$, $m/z = 41$, $m/z = 123$). | 80 |
| Figura 58: Espectro de Massas do composto α -Pineno e (Tr = 7.869mim). | 81 |
| Figura 59: Espectro de Massas do composto Óxido de limoneno, trans (Tr = 18.761 mim). . | 82 |
| Figura 60: Espectro de Massas do composto 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil..... | 83 |
| Figura 61: Espectro de Massas do composto Citral (Tr = 27.336 mim)..... | 84 |
| Figura 62: Espectro de Massas do composto Acetato de Citronelol (Tr = 32.710 mim). | 85 |
| Figura 63: Espectro de Massas do composto (R)-acetato de lavandulila (Tr = 33.408 mim). 86 | |
| Figura 64: Espectro de Massas do composto Acetato de geranila (Tr = 34.618 mim)..... | 87 |
| Figura 65: Espectro de Massas do composto Cariofileno (Tr = 36.279mim)..... | 88 |
| Figura 66: Espectro de Massas do composto Epóxi-linalool óxido..... | 89 |
| Figura 67: Espectro de Massas do composto Óxido de cariofileno..... | 90 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Classificação dos terpenos baseada na quantidade de átomos de carbono. | 19 |
| Tabela 2: Componentes de citrus sp obtidos de espécies coletadas no município de Araguaína | 20 |
| Tabela 3: Dados de exportação do OE..... | 22 |
| Tabela 4: Principais óleos essenciais comercializados. | 23 |
| Tabela 5: Dados climáticos das coletas de folhas saudáveis. | 34 |
| Tabela 6: Dados climáticos das coletas de folhas doentes/fungadas. | 34 |
| Tabela 7: Rendimento das amostras de OE de folhas saudáveis | 35 |
| Tabela 8: Rendimento das amostras de OE de folhas fungadas | 36 |
| Tabela 9: Constituintes encontrados no OE d Citrus sp por GC/MS..... | 51 |
| Tabela 10: Compostos presentes e ausentes nas amostras das folhas saudáveis do Citrus sp. | 54 |
| Tabela 11: Compostos presentes e ausentes nas amostras das folhas fungadas do Citrus sp.. | 55 |

LISTA DE QUADRO

| | |
|--------------------------------------------------------|----|
| Quadro - 1: Dados do β -Myrceno | 57 |
| Quadro - 2: Dados do Citronelal | 59 |
| Quadro - 3: Dados do trans- β -Ocimeno | 60 |
| Quadro - 4: Dados do Z- β -Ocimeno | 61 |
| Quadro - 5: Dados do Sabineno | 63 |
| Quadro - 6: Dados do Pineno | 65 |
| Quadro - 7: Dados do D-Limoneno | 67 |
| Quadro - 8: Dados do Eucaliptol | 68 |
| Quadro - 9: Dados do γ -Terpineno | 70 |
| Quadro - 10: Dados do Linalool | 72 |
| Quadro - 11: Dados do Terpinen-4-ol | 73 |
| Quadro - 12: Dados do Terpineol | 75 |
| Quadro - 13: Dados do Citronellol | 78 |
| Quadro - 14: Dados do α -Citral | 79 |
| Quadro - 15: Dados do α -Pineno | 81 |
| Quadro - 16: Dados do Óxido de limoneno, trans | 81 |
| Quadro - 17: Dados do 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil | 83 |
| Quadro - 18: Dados do Citral | 84 |
| Quadro - 19: Dados do Acetato de Citronelol | 85 |
| Quadro - 20: Dados do (R)-acetato de lavandulila | 86 |
| Quadro - 21: Dados do Acetato de geranila | 87 |
| Quadro - 22: Dados do Cariofileno | 88 |
| Quadro - 23: Dados do Epóxi-linalool óxido | 89 |
| Quadro - 24: Dados do Óxido de cariofileno | 90 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gráfico 1: Rendimento do OE essencial das folhas saudáveis do Citrus sp. | 35 |
| Gráfico 2: Rendimento do OE essencial das folhas fungadas do Citrus sp. | 36 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OE: Óleo essencial.

OEs: Óleos essenciais.

CG/EM: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.

FS: Folhas saudáveis.

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA | 16 |
| 2.1 Metabolismo secundário e óleos essenciais | 16 |
| 2.2 Componentes químicos dos óleos essenciais | 17 |
| 2.4 Óleo essencial medicina e história | 20 |
| 2.5 Óleos essenciais no mercado | 22 |
| 2.6 <i>Citrus sp</i> | 23 |
| 2.7 Técnicas de extração dos óleos essenciais | 24 |
| 3 OBJETIVOS | 27 |
| 3.1 Objetivo geral | 27 |
| 3.2 Objetivos específicos | 27 |
| 4 METODOLOGIA | 27 |
| 4.1 Materiais e Reagentes | 28 |
| 4.2 Material vegetal | 28 |
| 4.3 Extração do óleo essencial | 30 |
| 4.4 Análise e Identificação dos óleos essenciais por CG/MS | 32 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 31 |
| 5.1 Climatologia e Rendimentos do Óleo | 34 |
| 5.1.1 Análise climática | 34 |
| 5.1.2 Rendimentos do Óleo | 35 |
| 5.2 Análise Dos Cromatogramas e variação sazonal | 38 |
| 5.2.1 Cromatogramas de folhas saudáveis | 40 |
| 5.2.2 Cromatogramas de folhas Fungadas | 45 |
| 5.3 Compostos voláteis identificados no OE do <i>Citrus sp.</i> | 50 |
| 5.4 Propostas De Fragmentações | 57 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 91 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 92 |

1. INTRODUÇÃO

As plantas têm papel fundamental no desenvolvimento da humanidade, desde a antiguidade elas são usadas pelo homem, na alimentação, na cura de doenças e também na agricultura. (Estevam, 2017). Dentre toda a diversidade de plantas existentes, as aromáticas possuem características peculiares e são bastante estudadas atualmente devido aos seus compostos bioativos.

A partir dos séculos XVI e XVII, com o avanço da tecnologia, tornou-se possível adquirir um conhecimento mais profundo sobre as plantas aromáticas. Durante a exploração dessas plantas, foram descobertas várias propriedades que contribuíram significativamente para a fabricação e comercialização de óleos essenciais extraídos de folhas aromáticas, tornando-os cada vez mais populares (Trancoso, 2013).

De acordo com Oliveira (2020)

Os óleos essenciais que são nomeados como óleos voláteis, óleos aromáticos, óleo etéricos são um dos componentes importantes dos produtos químicos vegetais. Esses óleos originados de plantas aromáticas podem ser encontrados em toda a planta ou em órgãos como folhas, frutas, casca, eles são misturas complexas de compostos orgânicos voláteis produzidos como metabólitos secundários nas plantas. (Oliveira, 2020, pág. 2).

Com o passar do tempo, a diversificação dos óleos e de suas finalidades se expandiram. Atualmente existem cerca de 300 óleos essenciais de importância comercial no mundo. Utilizados para diversas finalidades, como indústria farmacêutica, indústria de cosméticos, alimentícia, produção de fertilizantes e defensivos agrícolas. (Kusey, 2021).

Os óleos essenciais, além de serem valorizados por suas aplicações no comércio, eles exercem um papel multifuncional nas plantas, participando dos mecanismos de defesa contra herbivoria e patógenos, os óleos essenciais regulam interações ecológicas complexas, como a atração de polinizadores, e modulam a resposta a estresses abióticos. (Taiz; Zeiger; Møller, 2017).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Metabolismo secundário e óleos essenciais

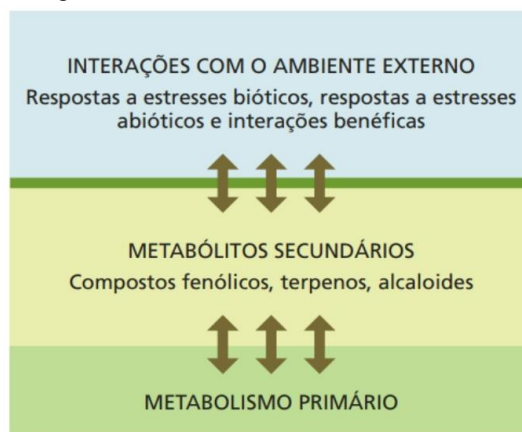
As plantas produzem uma vasta gama de compostos químicos, que podem ser classificados como metabólitos primários e secundários. Os metabólitos primários são aqueles compostos que todas as plantas produzem e que estão diretamente envolvidos no crescimento e desenvolvimento. Isso inclui açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, lipídios e nucleotídeos, bem como moléculas maiores sintetizadas a partir deles, como proteínas, polissacarídeos, membranas, DNA e RNA. (Taiz; Zeiger; Møller, 2017).

Os metabólitos secundários, ao contrário, são altamente espécie-específico e em geral pertencem a uma das três principais classes de moléculas: terpenos, compostos fenólicos ou alcaloides. Os óleos essenciais são compostos por metabólitos secundários, constituídos principalmente por derivados terpênicos, como: monoterpeno, diterpeno, sesquiterpeno e fenilpropanóides (Solórzano-Santos; Miranda-novalés, 2012).

Os óleos essenciais são metabólitos secundários extraídos de diversas partes de plantas, são produzidos e secretados por tricomas glandulares, tecidos secretores especializados, difundidos na superfície dos órgãos das plantas, particularmente, flores e folhas, possuem composição química complexa, variando entre as espécies e partes específicas de um mesmo vegetal. (Miranda *et al.*, 2016). Cada espécie possui um genoma único que dita o arranjo e a expressão de seus genes, para isto alguns fatores contribuem para este arranjo como: localização geográfica, clima, solo, nutrição das plantas, aplicação de fertilizantes, estresse durante o crescimento (Estevam, 2017).

Os metabólitos secundários situam-se na interface entre o metabolismo primário e interação dos organismos com o ambiente. Desempenham um papel crucial na defesa das plantas contra pragas e patógenos, na regulação de interações benéficas, como a atração de polinizadores, como moduladores da resposta ao estresse abiótico. (Taiz; Zeiger; Møller, 2017).

Figura 1. Interface metabolismo secundário



Fonte: Taiz; Zeiger; Møller, 2017 pág,700.

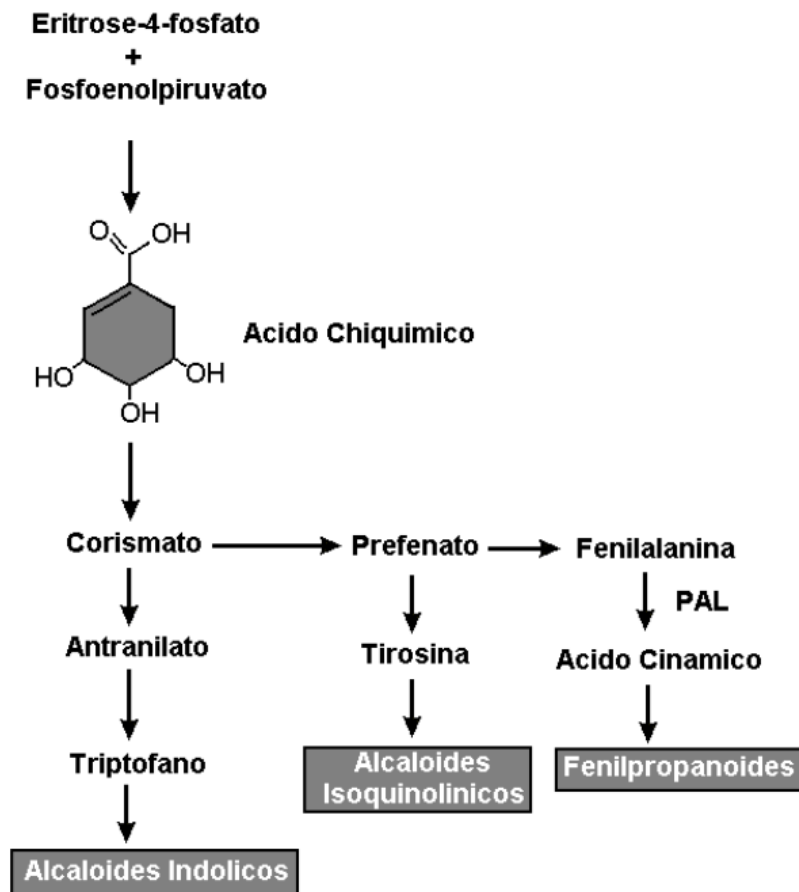
A emissão de compostos orgânicos voláteis em resposta ao dano causado pela herbivoria de insetos, provocam combinação de moléculas emitidas pela espécie vegetal de forma única para cada espécie de inseto herbívoro, geralmente incluindo representantes das três principais rotas do metabolismo secundário: terpenos, alcaloides e compostos fenólicos. Ilustram de forma exemplar as complexas funções ecológicas dos metabólitos secundários na natureza (Taiz; Zeiger; Møller, 2017). A estas classes citadas o presente trabalho terá foco nos terpenos que são os principais constituintes dos óleos essenciais.

2.2 Componentes químicos dos óleos essenciais

Os óleos essenciais são misturas complexas que podem conter principalmente de 10 a 60 compostos diferentes nas mais variadas concentrações (Bakkali et al., 2008). Os constituintes químicos dos óleos essenciais podem ser divididos em duas séries, conforme sua origem biossintética: a aromática, constituída pelos fenilpropanóides e série terpênica.

Quimicamente, os compostos fenólicos são substâncias que possuem pelo menos um anel aromático em que ao menos um hidrogênio é substituído por um grupamento hidroxila. Esses compostos são sintetizados a partir de duas rotas metabólicas principais: a via do ácido chiquímico (Fig. 2) e via do ácido mevalônico (Castro, Kluge, Peres, 2005).

Figura 2. Via do ácido chiquímico e via do ácido mevalônico


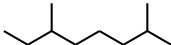
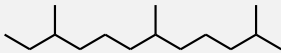
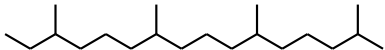
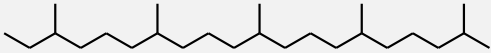
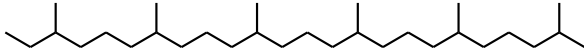
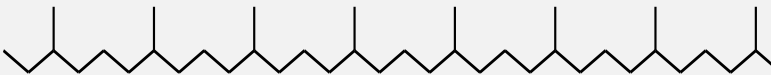


Fonte :Castro, Kluge, Peres, 2005.

A estrutura dos terpenos deriva do 2-metil-butadieno, conhecido como isopreno. As estruturas químicas formadas pela junção de unidades de isopreno são classificadas como mono, sesqui, di, sester e tri. A biossíntese dos terpenoides pode ocorrer por duas rotas: a rota do ácido mevalônico, que ocorre no citoplasma, e a via do 1-desoxixilulose-5-fosfato (DXP), que ocorre nos plastídeos (Alves *et al.*, 2022).

Podem ser acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, além de aromáticos. Podem apresentar funções oxigenadas (aldeídos, éteres, álcoois, cetonas, entre outras). São de cadeia aberta ou cíclica, suas moléculas são grandes e complexas, podendo ter 10, 15, 20, 30 ou 40 carbonos, são alcenos naturais, conforme (Tabela 1):

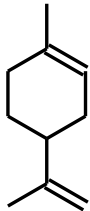
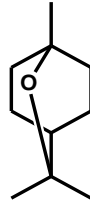
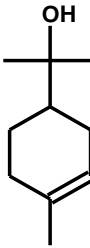
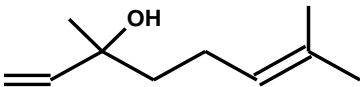
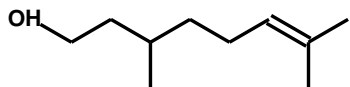
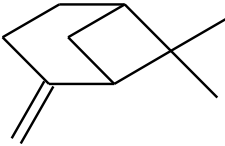
Tabela 1 - Classificação dos terpenos baseada na quantidade de átomos de carbono.

| Nº de Átomos de carbono | Cadeia carbônica | Nome ou classe |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 5 |  | Isopreno |
| 10 |  | Monoterpenóide |
| 15 |  | Sesquiterpenóides |
| 20 |  | Diterpenóides |
| 25 |  | Sesterpenos |
| 30 |  | Triterpenóides |
| 40 |  | Tetraterpenóides |

Fonte: Adaptado De Felipe & Bicas (2017) E Mazzinghy (2021).

A tabela 1 abaixo traz os principais componentes dos óleos essenciais de *citros sp* obtidos no município de Araguaína:

Tabela 2 : Componentes de *citrus sp* obtidos de espécies coletadas no município de Araguaína

| Componentes de <i>citrus sp</i> obtidos de espécies coletadas no município de Araguaína | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Nomenclatura | Estrutura molecular | Autor |
| D-Limoneno |  | (Mazzinghy, 2021) |
| Eucalyptol |  | (Silva, 2024) |
| α -Terpineol |  | (Silva, 2022) |
| Linolool |  | (Silva, 2024) |
| Citronellol |  | (Santos, 2021) |
| Pineno |  | (Silva, 2024) |

Adaptado de: O. Felipe; L. Bicas (2017).

2.4 Óleo essencial medicina e história

Os óleos essenciais têm sido utilizados há mais de 5000 anos para uma ampla gama de finalidades. Entre os usos mais comuns, destacam-se os cuidados pessoais, onde são aplicados em perfumes e cosméticos devido às suas propriedades aromáticas e benéficas para a pele. Na alimentação, os óleos essenciais são frequentemente usados como flavorizantes naturais para realçar o sabor dos alimentos. Em cuidados domésticos, servem como componentes de produtos de limpeza e desinfetantes, aproveitando suas propriedades antimicrobianas (Sharifi-Rad *et al.*, 2017).

Empregados como repelentes eficazes para humanos e animais, incluindo gado e animais domésticos, devido às suas características naturais de afastar insetos e outros parasitas. Por fim, os óleos essenciais têm um papel significativo na promoção da saúde, sendo utilizados em práticas terapêuticas para o tratamento de diversas doenças, aliviando sintomas e melhorando o bem-estar geral (Sharifi-Rad *et al.*, 2017).

Muitos exemplos de óleos essenciais usados na medicina tradicional podem ser citados. O gênero *Eucalyptus* (*Myrtaceae*), nativo da Austrália, é um dos gêneros plantados mais amplamente distribuídos em todo o mundo. Inclui aproximadamente 900 espécies, das quais cerca de 300 espécies contêm óleo volátil e menos de 20 espécies têm sido tradicionalmente usadas como remédios fitoterápicos. Além disso, na medicina tradicional aborígine australiana, o óleo essencial de eucalipto tem sido usado como um antisséptico para esterilizar feridas, cortes e infecções de pele (Barr, 1993).

As espécies do gênero *Mentha*, pertencentes à família *Lamiaceae*, como a *Mentha piperita* L. e a *Mentha spicata* L., são cultivadas mundialmente devido às suas propriedades aromáticas, amplamente utilizadas em alimentos e produtos cosméticos. O óleo essencial de hortelã, extraído das folhas, foi valorizado por diversas culturas antigas, incluindo assírios, babilônios, persas, cartagineses e gregos, por suas propriedades medicinais. Tradicionalmente, o óleo de hortelã é conhecido por suas ações carminativas, anti-inflamatórias, analgésicas, antiespasmódicas, diaforéticas, diuréticas e emenagogas. Além disso, os óleos essenciais de algumas espécies de hortelã são aplicados externamente devido às suas propriedades adstringentes, rubefacientes, antissépticas e antimicrobianas, sendo eficazes no tratamento de neuralgia, mialgia, dores de cabeça e enxaquecas (İşcan, 2002).

A Medicina Tradicional Coreana (MTC) é um dos sistemas médicos tradicionais do Leste Asiático que, há mais de 2000 anos, tem sido usado para tratar diversas doenças, incluindo o câncer. Estudos pré-clínicos sobre óleos essenciais de algumas plantas medicinais usadas na MTC têm sido investigados quanto à sua potencial atividade anticancerígena. Dentre estas, plantas de *Amaryllidaceae*, *Burseraceae*, *Compositae*, *Solanaceae* e *Zingiberaceae* apresentaram resultados interessantes. *Allium sativum* L. (*Amaryllidaceae*) demonstrou um efeito antiproliferativo em tumores humanos de mama, cólon, pulmão, pele e fígado (Macwan, 2014).

2.5 Óleos essenciais no mercado

Os óleos essenciais possuem quatro pilares no mercado, são eles: Indústria Farmacêutica, Indústria Alimentícia, Indústria Cosmética e Agricultura. Os óleos são ricos em compostos bioativos que exibem uma ampla gama de propriedades benéficas, como atividades antimicrobianas, antioxidantes, anti-inflamatórias e antifúngicas, tornando-os valiosos em formulações farmacêuticas, preservação de alimentos, produtos cosméticos e práticas agrícolas (Scapinello *et al.*, 2023).

De acordo com a base de dados americana COMTRADE (United Nations Commodity Trade Statistics Database), os maiores exportadores de Óleo Essencial no mundo em 2023 foi o Brasil e Índia, que exportou cerca de 50 toneladas e 30 toneladas, Tabela 3.

Tabela:3 Dados de exportação do OE.

| País | Valor comercial R\$ | Peso líquido (kg) |
|----------|---------------------|-------------------|
| Brasil | 2.659.298.112,38 | 50.443.339 |
| China | 1.449.296.533,6 | 17.471.026 |
| França | 2.474.365.719,28 | 10.280.598 |
| Alemanha | 1.476.749.939,30 | 8.114.481 |
| Itália | 1.304.838.285,46 | 9.064.464 |
| Índia | 5.072.594.860,13 | 33.474.412 |
| EUA | 4.164.558.819,31 | 28.687.261 |

Fonte: COMTRADE.

Segundo Bizzo e Rezende, (2022) o aumento do mercado dos óleos essenciais se deve ao fato da substituição dos sintéticos na indústria de alimentos e bebidas por aditivos naturais e o crescimento do setor de aromaterapia.

A lista dos óleos essenciais mais populares é extensa e varia de acordo com a região e as demandas do mercado. No entanto, alguns óleos se destacam por sua versatilidade, qualidade e ampla utilização de acordo com Bizzo e Rezende (2022), os principais óleos comercializados globalmente são, Tabela 4:

Tabela 4: Principais óleos essenciais comercializados.

| Óleo Essencial | Quantidade (ton) | Usos |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------|
| Laranja (<i>Citrus sinensis</i> (L.) <i>Osbeck e outras</i>) | 50.000-55.000 | Bebidas, aromatizante |
| Menta japonesa (<i>Mentha</i> <i>arvensis</i> L.) | 25.000-40.000 | Aromatizante, mentol |
| Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i> <i>Labill.</i>) | 5.000-11.000 | Aromatizante, medicamentos |
| Limão siciliano (<i>Citrus limon</i> (L.) <i>Osbeck</i>) | 7.000-7.500 | Bebidas, aromatizante |
| Hortelã-pimenta (<i>Mentha x</i> <i>piperita</i> L.) | 4.000-4.500 | Aromatizante, higiene oral |
| Cravo, folhas (<i>Syzygium</i> <i>aromaticum</i> (L.) <i>Merr. &</i> <i>L.M.Perry</i>) | 2.500-4.000 | Fragrâncias, aromatizante |
| Menta (<i>Mentha spicata</i> L.) | 2.000-3.700 | Aromatizante, higiene oral |
| Cedro da Virgínia (<i>Juniperus</i> <i>virginiana</i> L.) | 2.000-3.500 | Fragrâncias |
| Citronela (<i>Cymbopogon</i> <i>winterianus</i> <i>Jowitt ex Bor</i>) | 1.500-3.000 | Fragrâncias |

Fonte: Bizzo e Rezende (2022).

2.3 *Citrus* sp

A família Rutaceae é composta por aproximadamente 161 gêneros e 2.085 espécies, espécies distribuídas globalmente (Stevens, 2021). No Brasil, esta família é representada por cerca de 50 gêneros e 240 espécies (Pirani & Groppo, 2022). Uma característica marcante dos

membros da família Rutaceae é a presença de óleos essenciais, que conferem a eles um aroma forte e distintivo.

A família Rutaceae é composta por árvores e arbustos aromáticos, frequentemente espinescentes. Suas folhas são alternas, embora ocasionalmente possam ser opostas, e geralmente são compostas, raramente simples, sem estípulas, mas com pontuações translúcidas no limbo. Um destaque significativo dessa família é o gênero *Citrus* que apresenta grande variabilidade morfológica e genética, que inclui frutas amplamente conhecidas como laranjas, limões e limas. (Oliveira, 2020).

O gênero *Citrus* é nativo do sudeste asiático, com ampla distribuição em regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, as espécies nativas se concentram no cerrado e na Mata Atlântica (Passos et al , 2013), o cerrado goiano e tocantinense abriga um mosaico de espécies nativas de *Citrus*, ainda pouco exploradas em termos de suas propriedades e potenciais aplicações.

Os *Citrus* são de imensa importância econômica devido ao seu consumo em larga escala como frutas frescas, além de seu uso na produção de sucos, óleos essenciais e diversos produtos alimentícios. Além disso, os cítricos possuem propriedades medicinais, sendo ricos em vitamina C e antioxidantes, o que os torna valiosos tanto para a alimentação quanto para a indústria farmacêutica (Buriel, Thomas e Alves, 2014).

2.6 Técnicas de extração dos óleos essenciais

Desde os primórdios, as plantas aromáticas têm fascinado e sido utilizadas pelas diversas civilizações. As práticas de extração evoluíram ao longo dos séculos, moldadas pelas crenças, conhecimentos e tecnologias de cada época. Assim os primeiros relatos de extração surgiram na ásia. (Trancoso, 2013)

Durante as Cruzadas, o conhecimento se difundiu entre os árabes, que em pouco tempo aperfeiçoaram técnicas e aparatos de destilação. O que conferiu ao físico árabe Avicena (980 – 1073) o mérito de ser o primeiro a extrair óleo de rosas (Trancoso, 2013).

As técnicas de extração de óleos essenciais, mudaram de acordo com avanço tecnológico, apresentam diversidade e são adaptadas de acordo com a localização do composto

aromático da planta e suas aplicações finais. Os métodos mais comuns são: enfloração, arraste a vapor, hidrodestilação, prensagem a frio, por solventes orgânicos.

A técnica do **enfleurage** consiste em um processo tradicional de extração de essências voláteis, eficaz para materiais florais delicados. Nesse método, as pétalas são depositadas em camadas sobre uma base de gordura vegetal ou animal. A gordura, atuando como um solvente apolar, absorve os compostos aromáticos presentes nas flores por meio de um processo de difusão. Após um período de maceração, a gordura impregnada é submetida a uma destilação com álcool etílico, que, por ser um solvente polar, arrasta os óleos essenciais, permitindo sua separação da fase lipídica, Figura 3 (Kuzey, 2021).

Figura 3: Enfleurage



fonte: Adobe stok 2024.

A **destilação por arraste a vapor**, um método amplamente empregado em indústrias e laboratórios, é particularmente eficaz para a extração de óleos essenciais de folhas vegetais. Ao entrar em contato com a água em ebulição, a matéria-prima vegetal sofre um processo de vaporização, onde o vapor d'água penetra nas células vegetais, rompendo suas paredes e arrastando os compostos aromáticos voláteis. Essa mistura vaporosa, constituída por vapor d'água e óleo essencial, é então condensada em um sistema de refrigeração. Devido à imiscibilidade entre o óleo e a água, formam-se duas fases distintas, facilitando a separação do óleo essencial. (Oliveira, 2021).

A prensagem a frio é uma técnica tradicional para a extração de óleos essenciais, especialmente de frutas cítricas. Neste processo, os frutos inteiros são submetidos a alta pressão em uma prensa hidráulica, liberando tanto o suco quanto o óleo presente nas cascas e em outras

partes do fruto. depois do processo de esmagamento o óleo essencial é então separado do suco através de jatos d'água, formando uma emulsão que em seguida é separada através da: decantação, centrifugação ou destilação fracionada (Silva, 2022).

A hidrodestilação consiste em um método de extração no qual o material vegetal (folhas, sementes, etc.) é imerso em água fervente. O vapor d'água arrasta os compostos voláteis presentes na planta, formando um vapor bifásico que, ao ser condensado, origina um hidrolato. A separação do óleo essencial da água ocorre por diferença de densidade e polaridade, resultando em duas fases distintas. Este método é comumente empregado em equipamentos como o aparelho de Clevenger (Silva, 2022).

A extração por solvente orgânico é uma técnica amplamente empregada, especialmente para aqueles óleos que são mais termolábeis. Solventes como hexano, benzeno, metanol, propanol, acetona e diversos clorados são comumente utilizados. O processo consiste na imersão do material vegetal em um solvente orgânico, permitindo a difusão dos compostos aromáticos da matriz sólida para a fase líquida. Após um período de contato, a mistura é filtrada para separar a fase sólida do extrato. O solvente é então evaporado, resultando no óleo essencial concentrado (Silva, 2023).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Coletar as folhas de espécie de *citrus sp* selecionada e extrair o óleo essencial através do procedimento de destilação por arraste a vapor de água em sistema Clevenger, e ~~analisa-lo~~ caracterização por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS).

3.2 Objetivos específicos

- Coletar folhas saudáveis (FS) e fungadas do *Citrus sp*.
- Obter o óleo essencial das amostras por extração arraste vapor em sistema Clevenger
- Calcular o rendimento e compará-lo com a literatura atualizada.
- Analisar os óleos essenciais do *Citrus sp* por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS).
- Realizar possíveis identificações dos constituintes do óleo das folhas.
- Propor fragmentações de massas para as moléculas detectadas.
- Verificar se houve variação sazonal dos constituintes do óleo obtido.

4. METODOLOGIA

O experimento foi dividido em três etapas: coleta das amostras, extração do óleo essencial por arraste a vapor de água em sistema Clevenger e análise dos compostos por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC/MS). Toda parte experimental do trabalho foi conduzida nos laboratórios de Química Orgânica e no laboratório Central de Analítica da Universidade Federal do Norte do Tocantins – UFNT, campus de Ciências Integradas Araguaína, entre os meses de abril a outubro do ano de 2024. O material utilizado para o estudo constituiu-se das folhas de *citrus sp*.

4.1 Materiais e Reagentes

Para as extrações e identificação dos constituintes químicos do óleo essencial de *Citrus sp*, foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- Béquero 50ml
- Balão de fundo redondo 5L
- Sistema Clevenger
- Suporte Universal
- Garra
- Manta aquecedora
- Balança analítica (SHIMADZUAUY 220)
- Balança analítica (Marte/AL 500 C)
- Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (GC modelo 7890B e MS modelo 5977)
- Papel filtro
- Tesoura
- Pinça
- Espátula
- Água destilada H₂O
- Hexano C₆H₁₄ P.A.
- Folhas de *Citrus sp*
- Sulfato de sódio anidro Na₂SO₄
- Parafilm
- Papel alumínio

4.2 Material vegetal

As folhas de *Citrus sp* foram coletadas de uma espécie de citros (Figura 4) dentro do campus da Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT) unidade Centro de Ciências Integradas, localizado na Avenida Paraguai, setor Cimba em Araguaína-TO, localizado ao lado direito do bloco H com as seguintes coordenadas geográficas 7,18199° S, 48,19620° O. A região no qual a planta está localizada possui 3 citros onde dois já foram extraídos e analisados os óleos essenciais dos indivíduos tendo compostos identificados.

Figura 4. Limoeiro



Fonte: AUTORA, 2024.

Coletou-se as folhas de *Citrus sp* de forma manual. As folhas escolhidas foram sempre aquelas de aparência madura, foram feitas duas coletas por mês, com dois tipos de folhas. A primeira coleta do mês era de folhas saudáveis (Figura 5) e a segunda de folhas fungadas (Figura 6). Ao total de 10 coletas. Após a coleta e seleção, pesou-se o material vegetal em balança semi-analítica para obtenção das massas.

Figura 5: folhas saudáveis



Fonte: Autora, 2024

Figura 6: folhas doentes/fungadas

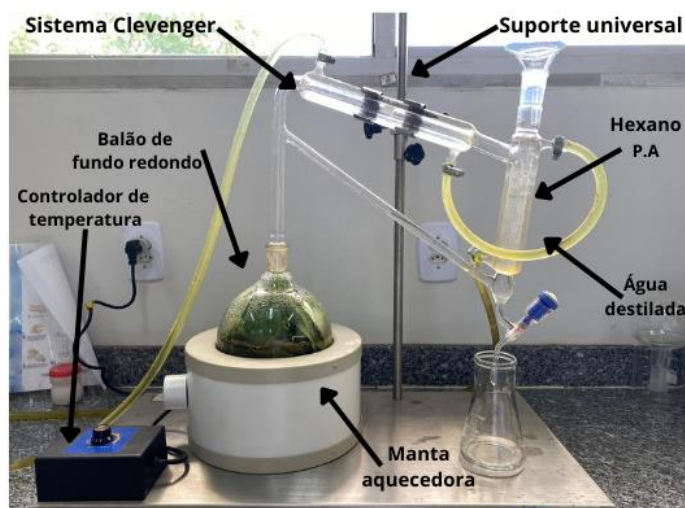


Fonte: Autora, 2024

4.3 Extração do óleo essencial

As etapas de extração por arraste a vapor de água foram realizadas em sistema Clevenger (Figura 7). As folhas foram colocadas em balão volumétrico e preenchido metade do balão com água destilada. Os compostos químicos presentes nas folhas, foram extraídos por arraste a vapor. Após a condensação, o óleo condensado era capturado por afinidade de polaridade utilizando o solvente hexano (C_6H_{12}). Em uma parte do sistema Clevenger era perceptível duas fases entre líquidos. O solvente foi utilizado para separar a água do óleo, onde o óleo dissolvido foi recolhido em um béquer de 50 mL que foi previamente limpo, esterilizado e seco em estufa e a água desprezada.

Figura 7. Sistema Clevenger com folhas do *Citrus sp.*



Fonte: Autora, 2024.

Após o processo de extração por arraste de vapor considerando o tempo de destilação do óleo de três horas, adaptado de Santos (2020), para o processo de tratamento do óleo, em solução hexânica, adicionou-se o sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) a fim de reter as moléculas de água residual presente na solução hexânica (Figura 8). Em seguida, fez-se a filtragem em papel filtro para outro béquer de 50 mL, para assim retirar o sulfato de sódio da solução, o filtro e o béquer foram lavados com hexano para diminuir possíveis perdas do óleo, assim saturando o filtro. Em sequência, a solução foi submetida em manta aquecedora dentro da capela (Figura 9), sempre fazendo movimentos circulares com o béquer, a fim de evaporar o solvente e manter o óleo essencial, já que ambos possuem diferentes pontos de ebulição, o tratamento da amostra durava em média 40 min a 50 min.

Figura 8: Tratamento da amostra

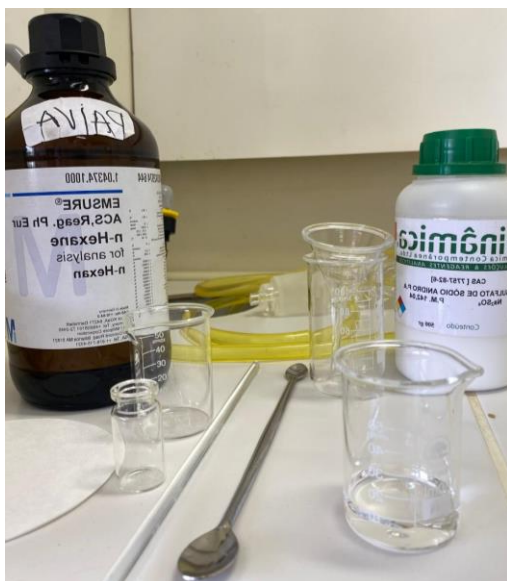


Figura 9: Manta aquecedora, processo de evaporação do hexano



Fonte: Autora, 2024.

Após a evaporação total do solvente, percebe-se as propriedades organoléptica (alteração da cor, aumento da viscosidade e odor aromático persistente) do óleo essencial obtido, e logo após, transferiu-se o óleo essencial para um frasco vial (Figura 10) e o mesmo foi devidamente lacrados com papel alumínio e parafilm, foram rotulados com as devidas identificações das amostras e mantidos em refrigerador até ser submetido às análises cromatográficas.

Figura 10: Óleo essencial de *Citrus sp.*



Fonte: Autora, 2024.

4.4 Análise e Identificação dos óleos essenciais por CG/MS

Com uma micropipeta, (20-200 μL) foi adicionada, no vial âmbar (tipo Aijiren HPLC Sample), (figura 8), uma pequena alíquota do óleo essencial de *Citrus sp* diluída em Hexano grau HPLC. O cromatógrafo utilizado da marca Agilent Technologies (modelo 7890B), com detector Agilent Technologies (modelo 5977B MSD) e coluna Agilent HP – 5MS, instalado no Laboratório de cromatografia da UFNT.

A avaliação qualitativa do óleo essencial ocorreu por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. As condições de injeção da amostra foram determinadas nas seguintes características, hélio como gás de arraste sob pressão da coluna de 80,0 psi. O volume de 0,1 μL da solução de óleo essencial em hexano HPLC foi injetado com temperatura do injetor de 210°C.

As condições de rampa de aquecimento, temperatura inicial do forno 50 °C durante 1 minuto, após, elevação de 50 °C para 210°C, tempo total de 58 minutos de corrida e, todas foram injetadas através do modo automático do próprio aparelho. A identificação dos constituintes químicos foi realizada comparando-se à biblioteca do aparelho (Agilent Technologies).

Figura 11: Laboratório de cromatografia (LABCROM).



Fonte: Autora, 2024.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Climatologia e Rendimentos do Óleo

5.1.1 Análise climática

Para o presente estudo, realizou-se cinco coletas de folhas saudáveis e cinco de folhas fungadas. As coletas foram realizadas na Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT), na Av. Paraguai, Bairro da Cimba, em Araguaína-TO, entre os meses de abril e outubro de 2024. Os dados climáticos do dia exato de cada coleta foram obtidos a partir da rede de computadores no site www.weather.com (Tabelas 5 e 6).

Tabela 5 - Dados climáticos das coletas de folhas saudáveis.

| | 1ª coleta | 2ª coleta | 3ª coleta | 4ª coleta | 5ª coleta |
|-------------------------|------------|----------------------|------------|------------|------------------------------|
| Data | 10/04/2024 | 15/05/2024 | 04/07/2024 | 23/08/2024 | 23/09/2024 |
| Hora | 7:50 | 7:35 | 7:40 | 7:47 | 7:45 |
| Temperatura | 27° | 28° | 26° | 28° | 30° |
| Umidade relativa | 82% | 66% | 48% | 43% | 54% |
| Vel. do vento | 7 km/h | 7 km/h | 9 km/h | 16 km/h | 12 km/h |
| Clima | Nublado | Parcialmente Nublado | Ensolarado | Ensolarado | Predominantemente ensolarado |

Fonte: Weather, 2024.

Tabela 6 - Dados climáticos das coletas de folhas doentes/fungadas.

| | 1ª coleta | 2ª coleta | 3ª coleta | 4ª coleta | 5ª coleta |
|-------------------------|------------|-----------------------|------------|------------|-------------------------------|
| Data | 17/04/2024 | 22/05/2024 | 05/07/2024 | 27/08/2024 | 01/10/24 |
| Hora | 7:50 | 7:35 | 7:40 | 7:47 | 7:45 |
| Temperatura | 27° | 28° | 26° | 28° | 30° |
| Umidade relativa | 82% | 66% | 48% | 43% | 54% |
| Vel. do vento | 7 km/h | 7 km/h | 9 km/h | 16 km/h | 12 km/h |
| Clima | Nublado | Parcialment e Nublado | Ensolarado | Ensolarado | Predominant emente ensolarado |

Fonte: Weather, 2024.

Os dados fornecidos mostram uma tendência clara de aumento na temperatura e uma diminuição inicial na umidade relativa, seguidos de um aumento na velocidade do vento, particularmente em agosto. Esses padrões são consistentes com mudanças sazonais típicas e sugerem transições entre diferentes períodos climáticos ao longo do ano.

5.1.2 Rendimentos do Óleo

As folhas de *Citrus sp* foram submetidas ao processo de extração de arraste a vapor em aparelho Clevenger por 3 horas metodologia adaptada de Santos (2020), O rendimento (%R)

da extração foi calculado pela razão entre a massa do óleo essencial obtido e a massa inicial da amostra das folhas recém coletadas, expressa em porcentagem, de acordo com a equação e seus valores obtidos dispostos na Tabela 7 e Gráfico 1.

$$R(\%) = \frac{M_{\text{óleo}}}{M_{\text{folhas}}} \times 100$$

Onde:

R: rendimento da extração de óleo essencial em %;

$M_{\text{óleo}}$: massa do óleo obtida em gramas;

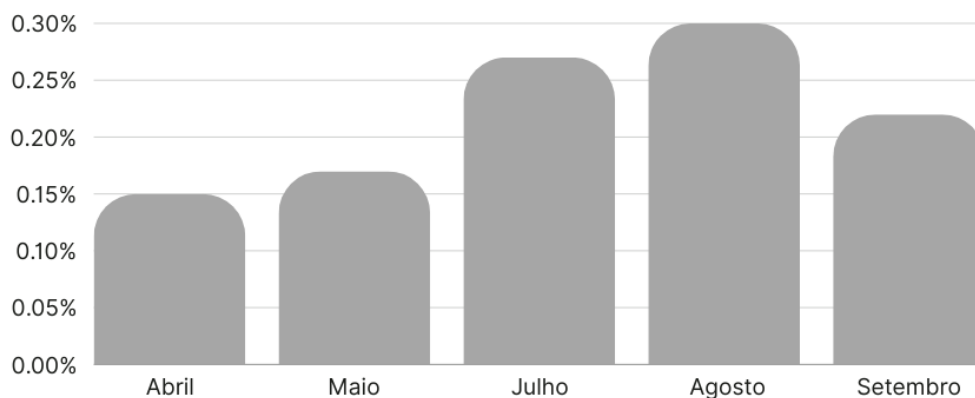
M_{folhas} : massa das folhas frescas utilizadas para a extração em gramas.

Tabela 7: Rendimento das amostras de OE de folhas saudáveis

| Amostra | Data da coleta | Massa folhas | Massa OE | Rendimento |
|---------|----------------|--------------|----------|------------|
| 1 | 10/04/2024 | 127,30g | 0,191g | 0,15% |
| 2 | 15/05/2024 | 215,71g | 0,366g | 0,17% |
| 3 | 04/07/2024 | 106,67g | 0,293g | 0,27% |
| 4 | 23/08/2024 | 135,17g | 0,407g | 0,30% |
| 5 | 23/09/2024 | 100,369g | 0,222g | 0,22% |

Fonte: Autora, 2024.

Gráfico 1 - Rendimento do OE essencial das folhas saudáveis do *Citrus sp*



Fonte: Autora, 2024.

Os rendimentos de extração de óleo essencial das folhas saldáveis do *Citrus sp* (Figura 12), demonstra um aumento do no período de abril a agosto. A coleta que apresentou o maior rendimento (0,30%) correspondeu aos meses de junho a agosto de 2024 (verão).

Segundo Marcuzzo e Goularte (2012), o período chuvoso nas cidades tocantinenses se estende de setembro a maio e o período de seca (três meses) vai de junho a setembro, portanto o maior rendimento ocorreu no verão tocantinense onde se tem a maior incidência do sol que favoreceu o aumento da produção de óleo essencial para essa espécie.

Taiz e Zeiger (2004) explicam que a maior produção de metabólitos secundários sob altos níveis de radiação solar são explicadas devido ao fato de que as reações biossintéticas são dependentes de suprimentos de esqueletos carbônicos, realizados por processos fotossintéticos e de compostos energéticos que participam da regulação dessas reações.

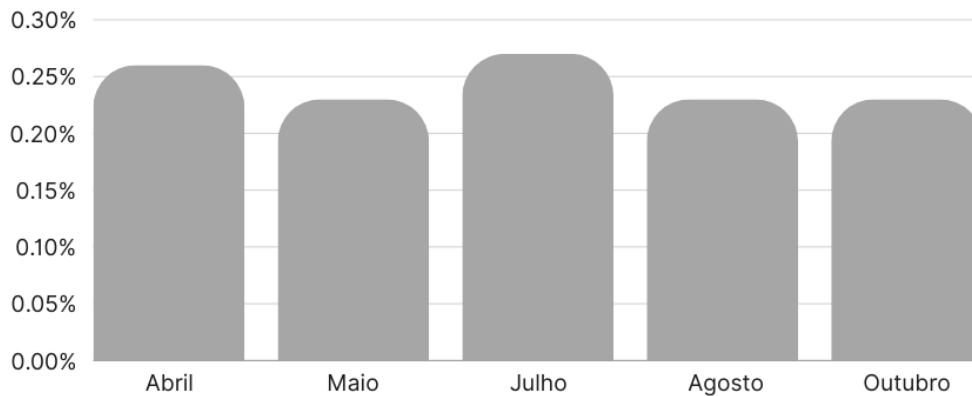
De acordo com a literatura o rendimento do óleo essencial de *Citrus sp*. varia amplamente, fatores como a espécie específica de *Citrus*, o método de extração utilizado, e a parte da planta (fruto, folha ou casca) utilizada na extração, influenciam no rendimento. No estado do Tocantins, estudos indicam rendimentos de óleo essencial com médias que variam entre 0,17% e 0,27%, conforme dados apresentados por Silva (2023), que obteve uma média de 0,17%, Silva (2021), com 0,21%, e Santos (2020), com 0,27%.

Tabela 8: Rendimento das amostras de OE de folhas fungadas

| Amostra | Data da coleta | Massa folhas | Massa OE | Rendimento |
|---------|----------------|--------------|----------|------------|
| 1 | 17/04/2024 | 174,93g | 0,191g | 0,26% |
| 2 | 22/05/2024 | 181,44g | 0,366g | 0,23% |
| 3 | 05/07/2024 | 182,21g | 0,293g | 0,27% |
| 4 | 27/08/2024 | 119,74g | 0,407g | 0,23% |
| 5 | 01/10/2024 | 120,39g | 0,222g | 0,23% |

Fonte: Autora, 2024.

Gráfico 2 - Rendimento do OE essencial das folhas fungadas do *Citrus sp*



Fonte: Autora, 2024.

Os rendimentos de extração de óleo essencial das folhas fungadas do *Citrus sp* (Figura 13) apresentou-se superior aos das folhas saudáveis. A presença de fungos nas folhas demonstra que influenciou no aumento do rendimento de óleo essencial, que se manteve superior a 0,20% em todas as amostras analisadas. Este fato deve-se provavelmente à resposta fisiológica da planta à sua condição fúngica, tendo o aumento na produção de óleo essencial como um mecanismo de defesa natural contra os fungos, pois os metabólitos secundários desempenham função de proteção contra estresses abióticos (Taiz; Zeiger; Møller, 2017).

O valor médio de rendimento das amostras de folhas saudáveis foi de 0,22%, observa-se ainda que os maiores teores de OE foram obtidos nos meses de julho e agosto que corresponde a estação seca. O valor médio de rendimento das amostras de folhas fungadas foi de 0,24% que se aproxima do valor das FS.

5.2 Análise Dos Cromatogramas e variação sazonal

Segundo Thiesen (2019) A sazonalidade pode ser definida como um conjunto de variações ambientais regulares, que influenciam sobre crescimento e desenvolvimento das plantas, modificando as suas características inclusive a sua composição química. Como os metabólitos secundários representam uma interface química entre as plantas e o ambiente. Os estímulos decorrentes do ambiente, no qual a planta se encontra, podem redirecionar a rota metabólica, ocasionando a biossíntese de diferentes compostos. (Morais, 2009)

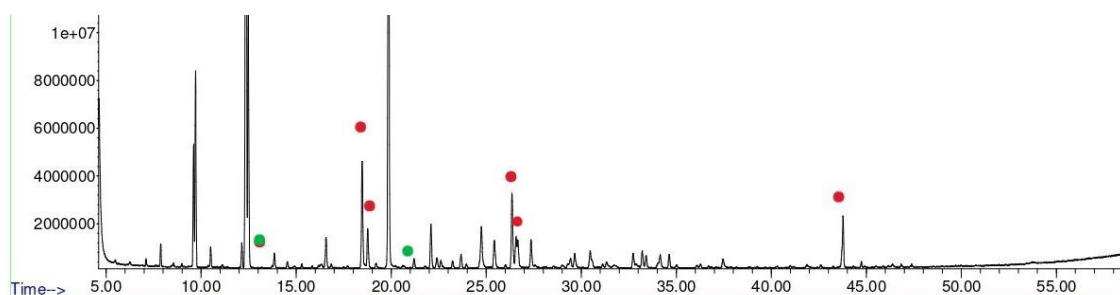
Dentre os fatores que modulam a produção de metabólitos secundários em resposta à sazonalidade, destacam-se as interações bióticas, com microrganismos, inseto e outras plantas. A idade e o estágio de desenvolvimento da planta também são cruciais, uma vez que o perfil

metabólico varia ao longo do ciclo de vida. Além disso, fatores abióticos como luminosidade, temperatura, estresse hídrico, nutrição e práticas de cultivo, incluindo época e horário de coleta, bem como técnicas de pós-colheita, exercem influência significativa sobre a produção e a acumulação de metabólitos secundários. (Morais, 2009)

Os resultados obtidos neste estudo feito no período de 6 meses entre os meses de abril a outubro indicam que a sazonalidade induziu alterações significativas no perfil químico das folhas saudáveis analisadas. Dentre os compostos identificados, o D-limoneno e o citronelal se destacaram como os majoritários. No entanto, observou-se uma maior variabilidade na concentração relativa do citronelal ao longo dos diferentes meses do ano. A análise dos cromatogramas evidencia essa flutuação, com o citronelal apresentando pico máximo datas de coleta 12/04/2024 (Figura 15), seguido de uma redução em 15/05/2024 (Figura 16) 04/072024 (Figura 17) e 23/08/2024 (Figura 18). A partir 23/09/2024 (Figura 19), houve um aumento na concentração desse composto.

A amostra de folhas saudáveis do dia 04/072024 (Figura 17), apresentou variação na composição do óleo essencial, apresentando 5 novos compostos, os compostos identificados na análise são eles, Óxido de limoneno, cis; Óxido de limoneno, trans; 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil; Óxido de epóxi-linalol; Óxido de cariofileno.

Figura 14: Recorte do cromatograma do dia 04/07 (Figura 17)



Fonte: Autora,2024.

Além dos compostos inéditos na Figura (14) acima, os pontos em verde são compostos que não foram encontrados nesta amostra, que são eles: E- β -Ocimene, Z- β -Ocimene, γ -Terpinene Terpinen-4-ol.

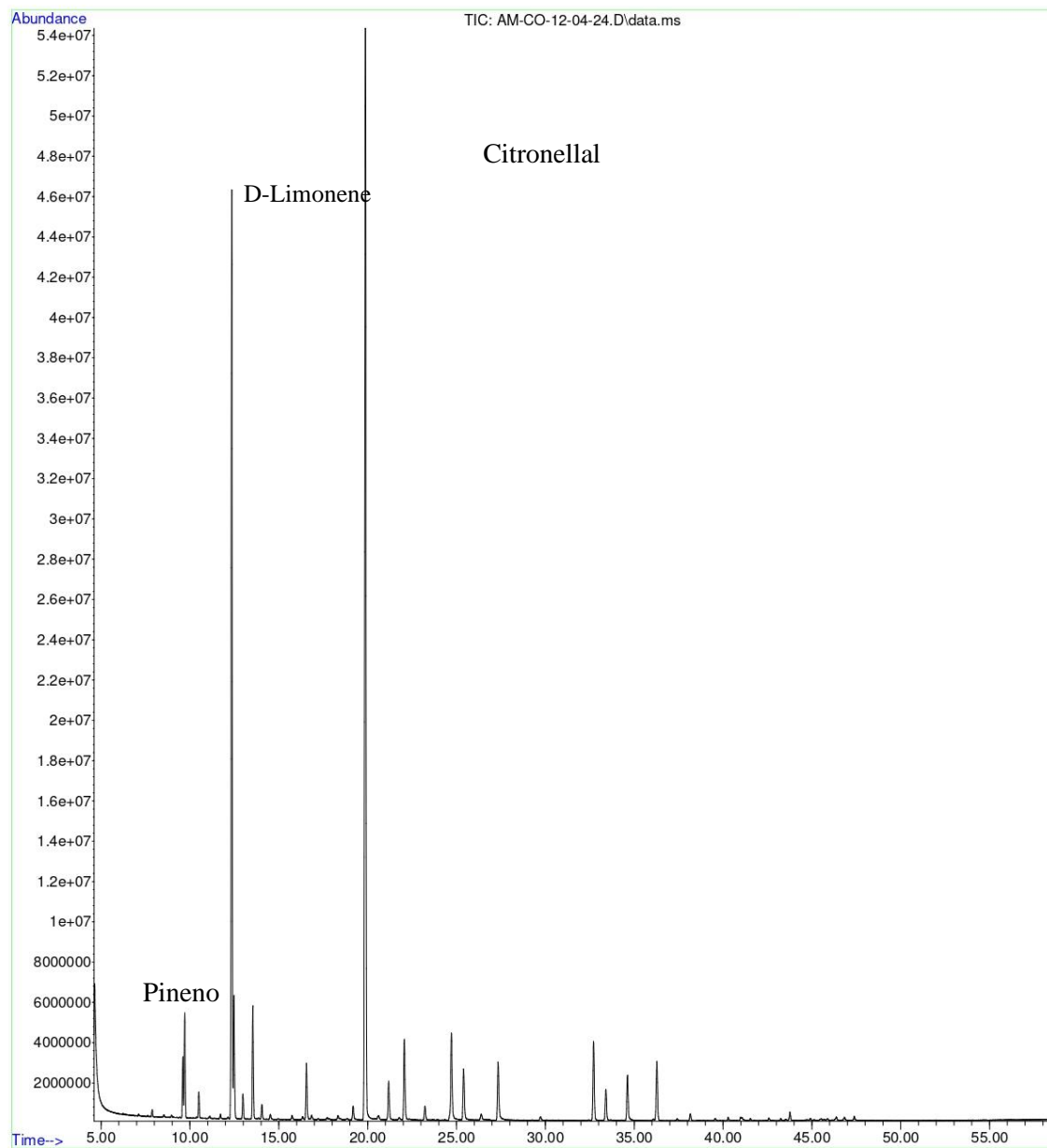
A análise cromatográfica das folhas infectadas por fungos não revelou alterações significativas nas concentrações relativas dos compostos voláteis, em comparação com as folhas saudáveis. Essa constância na composição química sugere a manutenção de um mecanismo de defesa química contínuo por parte da planta, diante do estresse fúngico.

A hipótese é que a planta esteja empregando uma estratégia de defesa, na qual os níveis de metabólitos secundários são mantidos relativamente constantes, proporcionando uma proteção contínua contra agentes agressores existentes. Essa estratégia é corroborada por estudos como o de Manukyan (2011), que demonstram que, em condições de estresse, as plantas podem apresentar aumento nos teores de óleos essenciais, os quais desempenham um papel crucial na defesa contra patógenos e herbívoros.

5.2.1 Cromatogramas de folhas saudáveis

Figura 15: Cromatograma da amostra do dia 12/04/24.

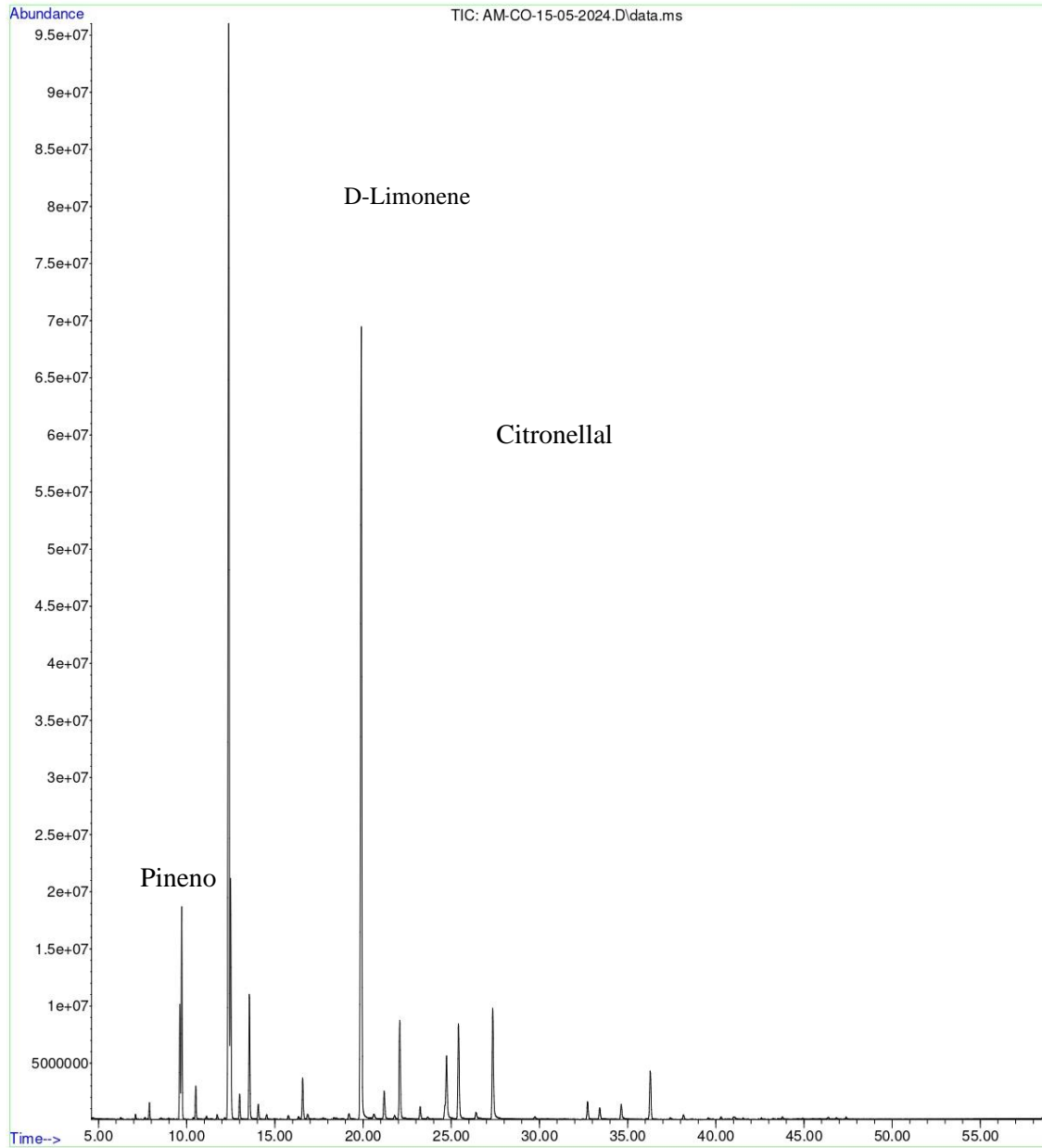
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-CO-12-04-24.D
Operator :
Acquired : 03 Jun 2024 15:21 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name: AM-CO-12-04-24.D
Misc Info : folhas sadias
Vial Number: 1



Fonte: Autora,2024.

Figura 16: Cromatograma da amostra do dia 15/05/24.

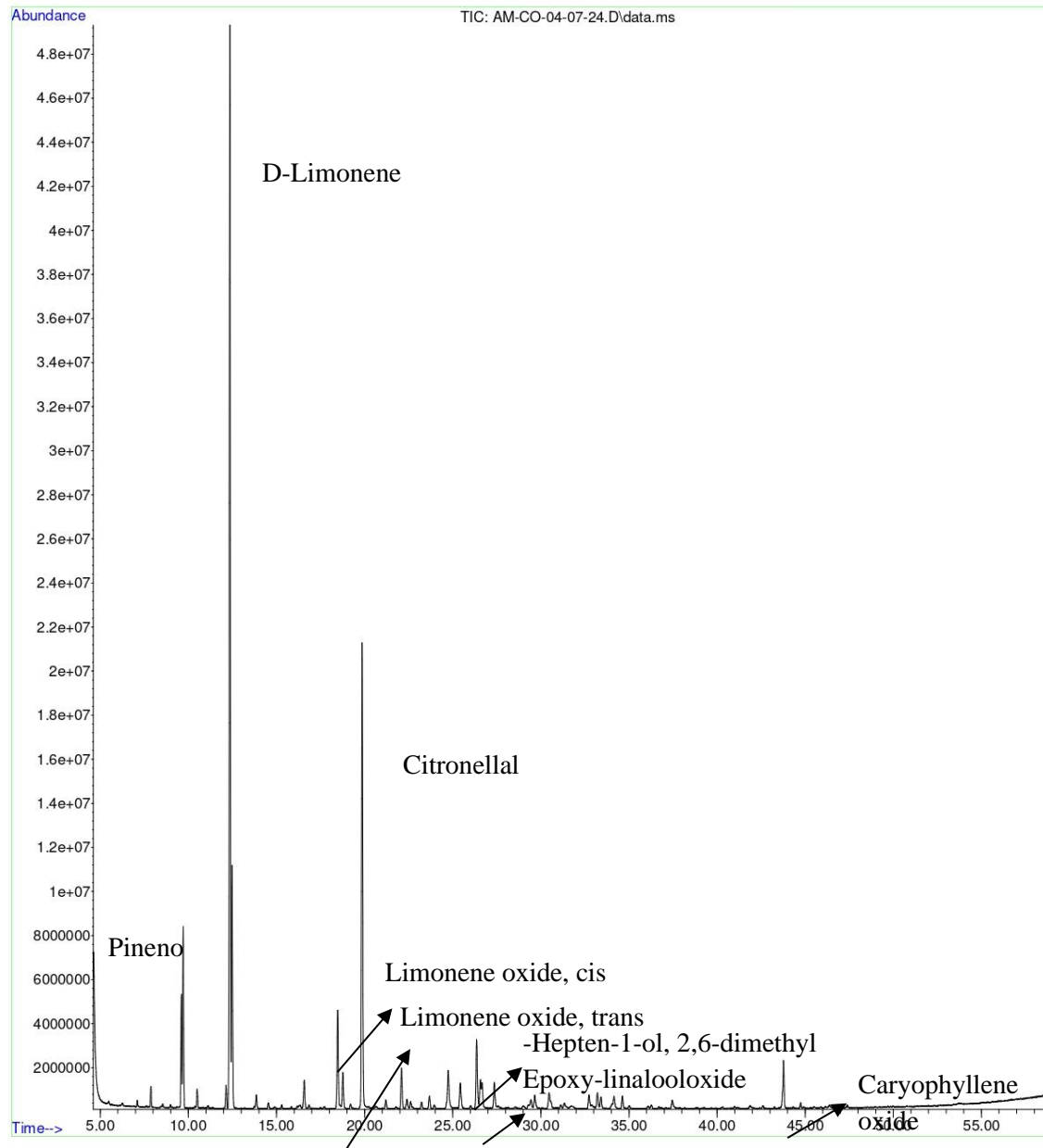
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-CO-15-05-2024.D
Operator :
Acquired : 04 Jun 2024 18:24 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name: AM-CO-15-05-2024
Misc Info : Oleo citrus folhas sadias
Vial Number: 1



Fonte: Autora,2024.

Figura 17: Cromatograma da amostra do dia 04/07/24.

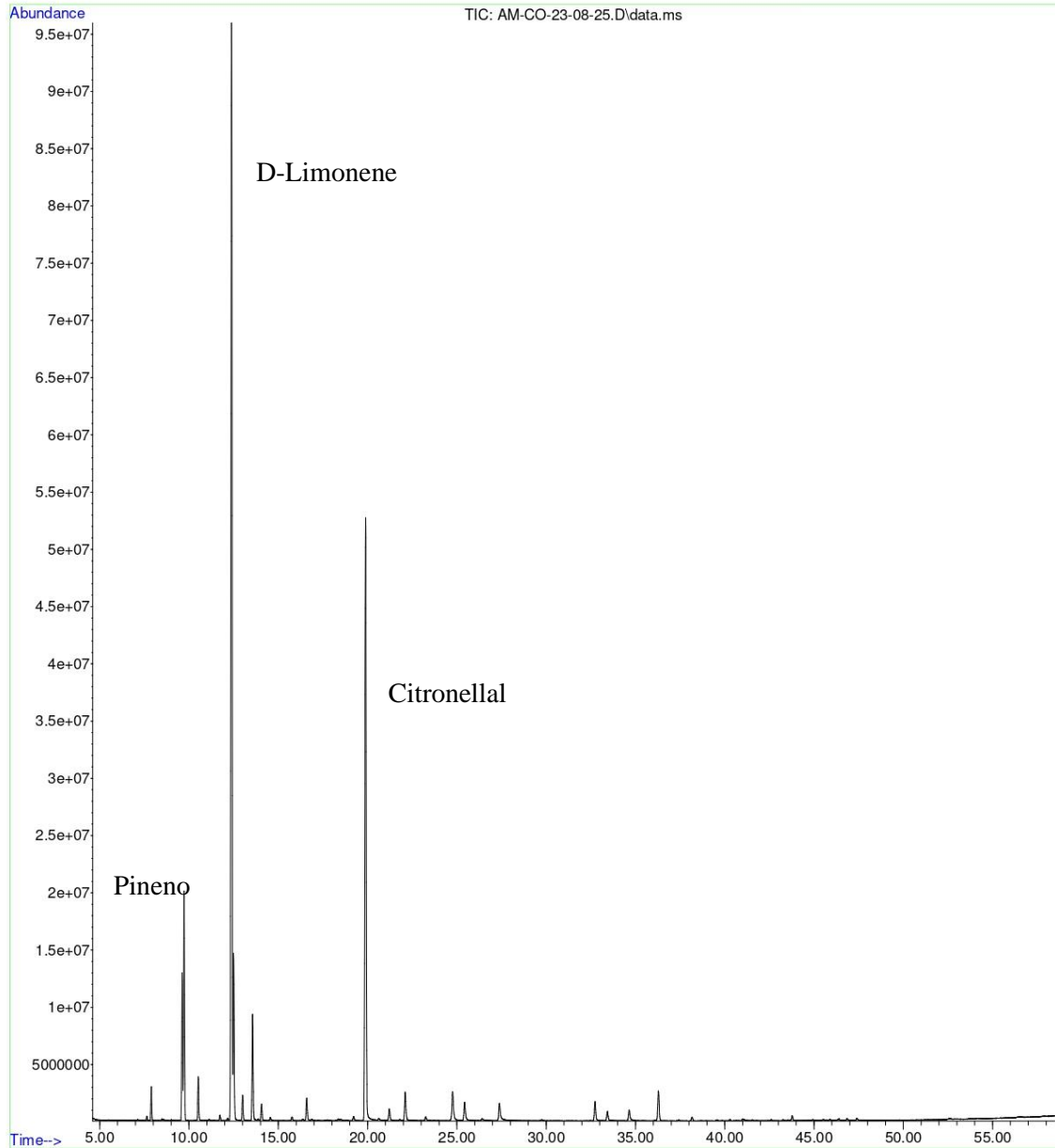
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-CO-04-07-24.D
Operator : Paiva
Acquired : 12 Nov 2024 20:37 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name:
Misc Info :
Vial Number: 1



Fonte: Autora,2024.

Figura 18: Cromatograma da amostra do dia 23/08/24.

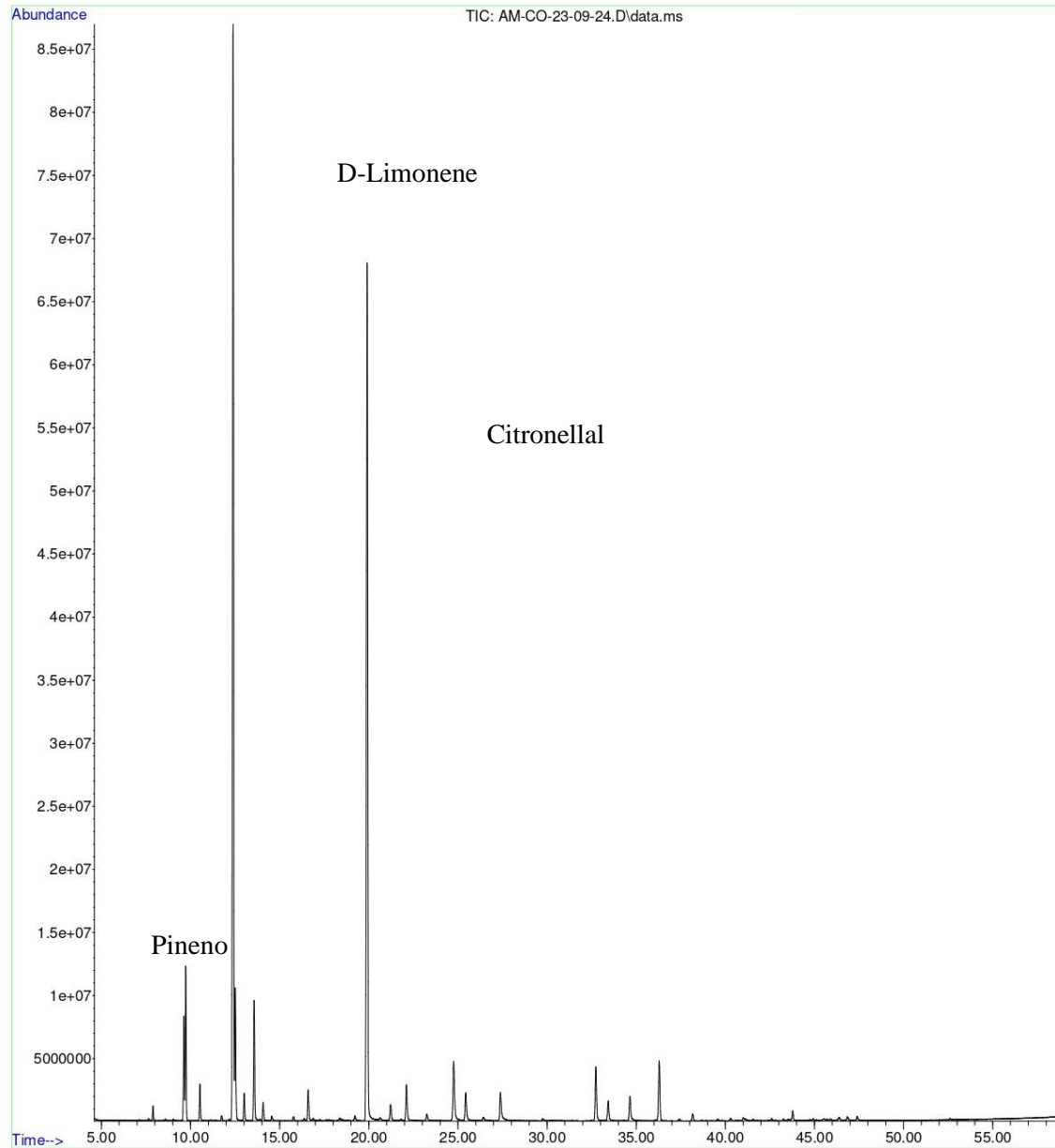
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-C0-23-08-25.D
Operator : Paiva
Acquired : 12 Nov 2024 21:46 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name:
Misc Info :
Vial Number: 1



Fonte: Autora, 2024.

Figura 19: Cromatograma da amostra do dia 23/09/24.

File : D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-CO-23-09-24.D
Operator : Paiva
Acquired : 12 Nov 2024 22:52 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name :
Misc Info :
Vial Number: 1

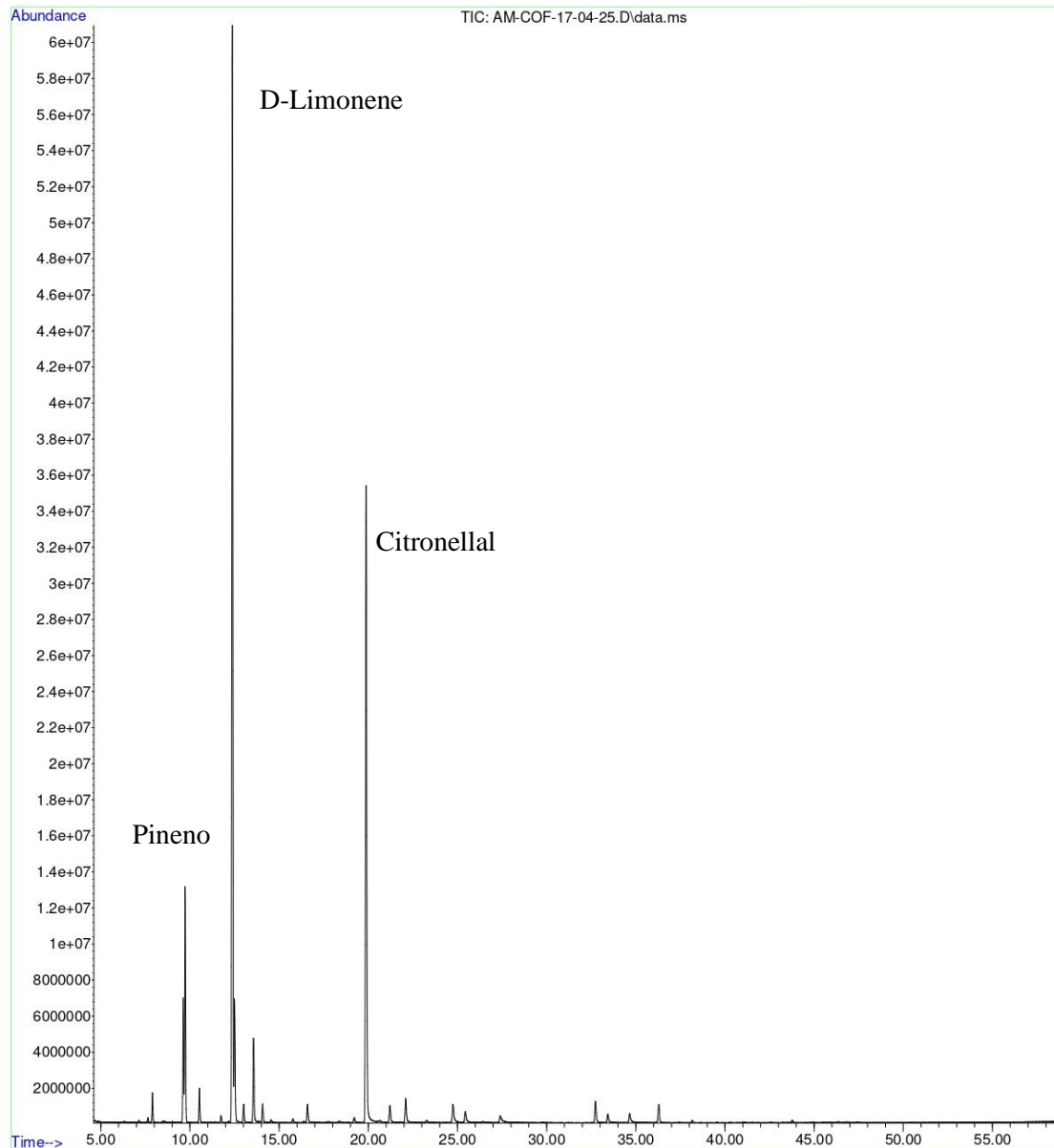


Fonte: Autora, 2024.

5.2.2 Cromatogramas de folhas Fungadas

Figura 20: Cromatograma da amostra do dia 17/04/24.

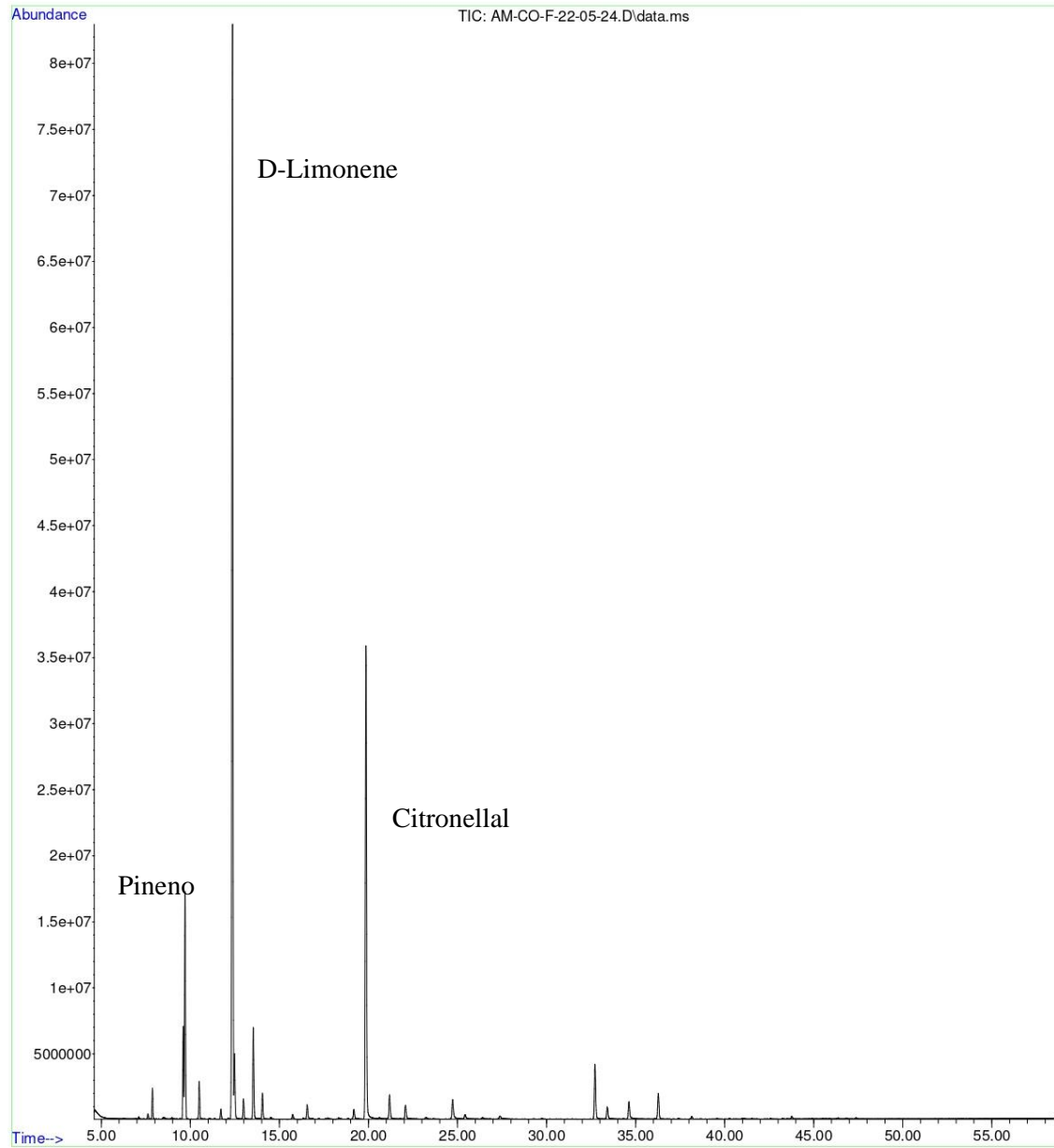
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-COF-17-04-25.D
Operator :
Acquired : 03 Jun 2024 16:27 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name: AM-COF-17-04-24.D
Misc Info : folhas fungadas
Vial Number: 1



Fonte: Autora, 2024.

Figura 21: Cromatograma da amostra do dia 25/05/24.

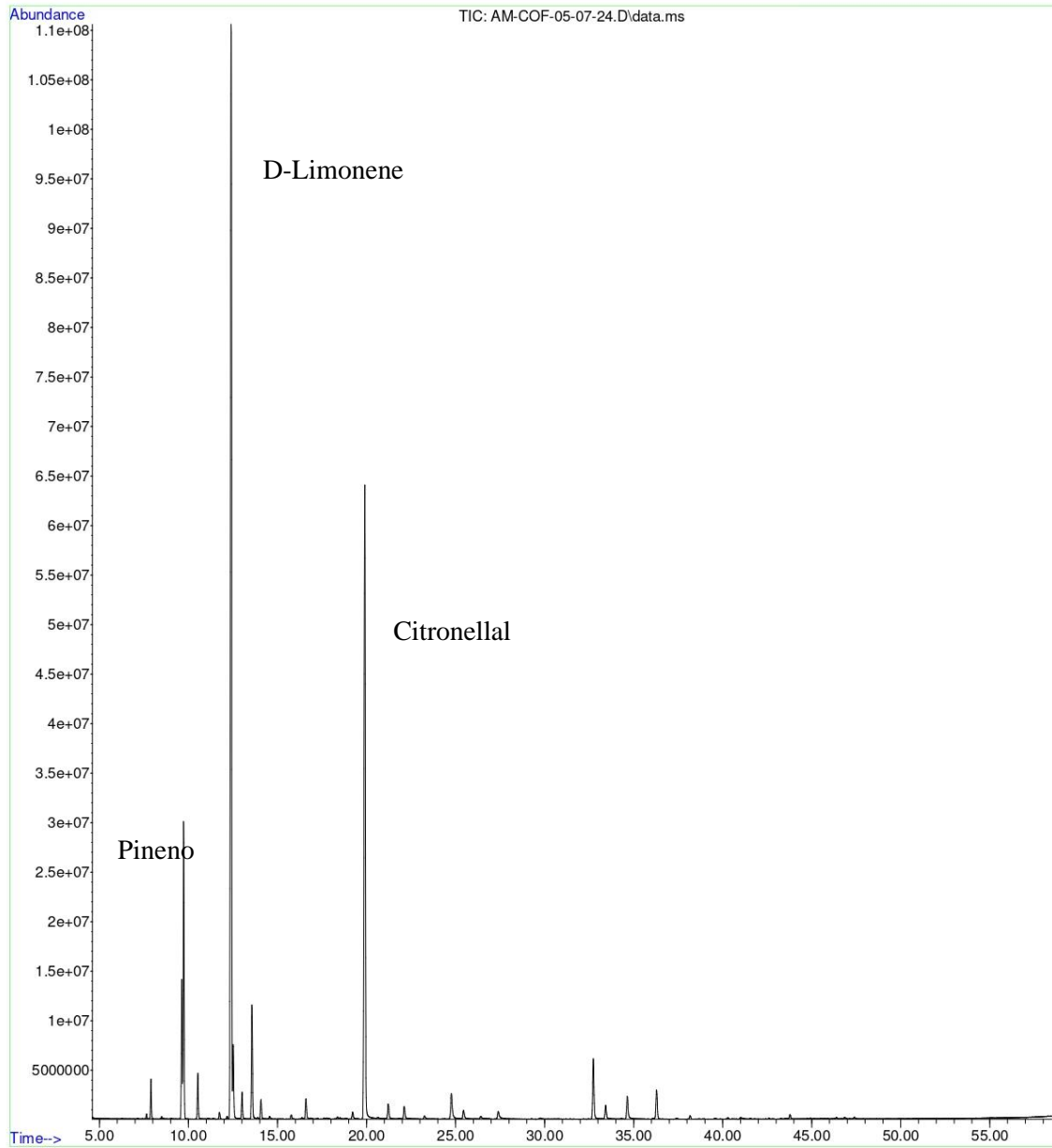
File : D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-CO-F-22-05-24.D
Operator :
Acquired : 04 Jun 2024 14:57 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name: AM-CO-F-22-05-24
Misc Info : amostra citrus Adrielle Fungos
Vial Number: 1



Fonte: Autora, 2024.

Figura 22: Cromatograma da amostra do dia 05/07/24.

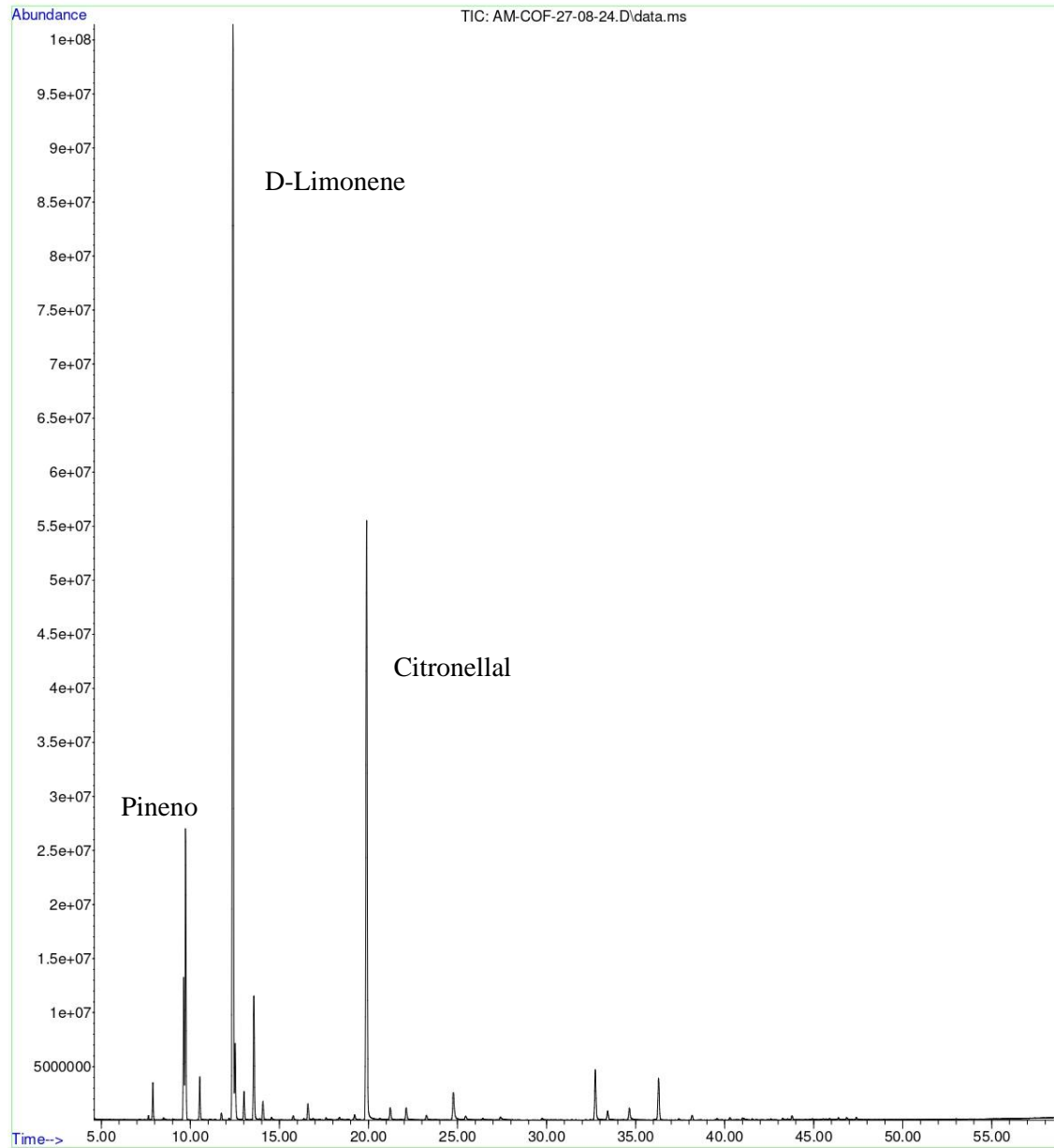
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-COF-05-07-24.D
Operator : Paiva
Acquired : 12 Nov 2024 23:58 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name:
Misc Info :
Vial Number: 1



Fonte: Autora, 2024.

Figura 23: Cromatograma da amostra do dia 27/08/24.

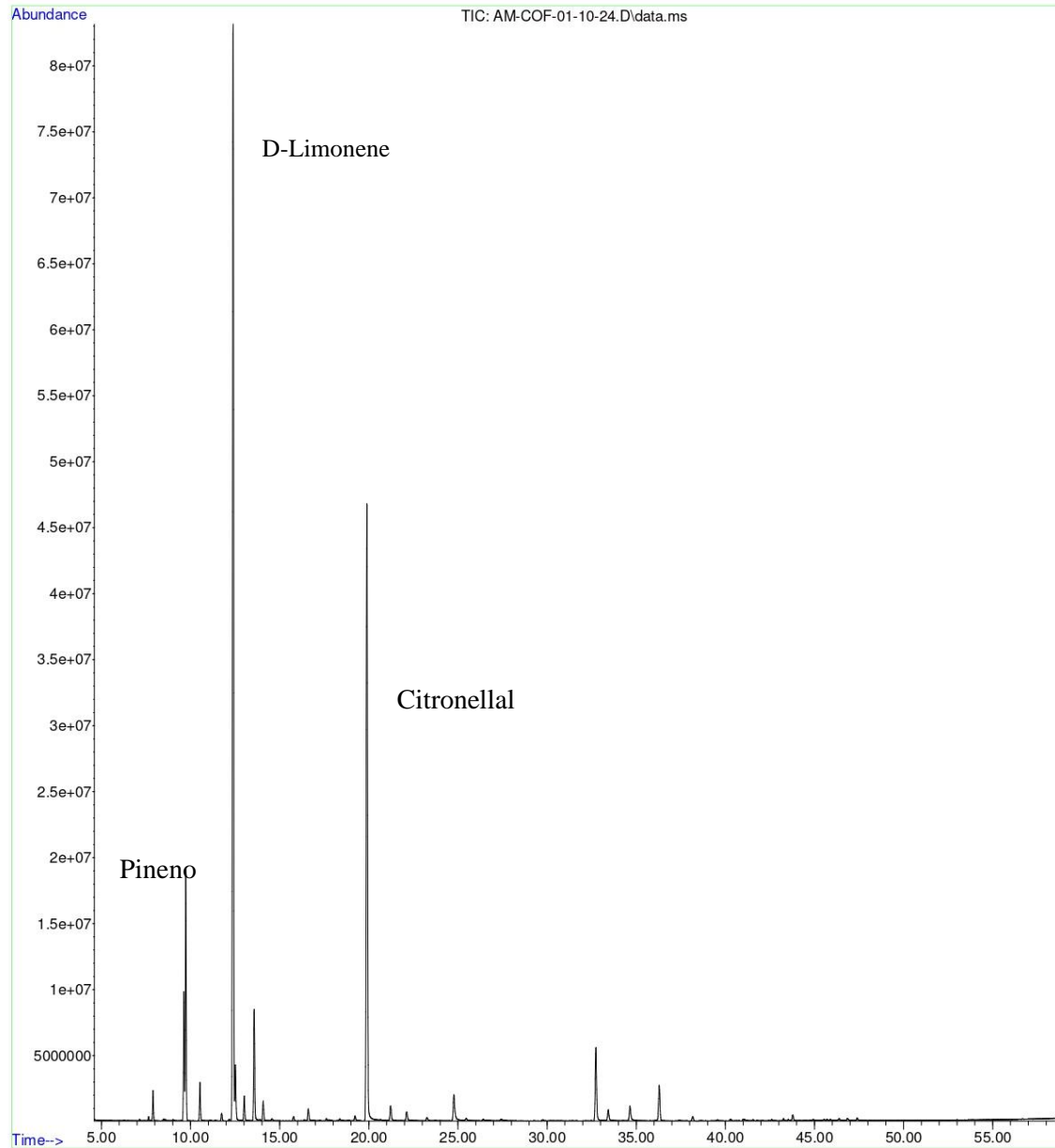
File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-COF-27-08-24.D
Operator : Paiva
Acquired : 13 Nov 2024 01:03 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name:
Misc Info :
Vial Number: 1



Fonte: Autora, 2024

Figura 24: Cromatograma da amostra do dia 01/10/24.

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Paiva\AM-COF-01-10-24.D
Operator : Paiva
Acquired : 13 Nov 2024 02:07 using AcqMethod Essential oil Paiva-2.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name:
Misc Info :
Vial Number: 1



Fonte: Autora,2024.

5.3 Compostos Voláteis Identificados no OE do *Citrus sp*

A identificação dos compostos voláteis foi feita por comparação automatizada com a biblioteca do equipamento Agilent Technologies. A análise cromatográfica das amostras de óleo essencial de folhas de *Citrus sp* revelou variações na composição química, sendo encontrados 25 componentes.

A composição química do óleo essencial extraído é caracterizada por uma alta concentração de monoterpenos, que são responsáveis pelo aroma específico de *Citrus sp*, e conferem propriedades anti-inflamatórias segundo Amorim *et al* (2016).

Propriedades larvicida contra *Aedes aegypti*, e anti-Leishmanicida contra *Leishmania amazonensis*. e atividade antifúngica com alta inibição do crescimento mycelial (Oliveira, 2020).

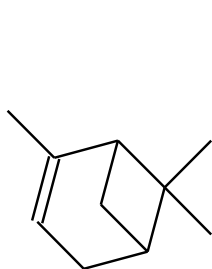
As classes químicas identificadas no óleo essencial são: Terpenos (Monoterpenos): 9; Álcoois (Monoterpenos): 6; Éteres (Monoterpenos):1; Epóxidos (Monoterpenos): 3; Aldeídos (Monoterpenos): 3; Ésteres (Monoterpenos): 4; Terpenos (Sesquiterpenos): 2.

Tabela 9 - Constituintes encontrados no OE d Citrus sp por GC/MS.

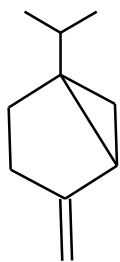
| Pico | Componente | Tempo de retenção em minutos |
|-------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 | α -Pino | 07.869 |
| 2 | Sabineno | 09.603 |
| 3 | Pino | 09.705 |
| 4 | β -Mirceno | 10.495 |
| 5 | D-Limoneno | 12.351 |
| 6 | Eucaliptol | 12.474 |
| 7 | E- β -Ocimeno | 13.008 |
| 8 | Z- β -Ocimeno | 13.541 |
| 9 | γ -Terpineno | 14.064 |
| 10 | Linalool | 16.556 |
| 11 | Óxido de limoneno, cis | 18.464 |
| 12 | Óxido de limoneno, trans | 18.761 |
| 13 | Citronelal | 19.879 |
| 14 | Terpinen-4-ol | 21.182 |
| 15 | α -Terpineo | 22.064 |
| 16 | Citronelol | 24.710 |
| 17 | α -Cital | 25.397 |
| 18 | 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil | 26.361 |
| 19 | Óxido de epóxi-linalol | 26.567 |
| 20 | Cital | 27.336 |
| 21 | Citronelol acetato | 32.710 |
| 22 | (R)-acetato de lavandulila | 33.408 |
| 23 | 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimetil-, acetato | 34.618 |
| 24 | Cariofileno | 36.279 |
| 25 | Óxido de cariofileno | 43.767 |

Fonte: Autora, 2024.

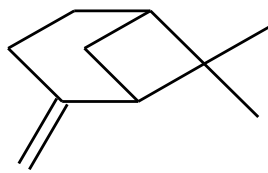
Compostos monoterpênicos



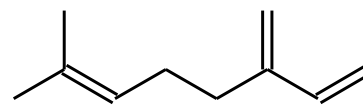
(1) α -Pineno



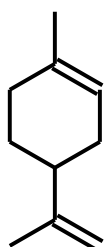
(2) Sabineno



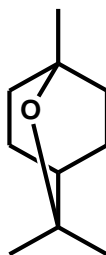
(3) Pineno



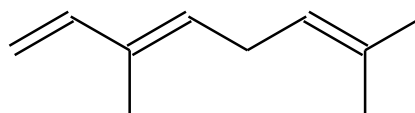
(4) β -Mirceno



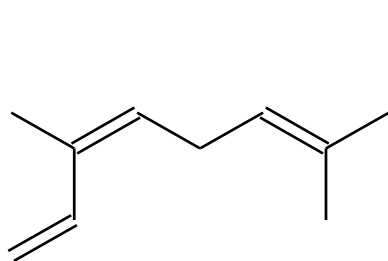
(5) D-Limoneno



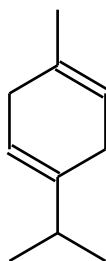
(6) Eucaliptol



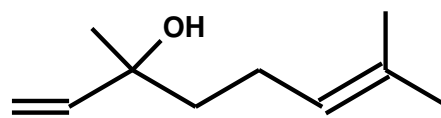
(7) trans- β -Ocimeno



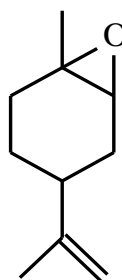
(8) Z- β -Ocimeno



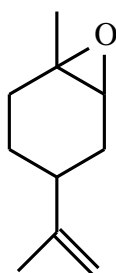
(9) γ -Terpineno



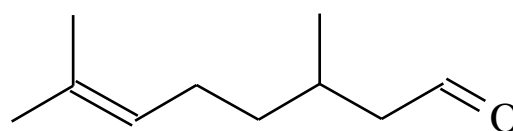
(10) Linalool



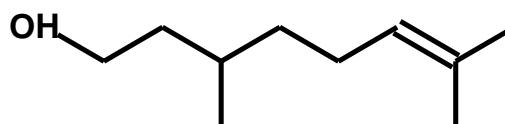
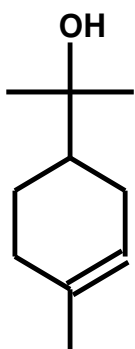
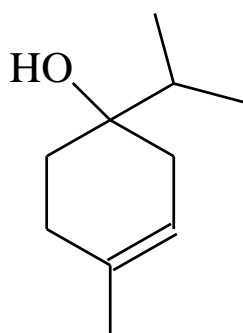
(11) Óxido de limoneno, cis



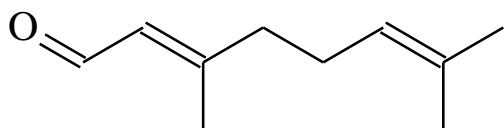
(12) Óxido de limoneno, trans



(13) Citronelal

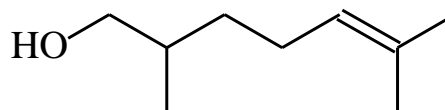


(14) Terpinen-4-ol

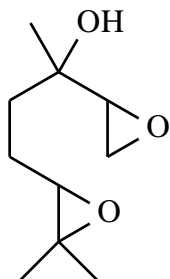


(15) α -Terpineo

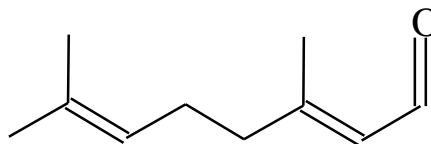
(16) Citronelol



(17) α -Citral

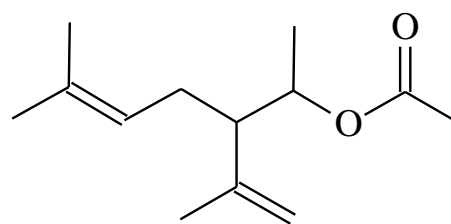
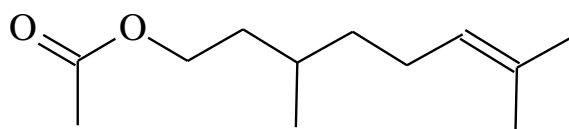


(18) 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil



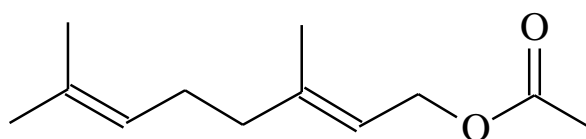
(19) Óxido de epóxi-linalol

(20) Citral



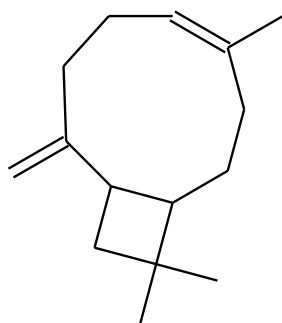
(21) Citronelol acetato

(22) (R)-acetato de lavandulila

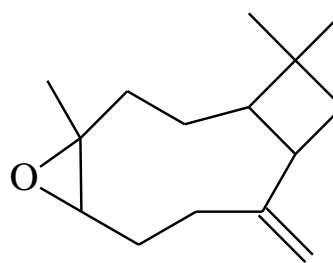


(23) 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimetil-, acetato

Compostos sesquiterpeno



(24) Cariofileno



(25) Óxido de cariofileno

Fonte: Autora,2024.

Dentre os 25 compostos identificados no óleo essencial (OE) de *Citrus sp*, predominam monoterpenos (11) e, em menor quantidade, sesquiterpenos (2) e compostos C12 (3). A comparação entre folhas saudáveis e fungadas revelou a presença de compostos comuns a ambas, porém com variações na quantidade. Algumas substâncias encontradas nas folhas saudáveis não foram detectadas nas folhas fungadas, e vice-versa. As tabelas a seguir detalham a presença (+) ou ausência (-) de cada composto nas análises.

Tabela 10. Compostos presentes e ausentes nas amostras das folhas saudáveis do *Citrus sp*.

| Compostos | Coleta 10/04/2024 | Coleta 15/05/2024 | Coleta 04/07/2024 | Coleta 23/08/2024 | Coleta 23/09/2024 |
|------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| α -Pinoeno | - | + | + | + | + |
| Sabineno | + | + | + | + | + |
| Pinoeno | + | + | + | + | + |
| β -Mirreno | + | + | + | + | + |
| D-Limoneno | + | + | + | + | + |
| Eucaliptol | + | + | + | + | + |
| E- β -Ocimeno | + | + | - | + | + |
| Z- β -Ocimeno | + | + | - | + | + |
| γ -Terpineno | + | + | - | + | + |
| Linalool | + | + | + | + | + |
| Limonene oxide, cis | - | - | + | - | - |
| Limonene oxide, trans | - | - | + | - | - |
| Citronelal | + | + | + | + | + |
| Terpinen-4-ol | + | + | - | + | + |
| α -Terpineol | + | + | + | + | + |
| Citronelol | + | + | + | + | + |
| α -Citral | + | + | + | + | + |
| 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimethyl | - | - | + | - | - |
| Epoxy-linalooloxide | - | - | + | - | - |
| Citral | + | + | + | + | + |
| Citronelol acetato | + | + | - | + | + |
| (R)-lavandulyl acetate | + | + | - | + | + |
| 2,6-Octadien 1-ol,3,7-dimethyl-, acetate | + | + | - | + | + |
| Cariofileno | + | + | - | + | + |
| Cariofileno oxide | - | - | + | - | - |

Fonte: Autora,2024.

Tabela 11. Compostos presentes e ausentes nas amostras das folhas fungadas do *Citrus sp.*

| Compostos | Coleta 17/04/2024 | Coleta 22/05/2024 | Coleta 05/07/2024 | Coleta 27/08/2024 | Coleta 01/10/2024 |
|------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| α -Pinoeno | + | + | + | + | + |
| Sabineno | + | + | + | + | + |
| Pinoeno | + | + | + | + | + |
| β -Miraceno | + | + | + | + | + |
| D-Limoneno | + | + | + | + | + |
| Eucaliptol | + | + | + | + | + |
| Z- β -Ocimeno | + | + | + | + | + |
| Z- β -Ocimeno | + | + | + | + | + |
| γ -Terpineno | + | + | + | + | + |
| Linalool | + | + | + | + | + |
| Óxido de limoneno, cis | - | - | - | - | - |
| Óxido de limoneno, trans | - | - | - | - | - |
| Citronelal | + | + | + | + | + |
| Terpinen-4-ol | + | + | + | + | + |
| α -Terpineol | + | + | + | + | - |
| Citronelol | + | + | + | + | + |
| α -Citral | + | - | - | - | - |
| 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil | - | - | - | - | - |
| Óxido de epóxi-linalol | - | - | - | - | - |
| Citral | - | - | - | - | - |
| Citronelol acetato | + | + | + | + | + |
| (R)-acetato de lavandulila | + | + | + | + | + |
| 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimetil-, acetato | + | + | + | + | + |
| Cariofileno | + | + | + | + | + |
| Cariofileno oxide | - | - | - | - | - |

Fonte: Autora, 2024.

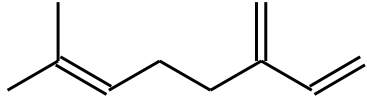
5.4 Propostas De Fragmentações

A espectrometria de massas, técnica analítica de extrema relevância na química moderna, permite a identificação e quantificação de substâncias através da análise catiônica de seus íons. Um aspecto crucial da espectrometria de massas é a fragmentação, processo no qual a molécula ionizada se divide em fragmentos menores e mais estáveis. Essa fragmentação é influenciada por diversos fatores, como os níveis energéticos dos íons gerados. (Souza, 2016)

O espectro de massas, resultado da análise, é um gráfico que relaciona a razão massa/carga (m/z) dos íons com a sua abundância relativa. A análise desse espectro permite geralmente determinar a massa molecular da substância, sua fórmula molecular e, sua estrutura. A fragmentação fornece informações valiosas sobre a estrutura molecular, pois os padrões de fragmentação são característicos para cada tipo de composto. Skoog (2002). discute detalhadamente os diferentes tipos de fragmentação, como a clivagem simples e rearranjos.

Para a elucidação estrutural dos compostos identificados no espectro de massas, foram propostas estruturas fragmentadas utilizando o software chemWindow para o desenho da molécula. A identificação dos compostos foi auxiliada pela comparação dos dados experimentais com os espectros de massas de referência da biblioteca NIST (Agilent Technologies). As propostas de fragmentação foram elaboradas com base em pesquisas bibliográficas e na análise dos espectros obtidos.

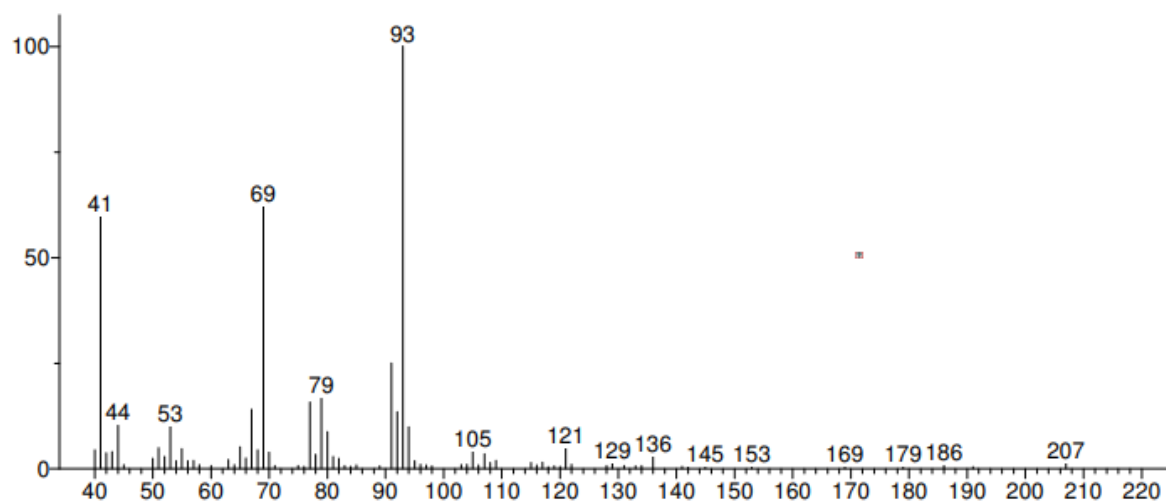
Quadro 1 : Dados do β -Mirceno

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: 1,6-Octadieno, 7-metil-3-metileno |
| | Nome usual: β -Mirceno |
| | Fórmula molecular: $C_{10}H_{16}$ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 25: Espectro de Massas do composto β -Mirceno (Tr = 10.495 min)

Unknown; InLib=-219



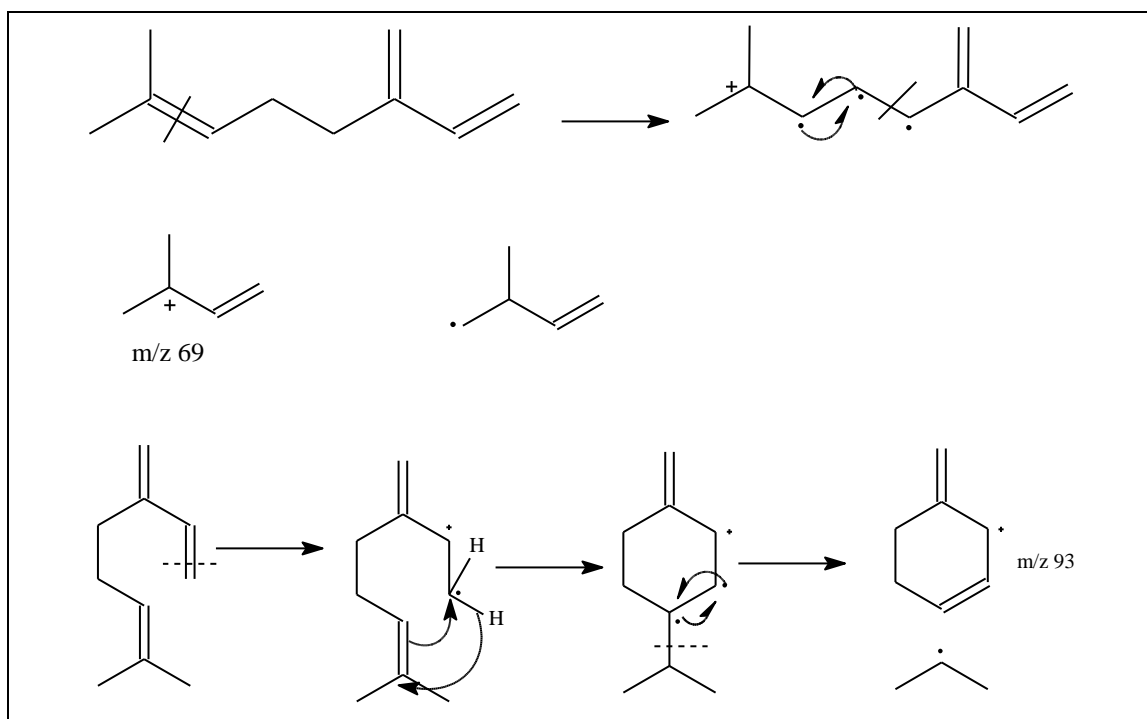
(Text File) Scan 576 (10.495 min): AM-CO-04-07-24.D\data.ms

Name: Scan 576 (10.495 min): AM-CO-04-07-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 14211 DB: Text File

Fonte: Autora, 2024.

Figura 26: Representação da proposta de fragmentação do β -Mirceno para m/z 69 e m/z 93



Fonte: Autora, 2024

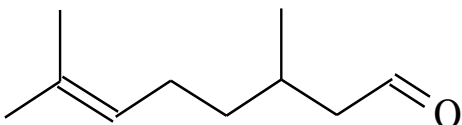
Para o β – Mirceno:

A fragmentação do pico base m/z= 93 segue a proposta, A fragmentação ocorreu a partir da quebra da ligação π , formando carbocátion secundário e radical, não ocorrerá rearranjo pois

o carbocátion secundário formado não possui H no carbono terciário vizinho. Após a quebra haverá rearranjo entre o H do C-1 e C – 7, neste momento a ligação π entre C – 6 e C-7 irá romperse a forma a ligação δ C – 6 e C- 1 ciclizando em anel de 6 membros. O elétron radicalar do C -1 irá formar ligação π com o elétron do C – 6, liberando assim o radical isopropil e consequentemente formando o cátion, $m/z = 93$.

A fragmentação do pico $m/z= 69$ segue proposta, quebra da ligação π , formando carbocation terciário em C -7 e radical em C -6, este radical irá formar ligação π com o elétron do C – 5, rompendo a ligação δ C – 5 e C – 4, liberando radical e formando o $m/z = 69$.

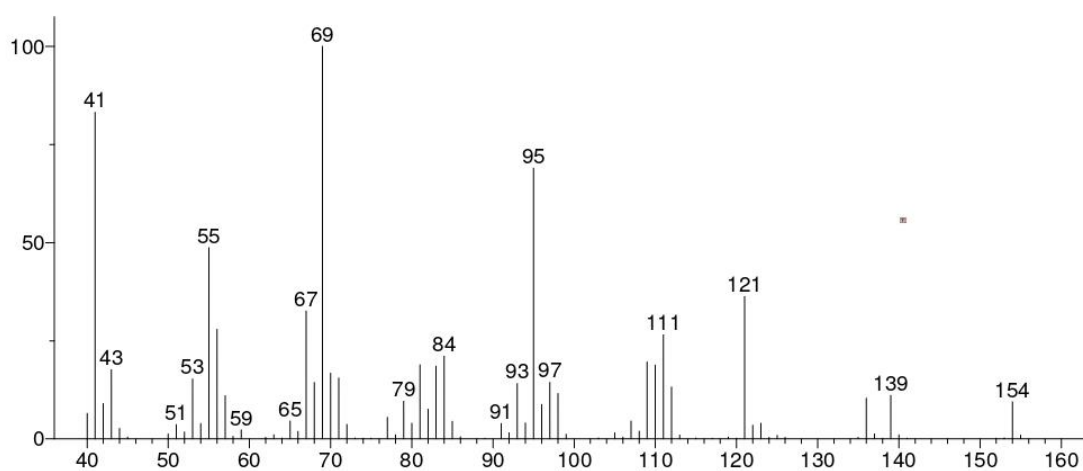
Quadro 2: Dados do Citronelal

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: 6-Octenal, 3,7-dimetil |
| | Nome usual: Citronelal |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₈ O |
| | Peso molecular aproximado: 154 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 27. Espectro de Massas do composto citronelal e (Tr = 19.879 min).

Unknown; InLib=113



(Text File) Scan 1491 (19.879 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

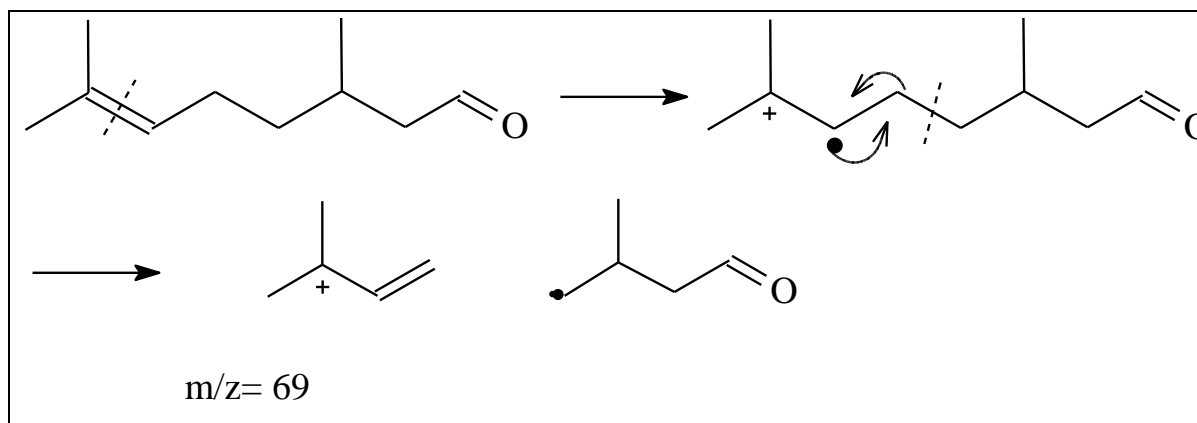
Name: Scan 1491 (19.879 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13490 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

Fonte: Autora, 2024.

Figura 28 - Proposta de fragmentação do Citronelal para o pico íon fragmentado em $m/z = 69$



Fonte: Autora, 2024

A fragmentação ocorreu a partir da quebra da ligação π , formando carbocátion terciário e radical, elétron radicalar do C -6 irá formar ligação π com o elétron do C - 5 liberando assim o radical e consequentemente formando o cátion, $m/z = 69$.

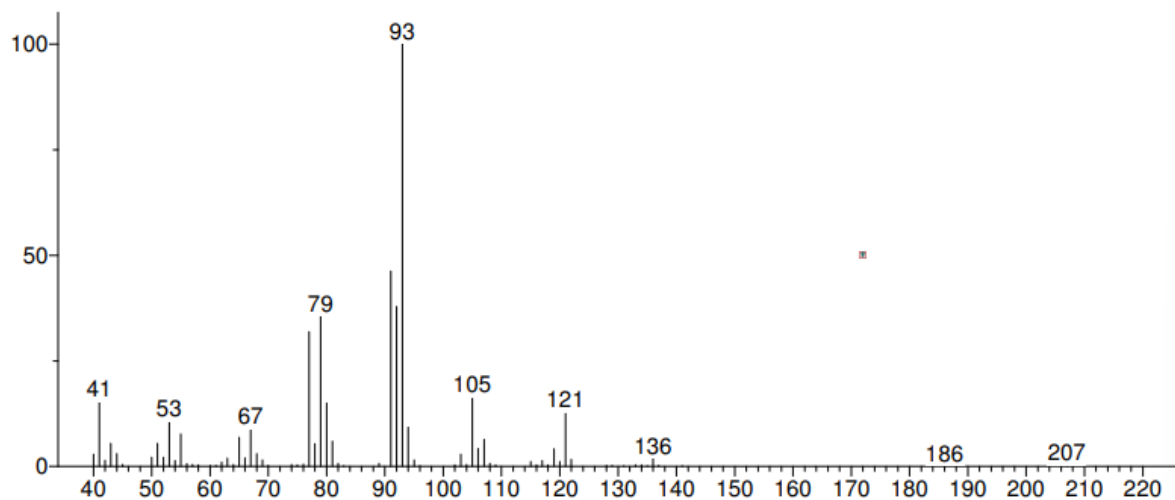
Quadro 3: Dados do E- β -Ocimeno

| | |
|--|--------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: trans-3,7-Dimetil-1,3,6-Octatrieno |
| | Nome usual: E- β -Ocimeno |
| | Fórmula molecular: $C_{10}H_{16}$ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 29: Espectro de Massas do E-β-Ocimeno (TR = 13.008 min)

Unknown; InLib=-100



(Text File) Scan 821 (13.008 min): AM-COF-05-07-24.D\data.ms

Name: Scan 821 (13.008 min): AM-COF-05-07-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 14223 DB: Text File

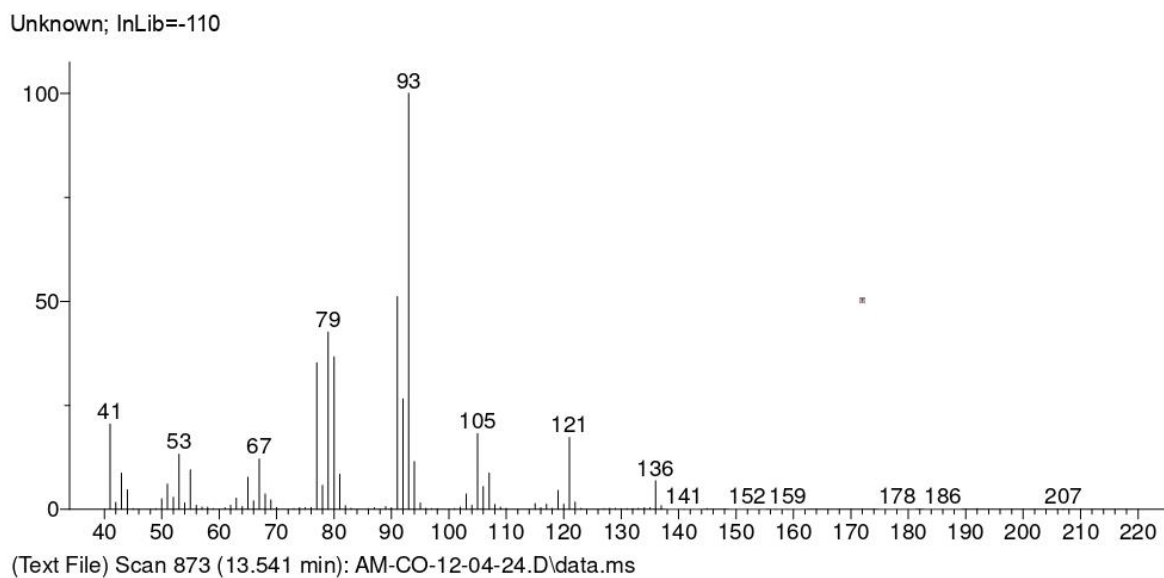
Fonte: Autora, 2024.

Quadro 4: Dados do Z-β-Ocimeno

| | |
|--|---------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 1,3,6-Octatrieno, 3,7-dimetil-, (Z) |
| | Nome usual: Z-β-Ocimeno |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

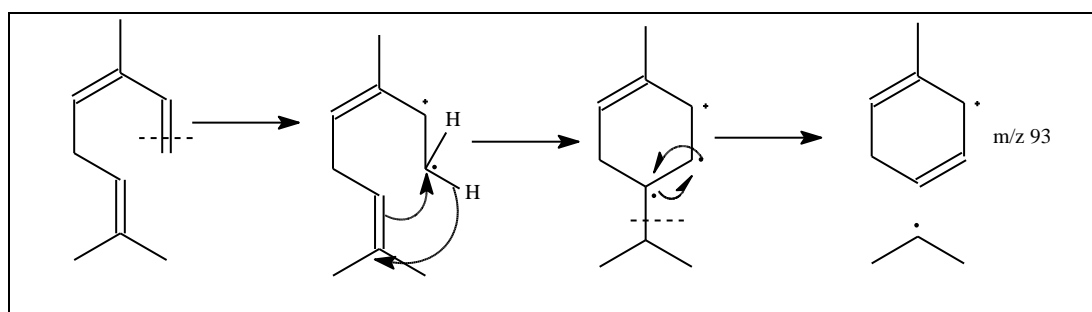
Fonte: IUPAC.

Figura 30: Espectro de Massas do Z- β -Ocimeno (TR = 13.541 min)



Fonte: Autora, 2024.

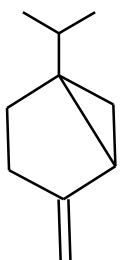
Figura 31: Representação da proposta de fragmentação do Z- β -Ocimeno e E- β -Ocimeno para m/z 93



Fonte: Autora, 2024.

A proposta de fragmentação do Z- β -Ocimeno e E- β -Ocimeno para o pico base m/z 93 segue o mesmo padrão do β - Mirceno (figura 26).

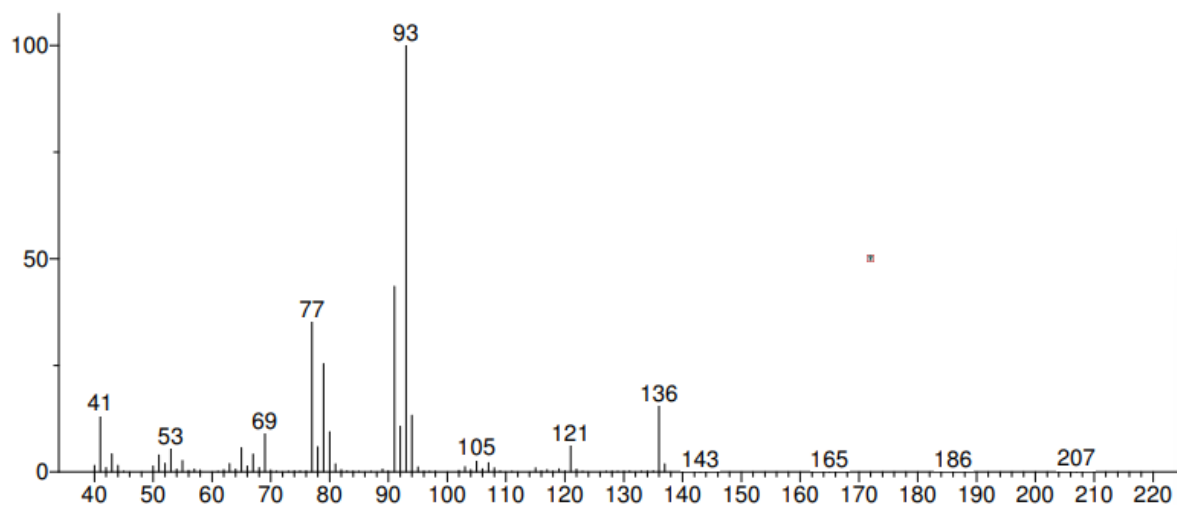
Quadro 5: Dados do Sabineno.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: Bicyclo[3.1.0]hexano, 4-metileno-1-(1-metiletil)- |
| | Nome usual: Sabineno |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 32. Espectro de Massas do composto Sabineno e (Tr = 9.603 mim).

Unknown; InLib=-113



(Text File) Scan 489 (9.603 min): AM-CO-04-07-24.D\data.ms

Name: Scan 489 (9.603 min): AM-CO-04-07-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 14214 DB: Text File

Fonte: Autora, 2024.

Figura 33: Representação das propostas de fragmentações do Sabineno de Santos (2010) para m/z 93, 79 e 121.

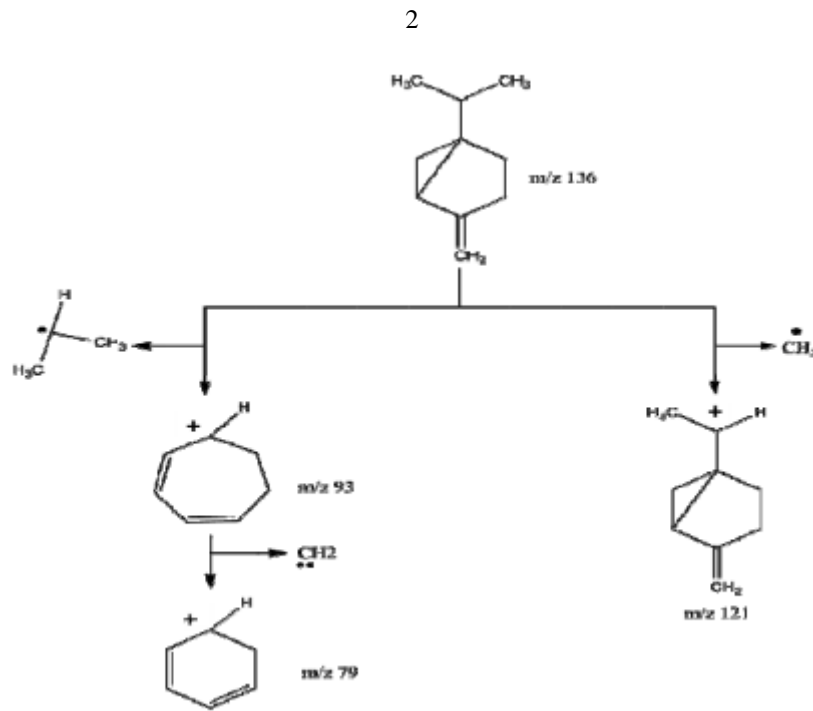
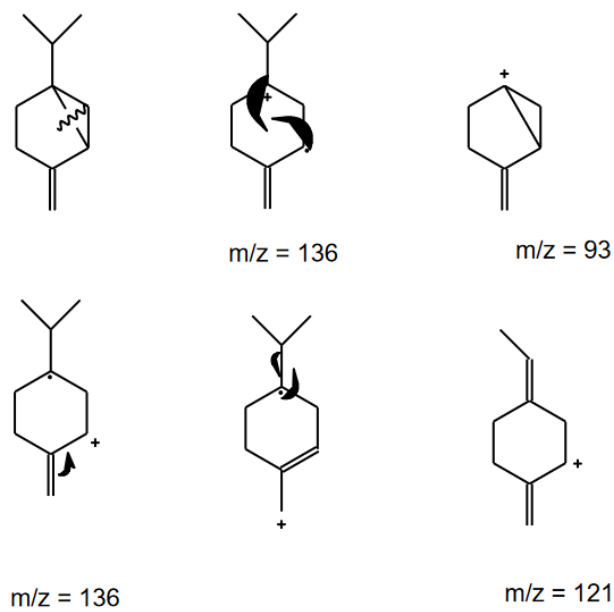
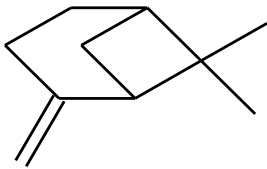


figura 34: Propostas de fragmentação do Sabineno para m/z 136, 93 e 121



Fonte: Santos, 2021.

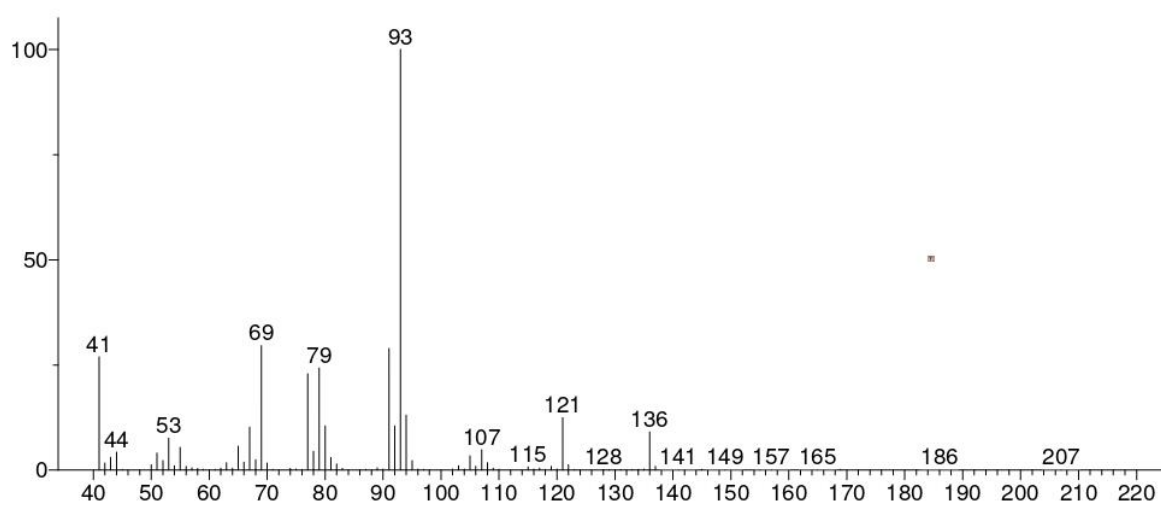
Quadro 6: Dados do Pineno.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: Bicyclo [3.1.1] hepteno, 6,6-dimetil, 2metileno2,2(10)-Pineno |
| | Nome usual: Pineno |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 35. Espectro de Massas do composto Pineno e (Tr = 9.705 mim).

Unknown; InLib=-113



(Text File) Scan 499 (9.705 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

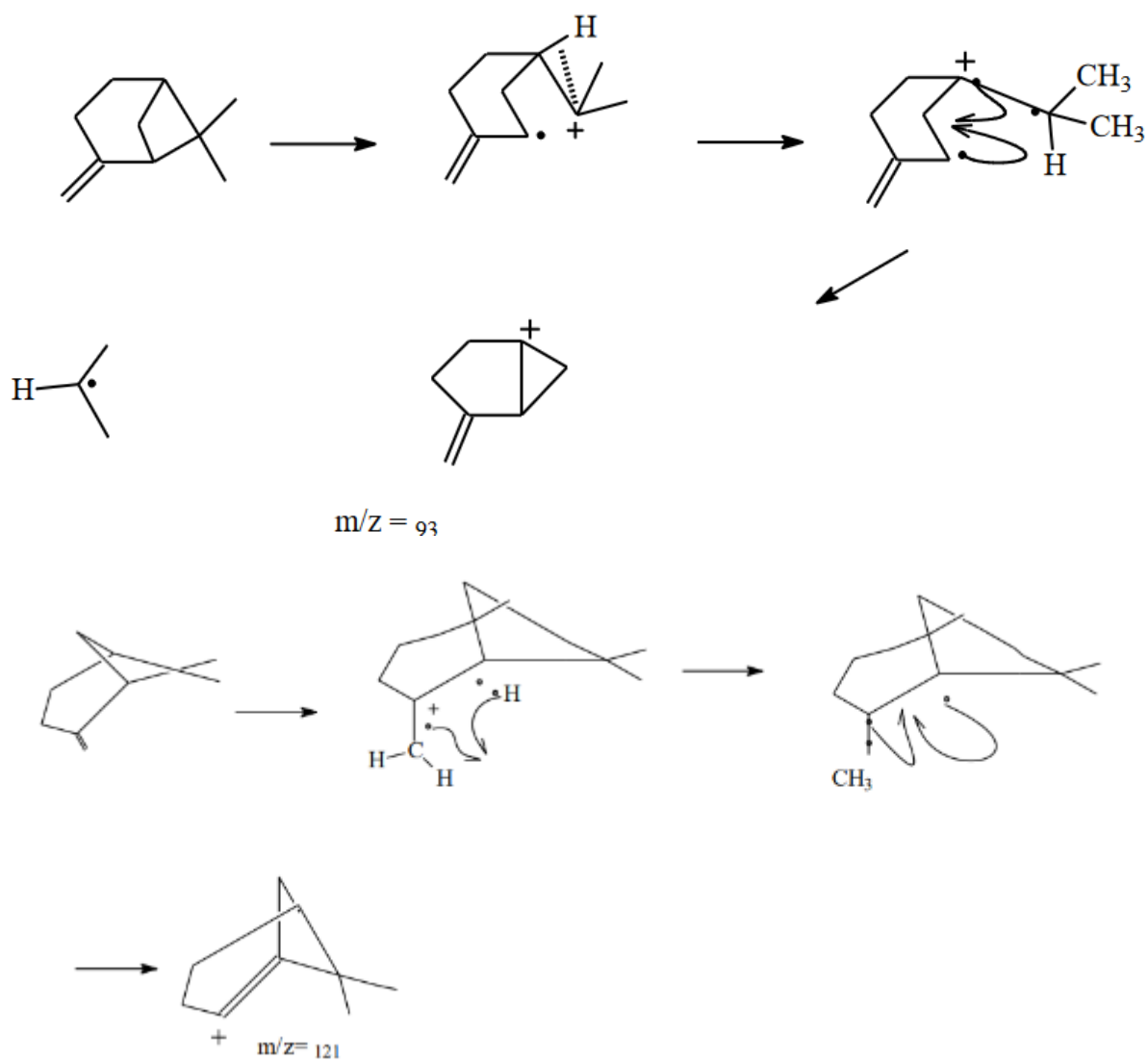
Name: Scan 499 (9.705 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13493 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

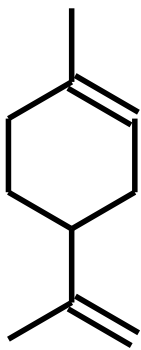
Fonte: Autora, 2024.

Figura 36: Proposta de fragmentação dos $m/z = 93$ e $m/z = 121$ partindo do Pineno



Fonte: Mazzinghy, 2021.

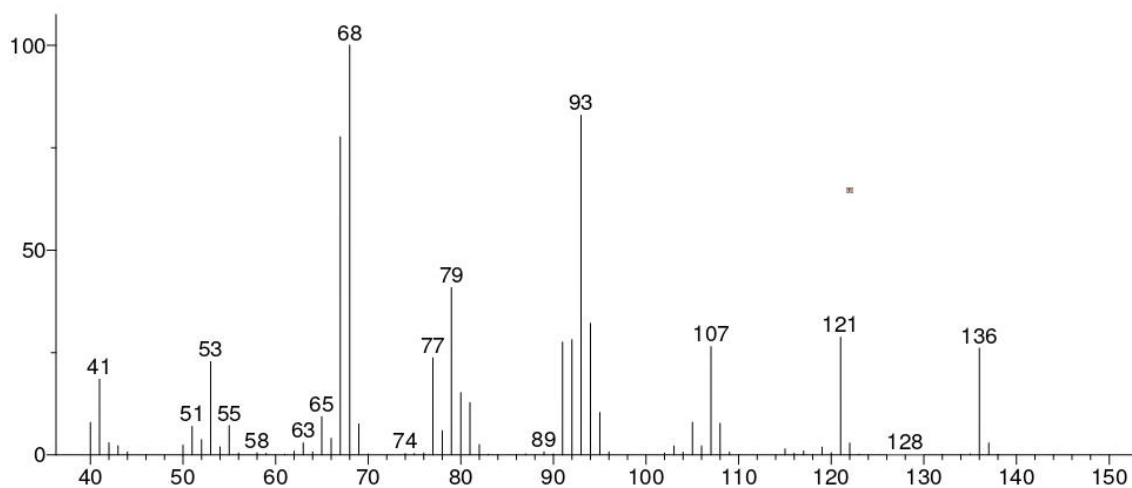
Quadro 7: Dados do D-Limoneno.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: 1-ciclohexeno, 1-metil-4-, 1-metileno, 2-menta-1, 8-dieno |
| | Nome usual: D-Limoneno |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 37: Espectro de Massas do composto Limoneno e sua estrutura molecular (Tr = 12.351 mim)

Unknown; InLib=-110



(Text File) Scan 757 (12.351 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

Name: Scan 757 (12.351 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13489 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

Fonte: Autora, 2024.

Figura 38: Proposta de fragmentação pico 68, pico retirado de Pavia (2015).

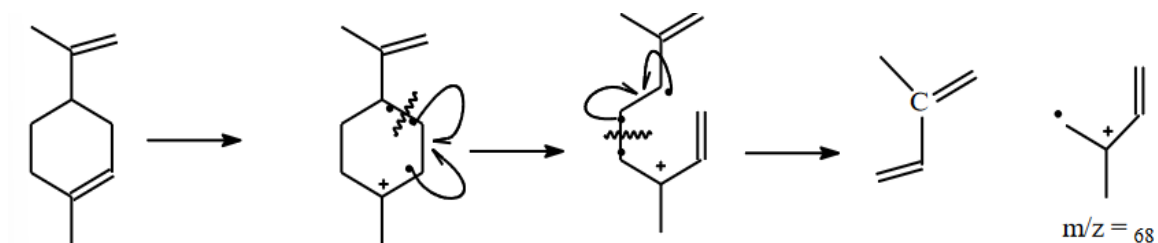
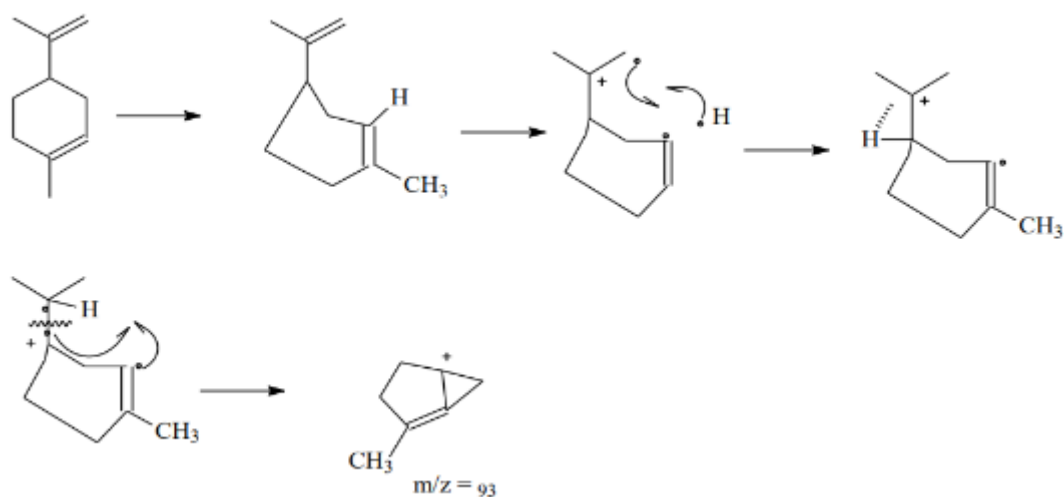


Figura 39: Representação da proposta de fragmentação do D-limoneno para m/z 93 de



Fonte: Mazzinghy, (2021)

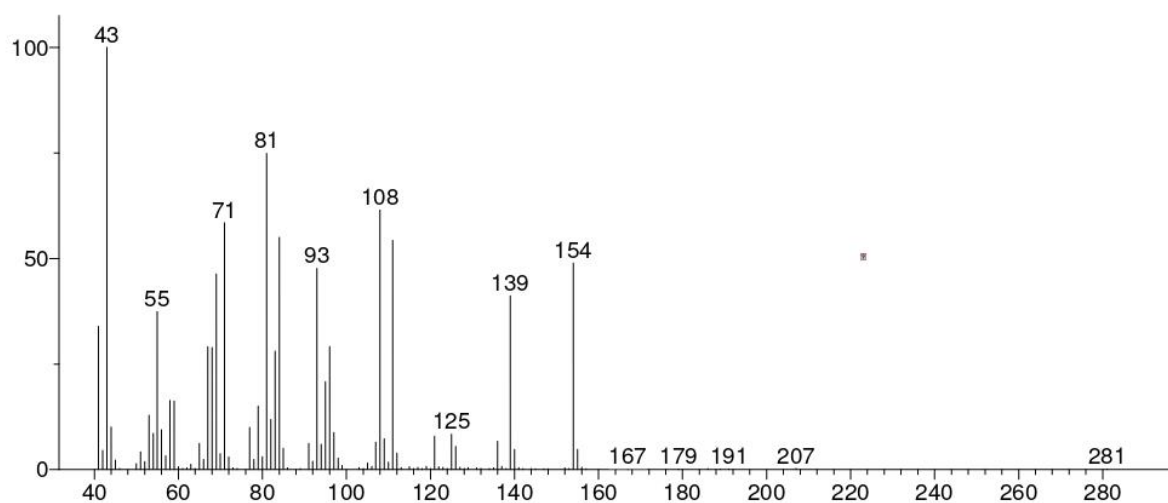
Quadro 8: Dados do Eucaliptol.

| | |
|--|----------------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 1,3,3-Trimetil-2-oxabicyclo [2.2.2] octano |
| | Nome usual: Eucaliptol |
| | Fórmula molecular: $C_{10}H_{18}O$ |
| | Peso molecular aproximado: 154 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 40: Espectro de Massas do Eucaliptol (TR = 12,474 min)

Unknown; InLib=398



(Text File) Scan 769 (12.474 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

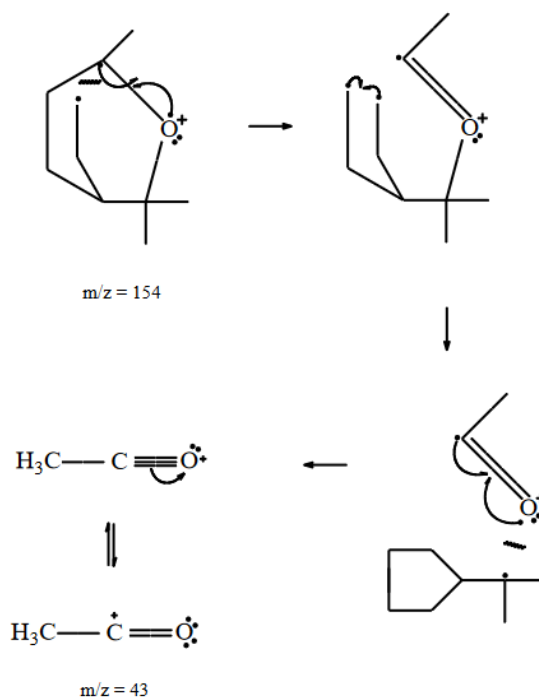
Name: Scan 769 (12.474 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13491 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

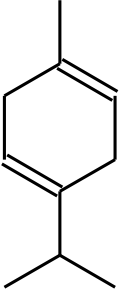
Fonte: Autora, 2024.

Figura 41: Representação da proposta de fragmentação do Eucalyptol para m/z 43 e m/z 154 de



Fonte: Silva (2018).

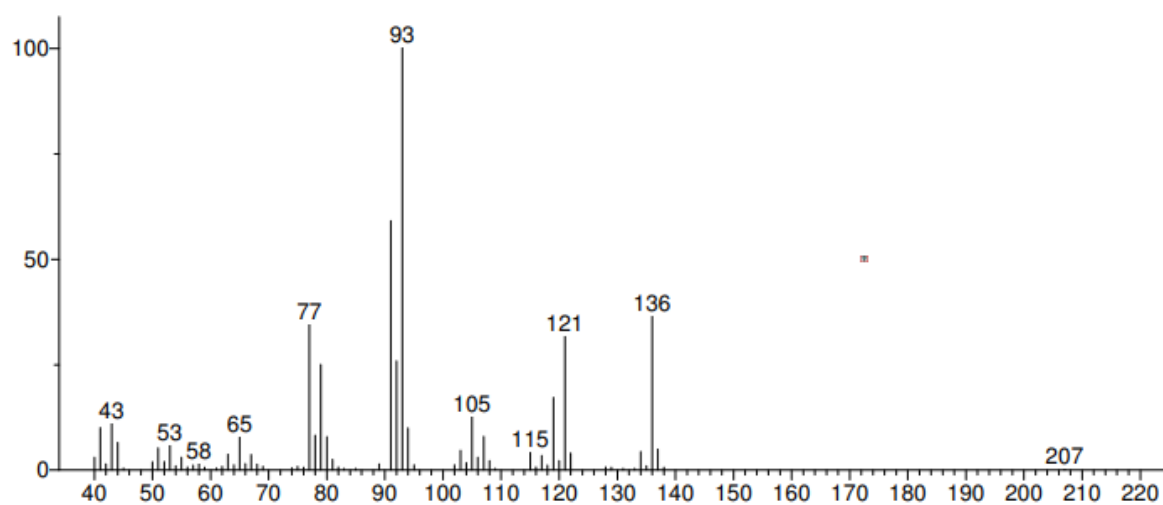
Quadro 9: Dados do γ -Terpineno.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: 1,4-Ciclohexadieno, 1-metil-4-(1-metiletil) |
| | Nome usual: γ -Terpineno |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 42: Espectro de Massas do γ -Terpineno (TR = 14.064min)

Unknown; InLib=-134



(Text File) Scan 924 (14.064 min): AM-CO-23-08-25.D\data.ms

Fonte: Autora, 2024.

Figura 43: Proposta de fragmentação de Alves (1998), do $m/z = 121$, à partir do íon molecular

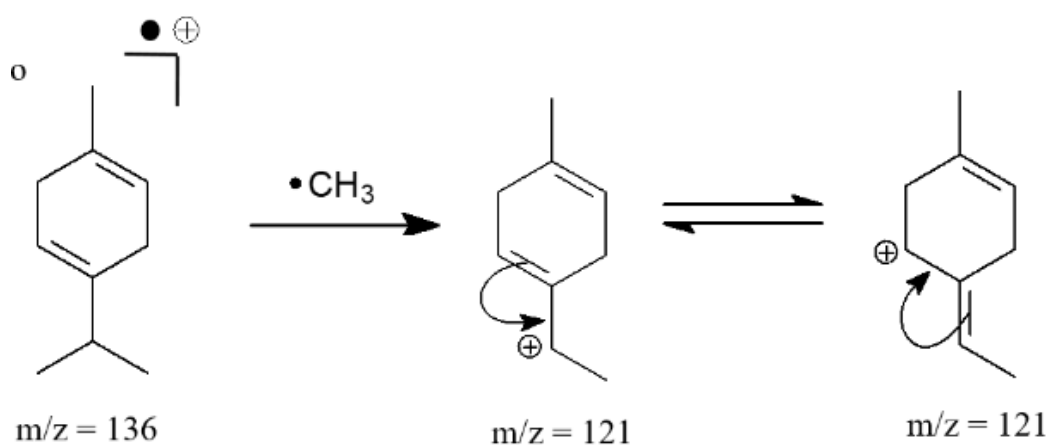
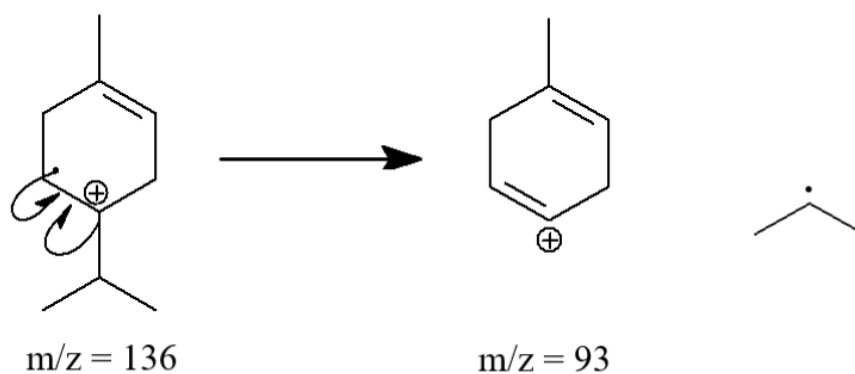


Figura 44: Proposta de fragmentação do $m/z = 93$, partindo do íon molecular.



Fonte: Silva, 2023.

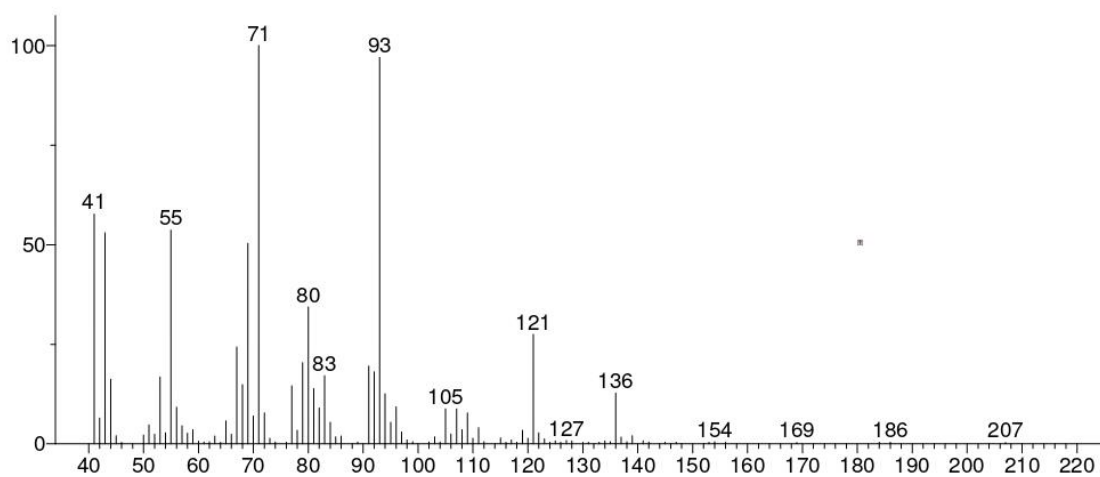
Quadro 10: Dados do Linalool.

| | |
|--|---------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 3,7-dimetil-octa-1,6-dien-3-ol |
| | Nome usual: Linalool |
| | Fórmula molecular: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ |
| | Peso molecular aproximado: 154 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 45: Espectro de Massas do Linalool (Tr = 12.474 min)

Unknown; InLib=120



(Text File) Scan 1167 (16.556 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

Name: Scan 1167 (16.556 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13495 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

Fonte: Autora, 2024.

Figura 46: Proposta de fragmentação do $m/z = 71$, partindo do Linalool.

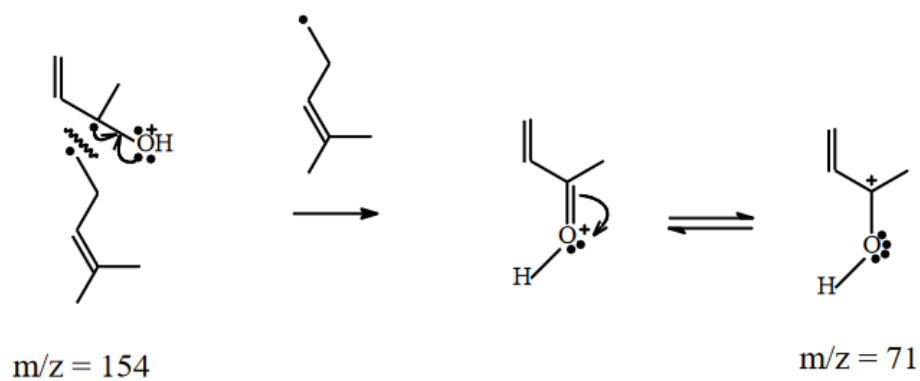
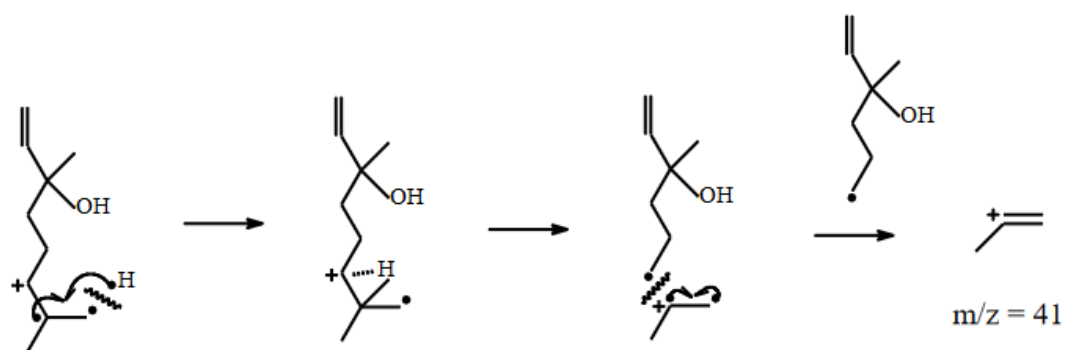


Figura 47: Proposta de fragmentação do $m/z = 41$, partindo do Linalool



Fonte: Silva, 2018

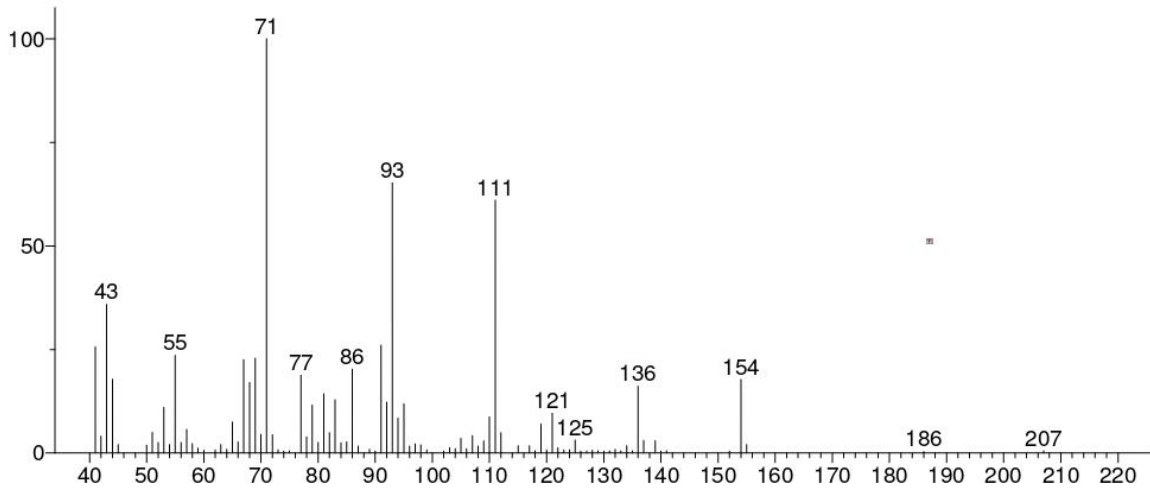
Quadro 11: Dados do Terpinen-4-ol.

| | |
|--|-----------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 4-metil-1-isopropil-3-ciclohexen-1-ol |
| | Nome usual: Terpinen-4-ol |
| | Fórmula molecular: $C_{10}H_{18}O$ |
| | Peso molecular aproximado: 154 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 48: Espectro de Massas do Terpinen-4-ol (Tr = 21.182 min)

Unknown; InLib=155



(Text File) Scan 1618 (21.182 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

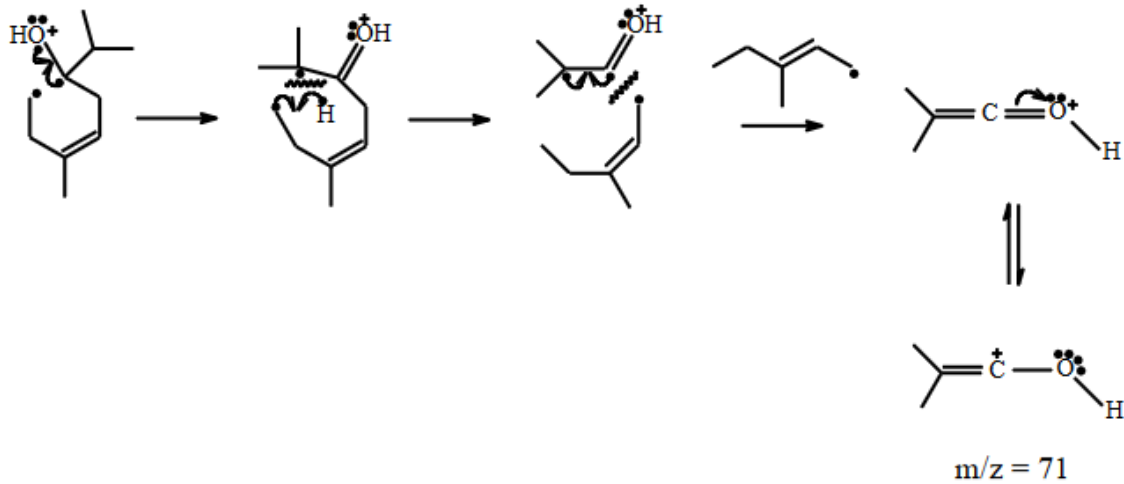
Name: Scan 1618 (21.182 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13496 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

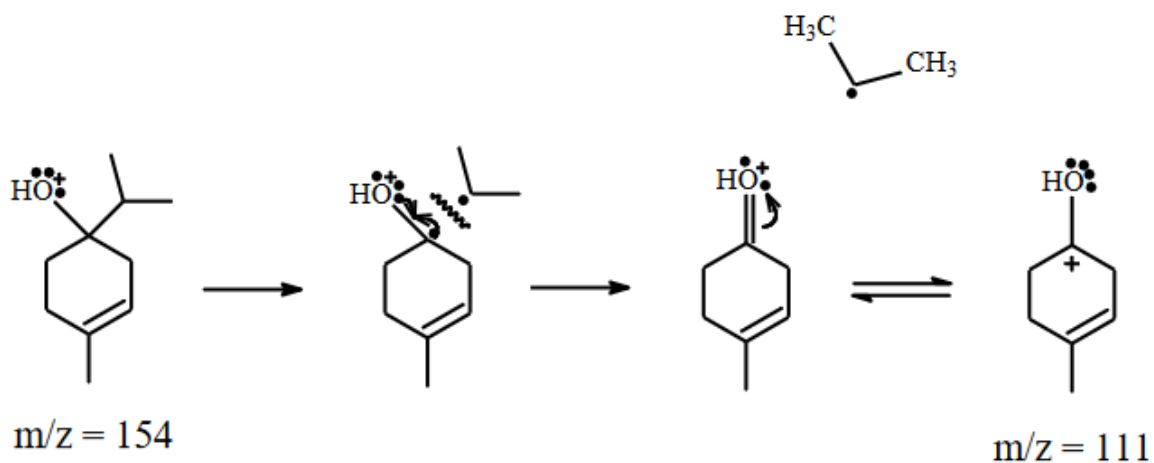
Fonte: Autora, 2024.

Figura 49: Proposta de fragmentação do m/z = 71, partindo do Terpinen-4-ol.



Fonte: Silva, 2018

Figura 50: proposta de fragmentação do $m/z = 111$, partindo do Terpinen-4-ol.



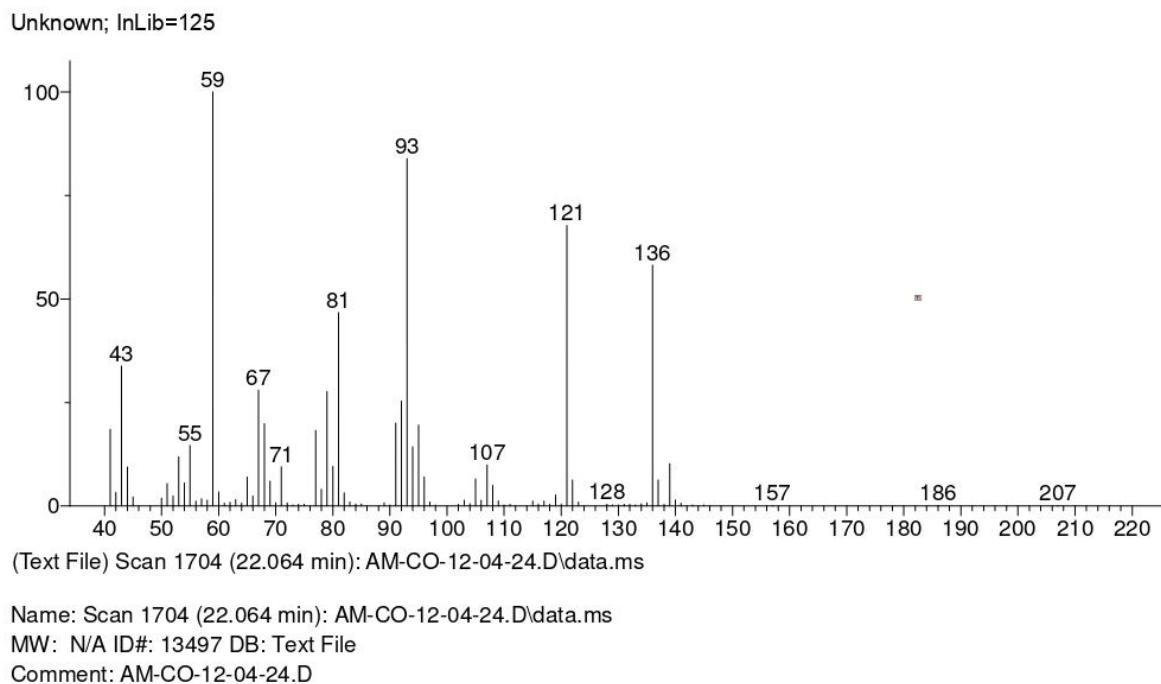
Fonte: Silva, 2018

Quadro 12: Dados do Terpineol.

| | |
|--|---------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 3-Ciclohexeno-1metanol,4-trimetil |
| | Nome usual: Terpineol |
| | Fórmula molecular: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ |
| | Peso molecular aproximado: 154 g/mol |

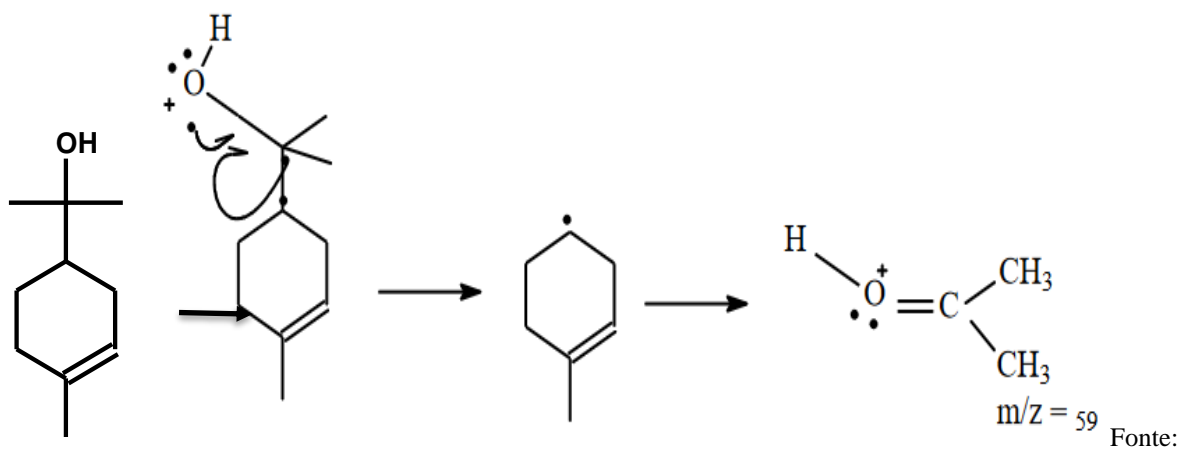
Fonte: IUPAC.

Figura 51: Espectro de Massas do composto Terpeneol e sua estrutura molecular (Tr = 22.064 mim)



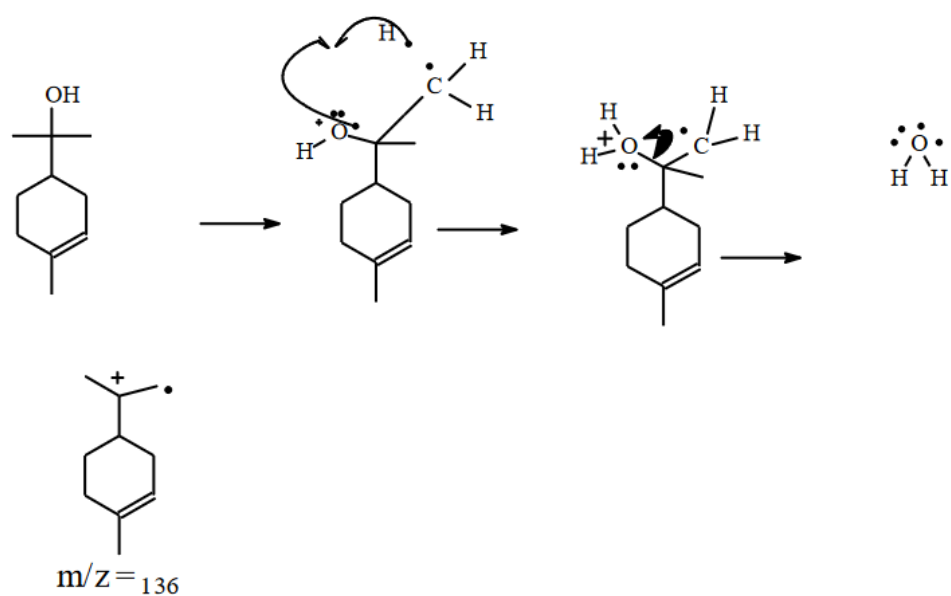
Fonte: Autora, 2024.

Figura 52: Proposta de fragmentação m/z = 59 partindo do Terpeneol



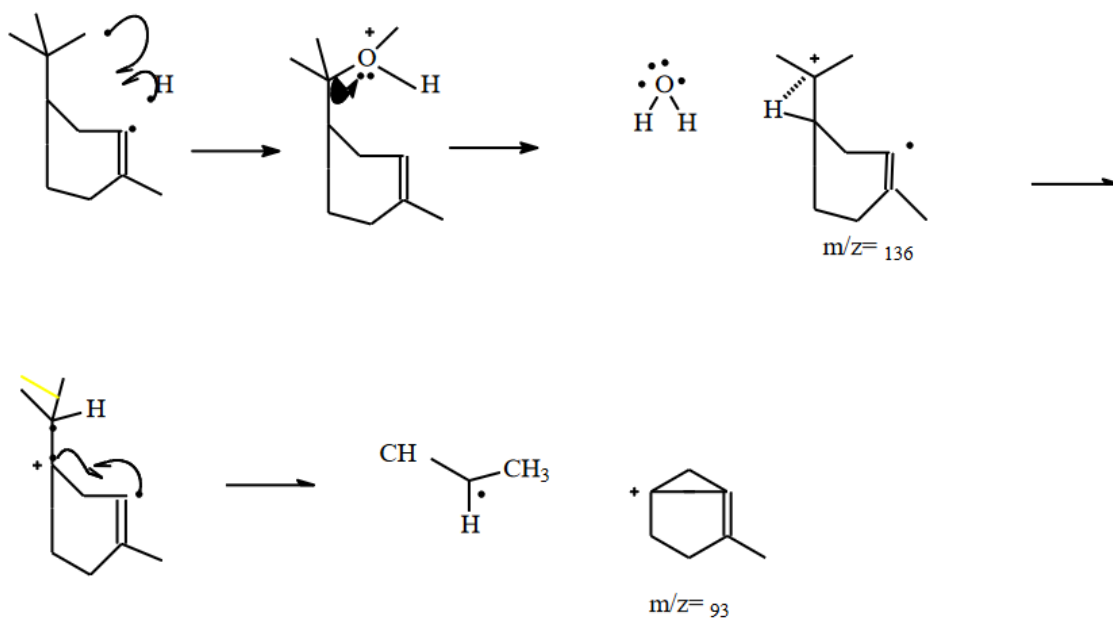
Fonte: Mazzinghy, 2021

Figura 53: Proposta de fragmentação do $m/z = 136$, tradicional retida de água partindo do Terpeneol.



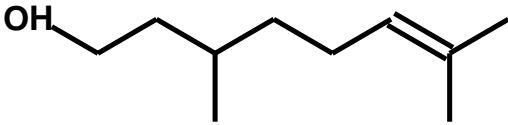
Fonte: Mazzinghy, 2021

Figura 54: Proposta de fragmentação $m/z = 136$ e $m/z = 93$ partindo do Terpeneol



Fonte: Mazzinghy, 2021

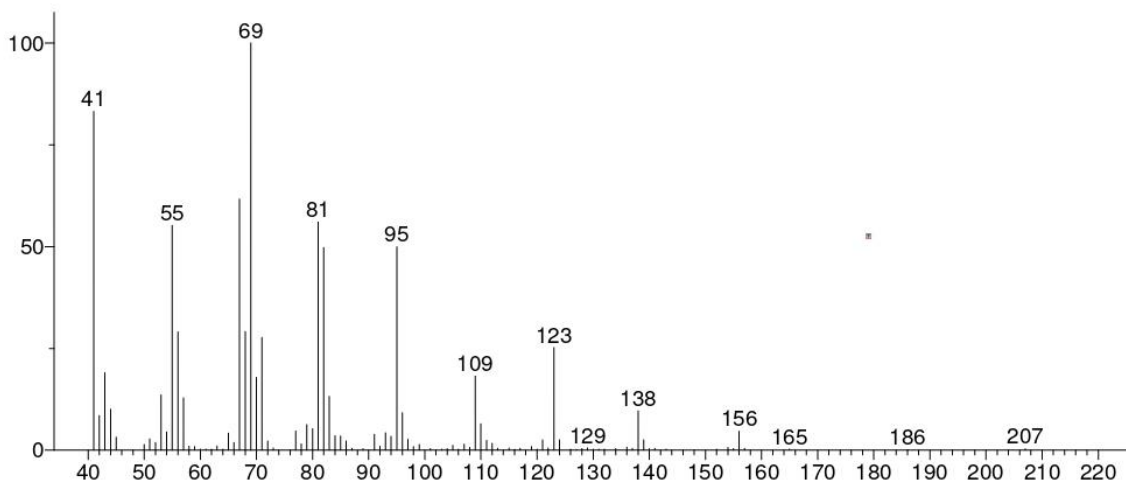
Quadro 13: Dados do Citronelol.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: 6-Octenal, 3,7-dimetil |
| | Nome usual: Citronelol |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₈ O |
| | Peso molecular aproximado: 154 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 55 - Espectro de massas e a estrutura molecular do Citronelol

Unknown; InLib=109



(Text File) Scan 1962 (24.710 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

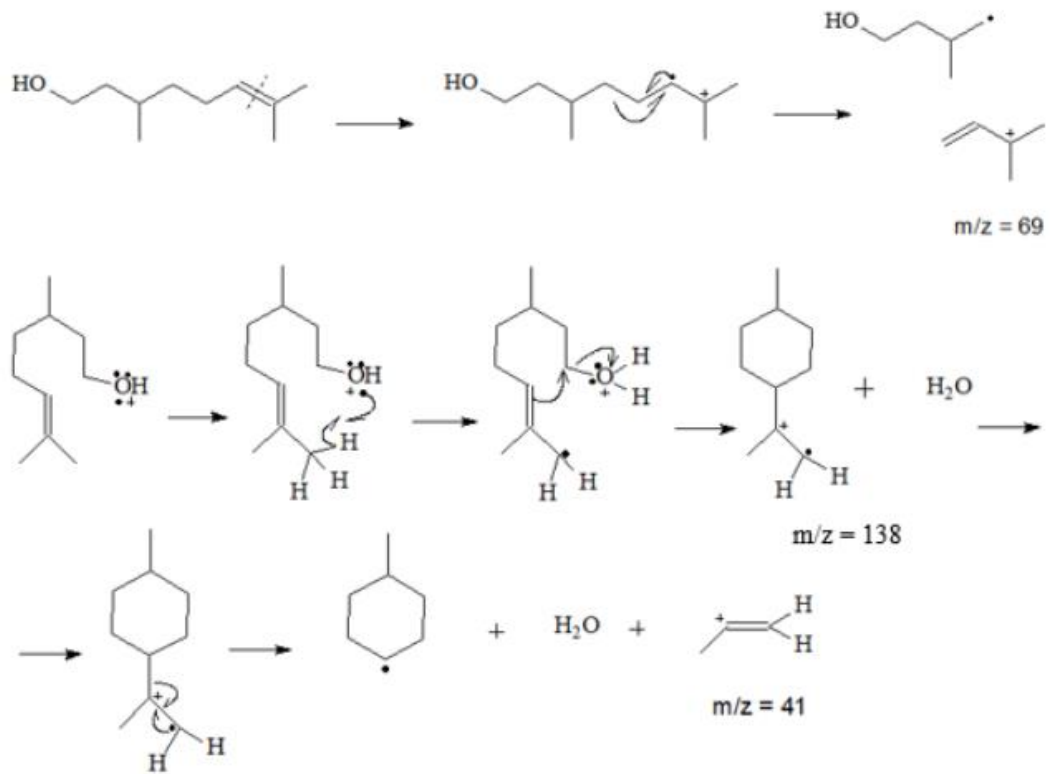
Name: Scan 1962 (24.710 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13498 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

Fonte: Autora, 2024.

Figura 56 - Proposta de fragmentação do Citronelol para o pico íon fragmentado em m/z = 41



Fonte: Oliveira, 2021.

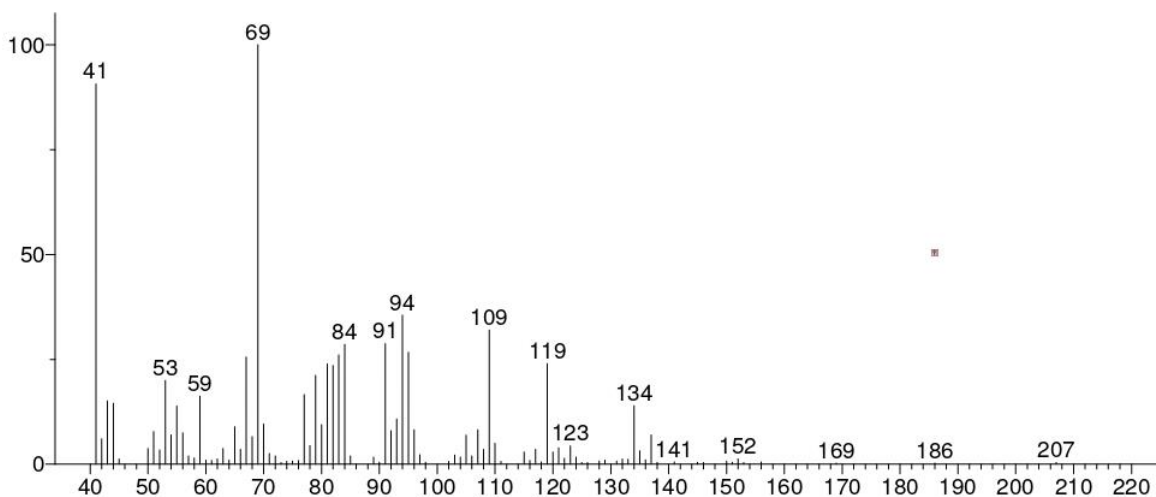
Quadro 14: Dados do α -Citral.

| | |
|--|-------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 2,6-Octadienal, 3,7-dimetil-, (Z) |
| | Nome usual: α -Citral |
| | Fórmula molecular: $C_{10}H_{16}O$ |
| | Peso molecular aproximado: 152 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 57 - Espectro de massas e a estrutura molecular do α -Citral

Unknown; InLib=-138



(Text File) Scan 2029 (25.397 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

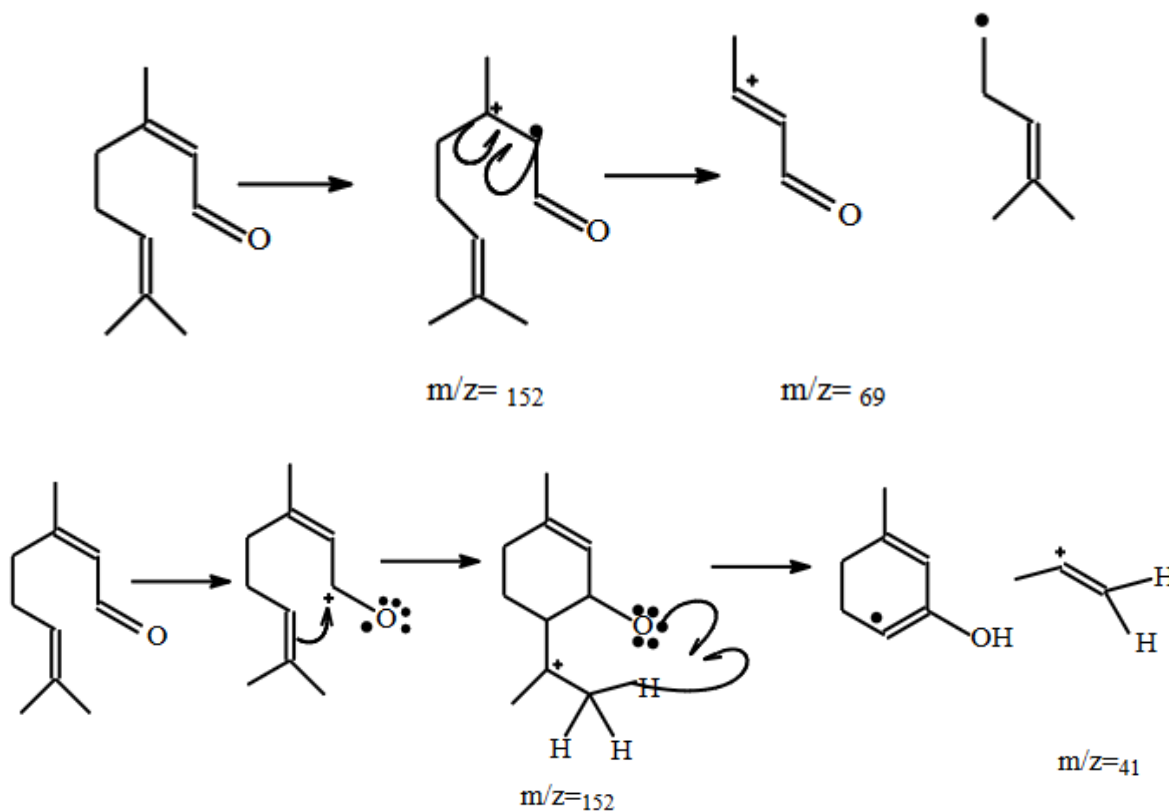
Name: Scan 2029 (25.397 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

MW: N/A ID#: 13500 DB: Text File

Comment: AM-CO-12-04-24.D

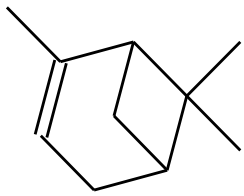
Fonte: Autora, 2024.

Figura 58: Proposta de fragmentação do composto Z- Citral (Pico molecular $m/z = 152$, picos $m/z = 69$, $m/z = 41$, $m/z = 123$).



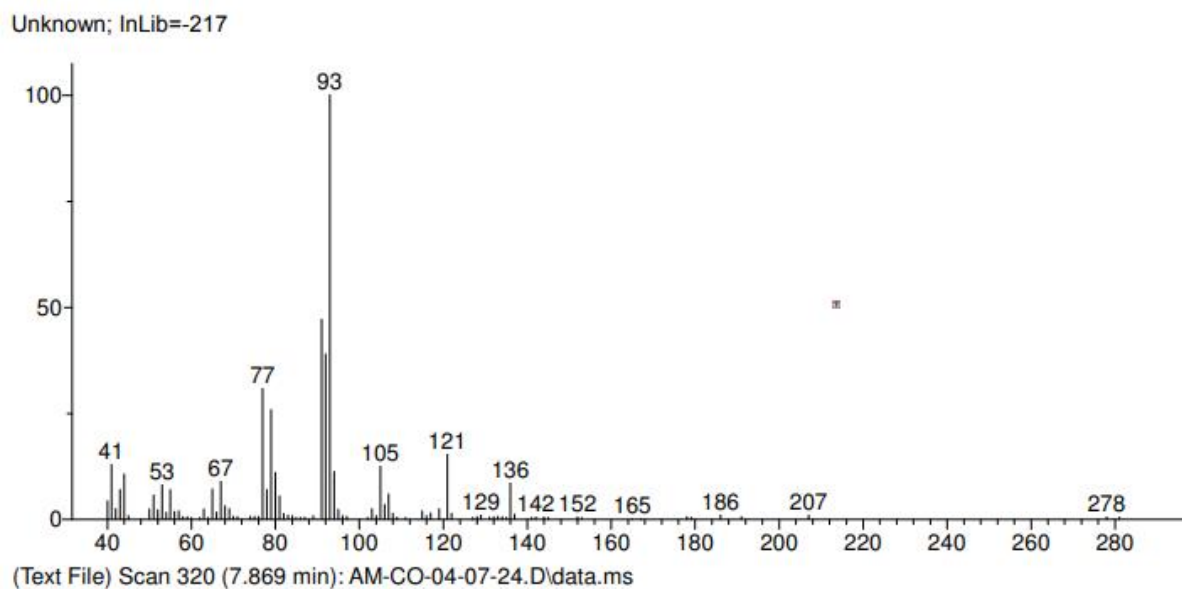
Fonte: Moreira, 2018

Quadro 15: Dados do α -Pineno.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: (1R)-2,6,6-Trimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-eno |
| | Nome usual: α -Pineno |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ |
| | Peso molecular aproximado: 136 g/mol |

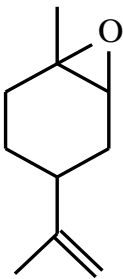
Fonte: IUPAC.

Figura 59. Espectro de Massas do composto α -Pineno e (Tr = 7.869min).



Fonte: Autora, 2024

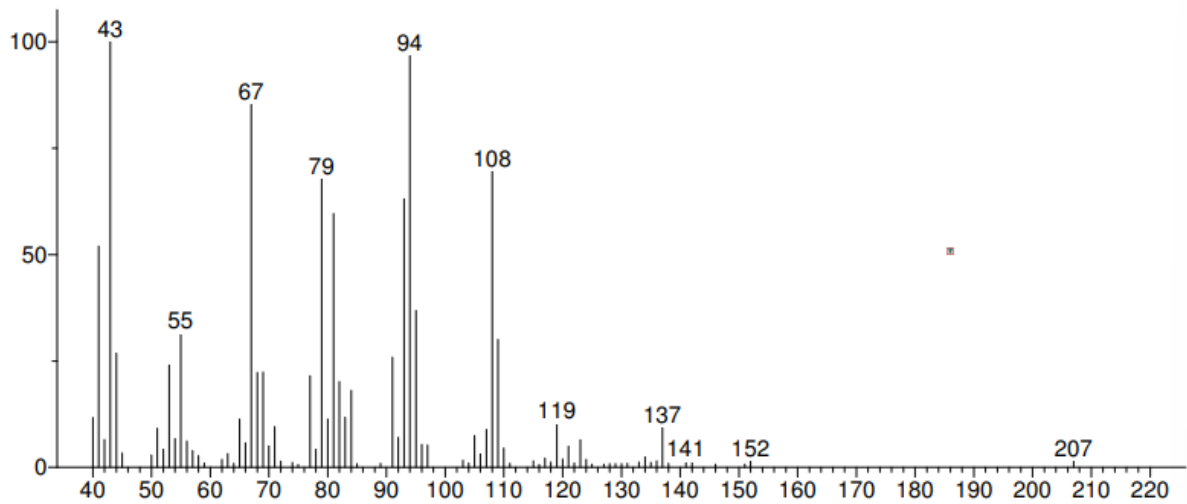
Quadro 16: Dados do Óxido de limoneno, trans e cis.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Nomenclatura IUPAC: (1S,4R,6R)-1-metil-4-prop-1-en-2-il-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano |
| | Nome usual: Óxido de limoneno, trans |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ O |
| | Peso molecular aproximado: 152 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 60. Espectro de Massas do composto Óxido de limoneno, trans (Tr = 18.761 mim).

Unknown; InLib=177



(Text File) Scan 1382 (18.761 min): AM-CO-04-07-24.D\data.ms

Name: Scan 1382 (18.761 min): AM-CO-04-07-24.D\data.ms

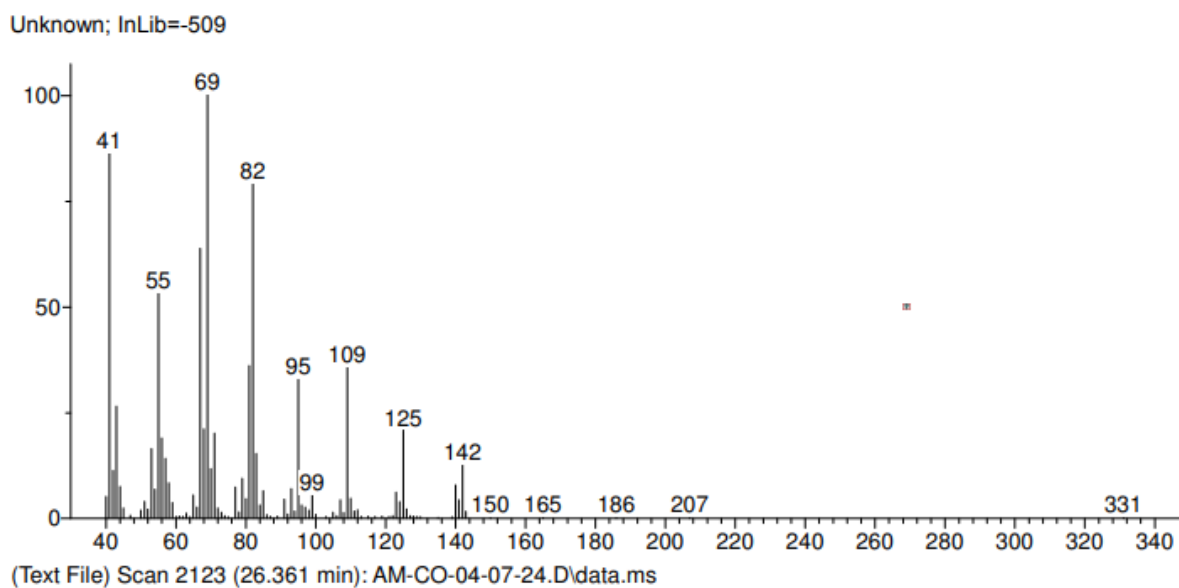
Fonte: Autora, 2024.

Quadro 17: Dados do 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil.

| | |
|--|-----------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil |
| | Nome usual: Melonol |
| | Fórmula molecular: C ₉ H ₁₈ O |
| | Peso molecular aproximado: 142 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 61. Espectro de Massas do composto 5-Hepten-1-ol, 2,6-dimetil
(Tr = 26.361 min).



Name: Scan 2123 (26.361 min): AM-CO-04-07-24.D\data.ms

Fonte: Autora, 2024.

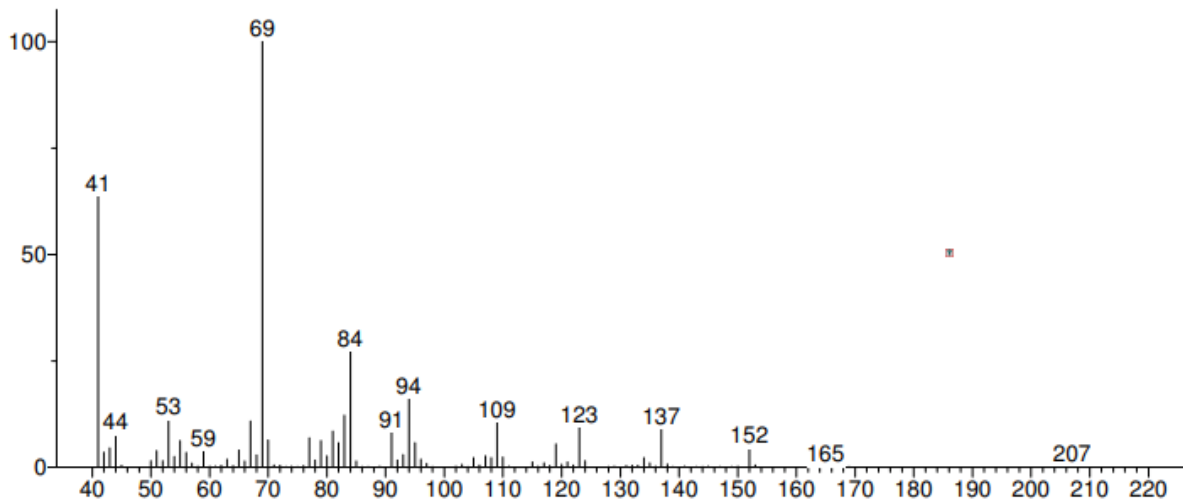
Quadro 18: Dados do Citral.

| | |
|--|------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 1.2,6-Octadienal, 3,7-dimetil. |
| | Nome usual: Citral |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ O |
| | Peso molecular aproximado: 152 g/mol. |

Fonte: IUPAC.

Figura 62. Espectro de Massas do composto Citral (Tr = 27.336 min).

Unknown; InLib=242



(Text File) Scan 2218 (27.336 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

Name: Scan 2218 (27.336 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

Fonte: Autora, 2024.

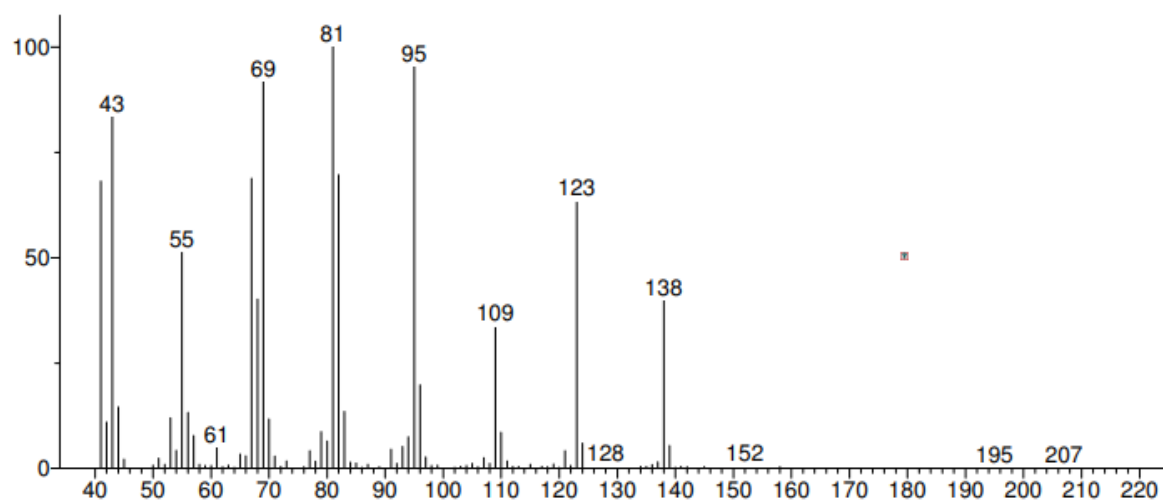
Quadro 19: Dados do Acetato de Citronelol.

| | |
|--|-------------------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 4,3,7-Dimetil-6-octenil acetato |
| | Nome usual: Acetato de Citronelol |
| | Fórmula molecular: C ₁₂ H ₂₂ O ₂ |
| | Peso molecular aproximado: 198 g/mol. |

Fonte: IUPAC.

Figura 63. Espectro de Massas do composto Acetato de Citronelol (Tr = 32.710 min).

Unknown; InLib=-124



(Text File) Scan 2742 (32.710 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

Fonte: Autora, 2024.

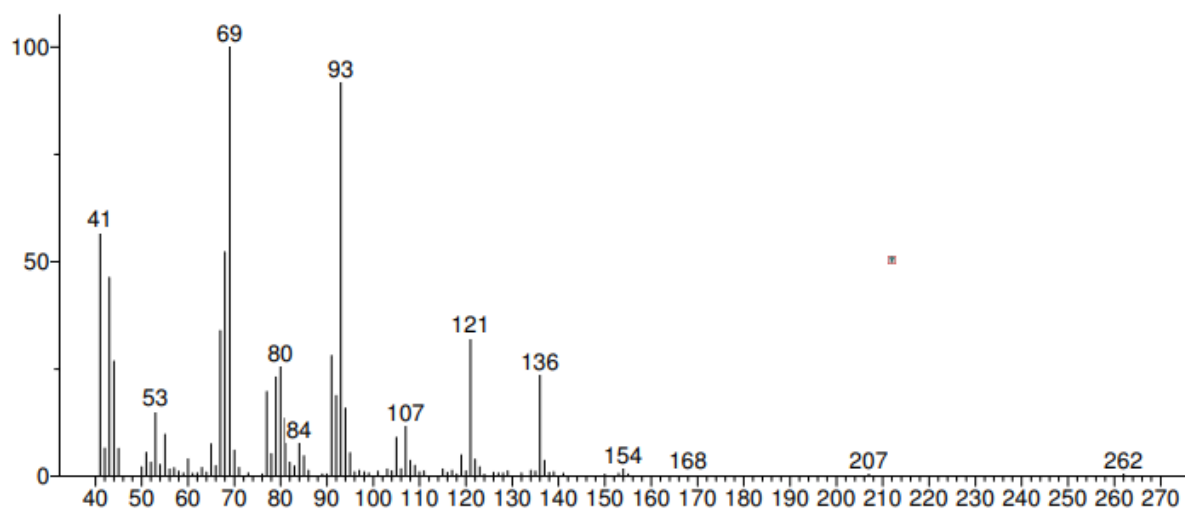
Quadro 20: Dados do (R)-acetato de lavandulila.

| | |
|--|---------------------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: (R)-2-isopropenil-5-metil-4-hexen-1-il acetato. |
| | Nome usual: (R)-acetato de lavandulila |
| | Fórmula molecular: C ₁₂ H ₂₀ O ₂ |
| | Peso molecular aproximado: 196 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 64. Espectro de Massas do composto (R)-acetato de lavandulila (Tr = 33.408 mim).

Unknown; InLib=-246



Fonte: Autora, 2024.

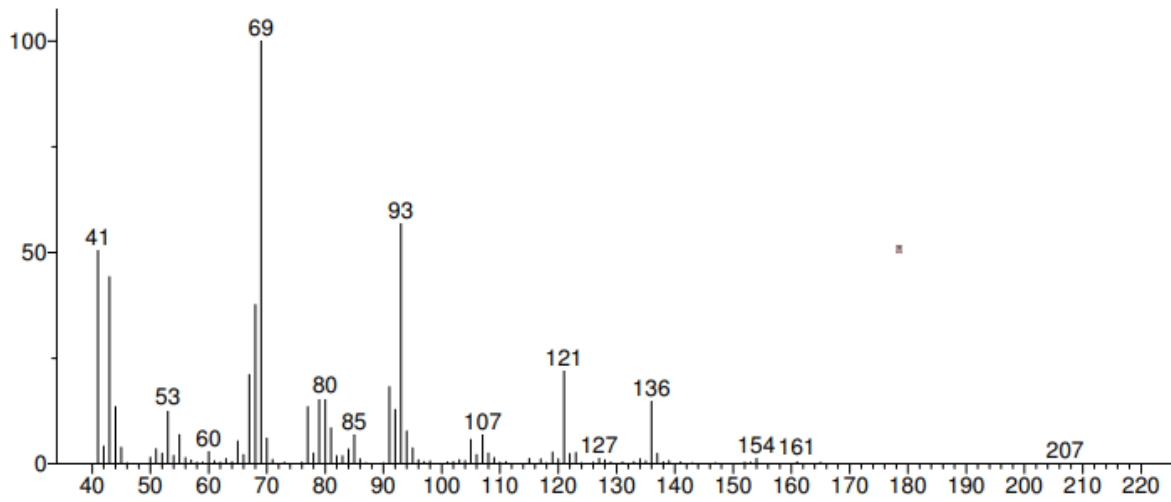
Quadro 21: Dados do Acetato de geranila.

| | |
|--|-------------------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimetil-, acetato |
| | Nome usual: Acetato de geranila |
| | Fórmula molecular: C ₁₂ H ₂₀ O ₂ |
| | Peso molecular aproximado: 196 g/mol. |

Fonte: IUPAC.

Figura 65. Espectro de Massas do composto Acetato de geranila (Tr = 34.618 mim).

Unknown; InLib=-197



(Text File) Scan 2928 (34.618 min): AM-CO-12-04-24.D\data.ms

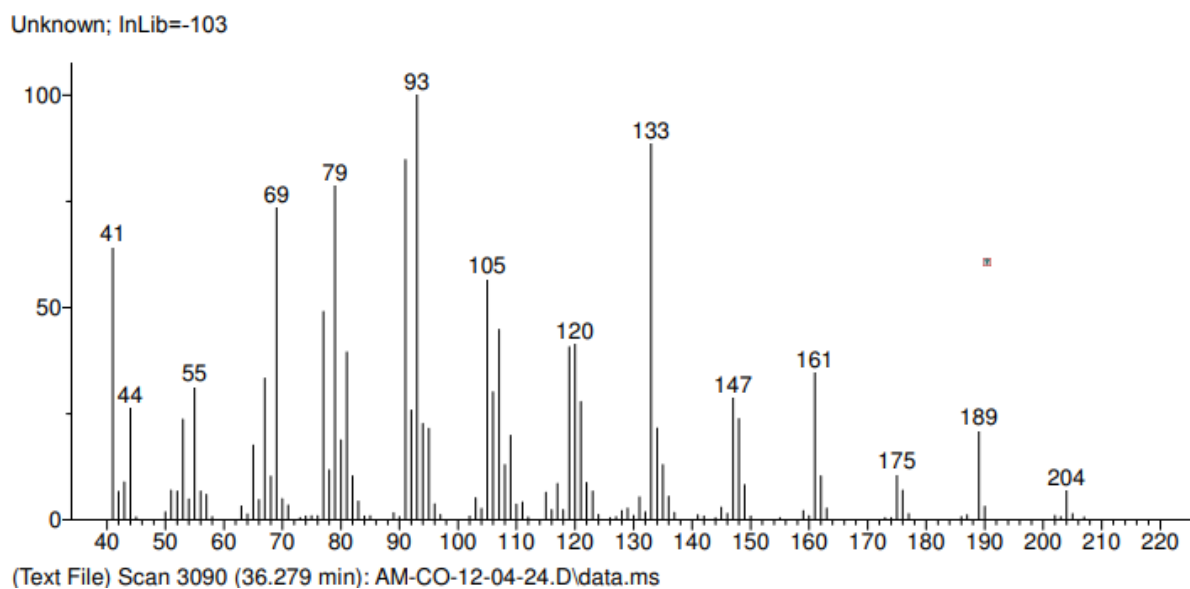
Fonte: Autora, 2024.

Quadro 22: Dados do Cariofileno

| | |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: Biciclo[7.2.0]undec-4-eno, 4,11,11-trimetil-8-metileno-, [1R-(1R,4E,9S)] |
| | Nome usual: Cariofileno |
| | Fórmula molecular: C ₁₅ H ₂₄ |
| | Peso molecular aproximado: 204 g/mol. |

Fonte: IUPAC.

Figura 66. Espectro de Massas do composto Cariofileno (Tr = 36.279min).



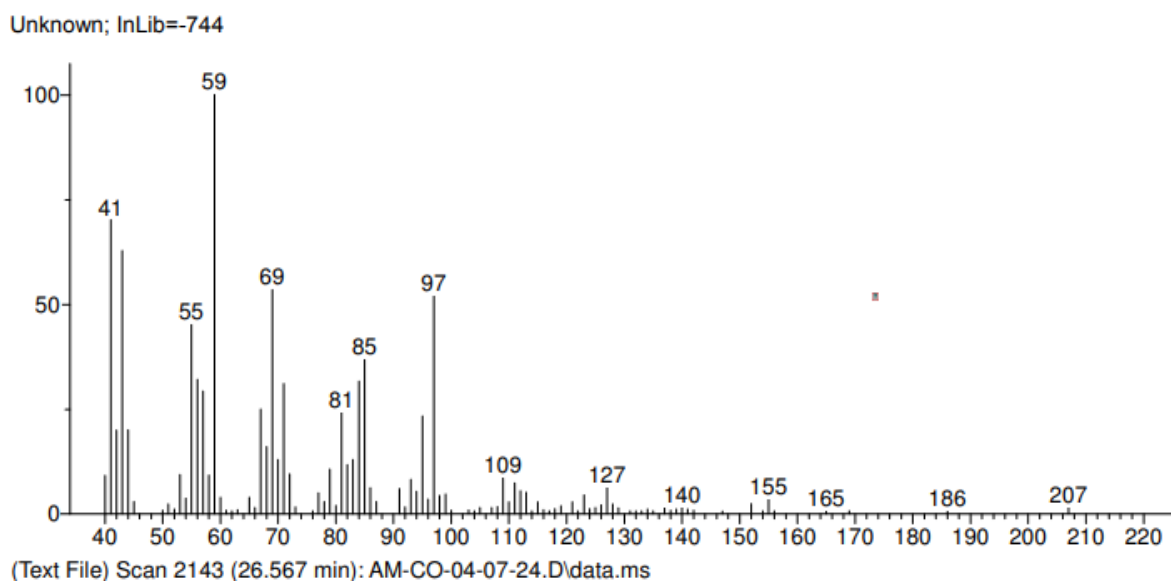
Fonte: Autora, 2024.

Quadro 23: Dados do Epóxi-linalool óxido.

| | |
|--|-------------------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: 2-(2-epóxi-2-metilbutil)-2,3-dimetiloxirano. |
| | Nome usual: Epóxi-linalool óxido |
| | Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₆ O ₂ |
| | Peso molecular aproximado: 168 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 67. Espectro de Massas do composto Epóxi-linalool óxido
(Tr = 26.567 min).



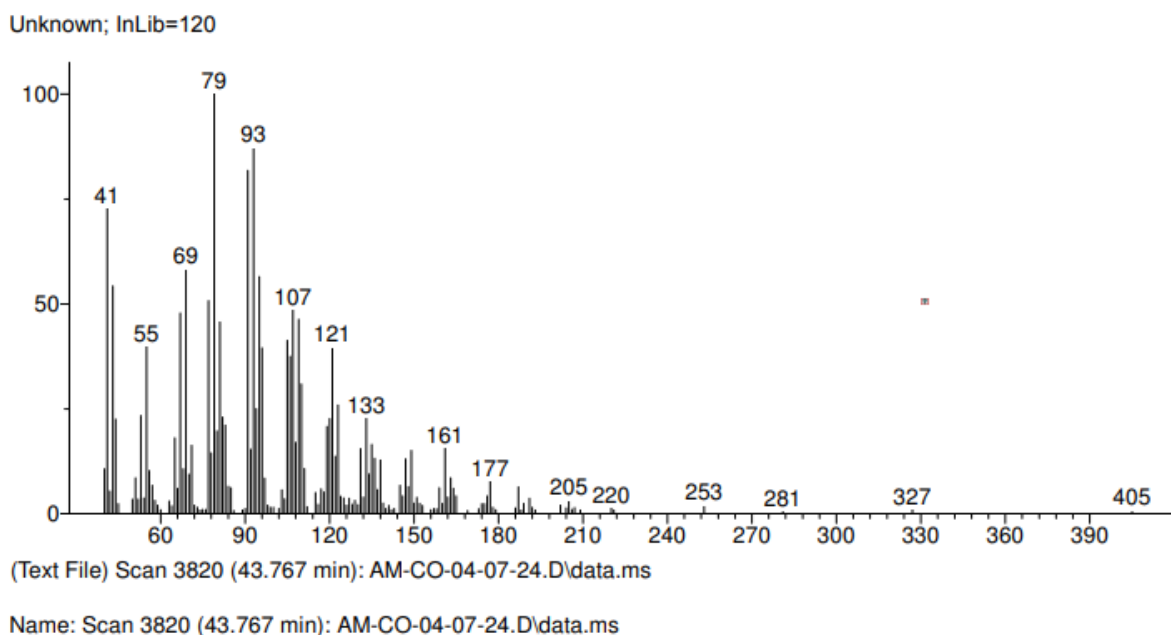
Fonte: Autora, 2024.

Quadro 24: Dados do Óxido de cariofileno.

| | |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Nomenclatura IUPAC: (1R,4E,6S,10S)-4,11,11-trimetil-8-metileno-biciclo[7.2.0]undec-4-eno-6-ol. |
| | Nome usual: Óxido de cariofileno |
| | Fórmula molecular: C ₁₅ H ₂₄ O |
| | Peso molecular aproximado: 220 g/mol |

Fonte: IUPAC.

Figura 68. Espectro de Massas do composto Óxido de cariofileno.
(Tr = 43.767 min).



Fonte: Autora, 2024.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O rendimento médio das amostras do OE das folhas saudáveis foi de 0,22% e das folhas fungadas 0,24%, rendimento semelhante quando comparados a literatura. A análise sazonal indicou que as condições climáticas podem influenciar a produção e a composição dos óleos essenciais, especialmente nas folhas saudáveis. Essa variação sazonal pode ser explicada pela influência de fatores abióticos e bióticos.

A técnica de CG/MS proporcionou a identificação de 25 componentes presente nas folhas de Citrus sp. A análise sazonal A partir dos espectros de massas obtidos propôs-se fragmentação para o β -Mirreno (Pico molecular $m/z = 69$, pico $m/z = 93$); Citronelal (Pico molecular $m/z = 69$); : E- β -Ocimeno e Z- β -Ocimeno (Pico molecular $m/z = 93$).

REFERÊNCIAS

- ALVES, L. V. **Análise dos constituintes químicos do óleo essencial de *Eugenia speciosa* Camb. (Myrtaceae)**. 1998. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1998.
- ALVES, N. V. et al. Potencial farmacológico dos óleos essenciais: uma atualização. In: ALMEIDA JUNIOR, S. D. **Práticas Integrativas e Complementares: visão holística e multidisciplinar** - Volume 2. 1. ed. [S. l.]: Editora Científica Digital, 2022. p. 144-160. Disponível em: <<http://www.editoracientifica.com.br/articles/code/210906134>>. Acesso em: 11 jul. 2024.
- Amorim JL, Simas DLR, Pinheiro MMG, Moreno DSA, Alviano CS, da Silva AJR, et al. **Propriedades anti-inflamatórias e caracterização química dos óleos essenciais de quatro espécies cítricas**. PLoS ONE 11(4): e0153643 (2016). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0153643>
- BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils-a review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008.
- BARR, A. et al. Traditional medicines in the Northern Territory of Australia by Aboriginal communities of the Northern Territory. **Darwin: Conservation Commission of the Northern Territory**, 1993.
- BIZZO, H.; REZENDE, C. O mercado de óleos essenciais no Brasil e no mundo na última década. **Química Nova**, [s. l.], 2022. Disponível em: <http://quimicanova.s bq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=9443&nomeArquivo=RV2022-0027.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2024.
- BURIL, M. T.; THOMAS, W. W.; ALVES, M. **Flora da Usina São José, Igarassu-PE: Rutaceae, Simaroubaceae e Picramniaceae. Rodriguésia**, Rio de Janeiro, v. 65, n. 3, p. 701-710, set. 2014.
- CASTRO, Paulo R. C.; KLUGE, Ricardo Alfredo; PERES, Lázaro Eustáquio Pereira. **Manual de fisiologia vegetal: teoria e prática**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 2005. Acesso em: 11 jul. 2024.
- ESTEVAM, Elisângela Barbosa Borges et al. **Composição química e atividades biológicas do óleo essencial das folhas de *Citrus limonia* e *Citrus latifolia* e dos frutos verdes e folhas de *Protium ovatum***. 2017.
- FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, [s. l.], v. 39, n. 2, 2017. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc39_2/04-QS-09-16.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2024.
- İŞCAN, Gökalp et al. Antimicrobial screening of essential oils from *Mentha piperita*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 14, p. 3943-3946, 2002.
- KUZEY, Camila de Abreu. **Óleos essenciais: aspectos gerais e potencialidades**. 2021.
- MACWAN, C. P.; PATEL, M. A.; PATEL, A. J. Review: Plant sources as potential anti-cancer agents. **Int. J. Preclin. Pharm. Res.**, v. 5, p. 4-11, 2014.
- MANUKYAN, A. Effect of growing factors on productivity and quality of lemon catmint, lemon balm and sage under soilless greenhouse production: I. drought stress. **Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology**, v. 5, n. 2, p. 119-125, 2011.

MARCUZZO, F. F. N.; GOULARTE, E. R. P. Índice de anomalia de chuvas do estado do Tocantins. **Revista Eletrônica do Curso de Geografia**, n. 19, jul. /dez., 2012.

MAZZINGHY, R. L. **Caracterização do perfil dos voláteis constituintes do óleo essencial do citrus sp da cidade de Araguaína por arraste a vapor e CG/EM**. 2021. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Tocantins, 2021.

MIRANDA, C. A. S. F. et al. Essential oils from leaves of various species: antioxidant and antibacterial properties on growth in pathogenic species. **Revista Ciência Agronômica**, [s. l.], v. 47, n. 1, 2016. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1806-6690.20160025>>. Acesso em: 10 jul. 2024.

MORAIS, L. A. S. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 27, n. 2, p. S4050-S4063, 2009.

MOREIRA, R. D. B. **Caracterização dos constituintes voláteis do óleo essencial de capim santo (Cymbopogon sp) da cidade de Araguaína por arraste a vapor e CG/EM**. 2018. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Tocantins, 2018.

OLIVEIRA, Anne et al. **Caracterização química e atividades biológicas do óleo essencial da casca da fruta Citrus reticulata**. 2020.

OLIVEIRA, Mirella Carvalho de Araújo. **Extração e Caracterização dos Constituintes Voláteis do Óleo Essencial do Capim-Citronela (Cymbopogon Sp) da cidade de Araguaína por arraste a vapor e Gc/Ms**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Tocantins, 2021.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PASSOS, Orlando Sampaio; SOARES FILHO, W. D. S.; CUNHA SOBRINHO, A. P. D. Origem, classificação botânica e distribuição geográfica. **Cultura do Citros**, v. 1, p. 15-23, 2013.

PIRANI, J. R.; GROPPPO, M. **Rutaceae in Flora e Funga do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2022**. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB1064>>. Acesso em: 2022.

SANTOS, A. P. et al. **Composição química, atividade antimicrobiana do óleo essencial e ocorrência de esteróides nas folhas de Pterodon emarginatus Vogel; Fabaceae**. Rev. Bras. Farmacogn., v. 20, n. 6, p. 891-896, 2010.

SCAPINELLO, J. et al. Aplicação de óleos essenciais em alimentos: uma revisão sobre desafios e perspectivas. **Revista Acta Ambiental Catarinense**, [s. l.], v. 21, n. 1, 2023. Disponível em: <<https://bell.unochapeco.edu.br/revistas/index.php/acta/article/view/7740>>. Acesso em: 24 jul. 2024.

SHARIFI-RAD, J. et al. Biological Activities of Essential Oils: From Plant Chemoecology to Traditional Healing Systems. **Molecules : A Journal of Synthetic Chemistry and Natural Product Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 70, 2017.

SILVA, D. S. **Extração de Óleo Essencial da Planta Alfavaca (Ocimum sp) e Identificação de Constituintes Voláteis Através de CG/EM**. 2018. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Tocantins, 2018.

SILVA, Karina Tatilla Gomes. **Extração, Caracterização E Estudo Sazonal Dos Constituintes Voláteis Do Óleo Essencial De Citrus Sp Da Cidade De Araguaína Por Arraste A Vapor E**

CG/MS. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Tocantins, 2021.

SILVA, M. S. E. **Extração e caracterização de óleo essencial de Citrus sp nativo do cerrado tocaninense da cidade de Araguaína por arraste a vapor e CG/MS.** 2023- Universidade Federal do Tocantins. Disponível em: <<http://repositorio.uft.edu.br/handle/11612/6799>>. Acesso em: 8 jul. 2024.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006

SOLÓRZANO-SANTOS, F.; MIRANDA-NOVALES, M. G. Essential oils from aromatic herbs as antimicrobial agents. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 2, p. 136-141, 2012.

SOUZA, Patricia Regina de. **Avaliação de técnicas cromatográficas acopladas a espectrometria de massas para análise de morfina em manga.** 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

STEVENS, P. F. **Angiosperm Phylogeny Website.** Version 14, July 2017. Disponível em: <<http://www.mobot.org/MOBOT/research/APweb/>>. Acesso em: 21 maio 2021.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MOLLER, I.; MURPHY, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal.** 6.ed. Porto Alegre: Artmed, 2017.

TAIZ L; ZEIGER E. 2004. **Fisiologia vegetal.** 3ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Artmed. 720 p.

TRANCOSO, M. D. Projeto Óleos Essenciais: extração, importância e aplicações no cotidiano. **Revista Práxis**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 9, jun. 2013. Disponível em: <<https://revistas.unifoa.edu.br/praxis/article/view/609>>. Acesso em: 29 jul. 2024.

THIESEN, Leonardo Antonio. **Disponibilidade hídrica e sazonalidade sobre a fitomassa, anatomia foliar e produção de óleo essencial de cidró.** 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Frederico Westphalen, 2019.