



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRO-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA**

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEORRESINA DE COPAÍBA
(*Copaifera reticulata*) COLETADO SAZONALMENTE NA
FLORESTA NACIONAL DO TAPAJÓS, PARÁ, BRASIL**

LUCIENA DOS SANTOS FERREIRA

**Santarém, Pará
Janeiro, 2016**

LUCIENA DOS SANTOS FERREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEORRESINA DE COPAÍBA
(*Copaifera reticulata*) COLETADO SAZONALMENTE NA
FLORESTA NACIONAL DO TAPAJÓS, PARÁ, BRASIL**

ORIENTADOR: Prof. Dr. MANOEL ROBERVAL PIMENTEL SANTOS

CO-ORIENTADORA: Prof.^a Dra. ELAINE CRISTINA PACHECO DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, junto ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia.

Área de concentração: Bioprospecção e Manejo dos Recursos Naturais da Amazônia.

**Santarém, Pará
Janeiro, 2016**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

*A Deus.
A meus pais, Brazilino e Luciete.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por ter me dado forças para superar meus limites me conduzindo por caminhos que me trouxeram até aqui.

A meus pais, Brazilino e Luciete, por terem dado as oportunidades e condições necessárias para que eu pudesse prosseguir nesta caminhada, em especial à minha mãe Luciete que sempre me apoiou, confiou e acreditou em mim de forma incondicional.

Ao Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos, pela confiança e por compartilhar comigo seus conhecimentos e sua amizade ao longo de todos esses anos de trabalho e, principalmente, pela oportunidade e orientação dada para realização deste trabalho.

À Prof.^a Dra. Elaine Cristina Pacheco de Oliveira pela confiança, pelo apoio e pela co-orientação para a realização desta pesquisa.

Ao Laboratório de Biotecnologia Vegetal da Universidade Federal do Oeste do Pará, em especial, à Inaê Ferreira Pinto, pela parceria e colaboração nas coletas, identificação, armazenamento e doação das amostras de óleorresina de copaíba utilizadas na pesquisa.

Ao Laboratório de Extração e ao Laboratório de Reologia do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, em especial ao Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil e ao seu aluno Alefhe Bernardo, pela colaboração para a realização das análises químicas das amostras.

Ao Laboratório de Espectroscopia Óptica do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará, em especial ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira, pela colaboração e parceria para a realização das medidas de Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção e emissão e medidas da constante dielétrica das amostras.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais da Universidade Federal do Oeste do Pará pela oportunidade dada para a realização das medidas de Espectroscopia de Infravermelho.

À minha amiga e irmã de coração, Naiane da Silva Santana, pela amizade sincera, pela confiança e mesmo estando longe, me deu força e incentivo nos momentos de desânimo.

Ao meu amigo, Jarlison de Lima Sousa, pela paciência, apoio e incentivo desde o início de minha vida acadêmica e, principalmente, por ter acreditado em mim.

E a todos que aqui não estão citados, mas que de forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui, meus sinceros agradecimentos.

Obrigada!

EPÍGRAFE

“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.”

Carl Sagan

FERREIRA, Luciena. **Caracterização do óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado sazonalmente na Floresta Nacional do Tapajós, Pará, Brasil.** 2016. 80 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo dos Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2016.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar amostras de óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletadas sazonalmente na Floresta Nacional do Tapajós localizada na região oeste do estado do Pará, Brasil. As amostras foram submetidas à análise por espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman (FT-Raman), espectroscopia óptica de absorção e emissão na região UV-VIS, além de medidas das propriedades físico-químicas (índice de acidez, saponificação, refração, densidade e viscosidade) e da constante dielétrica. De forma geral, o estudo sugere qualitativamente que a época de coleta do óleo-resina de copaíba não é um fator que influencia as propriedades físico-químicas, vibracionais, ópticas e dielétricas deste material. Apesar do pequeno número de amostras analisadas e do curto período de tempo de estudo, as diferenças nos modos vibracionais característicos de cada amostra, a eficiência em emitir radiação apresentada pelo óleo-resina coletado no período seco e a variação do índice de acidez das amostras sugerem que é importante o desenvolvimento de estudos que articulem a sazonalidade característica da região amazônica aos produtos extraídos da mesma, de forma a agregar valor socioambiental, científico-tecnológico e econômico aos recursos naturais provenientes desta região.

Palavras-chave: modos vibracionais, propriedades ópticas e dielétricas, índices analíticos, óleo-resina de *Copaifera reticulata*, sazonalidade.

FERREIRA, Luciena. **Caracterização do óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado sazonalmente na Floresta Nacional do Tapajós, Pará, Brasil.** 2016. 80 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo dos Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2016.

ABSTRACT

In this work we characterized samples of copaiba oleoresin (*Copaifera reticulata*) harvested in dry and wet seasons in the National Forest of Tapajós, in the western region of Pará state, Brazil. The samples were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Raman Spectroscopy (FT-Raman), Absorption and Emission Spectroscopy in UV-VIS, measurements of physicochemical properties (index acidity, saponification, refraction, density and viscosity) and the dielectric constant. The study suggests qualitatively that seasonality of harvested of oleoresin not may vary its physicochemical, vibrational, optical and dielectric properties. Despite small number of samples analyzed and the short study time, differences in the key assignments of each sample, efficiency in sending radiation showed by oleoresin harvested in dry season and the change in acidity level suggest that it is important to develop studies that link the seasonality of Amazon region to its natural products to add environmental, scientific-technological and economic value to these natural resources.

KEYWORDS: vibrational properties, optical and electrical properties, analytical index, oleoresin of *Copaifera reticulata*, seasonality.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1.1 Aspectos gerais sobre óleos e resinas vegetais.....	3
1.1.2 Óleoresina de copaíba (<i>Copaifera spp.</i>).....	6
1.1.3 Aspectos gerais sobre as técnicas analíticas.....	8
1.1.3.1 Análises físico-químicas.....	8
1.1.3.2 Medida da constante dielétrica.....	9
1.1.3.3 Espectroscopia de absorção e emissão.....	10
1.1.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	12
1.1.3.5 Espectroscopia Raman.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.2.1 Objetivo geral.....	15
1.2.2 Objetivos específicos.....	15
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	16
2.1 Caracterização do local de coleta das amostras.....	16
2.2 Coleta e identificação das amostras de óleoresina.....	17
3 CAPÍTULO I.....	19
4 CAPÍTULO II	36
5 CAPÍTULO III.....	47
6 SÍNTESE INTEGRADORA.....	57
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
8 ANEXOS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Árvore, folhas, flores e sementes da copaíba.....	6
Figura 2 - Processo de extração do óleo-resina de copaíba.....	7
Figura 3 - Tipos de modos de vibração.....	12
Figura 4 - Esquema de um espectrofotômetro com transformada de Fourier.....	13
Figura 5 - Espalhamento Raman do tipo Stokes e anti-Stokes.....	14
Figura 6 - a) Floresta Nacional do Tapajós; b) Pontos de coleta do óleo-resina.....	16
Figura 7 - Etapas da coleta do óleo-resina.....	18

CAPÍTULO I

Figura 1 - Localização da Floresta Nacional do Tapajós, Pará, Brasil.....	24
Figura 2 - Espectros Raman do óleo-resina de copaíba (<i>Copaifera reticulata</i>) coletado no período chuvoso (amostra OC) e no período seco (amostra OS).....	26
Figura 3 - Espectros de infravermelho do óleo-resina de copaíba (<i>Copaifera reticulata</i>) coletado no período chuvoso (amostra OC) e no período seco (amostra OS).....	29

CAPÍTULO II

Figura 1 - Espectros de absorção na região do UV-VIS para amostras de óleo-resina de <i>Copaifera reticulata</i> coletadas no período chuvoso e no período seco.....	41
Figura 2 - Espectros de emissão para amostras de óleo-resina de <i>Copaifera reticulata</i> (período chuvoso e período seco) submetidas à excitação de 405 nm.....	42
Figura 3 - Espectros de comparação da a) intensidade de emissão e b) da faixa de emissão de radiação das amostras do óleo-resina de <i>Copaifera reticulata</i> excitadas por λ entre 300 e 700 nm.....	43

1. INTRODUÇÃO GERAL

A região Amazônica é considerada um dos ecossistemas mais ricos de todo o planeta, o que faz com que essa região tenha um alto grau de complexidade, exemplificada pela sazonalidade característica da mesma, e seja detentora de inúmeras fontes de matéria-prima (CÁUPER, 2006), dentre as quais estão os Produtos Florestais Não-Madeireiros (PFNM) que têm sido explorados pelo homem há milhares de anos por meio do extrativismo vegetal. Os PFNM consistem de bens de origem biológica que não seja madeira tais como sementes, flores, frutos, folhas, raízes, cascas, látex, óleos vegetais e essenciais, corantes, fibras, resinas, entre outros (TICKTIN, 2004).

O óleo-resina de copaíba (*Copaifera* spp.) é um PFNM que ocorre na Amazônia e representa uma opção atrativa de exploração devido à sua grande variabilidade de espécies que ocorrem ao longo de toda a bacia amazônica e também por possuir inúmeras possibilidades de uso, sendo por isso, muito valorizado o que contribui para a renda das populações que o explora. Essas inúmeras possibilidades de uso decorrem, por sua vez, das propriedades biológicas, físicas, bioquímicas e fito-químicas desse produto (MIGUEL, 2007; NEWTON et. al, 2011) o que o faz ser explorado e utilizado com grande frequência pela maioria das famílias do interior da Amazônia, além de ser comercializado em cidades de todo o Brasil (IBAMA, 2004).

Entretanto, tanto o fornecimento do óleo-resina pelas árvores quanto a composição química do mesmo podem variar de acordo com fatores ambientais (características do solo, clima, sazonalidade) e fatores morfológicos (espécie da *Copaifera* spp., idade das árvores) (RIGAMONTE-AZEVEDO et al., 2004) e estas variações, principalmente relacionadas à composição química do óleo-resina, podem influenciar, por sua vez, as características físico-químicas que esse produto apresenta e comprometer, conseqüentemente, suas aplicações na indústria e/ou na tecnologia para diversos fins. Aliado a isso, está ainda o fato de as variações sofridas na composição e nas características físico-químicas do óleo-resina de copaíba serem ignoradas quando este produto vai para o mercado, pois na maioria dos casos, a comercialização do mesmo ocorre informalmente em mercados e feiras das cidades da Amazônia como, por exemplo, na cidade de Santarém no estado do Pará, onde o óleo-resina de copaíba representa 25,23% da renda relativa aos PFNM comercializados nas principais feiras e mercados deste município, entretanto, sem a identificação da espécie, do local de

origem, da composição química e das características físico-químicas que este produto apresenta (REGO et al., 2011).

Por outro lado, nas últimas décadas vêm sendo desenvolvidos muitos estudos que têm contribuído de forma positiva para o manejo deste PFSM como, por exemplo, a descrição chave para a identificação de nove espécies de *Copaifera* spp. encontradas ao longo da Amazônia Brasileira (MARTINS-DA-SILVA et. al, 2008), o desenvolvimento de um método de extração menos invasivo e, portanto, adequado citado por Newton et. al (2011), Oliveira e colaboradores (2006), dentre outros, além dos estudos que relacionam os fatores morfológicos e ambientais e suas possíveis influências na produção do óleo-resina pelas árvores de *Copaifera* spp. e simultaneamente avaliam a sustentabilidade da extração do mesmo (MEDEIROS, 2008; NEWTON, 2011). Esses estudos são de fundamental importância para o desenvolvimento e bom funcionamento de planos de manejo relacionados ao óleo-resina de copaíba, mas é importante também conhecer a composição química e as características físico-químicas desse PFSM para agregar valor científico, ambiental e socioeconômico ao mesmo. No entanto, pesquisas desta natureza são incipientes quando comparadas aos estudos citados anteriormente.

Diante dessa problemática vê-se a importância do desenvolvimento de pesquisas que não só identifiquem a espécie e o local de origem do óleo-resina, mas que também investiguem a composição química e as características físico-químicas que esse produto apresenta levando em consideração os fatores morfológicos e ambientais intrínsecos à sua época de coleta. Tais pesquisas podem contribuir para agregar valor ao produto e, conseqüentemente, contribuir para o aumento da renda das famílias que o explora, além de incentivar o desenvolvimento de estudos de caracterização físico-química de outros óleos vegetais da Amazônia contribuindo assim para o melhor aproveitamento dos recursos naturais desta região.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Aspectos gerais sobre óleos e resinas vegetais

Os óleos vegetais constituem o grupo de substâncias que podem ser extraídas de várias partes de uma planta, mas principalmente das sementes ou grãos de oleaginosas e diferenciam-se dos óleos essenciais por não apresentarem volatilidade, por não serem obtidos através de destilação e por serem constituídos predominantemente de ésteres de glicerol e ácidos graxos (monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos) e por outros compostos como os ácidos graxos livres, tocoferol, carotenóides, proteínas, esteróis, clorofilas e vitaminas (HUI, 1996). A interação entre os componentes do óleo vegetal o caracteriza como uma complexa mistura de compostos químicos e esta interação implica nas propriedades físico-químicas que o mesmo apresenta (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Uma fonte oleaginosa apresenta, na maioria das vezes, mais de 10 ácidos graxos diferentes e, por esse motivo, a classificação e a composição química dos óleos vegetais é feita de acordo com a composição dos mesmos em termos dos principais ácidos graxos (CARVALHO, 2011; RAMALHO; SUAREZ, 2013). A forma como o óleo vegetal se apresenta à temperatura ambiente depende dos ácidos graxos presentes em sua composição. Na maioria das vezes, os óleos vegetais apresentam-se à temperatura ambiente na forma líquida por possuírem um número maior de ácidos graxos insaturados (HUI, 1996), atribuindo aos óleos um perfil com menor ponto de fusão. A Tabela 1 abaixo apresenta a nomenclatura de alguns ácidos graxos com seus respectivos símbolos:

Tabela 1: Nomenclatura de alguns ácidos graxos. **Fonte:** INSUMOS, 2010.

Ácido	Símbolo
Butírico (butanóico)	4:0
Capróico (hexanóico)	6:0
Caprílico (octanóico)	8:0
Cáprico (decanóico)	10:0
Láurico (dodecanóico)	12:0
Mirístico (tetradecanóico)	14:0
Palmítico (hexadecanóico)	16:0
Esteárico (octadecanóico)	18:0
Araquídico (eicosanóico)	20:0

Behênico (docosanóico)	22:0
Lignocérico (tetracosanóico)	24:0
Oléico (9(Z)-octadecenóico), (ω -9)	18:19
Linoléico (9(Z), 12(Z)-octadecadienóico, (ω -6)	18:26
Linolênico (9(Z),12(Z),15(Z)-octadecatrienóico, (ω -3)	18:33

Os óleos vegetais, devido às suas propriedades biológicas, bioquímicas e fitoquímicas, possuem diversas possibilidades de aplicação que vão desde a indústria de alimentos, cosméticos e fármacos às indústrias energéticas. Na indústria alimentícia, os óleos vegetais são utilizados para a produção de óleo vegetal bruto e refinado ou, em alguns casos, serem consumidos “*in natura*” como, por exemplo, o óleo de oliva (*Olea europaea*) (SILVA, 2012) e o óleo de palma ou azeite de dendê (*Elaeis Guineensis*) (MIGUEL, 2007). Na indústria de cosméticos os óleos vegetais também possuem aplicações como, por exemplo, o óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) e o óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) (ALMEIDA, 2009) utilizados na fabricação de loções hidratantes, sabonetes, shampoos e/ou como fixador de fragrâncias. Na indústria de fármacos e fitoterápicos têm-se o uso do óleo de cumaru (*Dipteryx odorata* Aubl.) para o tratamento da tuberculose, além ser utilizado para reumatismo, otalgias (dor de ouvido) e outros (ARAÚJO, et al., 2004). E há ainda o uso dos óleos vegetais como fonte energética para a produção de biocombustíveis como, por exemplo, o óleo de soja (*Glycine Max*) que no Brasil vem se destacando para tal finalidade (NETO, 2008).

As resinas, por sua vez, constituem uma grande família de matéria-prima que, em baixas temperaturas, apresentam-se vitrificadas e amorfas, sendo a maioria delas quebradiças à temperatura ambiente dependendo da espessura da camada em que se encontram. Em camadas finas tornam-se flexíveis e quando aquecidas dentro de certos intervalos de temperatura podem amolecer tornando-se plásticas podendo chegar ao estado líquido. As resinas podem ainda ser classificadas em sintéticas e naturais.

Dentre as resinas naturais estão as resinas de origem vegetal que constituem um grupo de resíduos secretados por estruturas especializadas localizadas tanto internamente quanto na superfície da planta e de potencial significado em interações ecológicas. As resinas podem ser armazenadas em estruturas secretoras internas (dutos) que ganham a denominação de canais se forem alongados e de bolsas ou cistos se forem arredondados e possuem como função primária o papel de defesa contra herbívoros e patógenos que atacam os indivíduos

que as produzem (LANGENHEIM, 2003; AKATSU, 2009). As resinas vegetais são constituídas de uma mistura lipossolúvel de compostos fenólicos e/ou terpenóides secundários. Os fenólicos compõem um grupo de compostos que possuem um anel aromático ao qual podem estar ligados grupos substituintes como a hidroxila, carboxila ou metoxila e muitas vezes outros anéis não aromáticos. Os terpenóides (ou isoprenóides) são reunidos em um mesmo grupo por possuírem como elemento estrutural o isopreno (C_5H_8) e recebem diferentes nomes de acordo com a quantidade de unidades de isopreno que os compõem (AKATSU, 2009), como mostra a Tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Classificação dos terpenos. **Fonte:** BORGES, 2008.

Terpenos	Unidades de isopreno	Átomos de carbono
Monoterpeno	2	10
Sesquiterpeno	3	15
Diterpeno	4	20
Sesterpeno	5	25
Triterpenos	6	30

As resinas também possuem importantes aplicações na indústria e/ou na tecnologia. Dentre as aplicações destas, inclusive das resinas de origem vegetal, está o seu uso para a fabricação de tintas e vernizes, pois as mesmas servem para aglomerar as partículas de pigmentos nas tintas e atribuem à tinta características de aplicabilidade como, por exemplo, secagem, durabilidade, adesão, resistência química, resistências à abrasão/riscos e flexibilidade (DONADIO, 2011). Quando sofrem a adição de solventes dão origem aos vernizes (WONGTSCHOWSKI, 2011; DONADIO, 2011). Outra aplicação das resinas vegetais é para a produção de biopolímeros, que dependendo das características desejadas, podem ser produzidos por resinas vegetais “*in-natura*” ou por resinas vegetais modificadas que dão origem aos polímeros com as propriedades desejadas (ANDRADE et al., 2001).

1.1.2 Óleorresina de copaíba (*Copaifera* spp.)

O óleorresina de copaíba é um PFNM proveniente de árvores pertencentes ao gênero *Copaifera* spp., família *Leguminosae*, que encontram-se distribuídas na África e em regiões tropicais e subtropicais da América do Sul principalmente na Venezuela, Guianas, Colômbia e Brasil. A árvore da copaíba pode atingir até 40 metros de altura e seu tronco, onde está contido o seu óleorresina, até 140 centímetros de diâmetro (SHANLEY; MEDINA, 2005). Estas plantas possuem casca aromática, folhagem densa, flores pequenas e frutos secos do tipo vagem. As sementes são de cor preta, ovoides com um arilo amarelo rico em lipídeos (RIGAMONTE-AZEVEDO, 2004), como mostra a Figura 1 abaixo. A copaíba possui 72 espécies descritas, sendo 16 delas encontradas exclusivamente no Brasil, principalmente nos estados do Pará e Amazonas (VEIGA; PINTO, 2002). As espécies mais abundantes no Brasil são: *Copaifera officinalis* L. (Norte do Amazonas e Roraima); *Copaifera reticulata* Ducke (Amazônia); *Copaifera multijuga* Hayne (Amazônia); *Copaifera langsdorffii* (da Amazônia a Santa Catarina, no nordeste e centro-oeste); e *Copaifera cearensis* Huber ex Ducke (Ceará) (VEIGA; PINTO, 2002; PIERI et al., 2009).



Figura 1: Árvore, folhas, flores e sementes da copaíba.

Fonte: PIERI, 2009.

A extração do óleorresina de copaíba acontece através de uma incisão feita com trado no tronco da árvore cerca de 1,0 a 1,5 m de altura do solo. Após, é inserido um cano de PVC por onde escoar o óleorresina como mostra a Figura 2 a seguir. Em alguns casos, após a extração o óleorresina é peneirado para a retirada de impurezas grosseiras e filtrado para a retirada de impurezas mais finas. E quando necessário o óleorresina passa pelo processo de

destilação que consiste na separação da resina e do óleo. A resina dissolvida no óleo representa entre 10% a 40% do volume do óleo-resina *in natura* (PINTO, 2010).



Figura 2: Processo de extração do óleo-resina de copaíba. **Fonte:** NEWTON et. al, 2011.

O óleo-resina de copaíba recebe essa denominação por ser uma mistura do óleo com uma parte resinosa não volátil cuja coloração varia do amarelo ao marrom. Sua composição química é definida em muitos trabalhos, desde os que usaram técnicas analíticas mais antigas aos que usaram metodologias modernas de isolamento e de identificação, como sendo uma mistura de ácidos diterpenos e de sesquiterpenos (VEIGA; PINTO, 2002; PIERI et al., 2009).

Dos diterpenos descritos nos óleo-resina de copaíba estudados, 28 pertencem aos esqueletos caurano, labdano e clerodano, sendo o ácido copálico o único encontrado em óleo-resinas provenientes de várias regiões do Brasil sendo, portanto, este diterpeno usado como biomarcador de óleo-resina de copaíba. Estes componentes geralmente não são voláteis, são insolúveis em água e suas propriedades físico-químicas são decorrentes dos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Os sesquiterpenos que foram encontrados em grande parte dos óleo-resinas estudados foram: α -copaeno, β -cariofileno, β -bisaboleno, α e β -selineno, α -humuleno e δ e γ -cadineno. Estes componentes possuem baixa solubilidade, oxidam rapidamente e são os responsáveis pelo aroma do óleo-resina de copaíba (VEIGA; PINTO, 2002).

Tanto o período de floração e frutificação quanto o fornecimento do óleo-resina pelas árvores de copaíba podem variar de acordo com fatores ambientais (características do solo, clima, sazonalidade) e fatores morfológicos (espécie da *Copaifera* spp., idade das árvores) (RIGAMONTE-AZEVEDO et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2006). Essas variações podem influenciar qualitativa e quantitativamente as substâncias químicas que compõem o

óleorresina e, conseqüentemente as propriedades físico-químicas que os mesmos apresentam, comprometendo assim suas aplicações na indústria e/ou na tecnologia para diversos fins.

Devido às suas propriedades biológicas, físicas, bioquímicas e fito-químicas, o óleorresina de copaíba é um PFM que possui inúmeras possibilidades de uso, principalmente medicinais. Na indústria de cosméticos o óleorresina de copaíba é um excelente fixador de fragrâncias (SIMONETTI; MacDONALD, 1991), além de ser utilizado também para a produção de sabonetes, cremes, shampoos e loções capilares (DEL NUZIO, 1985; SHANLEY; MEDINA, 2005). Na indústria de tintas e vernizes o óleorresina de copaíba é utilizado como secativo e também como solvente para as tintas em pó para pintura em porcelana (VEIGA; PINTO, 2002) e pintura em tela. É utilizado ainda como “amolecedor” de vernizes, além de dar às tintas e vernizes a característica de resistência a altas temperaturas (SHANLEY; MEDINA, 2005). Uma das aplicações mais importante do óleorresina de copaíba é para fins medicinais, pois possui atividade anti-inflamatória e cicatrizante (FLEURY, 1997), é indicado para problemas respiratórios como sinusite, para problemas de pele como dermatite e psoríase (SCHULTES; RAFFAUF, 1990), possui efeito analgésico, antiúlceral, antitumoral e antirreumático e é indicado como repelente de insetos, além de ter atividade antimicrobiana e antibacteriana (VEIGA; PINTO, 2002). Na literatura também é citado o uso do óleorresina de copaíba na indústria de fotografia como acelerador (CORRÊA, 1931), como combustível para iluminação, como inibidor de corrosão de aço em solução salina, dentre outras aplicações (VEIGA; PINTO, 2002; SHANLEY; MEDINA, 2005).

1.1.3 Aspectos teóricos sobre as técnicas utilizadas

1.1.3.1 Análises físico-químicas

- **Índice de acidez:** é definido como sendo a quantidade de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama da gordura ou óleo, podendo ser expresso ainda pela quantidade, em gramas, do principal componente ácido, geralmente o ácido oleico. A determinação da acidez de uma substância pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação da mesma, pois um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons de

hidrogênio, além de que a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (IAL, 2008);

- **Índice de saponificação:** consiste na determinação da quantidade de base (KOH ou NaOH) necessária para saponificar um grama da amostra, sendo aplicável a todos os óleos e gorduras (IAL, 2008);

- **Índice de refração:** pode ser usado como meio de identificação da substância. No caso dos óleos e gorduras, e dentro de certos limites, o índice de refração é característico para cada tipo de material e está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. A medida do índice de refração pode ser feita diretamente em aparelhos como refratômetro de Abbé ou ainda com metodologia experimental baseada em geometria analítica (IAL, 2008);

- **Densidade:** consiste na determinação da quantidade de massa de uma substância presente em uma unidade de volume ocupado pela mesma. Pode ser medida em vários aparelhos, sendo os picnômetros e densímetros convencionais e digitais os mais usados (IAL, 2008);

- **Viscosidade:** é definida como sendo a resistência que um fluido possui ao escoamento e, no caso dos óleos e gorduras, esta variável tende a aumentar com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos e dos triglicerídeos e diminuir quando aumenta a insaturação é, portanto, função das dimensões da molécula. Os valores de viscosidade dos óleos são obtidos experimentalmente em laboratório, utilizando-se um aparelho chamado viscosímetro, que mede o tempo que determinada quantidade de fluido leva para escoar através de um pequeno tubo (capilar) a uma temperatura constante (IAL, 2008).

1.1.3.2 Medida da Constante Dielétrica

Um capacitor é um dispositivo capaz de acumular cargas entre dois eletrodos separados por uma distância bem definida, além disso, também são capazes de acumular a energia contida no campo elétrico existente entre suas placas (TIPLER & MOSCA, 2006). O modelo mais simples de um capacitor é aquele composto de duas placas planas e paralelas,

confeccionadas de um material condutor, com espaçamento variável e separadas por um material isolante. A partir daí definimos, então, a capacitância (C) que é a propriedade que um capacitor tem de se opor a uma variação de tensão, ou seja, é a capacidade de acúmulo de cargas. Vários fatores influenciam na capacitância de um capacitor dentre eles está a constante dielétrica do material utilizado (NUSSENSVEIG, 1998).

A constante dielétrica (K), por sua vez, é uma propriedade que determina como um material isolante interage com um campo elétrico, ou seja, mede a eficiência elétrica de um material e pode ser definida matematicamente como a razão entre a capacitância do capacitor com um material dielétrico (C_m) e a capacitância do capacitor sem o material dielétrico (C_0) (NUSSENZVEIG, 1998).

1.1.3.3 Espectroscopia de absorção e emissão

A absorção e a emissão são alguns dos fenômenos que resultam da interação da radiação com a matéria. A absorção ocorre quando a quantidade de radiação incidente na matéria corresponde à diferença entre níveis de energia do sistema atingido, o que é expresso pela equação de Planck que correlaciona o comprimento de onda da radiação incidente com o nível de energia da molécula antes da absorção e o nível de energia da molécula alcançado após a absorção (NUNES, 2008; NAGATA, 2013). A espectroscopia de absorção de uma forma geral compara a intensidade de um feixe de radiação transmitido por uma amostra (I), com a intensidade do feixe de radiação incidente (I_0) e a diferença entre elas é a quantidade de radiação absorvida (I_a). À capacidade de um material para absorver radiação dá-se o nome de absorbância (A) e a mesma é dada pela Equação 1 abaixo:

$$A = \log \frac{I_0}{I}. \quad (1)$$

Em que: A é a absorbância (u.a), I_0 é a intensidade da radiação incidente (w/m^2) e I é a intensidade da radiação transmitida (w/m^2).

A Equação 1 acima pode ainda ser representada pela equação alternativa de Lambert-Beer que diz que a absorbância é diretamente proporcional à espessura da camada ou da

cubeta (α), à concentração da amostra (c) e à absorvidade molar característica de cada substância (ϵ), que resulta na Equação 2 a seguir:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c \alpha. \quad (2)$$

Em que: ϵ é a absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c é a concentração da amostra (mol L^{-1}) e α é a espessura da camada ou da cubeta (cm) que o feixe percorre.

O processo de emissão, por sua vez, também chamada de luminescência, é o processo em que as moléculas emitem radiação após terem absorvido energia, nesse caso, retornando de um estado eletrônico excitado para o estado fundamental. Essa excitação pode ser causada por mecanismos físicos (como por exemplo, absorção de radiação), mecânicos (fricção) ou químicos. Quando a luminescência é gerada por moléculas que foram excitadas pela incidência de radiação ultravioleta ou visível, este fenômeno recebe o nome de fotoluminescência. A fotoluminescência é dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da configuração eletrônica do estado excitado e de como acontece a emissão. A fluorescência é a propriedade de alguns átomos e moléculas de absorver um comprimento de onda particular e posteriormente emitir luz de maior comprimento de onda após um breve intervalo de tempo, denominado “vida da fluorescência”. O processo de fosforescência, por sua vez, ocorre de maneira similar à fluorescência, mas com uma vida muito mais longa do estado excitado (NUNES, 2008).

Tanto os espectros de absorbância quanto os de emissão são descritos em função dos comprimentos de onda da radiação incidente que é obtido variando-se o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra e medindo-se a quantidade de radiação absorvida e/ou emitida em um espectrofotômetro. Estes equipamentos em geral são instrumentos compostos por uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que levam esta radiação até a amostra, um compartimento de amostra e um ou mais detectores que medem a intensidade de radiação absorvida e/ou emitida pela amostra. A probabilidade relativa da ocorrência de ambos os processos é uma propriedade particular da molécula. Por essa e outras razões a espectroscopia de absorção e emissão torna-se importante porque pode revelar informações sobre a composição dos materiais (NUNES, 2008; NAGATA, 2013).

1.1.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para que ocorra a absorção da radiação na faixa do infravermelho uma molécula deve sofrer uma variação no seu momento de dipolo gerando um campo elétrico oscilante de frequência igual à do campo elétrico da radiação infravermelho, provocando assim mudanças na amplitude das vibrações moleculares. Os modos vibracionais de uma molécula podem ser de dois tipos: a) vibrações de estiramento ou deformação axial: que envolve uma mudança contínua na distância inter-atômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos; e b) vibrações de dobramento ou deformação angular: que são caracterizadas por uma mudança no ângulo entre duas ligações (MANSUR, 2011). Uma vibração de estiramento pode ser simétrica ou assimétrica e as vibrações de deformação podem ser de quatro tipos: deformação simétrica no plano (scissoring), deformação assimétrica no plano (rocking), deformação simétrica fora do plano (wagging), deformação assimétrica fora do plano (twisting). Todas essas vibrações são mostradas esquematicamente na Figura 3 a seguir:

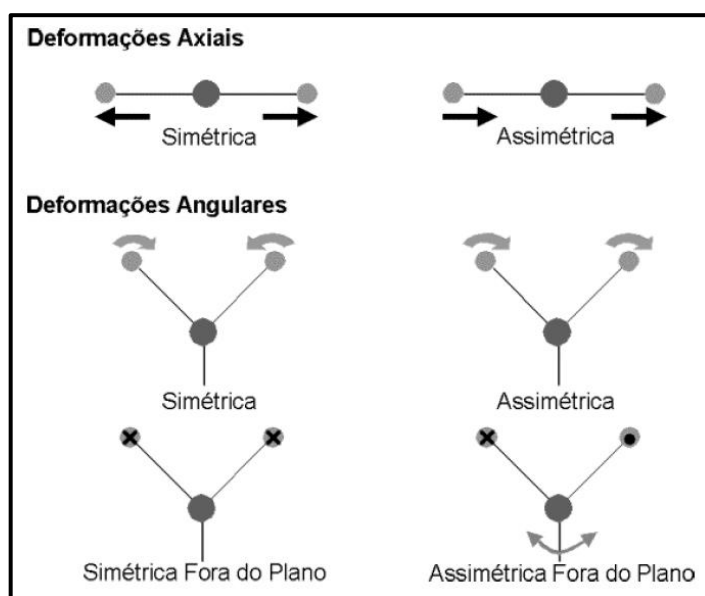


Figura 3: Tipos de modos de vibração.

Fonte: SKOOG et al, 2009.

Os espectrômetros de infravermelho com Transformada de Fourier geram os espectros de infravermelho de forma rápida utilizando apenas uma pequena quantidade de amostra. Neste tipo de espectrômetro um feixe de radiação infravermelha, depois de colimado por um espelho estacionário, é introduzido em um interferômetro (dispositivo formado por um divisor de feixe) e após passar pelo divisor de feixes, a radiação é separada em outros dois feixes,

sendo que um deles percorre uma distância fixa e o outro uma distância variável (espelho móvel). No divisor de feixes, os dois raios são combinados opticamente, podendo gerar uma interferência construtiva ou destrutiva. A partir disso, um dos feixes segue em direção ao espelho estacionário e é refletido de volta para o divisor de feixes, onde parte dele reflete de volta para a fonte e parte vai para o detector, passando pela amostra. O outro feixe parte do divisor de feixes em direção ao espelho móvel e é refletido, sendo que parte desse feixe volta para a fonte e parte vai para o detector.

O sinal que não passa pela amostra serve de referência para detectar quanto de radiação foi absorvida, transmitida ou refletida pela amostra quando comparado ao sinal que passa pela mesma. A diferença de fase devido à diferença entre os caminhos percorridos pelos dois feixes produz o interferograma sobre o qual a Transformada de Fourier opera resultando então no espectro da amostra. A Figura 4 abaixo apresenta o esquema de um espectrofotômetro com Transformada de Fourier.

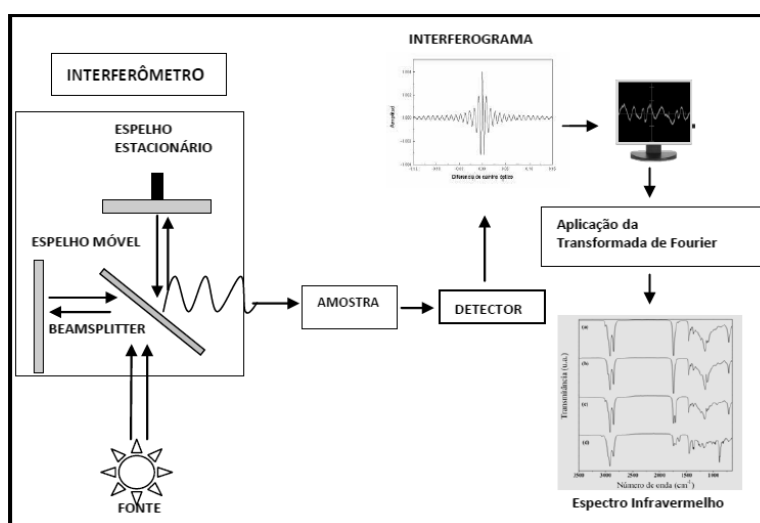


Figura 4: Esquema de um espectrofotômetro com transformada de Fourier.
Fonte: NAGATA, 2013.

Dentro da espectroscopia de infravermelho existe ainda a utilização de acessórios como, por exemplo, o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) que é utilizado, principalmente, para obtenção de espectros de amostras sólidas ou líquidas que são difíceis de lidar. O princípio deste tipo de acessório baseia-se no fenômeno de reflexão interna total onde inicialmente a amostra é colocada em contato com a superfície de um cristal óptico e a radiação no infravermelho passa através do cristal incidindo várias vezes na superfície da

amostra. O fenômeno de reflexão interna total ocorre quando o ângulo de incidência da interface entre a amostra e o cristal for superior ao ângulo crítico.

1.1.3.5 Espectroscopia Raman

Ao incidir na matéria, a radiação pode sofrer o fenômeno de espalhamento que pode ser de forma elástica ou inelástica. A espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico que ocorre quando uma molécula absorve um fóton, passa para um estado excitado e depois emite um fóton de frequência maior ou menor àquela que foi absorvida e retorna então para um estado mais alto ou mais baixo do que o estado em que se encontrava inicialmente. Esse espalhamento inelástico, ou efeito Raman, pode ainda ser dividido em espalhamento Raman do tipo Stokes e do tipo Anti-Stokes (CONSTANTINO, 2006). A Figura 5 a seguir mostra os dois tipos de espalhamento Raman:

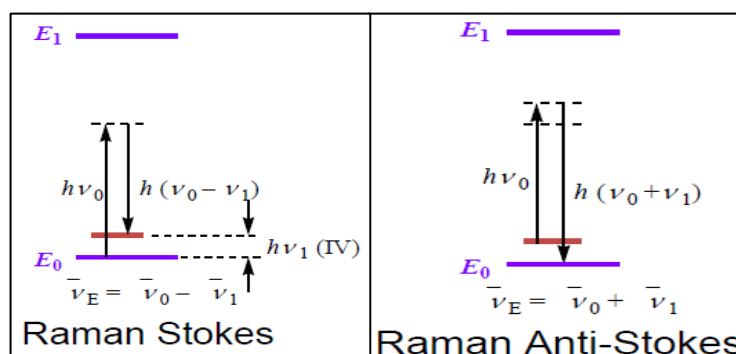


Figura 5: Espalhamento Raman do tipo Stokes e anti-Stokes.
Fonte: CONSTANTINO, 2006.

No espalhamento Raman do tipo Stokes a molécula absorve o fóton incidente, vai para um estado excitado virtual (virtual porque não há transição eletrônica) e retorna para um estado em que o fóton espalhado terá energia menor que a energia do fóton incidente. No espalhamento Raman do tipo Anti-Stokes a molécula absorve o fóton incidente, vai para um estado excitado virtual e retorna para um estado em que o fóton espalhado terá energia maior que a energia do fóton incidente.

Os espectros Raman são, essencialmente, muito similares aos espectros de infravermelho, mas não são iguais devido às diferenças existentes entre os processos. O

processo de absorção de radiação na espectroscopia Raman não tem energia suficiente para promover os elétrons a um orbital vazio, mas podem induzir oscilações dos elétrons criando, naturalmente, um campo elétrico oscilante. O efeito de diferença entre a frequência do fóton absorvido e o emitido corresponde naturalmente, a uma diferença entre níveis vibracionais e, portanto, corresponde a uma frequência de absorção no infravermelho. É comum que as bandas dos espectros das duas técnicas não coincidam exatamente e, muito mais importante, bandas fortes em um espectro podem ser fracas ou inexistentes no outro, o que torna os espectros complementares sob vários aspectos (CONSTANTINO, 2006).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral:

Caracterizar o óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado em diferentes períodos na Floresta Nacional do Tapajós.

1.2.2 Objetivos específicos:

- a) Identificar a composição química do óleo-resina (*Copaifera reticulata*) através de espectroscopia Raman e de infravermelho;
- b) Sugerir uma assinatura espectral para o óleo-resina da *Copaifera reticulata* de acordo com a época de coleta;
- c) Avaliar as propriedades ópticas do óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) através de espectroscopia óptica de absorção e emissão;
- d) Identificar as propriedades físico-químicas e dielétricas do óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização do local de coleta das amostras

As amostras de óleo-resina utilizadas na pesquisa foram coletadas no km 83 da rodovia Santarém-Cuiabá (BR 163) entre as coordenadas geográficas de 03° 7' 26,6'' S e 54° 59' 11,4'' W localizadas dentro da Floresta Nacional do Tapajós - FLONA do Tapajós como mostra a Figura 6 abaixo:

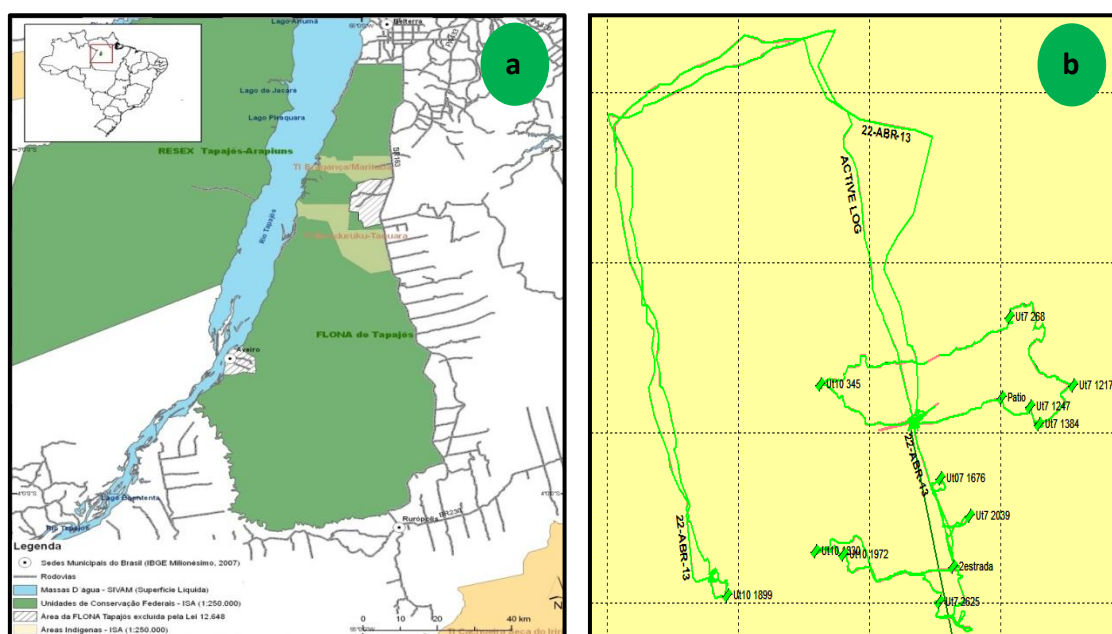


Figura 6: a) Floresta Nacional do Tapajós; b) Pontos de coleta do óleo-resina.

Fonte: NETO, 2012; PINTO, 2014.

A FLONA do Tapajós, criada em fevereiro de 1974 pelo Decreto nº 73.684, está localizada dentro do bioma Amazônia na região oeste do Estado do Pará (2° 45' a 4° 10' S e 54° 45' a 55° 30' W), possui uma área de 544.927 hectares que abrange parte dos municípios de Belterra, Placas e Rurópolis e tem como limites ao norte o paralelo que cruza o km 50 da rodovia Santarém-Cuiabá (BR 163), ao sul a rodovia Transamazônica e os rios Cupari e Cuparitinga ou Santa Cruz, a leste a rodovia Santarém- Cuiabá (BR 163) e a oeste o rio Tapajós (IBAMA, 2004; CORDEIRO, 2005). É uma área que possui uma cobertura florestal de espécies predominantemente nativas, admite a permanência de populações tradicionais que

já habitavam a área por ocasião da sua criação e tem por finalidade compatibilizar a conservação da natureza com o uso sustentável de parcela dos seus recursos naturais e a pesquisa científica (IBAMA, 2004).

Segundo a classificação de Köppen, o seu clima é do tipo Ami, ou seja, tropical úmido com variação térmica anual inferior a 5° C. Apresenta temperatura média anual de 25,5 °C, máxima de 30,6 °C e mínima de 21,0 °C, umidade de 86% e precipitação média anual em torno de 1.920 mm com grande variação durante o ano apresentando dois períodos bem definidos, sendo o mais chuvoso a partir de janeiro a junho e o menos chuvoso de julho a dezembro (IBAMA, 2004; CORDEIRO, 2005; HENRIQUES et al., 2008). Na região da FLONA predomina o latossolo amarelo distrófico, solos profundos caracterizados por diferentes texturas e com baixa capacidade de troca catiônica. A vegetação que ocorre na FLONA do Tapajós, segundo estudos realizados por Veloso (1991), é do tipo Floresta Ombrófila Densa, vegetação que se caracteriza pela predominância de árvores de grande porte sob regime climático de temperaturas elevadas e intensas precipitações distribuídas ao longo do ano, podendo ocorrer período seco de até 60 dias (IBAMA, 2004).

2.2 Coleta e identificação das amostras de óleorresina

Para a coleta do óleorresina de copaíba foram exploradas 21 árvores adultas, com a circunferência a altura do peito - (CAP) ≥ 120 cm, que foram selecionadas através do manejo extrativista realizado pela Cooperativa Mista da Floresta Nacional do Tapajós (COOMFLONA). A coleta do óleorresina foi realizada em dois períodos diferentes no ano de 2014, sendo a primeira coleta na estação chuvosa e a segunda coleta na estação seca com intervalo de aproximadamente seis meses entre a primeira e a segunda coleta.

A coleta do óleorresina seguiu as recomendações propostas por Oliveira e colaboradores (2006) que consistiu na perfuração das árvores em direção ao centro do tronco em duas posições diferentes localizadas, aproximadamente, entre 1,0 e 1,50 m em relação ao solo, com o auxílio de um trado tradicional com 2 cm de diâmetro e 45 cm de comprimento. Para facilitar a coleta do óleorresina foi colocado um cano de PVC medindo $\frac{3}{4}$ de diâmetro e 10 cm de comprimento em cada um dos furos feitos no tronco das árvores. Após a coleta do óleorresina os canos foram vedados com uma tampa de PVC de forma a proteger a árvore contra possíveis infestações causadas por fitopatógenos, além de facilitar coletas futuras não

sendo necessário fazer novos furos caso a coleta envolva uma das árvores já perfuradas, como mostra a Figura 7 abaixo:



Figura 7: Etapas da coleta do óleorresina. **Fonte:** PINTO, 2014.

As amostras do óleorresina foram colocadas inicialmente em recipientes plásticos e em seguida transferidas para frascos âmbar onde permaneceram armazenadas à temperatura de 25 °C e fora do alcance de luz. Durante a coleta foram coletadas também excisatas das árvores para identificação botânica. As mesmas foram enviadas para o Laboratório de Botânica do Herbário da Embrapa Amazônia Oriental que identificou apenas 4 das 21 árvores perfuradas como sendo a espécie *Copaifera reticulata* Ducke.

CAPÍTULO I

ESTUDO VIBRACIONAL DO ÓLEORRESINA DE COPAÍBA COLETADO SAZONALMENTE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO¹

Luciena dos Santos FERREIRA
Manoel Roberval Pimentel SANTOS
Elaine Cristina Pacheco de OLIVEIRA

¹ Capítulo escrito conforme as normas do periódico Acta amazônica (impresso) – ISSN 0044-5967
(https://acta.inpa.gov.br/guia_ingles.php)

Estudo vibracional do óleo-resina de copaíba coletado sazonalmente por espectroscopia Raman e Infravermelho

*Luciena dos Santos FERREIRA

Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. Tel: 055-93-991294739; eMail: luciena.ferreira@yahoo.com.br

Manoel Roberval Pimentel SANTOS

Laboratório de síntese e caracterização de novos materiais, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. eMail: manoel.pimentel@ufopa.edu.br

Elaine Cristina Pacheco de OLIVEIRA

Laboratório de Biotecnologia Vegetal, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. eMail: ecp.oliveira@yahoo.com.br

*Corresponding author

Estudo vibracional do óleo-resina de copaíba coletado sazonalmente por espectroscopia Raman e Infravermelho

ABSTRACT: The oleoresin extracted from *Copaifera* trees is an economically important non-timber forest product harvested throughout the Amazon basin that has a huge variability of species. It contributes to the income of the people exploring it, has countless possibilities of applications and it is used by most rural households in Amazonia, as well as being widely traded in towns and cities throughout Brazil. However, its yield and its chemical composition may change according to environmental and morphological factors. Given the growing demand for quality products, we identified the key assignment of *Copaifera reticulata* oleoresin harvested in dry and wet seasons by Raman and Infrared spectroscopy. Samples of oleoresin were harvested at the National Forest of Tapajós, in the western region of Pará State, Brazil, in wet and dry seasons. Both samples showed, in general, the same assignments by Raman and Infrared spectroscopy and, consequently, the same chemical components, but they also showed key bands of each sample which suggests, qualitatively, they differ from each other according to harvest season. Both techniques were efficient to analyze vegetable material and have the potential to be used as useful technique for non-destructive analysis of plant material. This work can help to increase value of this and other natural products and, consequently, contribute to increase their socioeconomic value to communities that explore them.

KEYWORDS: Assignment, spectroscopy, *Copaifera reticulata*, seasonality, Amazon.

INTRODUÇÃO

A copaíba, pertencente ao gênero *Copaifera*, é um vegetal que ocorre na África e em regiões tropicais e subtropicais da América do Sul e possui 72 espécies conhecidas, sendo 16 delas encontradas exclusivamente no Brasil (Veiga e Pinto 2002). O óleo-resina, extraído do tronco desta árvore, é explorado há muito tempo e representa uma opção atrativa de exploração devido a enorme variabilidade de espécies de copaíba que ocorrem ao longo da bacia amazônica. Por ser um produto com diversas possibilidades de aplicações, principalmente terapêuticas (Newton et al. 2011), o óleo-resina de copaíba é muito utilizado no interior da Amazônia, além de ser comercializado em cidades de todo o Brasil (IBAMA, 2004).

As inúmeras possibilidades de uso do óleo-resina de copaíba decorrem, por sua vez, das propriedades biológicas, físicas, bioquímicas e fito-químicas do mesmo (Miguel 2007; Newton et al. 2011), entretanto, tanto o seu fornecimento pelas árvores quanto a sua composição química podem variar de acordo com fatores morfológicos (espécie, idade das árvores) e ambientais (solo, clima, sazonalidade) (Rigamonte-Azevedo et al. 2004; Oliveira et al. 2006). Estas variações podem influenciar as propriedades físico-químicas que o óleo-resina apresenta e comprometer, conseqüentemente, suas aplicações para diversos fins. Aliado a isso, está ainda o fato de a espécie, a composição e as características físico-químicas e ambientais intrínsecas ao local e período de coleta do óleo-resina serem ignoradas quando o produto é comercializado como ocorre, por exemplo, em Santarém-Pará onde o óleo-resina de copaíba representa 25,23% da renda relativa dos produtos florestais não madeireiros comercializados nos mercados deste município sem as devidas identificações (Rego et al. 2011).

Diante da crescente demanda de produtos com qualidade, a cromatografia e a espectroscopia têm sido cada vez mais usadas nas últimas décadas para análise de produtos de origem vegetal, pois essas técnicas permitem identificar substâncias que compõem o material vegetal (Rodrigues 2006; Brochini et al. 2007). Dentre as técnicas espectroscópicas encontram-se a espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e a espectroscopia Raman (FT-Raman). Essas técnicas permitem, na maioria dos casos e de acordo com a característica espectral do material analisado, identificar os principais constituintes sem a necessidade de qualquer separação física, e inclusive metabólitos secundários podem ser analisados com sucesso por ambas as técnicas (Schulz and Baranska 2007). A partir disso, este trabalho teve como objetivo identificar os modos vibracionais característicos do óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado sazonalmente através de espectroscopia Raman e de infravermelho.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de óleo-resina de copaíba, da espécie *Copaifera reticulata* (NID: 69/2011), foram coletadas na Floresta Nacional do Tapajós (03° 7' 26,6'' S e 54° 59' 11,4'' W) na região oeste do estado do Pará (Figura 1). O clima, segundo a classificação de Köppen, é do tipo tropical úmido com variação térmica anual inferior a 5° C, umidade de 86% e precipitação média anual em torno de 1.920 mm com grande variação durante o ano, apresentando duas 'estações' bem definidas, sendo uma estação definida como chuvosa (atividade convectiva > 100 mm) de janeiro a junho e outra como menos chuvosa (atividade convectiva < 100 mm) de julho a dezembro (Cordeiro 2005; Henriques et al. 2008).

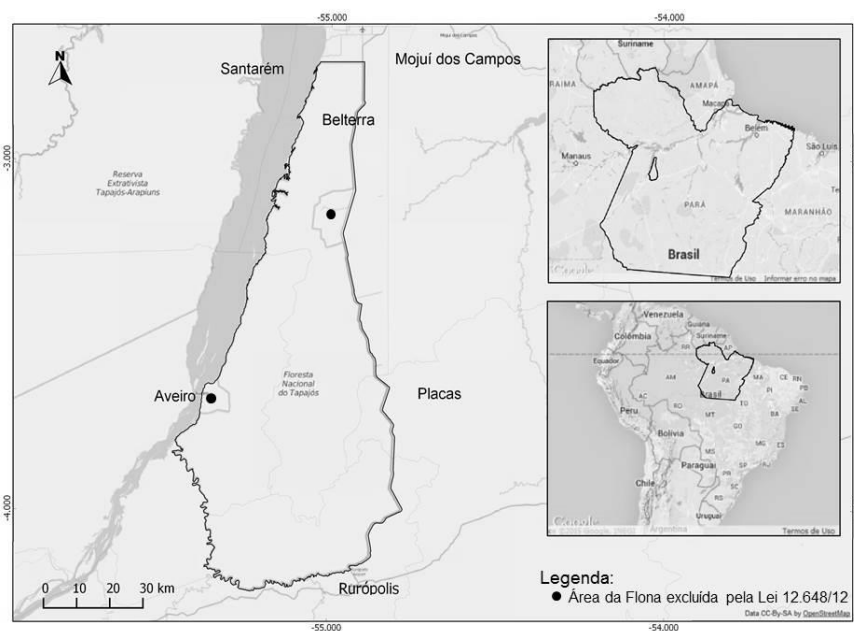


Figura 1: Localização da Floresta Nacional do Tapajós, Pará, Brasil.

Para a coleta do óleo-resina foram exploradas 4 árvores adultas e nativas de *Copaifera reticulata*, que foram perfuradas em duas épocas diferentes no ano de 2014 resultando em duas amostras: óleo-resina do período chuvoso (amostra OC) coletado no mês de abril e o óleo-resina do período seco (amostra OS) coletado no mês de setembro. Após as coletas, as amostras foram colocadas inicialmente em recipientes plásticos e em seguida transferidas para frascos âmbar onde permaneceram armazenadas à temperatura de 25 °C e fora do alcance de luz.

Para as medidas de espectroscopia no infravermelho foi utilizado um espectrômetro FT-IR (Vertex 70, Bruker, Kennewick, WA, USA) na faixa do infravermelho médio entre 4000 e 400 cm^{-1} , com o uso do acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro Raman (iHR 320, Horiba Jobin Yvon S.A.S., Longjumeau, FR) com faixa de resposta entre 3200 e 200 cm^{-1} , com laser de 785 nm e 500mW de potência, acoplado a uma fibra de prova Raman. As amostras não

necessitaram de tratamento prévio para as medidas espectroscópicas em ambas as técnicas. Os dados obtidos foram inseridos no software *Origin 7.0* para plotagem dos espectros. Em seguida, os espectros foram inseridos no software *Peakfit 4.0* para identificação das principais bandas de cada amostra. Os modos vibracionais característicos de cada amostra foram identificados através da correlação com resultados de trabalhos publicados sobre outros materiais de origem vegetal, que utilizaram as mesmas técnicas espectroscópicas.

RESULTADOS

O espectro Raman (Figura 2) de ambas as amostras apresentaram, em sua maioria, bandas similares. Essas bandas referem-se à aminoácidos que ocorrem por volta de 724 cm^{-1} e na região de 1400 cm^{-1} ; sacarídeos em 849 cm^{-1} e 1466 cm^{-1} atribuídas à mono e dissacarídeos, respectivamente; carotenoides que ocorrem na região de 1525 e 1628 cm^{-1} ; e terpenóides que ocorrem em aproximadamente 1670 cm^{-1} , especificamente para sesquiterpenos. Para algumas bandas foram identificados apenas os modos vibracionais das mesmas. A região de 555 cm^{-1} refere-se à vibração de deformação de $\text{O}-\text{C}=\text{O}$; a banda em 1036 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento de $\text{C}-\text{C}$ ou $\text{C}-\text{O}$ e a região entre 2720 e 2785 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento de $\text{C}-\text{H}$. As bandas que ocorreram na região de 1220 cm^{-1} não foram identificadas.

Apesar da similaridade, o espectro Raman das amostras mostrou também bandas específicas para cada uma. Para a amostra OC foram identificadas bandas referentes à monossacarídeos em 896 cm^{-1} que é atribuída, neste caso, à β -Glucose; bandas relacionadas à monoterpenos em 1699 cm^{-1} ; e bandas referentes à ácidos graxos que ocorrem em 2889 e 2970 cm^{-1} e que correspondem, respectivamente, à vibração de estiramento simétrico e

assimétrico de CH_3 , além da banda em 3024 cm^{-1} que também é atribuída à ácidos graxos. Ocorreram ainda bandas em 810 cm^{-1} que se refere à vibração de estiramento de C-C e em 963 cm^{-1} que corresponde à vibração de estiramento de C-C ou C-O, mas para essas bandas não foram identificados os grupos e/ou compostos químicos característicos. Para a amostra OS ocorreram bandas atribuídas à sesquiterpenos que ocorrem em 507 cm^{-1} ; bandas referente à ácidos graxos em 1080 e 2857 cm^{-1} para CH_2 , em 2880 cm^{-1} de CH_3 e em 3007 cm^{-1} de C=C. Ocorreu ainda banda característica de alcaloides em 3075 cm^{-1} e bandas em 685 cm^{-1} que não foram identificadas.

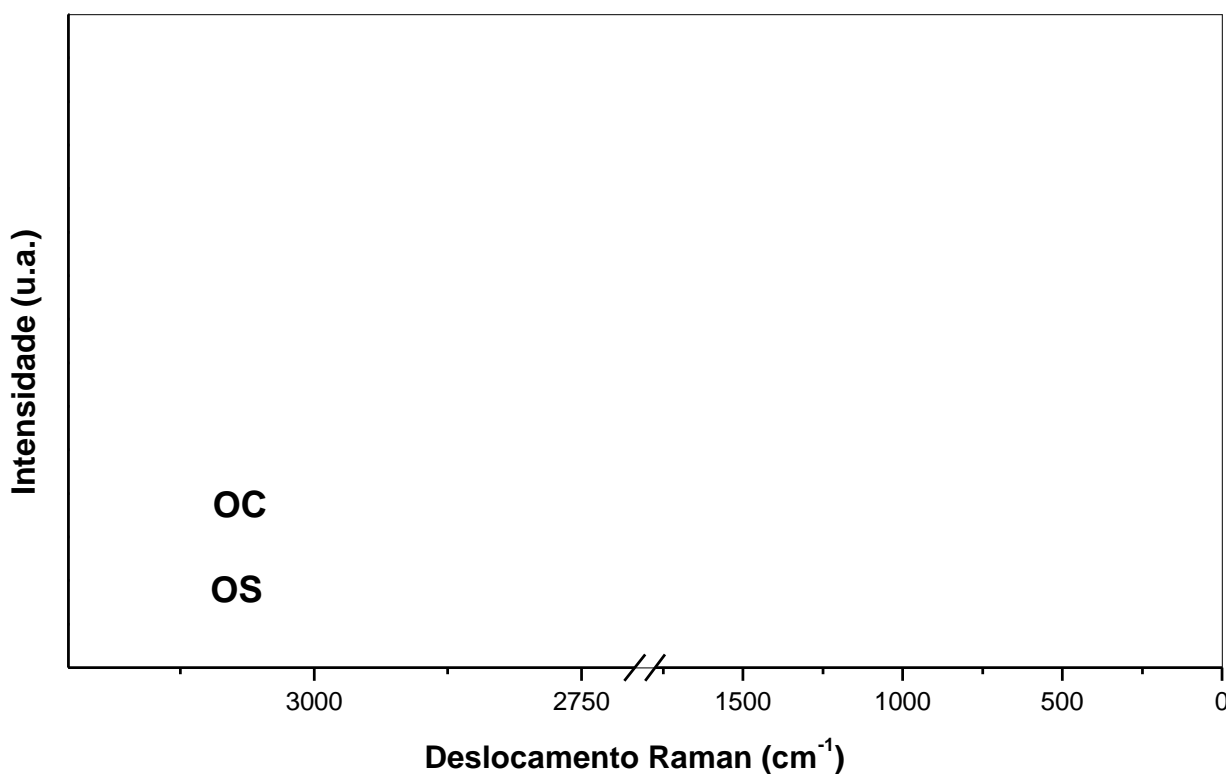


Figura 2: Espectros Raman do óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado no período chuvoso (amostra OC) e no período seco (amostra OS).

A Tabela 1 apresenta a identificação da posição e do modo vibracional das bandas Raman características das amostras, além do grupo químico e sua origem metabólica correspondente.

Tabela 1: Modo vibracional, grupo e/ou componente químico e origem metabólica das bandas Raman características do óleo-resina de *Copaifera reticulata* coletado sazonalmente.

FT-Raman (cm ⁻¹)		Modo vibracional	Grupo e/ou Componente químico	Origem Metabólica
Óleo-resina chuvoso (OC)	Óleo-resina seco (OS)			
*	507	**	Sesquiterpeno	Secundária
555	554	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	**	
*	685	**	**	
724	724	$\nu(\text{C}-\text{S})$ <i>trans</i>	Amino ácidos (metionina)	Primária
810	*	$\nu(\text{C}-\text{C})$	**	
849	849	(C-O-C)	Monossacarídeo (α -Glucose)	Primária
896	*	$\rho(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	Monossacarídeo (β -Glucose)	Primária
963	*	$\nu(\text{C}-\text{C})$ ou $\nu(\text{C}-\text{O})$	**	
1036	1036	$\nu(\text{C}-\text{C})$ ou $\nu(\text{C}-\text{O})$	**	
*	1080	$\nu(\text{C}-\text{C})$	Ácidos graxos	Primária
1221	1222	**	**	
1401	1403	$\nu(\text{C}=\text{O})\text{O}^-$	Amino ácido (L-glutamate)	Primária
1466	1466	$\delta(\text{CH}_3)$ ou $\delta(\text{CH}_2)$	Dissacarídeo (Sucrose)	Primária
1525	1524	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Carotenoide (β -caroteno)	Secundária
*	1628	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Carotenoide (β -caroteno)	Secundária
1669	1670	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Sesquiterpeno (β -Cariofileno)	Secundária
1699	*	$\nu(\text{C}=\text{C})$ ou $\nu(\text{C}=\text{O})$	Monoterpeno (iridoide)	Secundária
2722	2721	$\nu(\text{C}-\text{H})$	**	
2783	2784	$\nu(\text{C}-\text{H})$	**	
*	2857	$\nu_s(\text{CH}_2)$	Ácidos graxos	Primária
*	2880	$\nu_s(\text{CH}_3)$	Ácidos graxos	Primária
2889	*	$\nu_s(\text{CH}_3)$	Ácidos graxos	Primária
2970	*	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	Ácidos graxos	Primária
*	3007	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Ácidos graxos	Primária
3024	*	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Ácidos graxos	Primária
*	3075	(-C-H)	Alcaloídes	Secundária

Nota: Vibração – ν : estiramento simétrico; (ν_{as}): estiramento assimétrico; δ : deformação angular; (ρ): deformação no plano; (*) sem dado; (**) não identificado.

O espectro de infravermelho (Figura 3) das duas amostras mostrou também similaridade das bandas mais características de ambas as amostras e mostrou também bandas que não ocorreram nos espectros Raman. Para ambas as amostras ocorreram bandas referente à fenóis na região entre 3620 e 3635 cm^{-1} ; bandas atribuídas à hidrocarbonetos que ocorrem por volta de 2924 cm^{-1} e também na região de 3075 cm^{-1} ; bandas referentes ao grupo dos terpenos que ocorrem na região de 1380 cm^{-1} , sendo em 1643 cm^{-1} para monoterpenos e em 779 e 1446 cm^{-1} para sesquiterpenos; bandas relacionadas à proteínas em 687 e 1691 cm^{-1} e bandas atribuídas à ácidos graxos que ocorrem em 1263 cm^{-1} e na região de 1025 cm^{-1} . Ocorreram ainda bandas em 2860 cm^{-1} que são atribuídas à vibração de estiramento de C–H e bandas em 599, 530 e 522 cm^{-1} as quais não foram identificadas.

No espectro de infravermelho também foram identificadas bandas características de cada amostra. Para a amostra OC foram identificadas bandas atribuídas a hidrocarbonetos que ocorrem em 2179 cm^{-1} e bandas em 873 cm^{-1} que se referem à monoterpeno bicíclico. Para a amostra OS foram identificadas bandas referentes à triglicerídeos em 1168 cm^{-1} ; bandas em 887 cm^{-1} atribuídas à monoterpeno monocíclico e bandas em 428 e 1978 cm^{-1} as quais não tiveram seus modos vibracionais identificados.

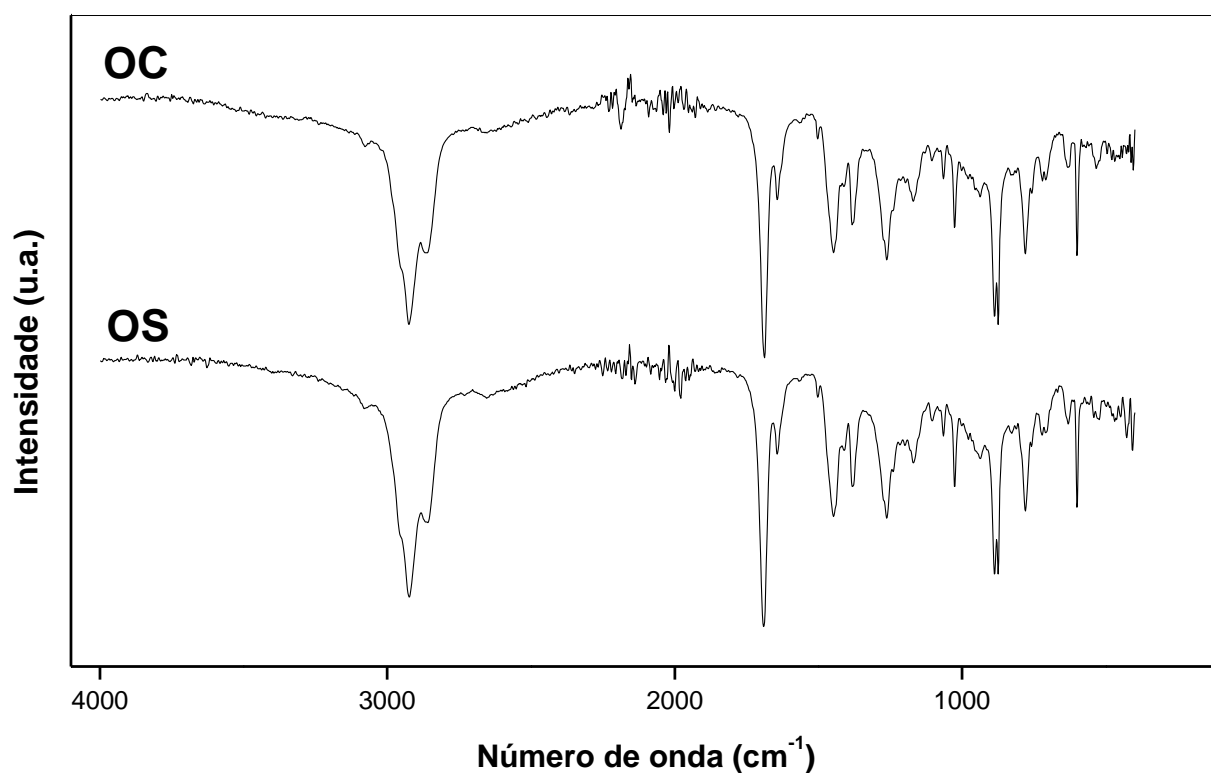


Figura 3: Espectros de infravermelho do óleoresina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado no período chuvoso (amostra OC) e no período seco (amostra OS).

A identificação da posição e do modo vibracional correspondente aos picos de FT-IR característicos das amostras, além do grupo químico aos quais pertencem e sua respectiva origem metabólica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Modo vibracional, grupo e/ou componente químico e origem metabólica das bandas de FT-IR características do óleo-resina de *Copaifera reticulata* coletado sazonalmente.

FT-IR (cm ⁻¹)		Modo vibracional	Grupo e/ou Componente químico	Origem Metabólica
Óleo-resina-chuvoso (OC)	Óleo-resina-seco (OS)			
3635	3623	$\nu(\text{O-H})$	Fenol	Secundária
3074	3079	$\nu(=\text{C-H})$	Hidrocarboneto (alcano)	Primária
2925	2921	$\nu(-\text{C-H})$	Hidrocarboneto (alceno)	Primária
2860	2860	$\nu(\text{C-H})$	**	
2179	*	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	Hidrocarboneto (alcino)	Primária
*	1978	**	**	
1687	1691	$\nu(\text{C=O})$	Proteína (amido I)	Primária
1643	1643	$\nu(\text{C=C})$	Monoterpenos (etileno)	Secundária
1446	1446	$\delta(\text{CH}_2)$	Sesquiterpenos	Secundária
1382	1378	$\delta(\text{CH}_3)$	Terpenos	Secundária
1263	1263	$\nu(\text{C-O})$	Ácidos graxos	Primária
*	1168	$\nu(\text{C-O})$	Lipídeos (triglicérides)	Primária
1024	1025	$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C-C}), \nu(\text{CCO})$	Ácidos graxos	Primária
*	887	$\omega(\text{C-H})$	Monoterpenos Monocíclico	Secundária
873	*	$\omega(\text{C-H})$	Monoterpenos Bicíclico	Secundária
779	779	$\omega(\text{C-H})$	Sesquiterpenos	Secundária
599	599	**	**	
530	522	**	**	
*	428	**	**	

Nota: Vibrações – ν : estiramento; δ : deformação angular; ω : deformação angular tipo ‘simétrica fora do plano’; (*) sem dados; (**) não identificado.

DISCUSSÃO

Ambas as amostras de óleo-resina de *Copaifera reticulata* coletados em épocas diferentes apresentaram, em sua maioria, os mesmos modos vibracionais, sendo registrados em comum para as duas amostras 13 modos vibracionais pela espectroscopia Raman e 11 pela espectroscopia de infravermelho. Consequentemente, ocorreram para as duas amostras os mesmos grupos e/ou componentes químicos seja de origem metabólica primária ou secundária

e que estão de acordo com a composição química do óleo-resina de copaíba já identificada na literatura como sendo uma mistura do óleo com uma parte resinosa não volátil (Veiga e Pinto, 2002; Pieri et al., 2009).

Apesar disso, tanto os espectros FT-Raman quanto os espectros de FT-IR mostraram bandas características para cada amostra. Essa diferença entre os modos vibracionais característicos de cada amostra sugere a presença de substâncias que as diferenciam pelo menos qualitativamente de acordo com o período de coleta do óleo-resina. Esse resultado era esperado tendo em vista que segundo Rigamonte-Azevedo et al. (2004), Oliveira et al. (2006), Martins-da-Silva et al. (2008), Newton (2011) e Silva et al. (2012) em suas pesquisas anteriores, o rendimento, as propriedades e a composição química do óleo-resina de copaíba podem variar de acordo com fatores ambientais e morfológicos.

Os resultados mostraram também que ambas as técnicas de espectroscopia foram eficientes e complementares para análise qualitativa de substâncias presentes em materiais vegetais. Para a identificação de componentes de origem metabólica primária a FT-Raman se mostrou mais eficiente, mas o que precisa ser ressaltado é que apenas a FT-Raman identificou compostos biomarcadores de óleo-resina, como o β -cariofileno, que é um sesquiterpeno comumente encontrado em óleos-resinas.

CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou um estudo qualitativo dos modos vibracionais característicos do óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado sazonalmente através de espectroscopia Raman e de infravermelho. Os resultados mostraram que, apesar da maioria dos modos vibracionais identificados pelas duas técnicas terem ocorrido em comum para as

duas amostras, os modos vibracionais característicos de cada uma das amostras aqui estudadas sugerem, qualitativamente, que tais amostras diferenciam-se entre si de acordo com a época de coleta.

Apesar da eficiência da espectroscopia Raman para a identificação de marcadores de óleorresina como, por exemplo, o β -cariofileno, ambas as técnicas se mostraram eficientes para análise de material vegetal apresentando-se como método complementar às técnicas cromatográficas permitindo não só identificar os componentes químicos de materiais vegetais como também sugerir uma assinatura espectral para cada material de forma a compovar a integridade química e discriminar, com base nos marcadores relacionados às substâncias, o gênero, as espécies e até mesmo conhecer as influências de fatores ambientais e morfológicos na composição química e, conseqüentemente, nas propriedades que estes materiais apresentam. Estes resultados podem agregar valor á este e outros produtos de origem natural e, conseqüentemente, contribuir socioeconômicamente para as comunidades que os exploram.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Biotecnologia Vegetal da Universidade Federal do Oeste do Pará pela colaboração na coleta, identificação e doação das amostras analisadas. Ao grupo de pesquisa de Espectroscopia Óptica do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará na colaboração em realização das análises em espectroscopia Raman. Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais da Universidade Federal do Oeste do Pará pela parceria na realização das medidas em infravermelho. E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo auxílio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

Brochini, C. B. et al. 2007. Aplicação de técnicas cromatográficas e espectrométricas como ferramentas de auxílio na identificação de componentes de óleos voláteis. *Revista Brasileira de Farmacognosia/Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 17(2): 266-270.

Cordeiro, A. 2005. Plano de Manejo Floresta Nacional do Tapajós: A transformação para conservar está em nossas mãos. IBAMA, Rio de Janeiro, 2005, 166p.

Henriques, L. M. P. et al. 2008. Efeitos da exploração madeireira de baixo impacto sobre uma comunidade de aves de sub-bosque na Floresta Nacional do Tapajós, Pará, Brasil. *Acta Amazonica*, v. 38, n. 2, p. 267-290.

Ibama. 2004. Ministério do Meio Ambiente. Floresta Nacional do Tapajós: Plano de Manejo. Vol. I. Brasília: DF. Ministério do Meio Ambiente, 2004.

Martins-da-Silva. R. C. V. et al. 2008. O gênero *Copaifera* (*Leguminosae* – *Caesalpinioideae*) na Amazônia Brasileira, *Rodriguésia*, 59 (3): 455-476.

Miguel, L. M. 2007. Uso sustentável da biodiversidade na Amazônia brasileira: experiências atuais e perspectivas das bioindústrias de cosméticos e fitoterápicos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 171p.

Newton, P. et al. 2011. Determinants of yield in a non-timber forest product: *Copaifera oleoresin* in Amazonian extractive reserves. *Forest Ecology and Management* 261, 255–264.

Oliveira, E. C. P. et al. 2006. Identificação da época de coleta do óleo-resina de copaíba (*Copaifera spp.*) no município de Moju, PA. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais 8: 14-23.

Oliveira, E. C. P. et al. 2006. Avaliação do óleo de copaíba (*Copaifera*) na inibição do crescimento micelial in vitro de fitopatógenos. Revista de Ciências Agrárias Belém, n. 46, p.53-61.

Pieri, F. A. et al. 2009. Óleo de copaíba (*Copaifera sp.*): histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. Revista Brasileira Plantas Mediciniais, Botucatu, v.11, n.4, p.465-472.

Rego, L. J. S. et al. 2011. Produtos florestais não-madeireiros comercializados em feiras de Santarém, Pará. Cadernos de Agroecologia – ISSN 2236-7934 – Vol 6, No. 2.

Rigamonte-Azevedo, O.C. et al. 2004. Copaíba: ecologia e produção de óleo-resina. Rio Branco: Embrapa, MAPA, 28p.

Rogrigues, M. V. N. et al. 2006. O emprego de técnicas hifenadas no estudo de plantas medicinais. MultiCiência: construindo a história dos produtos naturais.

Schulz, H.; Baranska, M. 2007. Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. Vibrational Spectroscopy 43, 13–25.

Silva, E.S. et al. 2012. Análise físico-química do óleo-resina e variabilidade genética de copaíba na Floresta Nacional do Tapajós. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v.47, n.11, p.1621-1628.

Veiga, V.F.; Pinto, A.C. 2002. O Gênero *Copaifera* L. Química nova, v.25, n.2, p.273-86.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEORRESINA DE COPAÍBA (*Copaifera reticulata*) COLETADO SAZONALMENTE POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO²

Luciena dos Santos FERREIRA
Manoel Roberval Pimentel SANTOS
Elaine Cristina Pacheco de OLIVEIRA

² Capítulo escrito conforme as normas do periódico Journal of the Brazilian Chemical Society (versão online) - ISSN 1678-4790 (<http://jbcs.sbq.org.br/instr.authors>)

Caracterização do óleorresina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado sazonalmente por espectroscopia óptica de absorção e emissão

*Luciena dos Santos Ferreira^{*a}, Manoel Roberval Pimentel Santos^b e Elaine Cristina Pacheco de Oliveira^c*

^aPrograma de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. Tel: 055-93-991294739.

^bLaboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. Tel: 055-93-991124084.

^cLaboratório de Biotecnologia Vegetal, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. Tel: 055-93-988093223.

* Corresponding author: luciena.ferreira@yahoo.com.br

Abstract: Copaiba oleoresin is a vegetable product that may change their chemical composition and their properties according to environmental factors. In this study, we characterized the copaiba oleoresin (*Copaifera reticulata*) harvested seasonally by absorption and emission spectroscopies. The samples were harvested in the National Forest of Tapajós, in the western region of Pará State, Brazil. The absorption and emission spectrum were recorded in the range from 300 to 700 nm. The absorption spectra suggested the presence of α -tocopherol, palmitic acid, oleic acid and/or triolein and indicated the possible degradation of β -carotene and chlorophyll. The emission spectra also suggest the presence of oleic acid, α -tocopherol and/or β -carotene, and bands that occur in most vegetable oils, however, these bands were not identified. Both techniques suggested the presence of same photoluminescent compounds in both samples. In general, the seasonality of harvested not may influence in the optic properties of the samples.

Keywords: absorption and emission spectra, oleoresin of *Copaifera reticulata*, seasonality.

Introdução

A região Amazônica é um imenso ecossistema, sendo considerado um dos mais ricos e variado de todo o planeta, o que permite que essa região tenha um alto grau de complexidade. O comportamento climático desta região como, por exemplo, a sazonalidade das variáveis climáticas, vista claramente pela variabilidade anual da precipitação, mostra tal complexidade e constitui um dos principais fatores que influenciam direta ou indiretamente no comportamento das espécies que integram este ecossistema¹⁻³.

Estudos têm apontado que a copaíba (*Copaifera* spp., *Leguminosae*), espécie vegetal que vem sendo explorada há muitos anos na Amazônia brasileira, devido às suas inúmeras

aplicações, principalmente medicinais^{4,5}, pode ter tanto seu período de floração e frutificação quanto o fornecimento do seu óleo-resina variáveis não só de acordo com fatores morfológicos como também com fatores ambientais⁴⁻⁸. Essas variações, por sua vez, podem influenciar qualitativa e quantitativamente a composição química deste produto vegetal e, conseqüentemente, comprometer suas propriedades físico-químicas, biológicas, dentre outras.

Diante disso, vemos a importância de levar em consideração a sazonalidade, característica da região Amazônica, em estudos que envolvam os recursos naturais provenientes da mesma. Este trabalho teve como objetivo caracterizar o óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletado sazonalmente através de espectroscopia óptica de absorção e emissão.

Experimental

Amostras

As amostras de óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) foram coletadas na Floresta Nacional do Tapajós que fica localizada dentro do município de Belterra, no estado do Pará. O clima local é do tipo tropical úmido com variação térmica anual inferior a 5° C, umidade de 86% e precipitação média anual em torno de 1.920 mm com grande variação durante o ano, entretanto, apresentando duas ‘estações’ bem definidas, sendo uma definida como chuvosa e a outra como menos chuvosa^{9,10}. As amostras coletadas foram armazenadas em frascos âmbar à temperatura de 25 °C e fora do alcance de luz. A coleta do óleo-resina foi realizada em dois períodos diferentes no ano de 2014, sendo a primeira coleta no mês de abril (período chuvoso) e a segunda coleta no mês de setembro (período seco).

Espectros de absorção e emissão

As medidas de absorção óptica foram feitas em um monocromador (modelo 300i, ACTON Research, Trenton, NJ, USA) controlado automaticamente através de uma interface lógica NCL que fez uma varredura espectral na faixa de 300 a 700 nm com passos de 1 (um) nanômetro e tempo de integração de 0,5 segundos. Para a obtenção das medidas de emissão foi utilizado o mesmo equipamento utilizado nas medidas de absorção, entretanto, foi acoplado ao monocromador um mini-espectrômetro com resolução de 1 (um) nanômetro e um detector CCD de 2048 elementos para registro das medidas que foram feitas através de uma varredura espectral na faixa de 300 a 700 nm com passos de 5 nanômetros. Ambas as medidas foram feitas à temperatura ambiente (25 °C) e as amostras não necessitaram da adição de solventes. Os dados obtidos foram inseridos no software *Origin 7.0* para plotagem dos espectros.

Resultados e Discussão

Em ambos os espectros de absorção óptica (Figura 1) é observada uma forte absorção para comprimentos de onda menores que 430 nm que está centrada em 331 nm para o óleo-resina coletado no período chuvoso e em 330 nm para o óleo-resina coletado no período seco.

De acordo com estudos anteriores, essa forte absorção para comprimentos de onda menores que 400 nm pode estar associada à moléculas de α -tocoferol e/ou a alguns ácidos graxos como o ácido palmítico e o ácido oleico que absorvem para comprimentos de onda abaixo de 375 nm¹¹. Outra possibilidade é de esta banda estar associada à moléculas de trioleína, um triglicérideo presente na maioria dos lipídeos de origem vegetal e que é resultado

da esterificação de moléculas de glicerol com três moléculas de ácido oleico. Os espectros de absorção mostram também a possível degradação das moléculas de β -caroteno e de clorofila, tendo em vista que ambas as amostras não mostraram absorção significativa na faixa de 400 a 500 nm¹¹⁻¹³.

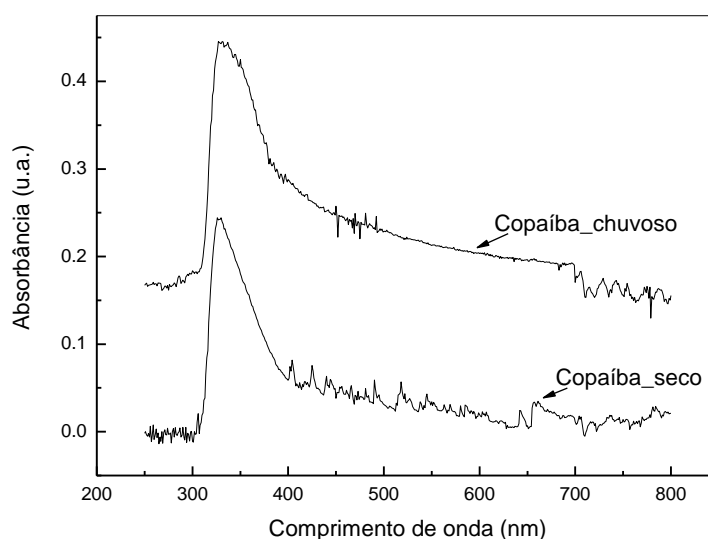


Figura 1: Espectros de absorção na região do UV-VIS para amostras de óleo de resina de *Copaifera reticulata* coletadas no período chuvoso e no período seco.

A Figura 2 apresenta o espectro de emissão das amostras na faixa de 300 a 700 nm excitadas por uma radiação de 405 nm. O espectro das duas amostras apresenta um conjunto de bandas de emissão centradas em 445, 475, 510 nm e uma pequena banda centrada em 550 nm. As bandas compreendidas entre 440 e 515 nm possuem intensidades variadas que indicam uma contribuição muito complexa feita por diferentes compostos que emitem radiação nessa região¹⁶. Esse conjunto de bandas ocorre na maioria dos materiais oleaginosos de origem vegetal que já estudados anteriormente como, por exemplo, no óleo de soja, no óleo de girassol e no óleo de oliva, entretanto a identificação dos elementos fotoluminescentes responsáveis por estas bandas de emissão não foram identificadas^{17,18}. A banda de emissão

centrada em 550 nm indica a presença de ácido oleico, α -tocoferol^{11,14} e β -caroteno^{11,15} sugerindo, assim como os espectros de absorção, que tais componentes fazem parte da composição química do óleoresina de copaíba.

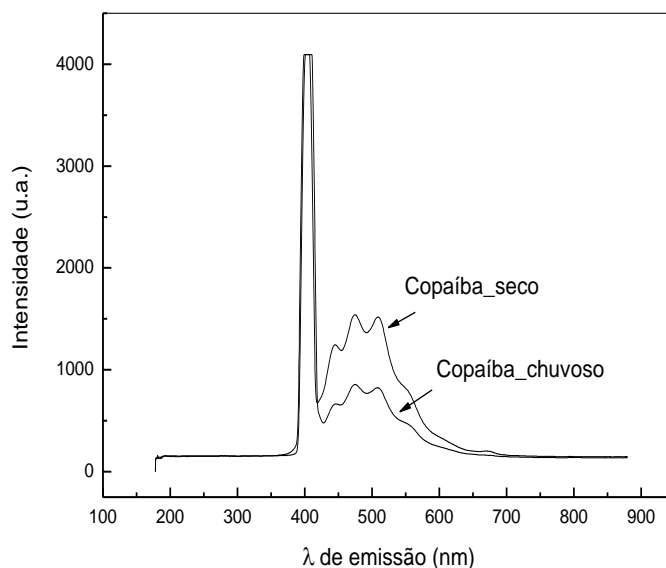


Figura 2: Espectros de emissão para amostras de óleoresina de *Copaifera reticulata* (período chuvoso e período seco) submetidas à excitação de 405 nm.

Apesar de a intensidade máxima de emissão para as duas amostras ter ocorrido para 405 nm (Figura 2), ambas mostraram emissão quando excitadas por comprimentos de onda maiores que 315 nm e o óleoresina coletado no período seco apresentou sempre maior intensidade de emissão quando comparado ao óleoresina coletado no período chuvoso. A eficiência de uma amostra sobre a outra pode ser vista na Figura 3 a seguir que apresenta a relação entre a intensidade de emissão *versus* λ de excitação (Figura 3a) e a relação da faixa espectral de emissão *versus* λ de excitação (Figura 3b).

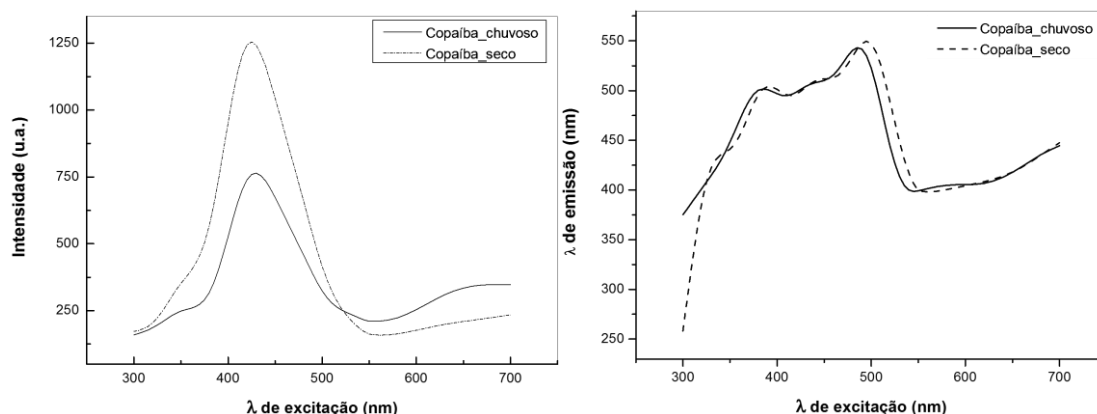


Figura 3: espectros de comparação da a) intensidade de emissão e b) da faixa espectral de emissão das amostras do óleo-resina de *Copaifera reticulata* excitadas por λ de 300 a 700 nm.

Na Figura 3b ambas as amostras, quando excitadas por comprimentos de onda compreendidos entre 480 e 530 nm, apresentam emissão entre 500 e 560 nm que resulta da presença de ácido oleico, α -tocoferol^{11,14} e β -caroteno^{11,15}. Entretanto, apesar de ambas emitirem radiação nessa região, o óleo-resina coletado no período seco apresenta intensidade maior para a região de excitação de 480 a 530 nm (Figura 3a) que o óleo-resina coletado no período chuvoso.

Conclusão

Os espectros de absorção das amostras sugerem que a época de coleta do óleo-resina não foi um fator que influenciou a propriedade de absorção de radiação UV-VIS das mesmas. Tanto os espectros de absorção quanto de emissão indicam que ambas possuem os mesmos componentes fotoluminescentes em sua composição, visto que as amostras não sofreram adição de solventes o que, por sua vez, sugere que estes constituintes são produzidos pelo próprio vegetal. Entretanto, a presença destes constituintes na composição química do óleo-resina é feita em diferentes concentrações devido à diferença na intensidade de emissão

de radiação evidenciada pela eficiência de emissão de radiação do ólerreosina coletado no período seco.

De forma geral, apenas a intensidade de emitir radiação sugere que a época de coleta pode influenciar as propriedades ópticas das amostras, tendo em vista que a concentração de compostos químicos pode variar de acordo com a sazonalidade. Apesar do pequeno número de amostras analisadas e do curto período de tempo de estudo, consideramos importante o desenvolvimento de estudos que articulem a sazonalidade característica da região amazônica aos produtos extraídos da mesma, de forma a agregar valor socioambiental, científico-tecnológico e econômico aos recursos naturais provenientes desta região.

Agradecimentos

Ao grupo de pesquisa de Espectroscopia Óptica do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará na colaboração em realização das análises. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo auxílio financeiro.

Referências

1. Ferreira, W. R. S.; Vitorino, M. I.; Souza, E. B. S.; Carmo, A. M. C. *Revista Brasileira de Meteorologia*, **2012**, 27, 435.
2. Abreu, N. R. P.; Oliveira, H. S. *Revista Geonorte*, **2012**, 2, 1399.
3. Rosa A. M.; Ignotti, E.; Botelho, C.; Castro, H. A.; Hacon, S. S. *Jornal de Pediatria*, **2008**, 84, 543.
4. Veiga Jr, V. F.; Pinto, A. C. *Química nova*, **2002**, 25, 273.

5. Newton, P.; Watkinson, A. R.; Peres, C. A. *Forest Ecology and Management*, **2011**, *261*, 255.
6. Rigamonte-Azevedo, O. C.; Wadt, P. G. S.; Wadt, L. H. O. *Copaíba: ecologia e produção de óleo-resina*. 1ª ed. EMBRAPA-MAPA: Rio Branco, Brasil, 2004.
7. Oliveira, E. C. P.; Lameira, O. A.; Zoghbi, M. G. B. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, **2006**, *8*, 14.
8. Oliveira, E. C. P.; Lameira, O. A.; Barros, P. L. C.; Poltroniere, L. S. *Revista de Ciências Agrárias*, **2006**, *46*, 53.
9. Cordeiro, A. *Plano de Manejo Floresta Nacional do Tapajós: A transformação para conservar está em nossas mãos*. 1ª ed. IBAMA-MMA: Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
10. Henriques, L. M. P.; Wunderle JR, J. M.; Oren, D. C.; Willing, M. R. *Acta Amazonica*, **2008**, *38*, 267.
11. Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Alcantara Jr, P.; Moreira, S. G. C.; Barbosa Neto, N. M.; Correa, S. D.; Zilioet, S. C. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2005**, *16*, 1113.
12. http://www.chm.bris.ac.uk/motm/carotene/beta-carotene_colourings.html acessado em Outubro de 2015.
13. Durães, J. A. Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P. F.; Murta, M. M.; Bicalho, F. da S.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A. *European Polymer Journal*, **2006**, *42*, 3324.
14. Sikorska, E.; Gorecki, T.; Khmelinskii, I. V.; Henrance, R.; Bourdelance, J. L.; Sikorski, M.; Koziol, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2005**, *89*, 217.
15. Onaka, K.; Fujii, R.; Nagae, H.; Kuki, M.; Koyama, Y.; Watanabe, Y.; *Chemical Physics Letters*, **1999**, *315*, 75.
16. Sikorska E.; Gliszczynska-Swigło, A.; Khmelinskii, V. Sikorski, M. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2005**, *53*, 6988.

17. Sikorska, E.; Gorecki, T.; Khmelinskii, V.; Sikorski, M. Koziol, J. *Food Chemistry*, **2005**, 89, 217.
18. Sikorska, E.; Romaniuk, A.; Khmelinskii, V.; Herance, R.; Bourdelande, J. L.; Sikorski, M.; Koziol, J. *Journal of Fluorescence*, **2004**, 14, 25.

CAPÍTULO III

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DA CONSTANTE DIELÉTRICA DO ÓLEORRESINA DE COPAÍBA COLETADO SAZONALMENTE³

Luciena dos Santos FERREIRA
Manoel Roberval Pimentel SANTOS
Elaine Cristina Pacheco de OLIVEIRA

³ Capítulo escrito conforme as normas do periódico Acta amazônica (impresso) – ISSN 0044-5967
(https://acta.inpa.gov.br/guia_ingles.php)

Estudo das propriedades físico-químicas e constante dielétrica do óleo-resina de copaíba coletado sazonalmente

*Luciena dos Santos FERREIRA

Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. Tel: 055-93-991294739; eMail: luciena.ferreira@yahoo.com.br

Manoel Roberval Pimentel SANTOS

Laboratório de síntese e caracterização de novos materiais, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. eMail: manoel.pimentel@ufopa.edu.br

Elaine Cristina Pacheco de OLIVEIRA

Laboratório de Biotecnologia Vegetal, Universidade Federal do Oeste do Pará, 68035-110, Santarém, Pará, Brasil. eMail: eop.oliveira@yahoo.com.br

*Corresponding author

Estudo das propriedades físico-químicas e constante dielétrica do óleo-resina de copaíba coletado sazonalmente

ABSTRACT: The seasonality is a characteristic of the Amazon region and this may change the behavior of the species occurring in this region. Our goal was to study the influence of the seasonality of harvested on the physicochemical and dielectric properties of oleoresin of *Copaifera reticulata*. The samples were harvested in the Tapajós National Forest in Belterra, Pará, in dry and wet season. We determined the acid values, saponification, refraction, density, viscosity and dielectric constant measurements of the samples. Only the acid value changed significantly according to harvested of oleoresin. The dielectric constant of samples showed similar values and they are within the range of characteristic values for oleaginous constituent materials. The results suggest, qualitatively, that seasonality of harvested is not a factor that influenced the physicochemical and dielectric properties of samples studied here, however, only the variability of acid value suggests that oleoresin must be analyzed considering its intrinsic environmental characteristics.

KEYWORDS: acidity level, dielectric constant, seasonality, *Copaifera reticulata*.

INTRODUÇÃO

A variabilidade espacial e temporal dos parâmetros meteorológicos da região Amazônica como, por exemplo, a temperatura do ar, a umidade e, principalmente, a precipitação atribuem a essa região a característica de sazonalidade (VOLDOIRE, 2004; FISCH, 1990) e tal sazonalidade influencia o comportamento e funcionamento dos ecossistemas amazônicos em micro e macroescala (AMANAJÁS; BRAGA, 2012). Um exemplo disso é a disponibilidade de Produtos Florestais Não Madeireiros (PFNM) que, dependendo da espécie vegetal, obedece ao comportamento sazonal da região.

Estudos têm apontado que a copaíba (gênero *Copaifera* spp., família *Leguminosae*), um vegetal que vem sendo explorado há muitos anos devido às suas inúmeras aplicações, principalmente medicinais (VEIGA; PINTO, 2002; NEWTON, et al. 2011), pode sofrer variações tanto em relação ao seu período de floração e frutificação quanto na quantidade de óleoresina fornecido pelas árvores de acordo com fatores morfológicos e ambientais (RIGAMONTE-AZEVEDO et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2006).

Essas variações podem influenciar qualitativa e quantitativamente as substâncias químicas que compõem o óleoresina e, conseqüentemente as propriedades físico-químicas que os mesmos apresentam além de comprometer suas aplicações para diversos fins. Diante disso, vê-se a importância de levar em consideração a sazonalidade característica da região Amazônica em estudos que envolvam os recursos naturais provenientes da mesma. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência da sazonalidade da época de coleta nas propriedades físico-químicas e dielétricas do óleoresina de copaíba (*Copaifera reticulata*).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de óleorresina da espécie *Copaifera reticulata* (registro NID: 69/2011) foram coletadas na Floresta Nacional do Tapajós que fica localizada dentro do município de Belterra, no km 83 da rodovia BR-163, entre as coordenadas geográficas de 03° 7' 26,6'' S e 54° 59' 11,4'' W. As amostras coletadas foram colocadas inicialmente em recipientes plásticos e em seguida transferidas para frascos âmbar onde permaneceram armazenadas à temperatura de 25 °C e fora do alcance de luz. A coleta do óleorresina foi realizada em dois períodos diferentes no ano de 2014, sendo a primeira coleta no mês de abril (estação chuvosa) e a segunda coleta no mês de setembro (estação seca).

A determinação dos índices analíticos (índice de acidez, saponificação, refração, densidade e viscosidade) do óleorresina foi feita conforme metodologia da Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society (AOCS) (1995). O índice de acidez foi determinado por meio de titulação da amostra com hidróxido de potássio (KOH) 0,1N e o índice de saponificação foi determinado através de titulação da amostra com ácido clorídrico (HCL) 0,5 N, e em ambos foi usada a fenolftaleína como indicador (AOCS, 1995). Para a determinação do índice de refração foi utilizado o refratômetro de Abbé ajustado com água destilada à temperatura ambiente de 25 °C (AOCS, 1995). A densidade das amostras foi determinada pelo método do picnômetro (5 ml) à temperatura ambiente (AOCS, 1995) e a viscosidade foi determinada através do uso de um viscosímetro rotacional à temperatura ambiente e sem adição de solventes. As medidas dos índices analíticos foram feitas em triplicata para posterior análise da estatística descritiva através do software *Bioestat 5.0*.

Para a determinação da constante dielétrica foi utilizado um capacitor de placas planas e paralelas com distância regulável, dois fios condutores, uma ponte de capacitância e os

materiais dielétricos (amostras de óleorresina de copaíba). Uma das extremidades de cada fio condutor foi conectada em cada uma das placas do capacitor e a outra extremidade dos fios foi conectada na ponte de capacitância. Inicialmente mediu-se a capacitância do capacitor vazio (C_0) e em seguida introduziu-se no capacitor o material dielétrico (as amostras de óleorresina) para o qual foi determinada a capacitância do capacitor com o material (C_m) através da equação 1.

$$K = \frac{C_m}{C_0} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que K é a constante dielétrica característica de cada material, C_0 é a capacitância do capacitor vazio (pF) e C_m é a capacitância do capacitor com o material dielétrico (pF).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das propriedades físico-químicas características para cada amostra de óleorresina (Tabela 1), apenas o índice de acidez apresentou variação significativa ($p < 0.01$) de acordo com o período de coleta. Apesar da variação do índice de acidez, os valores confirmam que as amostras são autênticas segundo o procedimento para detecção e avaliação de adulteração do óleorresina de copaíba sugerido por Vasconcelos e Godinho (2002) que diz que se o valor do índice de acidez é maior que 80 mg KOH/g a amostra é considerada autêntica e se o valor for menor admite-se tratar de amostra adulterada. Entretanto, isso vai contra os resultados obtidos por Silva et. al (2012) em que a *Copaifera reticulata* também coletada na Floresta Nacional do Tapajós apresentou um índice de acidez muito baixo (9,89 mg KOH/g).

Tabela 1: Média±desvio padrão das características físico-químicas de óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) coletados no período chuvoso e no período seco na FLONA do Tapajós.

CARACTERÍSTICA	PERÍODO CHUVOSO	PERÍODO SECO
	Média	Média
Índice de acidez (mg/g)	86.0955±2.0217 ^p	94.1265±1.0053 ^p
Índice de saponificação (mg/g)	99.1533±0.8864	99.1400±1.8584
Índice de refração	1.5017±0.0153	1.5473±0.0629
Densidade (g/ml)	0.9759±0.0026	0.9800±0.0100
Viscosidade (Pa-s)	0.2745±0.0058	0.2885±0.0124

Nota: *p* significa que as variáveis apresentaram variância estatisticamente significativa de acordo com o teste *Tukey* ($p < 0.01$).

O valor da constante dielétrica obtida para o óleo-resina coletado no período seco foi $\kappa=2,51$ e para o óleo-resina coletado no período chuvoso foi $\kappa=2,45$ (Tabela 2). Apesar da diferença entre os valores da constante dielétrica não se pode afirmar que o período de coleta deste material vegetal é um fator que influencia esta propriedade. Além disso, apesar de os resultados obtidos para estas amostras apresentarem-se abaixo dos valores encontrados para o óleo de Urucuri de $\kappa=3,0014$ (NAGATA, 2013) e para a trioleína de $\kappa=3,109$ (GOUW e VLUGTER, 1967), os valores encontrados para ambas as amostras de óleo-resina ainda estão dentro dos valores de constante dielétrica característicos dos constituintes de materiais oleaginosos que se encontram na faixa entre 2 e 4 (DAMODARAN et al., 2007).

Tabela 2: Valor da capacitância para o capacitor vazio (C_0), para o capacitor com o óleo-resina (C_m) e da constante dielétrica dos óleos-resinas (κ).

Óleo-resina	C_m (pF)	C_0 (pF)	κ
Período seco	7,68	3,07	2,51
Período chuvoso	7,53		2,45

CONCLUSÃO

Das características físico-químicas apenas o índice de acidez variou significativamente de acordo com o período de coleta do óleo-resina sugerindo que, de forma geral, a sazonalidade não é um fator que influenciou as propriedades físico-químicas das amostras aqui estudadas. Entretanto, apenas a variabilidade do índice de acidez apresentada por óleo-resina de mesma espécie e que ocorrem na mesma área, entretanto, coletados sazonalmente, sugere que o óleo-resina de cada árvore deve ser analisado separadamente, levando em conta as características ambientais intrínsecas à sua época de coleta. Isso pode assegurar que, mesmo óleos-resinas autênticos provenientes da mesma espécie de *Copaifera* com características físico-químicas diferentes, não sejam misturados, agregando confiabilidade e valor ao produto.

Os valores da constante dielétrica das amostras, apesar de serem diferentes, não sugerem que o período de coleta deste material vegetal é um fator que influencia esta propriedade para estas amostras. Além disso, apesar de os valores terem sido menores para as amostras de copaíba que para outros materiais vegetais já estudados, estes valores encontram-se dentro da faixa de constante dielétrica característica dos constituintes de materiais oleaginosos.

AGRADECIMENTOS

Ao grupo de pesquisa de Espectroscopia Óptica do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará na colaboração em realização das medidas de constante dielétricas. Ao Laboratório de Extração e ao Laboratório de Reologia, ambos do Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará pela parceria na realização

das medidas dos índices analíticos. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

Amanajás, J.C.; Braga, C.C. 2012. Padrões espaço-temporal pluviométricos na Amazônia oriental utilizando análise multivariada. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v.27, n.4, 423 - 434.

AOCS. 1995. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. 4th. ed. Champaign, USA, A.O.C.S.

Damodaran, S.; Parkin, K.; Fennema, O.R. 2007. *Fennema's food chemistry*, 4th ed., CRC Press.

Gouw, T.H.; Vlugter, J.C. 1967 *Physical Properties of Triglycerides IV. Dielectric Constant*. *Fette Seifen Anstrichmittel*. Jahrgang 69.(4): 223-226.

Nagata, K.M.R. 2013. *Caracterização das propriedades ópticas, térmicas e dielétricas dos óleos de Urucuri (*Attalea phalerata* mart. ex spreng.) e Inajá (*Maximiliana Maripa* (Aublet) *Drude*)*. 2013. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém. 99 f.

Newton, P. et al. 2011. Determinants of yield in a non-timber forest product: *Copaifera oleoresin* in Amazonian extractive reserves. *Forest Ecology and Management* 261, 255–264.

Oliveira, E. C. P. et al. 2006. Identificação da época de coleta do óleo-resina de copaíba (*Copaifera spp.*) no município de Moju, PA. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais 8: 14-23.

Oliveira, E. C. P. et al. 2006. Avaliação do óleo de copaíba (*Copaifera*) na inibição do crescimento micelial in vitro de fitopatógenos. Revista de Ciências Agrárias Belém, n. 46, p.53-61.

Rigamonte-Azevedo, O.C. et al. 2004. Copaíba: ecologia e produção de óleo-resina. Rio Branco: Embrapa, MAPA, 28p.

Silva, E.S. et al. 2012. Análise físico-química do óleo-resina e variabilidade genética de copaíba na Floresta Nacional do Tapajós. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v.47, n.11, p.1621-1628.

Vasconcelos, A.F.F.; Godinho, O.E.S. 2002. Uso de Métodos Analíticos Convencionados no Estudo da Autenticidade do Óleo de Copaíba. Química Nova, Vol. 25, No. 6B, 1057-1060.

Veiga, V.F.; Pinto, A.C. 2002. O Gênero *Copaifera* L. Química nova, v.25, n.2, p.273-86.

Voldoire, A. 2004. Tropical deforestation and climate variability. Climate Dynamics, 22, 857-874.

6. SÍNTESE INTEGRADORA

Nesta dissertação nosso objetivo foi caracterizar o óleo-resina de copaíba (*Copaifera reticulata*) da Floresta Nacional do Tapajós coletado sazonalmente para avaliar se a época de coleta influenciava a composição química e as propriedades físico-químicas do mesmo. Para atingir tal objetivo, utilizamos diferentes técnicas que nos últimos anos vem sendo indicadas para a caracterização de materiais, inclusive àqueles de origem vegetal. Outro objetivo era sugerir, também de forma qualitativa, uma assinatura espectral para o óleo-resina da *Copaifera reticulata* de acordo com a época de coleta.

Os espectros obtidos através da espectroscopia Raman (FT-Raman) e de infravermelho (FT-IR) mostraram que tanto a amostra coletada no período chuvoso quanto a amostra coletada no período seco possuem, em sua maioria, os mesmos componentes químicos. Entretanto, foram identificados também através dessas técnicas componentes químicos que ocorreram apenas para cada uma das amostras indicando, de forma qualitativa, uma assinatura espectral para as amostras estudadas de acordo com a época de coleta.

A espectroscopia óptica de absorção indicou também que a época de coleta do óleo-resina não foi um fator que influenciou a propriedade de absorção de radiação UV-VIS dessas amostras, além de sugerir que ambas as amostras possuem os mesmos componentes fotoluminescentes em sua composição, visto que as mesmas não sofreram adição de solventes. Entretanto, a espectroscopia óptica de emissão indicou, de forma qualitativa, que a presença destes constituintes na composição química do óleo-resina pode ter diferentes concentrações de acordo com a sazonalidade do período de coleta devido à eficiência na intensidade do óleo-resina coletado no período seco para emitir radiação em relação ao óleo-resina coletado no período chuvoso.

Dos índices analíticos apenas o índice de acidez variou significativamente de acordo com o período de coleta também sugerindo que, de modo geral, a sazonalidade não é um fator que influenciou as propriedades físico-químicas das amostras aqui estudadas. Entretanto, apenas a variabilidade do índice de acidez apresentada por essas amostras sugere que o óleo-resina de cada árvore deve ser analisado separadamente de forma a agregar confiabilidade e valor ao produto. Quanto aos valores da constante dielétrica das amostras, apesar de terem sido menores que para outros materiais vegetais já estudados, estes valores encontram-se dentro da faixa de constante dielétrica característica dos constituintes de

materiais oleaginosos e também sugerem que o período de coleta deste material vegetal não é um fator que influencia esta propriedade para estas amostras.

De forma geral, o estudo sugere qualitativamente que a época de coleta do óleo-resina de copaíba não é um fator que influencia as propriedades físico-químicas, vibracionais, ópticas e dielétricas deste material. Apesar do pequeno número de amostras analisadas e do curto período de tempo de estudo, as diferenças vibracionais apresentadas pelas amostras, a eficiência em emitir radiação apresentada pelo óleo-resina coletado no período seco e a variação do índice de acidez sugerem que é importante o desenvolvimento de estudos que articulem a sazonalidade característica da região amazônica aos produtos extraídos da mesma, de forma a agregar valor socioambiental, científico-tecnológico e econômico aos recursos naturais provenientes desta região.

É importante ressaltar que as amostras aqui estudadas foram identificadas botanicamente, coletadas e armazenadas seguindo corretamente os procedimentos para coleta de óleo-resina de copaíba e não sofreram adição de solventes antes ou durante a realização das análises, assegurando que todos os resultados são íntegros e intrínsecos das amostras. Este trabalho gera ainda muitas perspectivas de trabalhos futuros que podem ser feitos tanto para o óleo-resina de copaíba como também para outros materiais vegetais que ocorrem na região Amazônica, pois:

- a) Na Amazônia existem ainda muitas espécies vegetais, não necessariamente oleaginosas, que carecem ter suas propriedades físico-químicas investigadas através das técnicas espectroscópicas aqui apresentadas;
- b) Muitos vegetais, como a copaíba (*Copaifera* spp.), possuem uma grande variabilidade de espécies, que se caracterizadas podem agregar valor técnico-científico contribuindo para a ecologia e manejo das mesmas;
- c) As técnicas aqui apresentadas mostram-se eficientes e complementares para a observação de parâmetros que determinam as propriedades e a qualidade de produtos naturais de forma a agregar valor socioeconômico aos mesmos;
- d) É importante a realização de um estudo em longo prazo, a caráter de rastreamento, de forma a obter um panorama que correlacione o comportamento das propriedades que os materiais vegetais apresentam de acordo com a sazonalidade intrínseca à região Amazônica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKATSU, I. P. **Resinas vegetais coletadas por *Scaptotrigona* (Hymenoptera, Apidae): composição química e atividade antimicrobiana.** 2009. 115f. Tese (Doutorado em Ciências - Área: Entomologia apresentada) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- ALMEIDA, S. S. **Potencial da flora oleífera na Amazônia.** Celestino Pesce. 2009.
- ANDRADE, C. T. et al. Dicionário de Polímeros. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2001.
- ARAÚJO, V. F. et al. **Sistema de extração de sementes de Cumaru.** Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- BORGES, J. G. **Química orgânica II: Terpenos.** Universidade Federal de Goiás, 2008.
- CARVALHO, C. O. **Comparação entre métodos de extração do óleo *Mauritia flexuosa* L.f. (ARECACEAE - buriti) para o uso sustentável na Reserva de desenvolvimento Tupé: rendimento e atividade antimicrobiana.** 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais) Universidade do Estado do Amazonas, 2011.
- CÁUPER, G. C. B. et al. Biodiversidade amazônica. **Centro Cultural dos Povos da Amazônia**, Vol. 1, Manaus, 2006.
- CONSTANTINO, M. G. **Curso básico universitário – Química orgânica**, vol. 3. Universidade de São Paulo. 2006.
- CORDEIRO, A. **Plano de Manejo Floresta Nacional do Tapajós: A transformação para conservar está em nossas mãos.** IBAMA, Rio de Janeiro: MMA, 200p., 2005.
- CORRÊA, P. M. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil.** Ministério da Agricultura; Rio de Janeiro, p. 370, 1931.
- DEGANI, A. L. G.; et al. Cromatografia. **Química Nova na Escola**. Nº 7, Maio, 1998.
- DEL NUZIO, M. J. **Aerosol Cosmet.** 1985.
- DONADIO, P. A. Manual básico sobre tintas. **Águia Química**, 2011.
- FLEURY, M. **Acta Bot. Gallica**, 1997.
- HENRIQUES, L. M. P. et al. Efeitos da exploração madeireira de baixo impacto sobre uma comunidade de aves de sub-bosque na Floresta Nacional do Tapajós, Pará, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 38, n. 2, p. 267-290, 2008.
- HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products.** New York: **John Wiley & Sons**, 1996.
- IAL. Métodos físico-químicos para análise de alimentos - São Paulo: **Instituto Adolfo Lutz**, 4ª ed./ 1ª ed. Digital, 2008 p. 1020.
- IAL. Métodos físico-químicos para análise de alimentos - São Paulo: **Instituto Adolfo Lutz**, 4ª ed./ 1ª ed. Digital, 2008 p. 1020.

IBAMA. Ministério do Meio Ambiente. Floresta Nacional do Tapajós: Plano de Manejo. Vol. I. Brasília: DF. **Ministério do Meio Ambiente**, 2004.

INSUMOS. Óleos vegetais e o estresse térmico. **Revista Aditivos & Ingredientes**. São Paulo, n. 69, p. 40-48, 2010.

LANGENHEIM, J. H. Plant Resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany. **Timber Press**: Portland – Cambridge. 2003. 586p.

MANSUR, A. A. P. **Espectroscopia na região do infravermelho**. Universidade Federal de Minas Gerais, Maio, 2011.

MARTINS-DA-SILVA. R. C. V.; et. al O gênero *Copaifera* (*Leguminosae* – *Caesalpinioideae*) na Amazônia Brasileira, **Rodriguésia**, 59 (3): 455-476. 2008.

MEDEIROS, R. S.; VIEIRA, G. Sustainability of extraction and production of copaiba (*Copaifera multijuga* Hayne) oleoresin in Manaus, AM, Brazil. **Forest Ecology and Management**, 256, 282–288, 2008.

MIGUEL, L. M. **Uso sustentável da biodiversidade na Amazônia brasileira: experiências atuais e perspectivas das bioindústrias de cosméticos e fitoterápicos**. 2007. 171 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

NAGATA, K. M. R. **Caracterização das propriedades ópticas, térmicas e dielétricas dos óleos de Urucuri (*Attalea phalerata* mart. ex spreng.) e Inajá (*Maximiliana Maripa* (Aublet) Drude)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 2013. 99 f.

NETO, D. C. **Medidas provisórias que reduz Unidades de Conservação**. Repórter ambiental. 2012. Disponível em: http://www.reporterambiental.com.br/wp-content/uploads/2012/06/Tapajos_final_jun_2012.jpg. Acessado em: 20 de novembro de 2014.

NETO, F. F. G. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

NEWTON, P. et al. Determinants of yield in a non-timber forest product: *Copaifera* oleoresin in Amazonian extractive reserves. **Forest Ecology and Management** 261, 255–264. 2011.

NUNES, E. C. B. **Propriedades ópticas e térmicas da oleína de Palma**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

NUSSENZVEIG, H. M., **Curso de Física Básica**, V. 3, 4ª edição, Edgar Blücher, Rio de Janeiro, 1998.

OLIVEIRA, E. C. P. et al. Identificação da época de coleta do óleo-resina de copaíba (*Copaifera* spp.) no município de Moju, PA. **Rev Bras Plant Medic** 8: 14-23. 2006.

OLIVEIRA, E. C. P. et al. Avaliação do óleo de copaíba (*Copaifera*) na inibição do crescimento micelial in vitro de fitopatógenos. **Rev. Ciên. Agrár**, Belém, n. 46, p.53-61, jul./dez. 2006.

PENTEADO et al. Experimento didático sobre cromatografia gasosa. **Química Nova**, Vol. 31, No. 8, 2190-2193, 2008.

PIERI, F. A. et al. Óleo de copaíba (*Copaifera sp.*): histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. **Revista Brasileira Pl. Med.**, Botucatu, v.11, n.4, p.465-472, 2009.

PINTO, I. F.; OLIVEIRA, E. C. P. **Avaliação química e sazonal da produtividade do óleo de *Copaifera spp.* na Floresta Nacional do Tapajós**. Santarém, 2014.

PINTO, A et al. Boas práticas para manejo florestal e agroindustrial de produtos florestais não madeireiros: açaí, andiroba, babaçu, castanha-do-brasil, copaíba e unha-de-gato. **Imazon**, Sebrae, Belém, 2010.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**. Vol 5, No. 1, Janeiro-Feveiro, 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 10 de junho de 2013.

REGO, L. J. S. et al. Produtos florestais não-madeireiros comercializados em feiras de Santarém, Pará. **Cadernos de Agroecologia** – ISSN 2236-7934 – Vol 6, No. 2, Dez 2011.

RIGAMONTE-AZEVEDO, O.C. et al. Copaíba: ecologia e produção de óleo-resina. Rio Branco: **EMBRAPA**, MAPA, 2004. 28p.

SCHULTES, R. E.; RAFFAUF, R. F.; **The Healing forest. Medicinal and toxic plants of the North West Amazonia**; vol. 2; New York, 1990, 484p.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica. Belém: CIFOR, **Imazon**, 2005.

SILVA, A. E. S. **Identificação e quantificação via técnicas cromatográficas de ácidos graxos com potencial farmacológico em frutos amazônicos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear: Materiais) - IPEN-USP, São Paulo, 2012.

SIMONETTI, G.; MacDONALD. **Encyclopedia of Herbs and Spices**. 1991.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J.F.; CROUCH, S.R. **Principios de Análise Instrumental**, 6ª ed., Porto Alegre, 2009 (Capítulo 16 e 27).

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Propriedades da Luz: Física para cientistas e engenheiros; Eletricidade, magnetismo e ótica**. Rio de Janeiro: LTC, 2006., Cap. 31, p.366-406.

TICKTIN T. The ecological implications of harvesting non-timber forest products. **Journal of Applied Ecology**, 41, 11–21, 2004.

VASCONCELOS, A. F. F.; GODINHO, O. E. S. Uso de Métodos Analíticos Convencionados no Estudo da Autenticidade do Óleo de Copaíba. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 6B, 1057-1060, 2002.

VEIGA, V.F.; PINTO, A.C. O Gênero Copaifera L. **Química nova**, v.25, n.2, p.273-86, 2002.

VEIGA, V. F.; PATITUCCI, M. L.; PINTO, A. C.; **Quim. Nova**, 1997, 20, 612.

WONGTSCHOWSKI, P. Indústria química. **Ciência Hoje**, Vol. 47, 280, 2011.

8. ANEXOS

ANEXO A – NORMAS PARA ELABORAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO DO PERÍODICO JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY (VERSÃO ONLINE) - ISSN 1678-4790.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. MANUSCRIPT ORGANIZATION

Authors should present their materials with the utmost conciseness and clarity. The **Introduction** should clearly and briefly identify, with relevant references, both the nature of the problem under investigation and its background. Extensive reviews of the literature cannot be accepted. In **Articles** and **Short Reports**, the **Experimental** section may precede or follow the **Results and Discussion** section, but should be separated from it. The addition of a final section at the end of the manuscript, which briefly summarizes the main **Conclusions** of the work, is recommended and needs to be just after the **Results and Discussion** section. **Descriptions of experiments** should be given in sufficient details to enable other researchers to repeat them. The degree of purity of materials should be given, as well as all quantities used. Descriptions of established procedures are unnecessary. Standard techniques and methods used throughout the work should be stated at the beginning of the section in a **Materials and/or Methods** subsection, in the **Experimental** section. Apparatus should be described only if it is non-standard. Commercially available instruments should be referred to by their suppliers and models. All **new compounds** should be fully characterized, which includes spectroscopic data and elemental analyses. High-resolution mass spectra may substitute for elemental analyses if accompanied by unequivocal proof of sample purity (melting points, copies of NMR spectra, etc.). For compounds prepared in enantiomerically pure or enantiomerically enriched form, specific optical rotation must be given. In cases where enantiomeric excess is determined by chromatographic and/or spectroscopic techniques, copies of the appropriate chromatograms and/or spectra should be included as Supplementary Information upon submission of the manuscript. Data associated with specific compounds should be listed after the name of the compound concerned, followed by the description of the preparation, or else presented in tabular form in the **Results and Discussion** section. All spectra must be included in the **Supplementary Information (SI)**, see Section 8). Many theoretical and computational papers use a routine procedure based on a well-documented method, being it semi-empirical or *ab initio*. It is then sufficient to name the particular variant, referring to key papers, in which the method has been developed, to cite the computer program used and to indicate briefly any modification made by the author. Complementary data meant to support the analysis of **Communications** should be included as **Supplementary Information (SI)**, see Section 8). It is the **authors' responsibility** to obtain permission from other publishers for the reproduction of artwork from other journals in the reviews or in any other type of publication. Such specific **Copyright Permissions** should be sent to the **JBCS** Editorial Manager. Suitable acknowledgement of reproduction must be given in the captions.

2. PREPARATION OF MANUSCRIPTS

General Overview:

Font: Times New Roman

Font Size: 12

Font Color: Black

Spacing: double spaced

Pages: numbered consecutively

Tables, Schemes, Figures and captions: placed in the text, as close as possible to the first citation.

Figures: numbered with Arabic numerals. For full manuscripts containing material previously published in preliminary form, a copy of the previous communication is required and should be included at the end of the manuscript.

Maps: insert as **Supplementary Information** Main sections (Introduction, Experimental, Results and Discussion, Conclusion section) of the manuscript should NOT be numbered, EXCEPT for Account and Review.

Supplementary Information (SI): needs to be included at the end of manuscript, after the **Conclusions** section. It should contain RELEVANT and COMPLEMENTARY DATA to those presented in the manuscript. If new compounds are identified or characterized, **all spectra** should be included (see Section 8).

Graphics/Figures/Schemes: files should be uploaded in the system individually. *JBCS* preference is for files from original programs since editable files facilitate the correction of details out of *JBCS* standard. Some suggested extensions:

Structures in: *.cdx (ChemDraw);

Graphics in: *.opj/org (Origin); *.xls/xlsx (Excel);

Others in: *.cdr (CorelDraw); *.tif/jpg (Paint), etc.

If you have worked with different programs, please write to help_office@jbc.sbq.org.br informing which ones were used, and depending we may accept the files.

Main document (full): also keep tables/figures/schemes/equations and their legends as close as possible of their first citation.

Main document in: *.doc/docx (Word); *.tex (LaTeX, TeX).

Details:

- **First Page**

- **Graphical Abstract (GA)** (see Section 5)

- **Second Page**

- **Title**

- **Authors' names:** full given name, followed by the middle name initial(s) and then by the full last name. An asterisk (*) should follow the name of the corresponding author.

- **Addresses:** Authors are asked to provide full addresses for correspondence. The e-mail address of the corresponding author should be given as a footnote. If the address where the work was carried out is different from the present address of any of the authors, a footnote indicating the current position can be included. Each address should have a correspondent letter. As for instance:

Jailson B. de Andrade, ^{*a} *Marta V. Andrade*^b and *Heloisa L. C. Pinheiro*^c

- **Third Page**

Abstracts: maximum of 150 words for Articles, Accounts and Reviews and 50 words for Short Reports and Communications.

Keywords: a minimum of three and maximum of five. Broad-sense words such as "water" should be avoided.

The text should start from the third page of the manuscript.

Attention: all nomenclature should be consistent, clear, unambiguous and in accordance with the nomenclature rules established by the IUPAC, the International Union of Biochemistry, the Abstracts Service (see Index Guide to Chemical Abstracts, 1987 and <http://jbc.sbq.org.br/iupac.html>), the Nomenclature Committee of the American Chemical Society or any other appropriate bodies. Units and symbols should follow IUPAC recommendations. Authors will not be denied any reasonable usage, but if non-SI units are used for critical data or for quantities measured to a high degree of accuracy, final numerical values should also be expressed in SI units. Be sure that all abbreviations are once specified (as near as possible of their first citation).

3. LANGUAGE, STYLE AND FORMAT

- **Language**

Only manuscripts written in **English** will be considered. Standard English and American English spellings are allowed but consistency should be maintained within the manuscript. From now on, all authors are expected to send along with their manuscript a statement from a specialized company (or person), attesting that the text was submitted to **formal English review**. Otherwise, the Editor can, at any time, ask for such procedure to warrant the English precision, conciseness and understanding of the manuscript.

- **Style and Format**

Main Sections: First initial with capital letter, bold, no final full stop. Should not be numbered, except for Reviews and Accounts:

- **Introduction**

- **Experimental** (or **Methodology** in case of theoretical and computational papers)

- **Results and Discussion** or **Results** then **Discussion** (alternatively, Experimental may follow Results and Discussion)

- **Conclusions**

- **Supplementary Information** (if you have): include the following text just to mention (not to add graphs and data here) the existence of the supplementary data, see the example:

Supplementary Information

Supplementary data are available free of charge at <http://jbcs.s bq.org.br> as PDF file.

- **Acknowledgments**

- **References**

- **Sub-Sections:** first initial with capital letter, no final full stop. Examples: Reagents and equipments X-ray data
- **Formulae (compounds):** should be numbered with bold Arabic numerals.
- **Structural or displayed formulae** must be accurately drawn and inserted in the text. All captions should be typed below the structural or displayed formulae, together with it, in the right position.

4. GUIDELINES FOR ILLUSTRATIONS

General Size

The authors should think about the illustration size for double column (172 mm) of the journal. But, the font type size of text must be consistent with the illustration since it can be reduced during preparation of the Galley Proof. This is important when choosing symbols for graphics, drawings, charts, photos, etc., be consistent, make your manuscript look nicer: use the same size and same font type in graphics, schemes, etc.

4.1 Graphs and Figures (also see Section 2)

Lines and Lettering: Lines should be black and of an adequate and even thickness. Solid, broke, dotted and dot-dash lines should be used in graphics. Particular care should be taken to ensure that the lines in a spectrum are of adequate thickness. Lettering should not be smaller than 7 pt (Times New Roman) and lines not thinner than 0.5 pt. Lettering and lines should be of uniform density throughout the figures.

Labeled atoms in ORTEP (or any other) diagrams should have atom numbers in parenthesis, e.g., Fe(1), C(44).

Symbols representing physical quantities should be given in italics, e.g., J (Hz), δ (ppm), m/z , etc.

Units should be expressed in the appropriate form, e.g., g cm^{-3} or mol L^{-1} , rather than g/cm^3 or mol/L (see Section 4.5)

Graphs

- **Scales:** graphs should have only the minimum necessary scale divisions marked by numerals.

- **Axis labels** should use SI units, separated from quantities (see details in the green book <http://old.iupac.org/reports/1993/homann/index.html>):

For graphs, use slashes in X and Y axes to separate axes names from units. For example: 2θ / degree; Temperature / $^{\circ}\text{C}$; time / min; Size range / mm; Wavenumber / cm^{-1} . Use parentheses only to group a set of units, e.g., Concentration / (mol L^{-1}) ; 10^3 $(\text{T/K})^{-1}$, etc.

Pay close attention to the way decimal values are expressed in English. Employ dots instead of commas.

Figures must have a high quality in order to be well reproduced. Use at least a 900 dpi resolution. If necessary, resize to a smaller size to get higher quality. **Curves** should be labeled (a), (b), (c) etc. and further information be given in the figure legend/caption.

Data Points must be shown sufficiently large to be distinguishable. Whenever possible, they should be marked with the following symbols (use alternated full and open symbols):

•, ○, ■, □, ▲, △, ◆, ◇.

Graphs/Figures should be pasted from their original files (Origin, ChemDraw, Corel etc.) and have an excellent quality. If you have to digitalize (scan) the figures (photos, for instance), choose the following scan options: black & white (B&W), no background and minimum of 300 dpi. If you wish them to be published online in color, send both the colored and B&W versions to the Editorial Office, matching the captions of the figures to accommodate the alternatives.

For computer-generated artwork, background or shadings should be avoided.

4.2 Structural Formulae

Figures, schemes and structures should be drawn to fit single or double-column widths. They should look proportional in case they are reduced. Structures should be numbered with bold Arabic numerals, e.g., **1**, **2**.

All chemical structures included in the manuscript should be drawn using the same letter type (Times New Roman or Arial), size of cyclic groups, size and thickness of chemical bonds, and, the most important, authors should use the same standard throughout the work, including all figures, schemes, etc. The following organic group abbreviations may be used: Me, Et, ^nPr , ^sBu , ^tBu , ^iBu , Ph, CO^2R , CO^2H , $^i\text{PrOH}$.

One variable univalent substituent is indicated by R. When more than one independent variable general substituent is present, R¹, R², R³, etc. should be used. A variable metal may be indicated by M and variable ligands by L¹, L², L³ or L1, L2, L3, etc.

4.3 Photographs

Photographs should be highly contrasted, positive and not mounted. When necessary, the scale should be drawn on the photograph itself and not below. Color prints are rarely reproduced satisfactorily in black and white. Original B&W photographs are preferred to report experimental results, such as electron micrographs or to illustrate special equipment adaptations.

4.4 Colored Illustrations

Online Version: From 2010 onwards, the publication of colored illustrations will be totally free of charge in the ONLINE version of the Journal.

Printed Version: Black & White (B&W) illustrations are free of charge. If color figures are presented in your Manuscript (Ms), they will automatically be converted into black-and-white (except GA). Color prints rarely reproduce satisfactorily in black and white. Thus, pay attention so that no information is missed because of the conversion. If the authors want to have colored illustrations on the printed version, they will be asked to pay for their cost: the current fee is 250 USD for all figures (remember that in the online version, they are free of charge).

4.5 Tables, Data and Units

Tables - Format your table to give straightforward information to the reader. Do not use shades or bold lettering. Indicate any extra information as a footnote with letters, e.g., a, b, c, etc. For examples, see any "PDF" files in: http://jbc.ssbq.org.br/forthcoming_papers.asp.

Data - For negative numbers, ions and equations in text and tables use – (negative symbol) instead of - (hyphen). Examples: Cl⁻, -0.40, $y = ax - b$.

Units - Use International System Units (SI), e.g., m, s, kg, Pa, mol L⁻¹, etc, separated from quantities with a blank space. Example: 300 K, not 300K. See: <http://old.iupac.org/reports/1993/homann/index.html>.

Note: Molar (M) is no longer a valid concentration expression for IUPAC; it is suggested mol L⁻¹ or mol dm⁻³, but be consistent throughout your manuscript.

For examples, see any "PDF" files in: http://jbc.ssbq.org.br/forthcoming_papers.asp

5. Graphical Abstract (GA) and Text for GA

Concerning the *JBCS* Table of Contents, it is expected from authors careful with their **Graphical Abstract (GA)** proposition. This way, the figure should summarize the content of the manuscript in a concise, pictorial form, designed to capture the attention of a wide readership. The author should present a new figure, using as an idea a key structure, a reaction, an equation, a concept, a graphic, a theorem, etc. It should use colors as much as possible and have an artistic and imaginative idea. Short movies are also welcome (as supplementary information (SI)). It is not acceptable photos of commercial equipment in GA or in the text of the manuscripts.

Pay Attention: the image should have a 900 dpi resolution (*.tiff / *.jpg or any other image file that can be edited and be 8 cm wide and 4 cm high). Along with the GA figure, insert a short explanatory text about it below (three lines at the most).

Take a look at our recent publications whose Table of Contents presents Graphical Abstracts (<http://jbc.ssbq.org.br>). Therefore, be smart to advertise your manuscript: send a beautiful and appealing graphical image.

6. Equations

When writing equations, use the Word editing equation option or any other equation editor. Equation cannot be added in the main text as image format.

7. Reference Citation rules

• Reference numbers

Reference numbers in the text should be typed consecutively as superscripts after punctuation, without parentheses or brackets. Examples:

sodium salicylate,¹⁻³

Nishide *et al.*,⁴

by reduction of chromic acid.^{4-8,12}

The cited literature should be listed on a separate page (double-spaced) in the same order it appears in the text.

• Journal Titles

Journal title abbreviations are those defined in the Chemical Abstracts Service Source Index (see <http://www.cas.org/content/references/corejournals>). If an authoritative abbreviation for a Journal cannot be located or if the abbreviation is not obvious, the full Journal title should be cited.

• Style Rules for Year, Volume and Page

#. Author, A. C.; Author B.; Author C. F.; *Abbreviation of the Journal* **Year**, *Volume*, Page.

1. Author, A. C.; Author, B.; Author, C. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 77.

- Author initials should be separated from each other, e.g., Author, A. C.;
- Use semi-colons to separate different author's names. No "and" is necessary in any case.
- *Journal Abbreviations* should come in Italics: *J. Braz. Chem. Soc.*
- **Years** - bold font: **2010**
- *Volume* - Italic style: *21*
- Page - only the initial page, followed by dot: 77.

Examples:

2. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, *67*, 518.

In case the journal is not easily accessible, the best choice is to quote its Chemical Abstracts number, as follows

3. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, *19*, 708. (CA 85:78051s).

Pay attention to the connection words in the names, as for instance: da Silva, M. A. or Silva, M. da, as follows:

4. Pinto, A. C.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 448.

- **Composite References**

They should be used whenever possible, rather than a series of individual references, without letters (a), (b), (c), etc. Use only a semi-colon to separate them. The style for composite references is as follows:

5. Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 665; Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 123; Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 473.

- **Patents**

They should be identified in the following form. Whenever possible, Chemical Abstracts numbers should be quoted in parentheses:

6. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 79 73,771 **1979**. (CA 91:P193174v)

7. Kadin, S. B.; *US pat.* 4,730,004 **1988** (CA 110:P23729y).

8. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T.; *Br PI* 9.604.468-3 **1999**.

- **Books**

9. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, USA, 1988.

Chapter in a book: only the main title should be given, with the chapter author's name and the editor's name after the title (this in italic):

10. Regitz, M. In *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, Germany, 1990, ch. 2.

- **Software**

11. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen, Germany, 1993.

- **Web Pages**

12. <http://www.s bq.org.br/jbcs>, accessed in June 2013.

- **Unpublished material Reference**

For material **accepted** for publication: in this case, the DOI number should be provided by the authors.

13. Magalhães, U. H.; *J. Braz. Chem. Soc.*, DOI xx.

For other reference examples, see "PDF" files in: http://jbcs.s bq.org.br/forthcoming_papers.asp

- **Dissertation/Thesis:** do not use as bibliographic reference. Include only the articles that were produced from that research work.

8. SUPPLEMENTARY INFORMATION (SI)

This material will be available online in the *JBCS* Page as PDF file. It should contain relevant and complementary data to those presented in the manuscript. Their format can be: tables, graphs, spectra, films and so on. Any synthesized or identified compound must be accompanied by the spectra used for such identification. This is especially important for Natural Products, Organic and Inorganic Chemistry manuscripts in which the characterization/identification techniques are part of the work.

8.1 Manuscripts including crystallographic data

Deposition of Crystallographic Data

Prior to the submission of the typescript including crystallographic data, the author(s) should deposit, in the relevant Data Center, the data corresponding to each structure to be reported.

Data for **organometallic, organic and coordination (Werner-type) compounds** should be sent to the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) by e-mail, in CIF format. More information and a checklist of data items to be included in the deposit can be obtained from the CCDC homepage: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>.

Data for inorganic compounds should be sent to Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) by e-mail: crysdata@FIZ-Karlsruhe.de.

Deposition Codes

The Data Centers will provide deposition codes for each data set, which should be quoted in the typescript under a Supplementary Information heading before the Acknowledgements.

Standard text for CCDC:

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this work were deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication number CCDC XXXXXX. Copies of the data can be obtained, free of charge, via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033. E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

Preparation of Crystallographic Material

When the manuscript is submitted, the following guidelines should be observed: The Abstract should not contain crystal data, but a concise statement of the main features of the structural results. The following crystallographic data should be given in a paragraph of a Table, in a concise format:

8.1.1 Color, habit and size of the crystal(s) used, behavior of the compound under the data collection conditions.

8.1.2 The chemical formula should correspond to the complete chemical unit encompassing the crystallographic symmetry, the formula weight, F(000), the absorption coefficient and the measured and calculated densities.

8.1.3 The unit cell parameters with esd's and the X-ray wavelength used.

8.1.4 The crystal system, space group and number of chemical units per cell.

8.1.5 Type of diffractometer used and method of data collection, total number of data collected, number of unique reflections, R(int) value, number of observed reflections with cut-off parameter, use or not of absorption correction, transmission factors.

8.1.6 The final results: R, wR, S and the number of parameters refined; treatment of hydrogen atoms; final peak and hole in the last difference map. Only refinements on F2 will be accepted.

Discussion of the Structure

It must include a labeled diagram of the structure, a list of relevant geometric parameters - interatomic bond distances and angles, torsion angles, hydrogen bond parameters, etc. Data of less important parts of the structure, such as ligand sub-groups (phenyl rings, etc.) should be omitted.

8.2 Manuscripts including NMR, IR, mass spectra, etc.

Whenever a compound is synthesized or identified (new or already known), it is imperative to send all spectral data (data and spectra) as Supplementary Information (SI) along with your submission, at the end of your doc file.

A brief mention to the existence of complementary data should be included in the Supplementary Information topic before the **Acknowledgments** section. Example:

Supplementary Information

Supplementary information (Figure S1-S4, Table S1) is available free of charge at <http://jbc.org.br> as PDF file.

How to send this type of information:

Join all spectra in one SI file. Do not forget to add captions to each one of them, identifying each individual spectrum (e.g., Figure S1. ¹H NMR Spectrum of...; Figure S2. IR Spectrum of...; Figure S3. ¹³C{¹H} Spectrum of...; Table S1. Data for...).

If the spectra will be digitalized (scanned), choose options: black&white, without background and 300 dpi at least. Add this file to the end of your manuscript, which should then comprehend one single doc file, containing GA, text with tables and figures, and SI.

ANEXO B – NORMAS PARA ELABORAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO DA REVISTA ACTA AMAZÔNICA (impresso) – ISSN 0044-5967.

GUIDE FOR AUTHORS

It is expected that manuscripts submitted to Acta Amazonica are prepared according to the Instructions to Authors (guidelines). Thus, please make sure your manuscript follows these guidelines before uploading your submission. Manuscripts that do not adhere to Journal's instructions are returned to authors.

1. Maximum size of an individual file should be 2 MB.
2. A letter submitting the manuscript (cover letter) should state that:
 - a) The research data are original and accurate; b) all the authors participated substantially and are prepared to assume public responsibility or its content; c) the contribution presented to this journal has not previously been published, nor has it been submitted for publication elsewhere, entirely or in part. Upload the cover letter upon submission.
3. Manuscripts are accepted in Portuguese, Spanish, or English, but the Editorial Board encourages contributions in English. The veracity of the information contained in the manuscript is exclusive responsibility of authors.
4. Maximum length for articles and reviews is 30 pages (or 7500 words, disregarding the title page), ten pages (2500 words) for short communications, and five pages for other contributions.
5. Manuscripts properly formatted according to the "Instructions to authors" are sent to Associate Editors for pre-evaluation. In this first judgment it is taken into consideration the scientific relevance and intelligibility of the manuscript, and its scope within the Amazonian context. In this phase, contributions out of the scope of the Journal or of little scientific value are declined. Manuscripts approved in the first judgment are sent to scientific referees for evaluation, at least two reviewers; experts from institutions other than those of the authors.
6. A contribution can be considered for publication if it has received at least two positive opinions in the evaluation process. Approval of manuscripts will be based on the scientific content and the correct formatting according to the Journal guidelines.
7. Manuscripts requiring corrections will be returned to the authors for revision. The revised version needs to be uploaded into the Journal system in TWO weeks' time. A response letter is required to be returned with the revised version. In this letter, detail modifications made to the manuscript. Recommendations not incorporated into the revised version, if any, need to be responded. The entire process is online, and can be followed at the Journal Web site, <http://mc04.manuscriptcentral.com/aa-scielo>.
8. Follow these instructions to prepare and upload the manuscript:
 - a. Authorship and manuscript information (Title page): This page must contain the manuscript title, authorship (last name in uppercase letter), full institutional address and emails of authors. Do NOT abbreviate names of institutions. Use an asterisk (*) to indicate the corresponding author.

Upon submission, upload this file selecting the option: "Title page".

b. Main body of the text (main document). The text of the manuscript should follow this order: Title, Abstract, Keywords, Introduction, Materials and Methods, Results, Discussion, Acknowledgements, References, Figure legends and Tables. For submissions presented in English is also required: Title, Abstract and Keywords in Portuguese. Likewise, for submission in Portuguese or Spanish it is also required: Title, Abstract and Keywords in English.

Upon submission upload this file as "Main document".

c. Figures. Up to seven figures are permitted for articles. Each figure MUST be uploaded as a separate file. Figures should be in the graphic format (JPG or TIFF) and of high quality and resolution (300 dpi). Use 600 dpi for bitmap illustration.

Upload each of these files selecting the option: "Figure".

d. Tables. Five tables are permitted for articles. Use single spacing and the table function for typing tables. Tables may be uploaded as separate files OR inserted in the main document, after the "Figure legends".

9. Short communications are to be written separating the topics (Introduction, Materials and Methods, Results, and Discussion) in paragraphs, but without including their titles. They also have to include: Title, authorship, institutional and electronic addresses, Abstract, Keywords, and all the topics of the full article. Three figures and two tables are permitted. Upload the "title page", "main document", figures and tables as described previously (Item 8).

10. Full name of authors and institutional addresses, including e-mail MUST be registered in the Journal system when submitting the manuscript.

11. IMPORTANT NOTE: Manuscripts not properly formatted according to "Instructions to Authors" are NOT accepted for publication.

FORMAT AND STYLE

12. The manuscript is to be prepared with a text editor (e.g. doc or docx), typed using "Times New Roman" 12-point font. It should be double-spaced with 3-cm margins; pages and lines consecutively numbered. For tables see Item 8d.

13. Title. Adjust to the left and capitalize first letter of sentence. Avoid using scientific names.

14. Abstract. It should have up to 250 words (150 for short communications) must contain succinctly, the objective, methodology, results and conclusions, emphasizing important aspects of the study. It should be intelligible for itself. Scientific names of species and other Latin terms should be in italic. Avoid acronyms in this section; if they are required give their meaning. Do not use references in this section. Initiate the Abstract with a couple of lines, as a rationale, and after that clearly state the objectives.

15. Keywords. They must consist of three to five terms. Each keyword term may consist of two or more words. However, words used in the title cannot be repeated as keywords.

16. Introduction. Should emphasize the purpose of the study and supply a brief summary of previous relevant studies, as well as clearly state the objectives or hypotheses to be tested. This section is expected not to exceed 35 lines. Do not anticipate data or conclusions of the manuscript and do NOT include subtitles in this section.

17. Materials and Methods. Should contain enough information, chronologically organized to explain the procedures carried out, in such a way that other researches can be able to repeat the study. Statistical treatments of data should be described. Standard techniques need only be referenced. Measuring units and their abbreviations should follow the International System and, when necessary, should include a list of the abbreviations utilized. Specific instruments used in the study should be described (model, manufacturer, city and country of manufacturing, in parentheses). For example: "Photosynthesis was determined using a portable gas exchange system (Li-6400, Li-Cor, Lincoln, NE, USA)". Voucher material (sample for future reference) should be deposited in one or more scientific collections and informed in the manuscript. Do NOT use sub-subtitles in this section. Use bold, but not italic or uppercase letters for subtitles.

18. Ethics and legal aspects: For studies that requires special permissions (e.g. Ethic Committee/National Commission of Ethic in Research-CONEP, IBAMA, CNTBio, INCRA/FUNAI, EIA/ RIMA, others) the registration/approval number (and publishing date) must be informed. Authors are responsible to follow all specific regulations on this issue.

19. Results. Should present a concise description of information obtained, with a minimum of personal judgment. Do not repeat in the text all the data contained in tables and illustrations. Numeral should be one space-separated from units. For example, 60 °C and NOT 60°C, except for percentages (for instance, 5% and NOT 5 %). Use units and symbols of the International System and exponential symbolism. For example: cmol kg⁻¹ instead of meq/100g. Do not present the same information (data) in tables and figures simultaneously. Do not use sub-subtitles in this section.

20. Discussion. The discussion should focus on results obtained. Avoid mere speculation. However, well based hypotheses can be incorporated. Only relevant references should be included. Conclusions should contain a concise interpretation of main results and a final message, which should highlight the scientific implications of the study. Conclusions can be included at the end of the discussion or as a separate section.

21. Acknowledgements should be brief and concise. Include funding agency. Do NOT abbreviate names of institutions.

22. References. At least 70% of references must be scientific journal articles. Citations should preferentially be from last 10 years. It is suggested not to exceed 40 references. They should be cited in alphabetical order of author names, and should be restricted to citation included in the text. If a reference has more than ten authors, use only the six first names and et. al. In this section, the journal title is NOT abbreviated. See the examples below:

a) Articles from periodicals:

Walker, I. 2009. Omnivory and resource - sharing in nutrient - deficient Rio Negro waters: Stabilization of biodiversity? *Acta Amazonica*, 39: 617-626.

Alvarenga, L.D.P.; Lisboa, R.C.L. 2009. Contribuição para o conhecimento da taxonomia, ecologia e fitogeografia de briófitas da Amazônia Oriental. *Acta Amazonica*, 39: 495-504.

b) Dissertations and theses:

Ribeiro, M.C.L.B. 1983. As migrações dos jaraquis (Pisces: Prochilodontidae) no rio Negro, Amazonas, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Fundação Universidade do Amazonas, Manaus, Amazonas. 192p.

c) Books:

Steel, R.G.D.; Torrie, J.H. 1980. Principles and procedures of statistics: a biometrical approach. 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1980, 633p.

d) Books chapters:

Absy, M.L. 1993. Mudanças da vegetação e clima da Amazônia durante o Quaternário. In: Ferreira, E.J.G.; Santos, G.M.; Leão, E.L.M.; Oliveira, L.A. (Ed.). Bases científicas para estratégias de preservação e desenvolvimento da Amazônia. v.2. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas, p.3-10.

e) Citation of electronic Source:

CPTEC, 1999. Climanalise, 14: 1-2 (www.cptec.inpe.br/products/climanalise). Accessed on 19/05/1999.

f) Citations with more than ten authors:

Tseng, Y.-H.; Kokkotou, E.; Schulz, T.J.; Huang, T.L.; Winnay, J.N.; Taniguchi, C.M.; et al. 2008. New role of bone morphogenetic protein 7 in brown adipogenesis and energy expenditure. *Nature*, 454:1000-1004.

23. Citations in the text. Citations of references follow a chronological order. For two or more references from the same year cite according to alphabetical order. Please see the following examples.

a) One author:

Pereira (1995) or (Pereira 1995).

b) Two authors:

Oliveira and Souza (2003) or (Oliveira and Souza 2003).

c) Three or more authors:

Rezende et al. (2002) or (Rezende et al. 2002).

d) Citations from different years (chronological order):

Silva (1991), Castro (1998) and Alves (2010) or (Silva 1991; Castro 1998; Alves 2010).

e) Citations in the same year (alphabetical order):

Ferreira et al. (2001) and Fonseca et al. (2001); or (Ferreira et al. 2001; Fonseca et al. 2001).

FIGURES

24. Photographs, drawings and graphics should have high definition, with high black and white contrast, numbered sequentially in Arabic numerals. Do NOT use grey tones in scatter graphs or bar charts. In scatter graphs back (solid, dotted or dashed) lines and symbols open or solid (circle, square, triangle or diamond) can be used. For bar charts, black, white, striped or dotted bars can be used. Border the plotting area with a thin solid line, but do NOT use a border line in the graphic area. Label each panel of a composite figure (multiple panels) with an uppercase letter inside the plotting area, in the upper right corner.

25. Avoid unnecessary legends in the plotting area. Do NOT use letters too small (< size 10) in figures (either in title axes or within the plotting area). In axes, use inward-oriented marks in scale divisions. Do NOT use horizontal or vertical grid lines,

except in maps or similar illustrations. Each axis of the graphic should have a title and unit. Avoid too many subdivisions on the axis scale (five to six should suffice). For maps include scale and at least one cardinal point.

26. Figures should be formatted to fit within the page dimensions of the Journal, namely, within a column (8 cm) or the width of the entire page (17 cm), and allowing space for the figure legend (caption). Illustrations can be resized during the production process in order to optimize Journal space. Scales should be indicated by a bar (horizontal) in the figure and, if necessary, referenced in the figure legend. For example, bar = 1 mm.

27. Figures in the text, with initial letter capitalized, can be cited directly or indirectly (in parenthesis). For example: Figure 1 or (Figure 1). In the legend, figure number should be followed by a period. For example: "Figure 1. Analysis...". Meaning of symbols and acronyms used in figures must be defined in the figure legend. Figures should be self-explanatory.

28. For figures that have been previously published, the authors should clearly state in the manuscript that a permission for reproduction has been granted. The document that conceded such authorization should be uploaded (not for review) in the Journal system.

29. In addition to figures in the graphic format (TIFF, JPG), bar charts and scatter graphs generated using Excel or SigmaPlot can be uploaded. Select the option supplemental file NOT for review.

30. Color illustrations. Photographs and others illustrations are expected to be black and white, preferably. Color illustrations are accepted; however, there is a printing cost, which is charged to authors. Without costs to authors, a color illustration can be used in the Journal electronic version; whereas a black and white version of the same figure can be used in the printed version. When a color photograph is used only in the electronic version, mention it in the figure legend. For example, adding this sentence "this figure is in color in the electronic version". This information is for the readers of the printed issue.

31. Authors can be invited to submit a color photograph to illustrate the Journal cover page. In this case, the printing cost will be afforded by the Journal.

TABLES

32. Tables should be well organized and numbered sequentially with Arabic numerals. The numbering and the table title (legend) should be at top of the table. A table may have footnotes. The meaning of symbols and acronyms used in the table (e.g. head columns, etc) MUST be defined in the table title. Use horizontal lines above and below the table, and for separating the heading from the main body of the table. Do NOT use vertical lines.

33. Tables should be generated using a text editor (e.g. doc or docx), and should NOT be inserted in the manuscript as an image (e.g. in JPG format).

34. Table citations in the text can be made directly or indirectly (in parentheses), with the initial letter capitalized. For example: Table 1 or (Table 1). In the table legend, the table number should be followed by a period, for instance: "Table 1. Analysis...". Tables should be self-explanatory.

ADDITIONAL INFORMATION

1. Acta Amazonica can make minor formatting and grammar corrections in the manuscript to adjust to editorial and language standard. Before printing, the proof is sent to authors for last verification. In this phase only typographical or spelling mistakes can be corrected in the proof. NO major changes can be made on the manuscript at this stage, otherwise the entire manuscript will return to the evaluation process by the Editorial Board.

2. Acta Amazonica does not charge a fee for publication. Further information can be obtained by e-mail acta@inpa.gov.br. If your inquiry is about a submission please inform the submission number.

3. Subscriptions to Acta Amazonica can be paid by check or money order. Institutional subscriptions US\$ 100.00; individual subscription US\$ 75.00. Please contact by e-mail: acta@inpa.gov.br. Tel.: (55 92) 3643-3236 or fax: (55 92) 3643-3029.