

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE FITOTECNIA E FITOSSANITARISMO
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA/ PRODUÇÃO VEGETAL

**RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE SETE
ESPÉCIES NATIVAS EM UM SEGMENTO DA FLORESTA ESTACIONAL
SEMIDECIDUAL DO PARANÁ EM COLETAS SAZONAIS**

ERCI MARCOS DEL QUIQUI

TRABALHO DE PESQUISA DE PÓS-DOCTORADO

ORIENTADOR: DR. CÍCERO DESCHAMPS

CURITIBA
FEVEREIRO/2017

Título: Rendimento e composição química de óleos essenciais de sete espécies nativas em um segmento da floresta estacional semidecidual do Paraná em coletas sazonais

Title: Yield and chemical composition of essential oils of seven native species in a segment of the semideciduous seasonal forest of Paraná in seasonal collections

PALAVRAS CHAVES: Áreas protegidas, espécies aromáticas, bioprospecção.

KEY WORDS: Protected areas, aromatic species, bioprospecting.

Resumo

A prospecção de espécies aromáticas em florestas do bioma Mata Atlântica, com sua expressiva biodiversidade, pode representar a descoberta de novos óleos essenciais com grande potencial de utilização, aumentando a viabilidade de manejo sustentável neste ecossistema tão agredido e com tanta necessidade de conservação. Este estudo teve como objetivo realizar a prospecção de sete espécies nativas com potencial aromático em um segmento da floresta estacional semidecidual do bioma Mata Atlântica localizado na Estação Ecológica Caiuá no noroeste do Estado do Paraná, com a finalidade de avaliar as características qualitativa e quantitativa de seus óleos essenciais em coletas durante a estação de inverno e verão de 2016. As espécies em que foi realizado a bioprospecção foram *Nectandra grandiflora* Nees & Mart. Ex Nees, *Galesia intregifolia* (Spreng.) Harms, *Heliotropium transalpinum* Vell., *Piper mosenii* C. DC., *Piper xylopioides* Kunth, *Piper diospyrifolium* (Kunth) Kunth ex C. DC., *Piper gaudichaudianum* Kunth. A extração do óleo essencial foi realizada por hidrodestilação em aparelho graduado tipo Clevenger e sua quantificação e composição fitoquímica analisada por meio de cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC/MS). As espécies *Nectandra grandiflora*, *Galesia intregifolia* e *Heliotropium transalpinum* não apresentaram óleo essenciais em nenhuma das estações do ano avaliadas. As demais apresentaram variação no rendimento e composição dos óleos essenciais tanto no inverno quanto no verão. A composição química predominante foi de sesquiterpenos seguida de monoterpenos com destaque para (E)-cariofileno, Germacreno D, Bicclogermacreno, α -pineno e β -pineno.

1 Introdução

O Brasil possui uma vasta área territorial e uma rica biodiversidade, sendo considerado uma valiosa fonte de espécies vegetais, muitas delas pouco estudadas, constituindo em um grande acervo biológico para a investigação científica.

As plantas são fontes inesgotáveis de produtos naturais, muitos deles óleos essenciais, metabólitos secundários, utilizados principalmente em perfumaria, produtos de limpeza. Também são fonte de princípios ativos para a indústria farmacêutica (SACCHETTI *et al.*, 2005; GOBBO-NETTO e LOPES, 2007; BIASI e DESCHAMPS, 2009; YUNES *et al.*, 2012; FIGUEIREDO *et al.*, 2014). Muitas destas substâncias podem ainda ser utilizadas na proteção de culturas agrícolas, contra doenças e pragas, com a vantagem de não se acumularem no ambiente e terem um largo espectro de ação, o que diminui o risco de desenvolvimento de estirpes patogênicamente resistentes (FIGUEIREDO *et al.*, 2007).

Óleos essenciais são extraídos de plantas através da técnica de arraste a vapor, na maioria das vezes, e também pela prensagem do pericarpo de frutos cítricos. São compostos principalmente de mono e sesquiterpenos e de fenilpropanoides, metabólitos que conferem suas características organolépticas (BIZZO *et al.* 2009). Geralmente odoríferos e líquidos em temperatura ambiente, são responsáveis pela interação entre os vegetais e o meio desempenhando funções como atração de polinizadores, proteção da planta contra altas temperaturas, dentre outras (SIMÕES *et al.*, 2010).

De acordo com a família a que pertencem, as diversas espécies de plantas acumulam esses elementos voláteis em órgãos anatômicos específicos. Do ponto de vista de exploração da biodiversidade vegetal, quando esse órgão representa um substrato renovável (ex: resina, folha, flor, fruto, semente), é possível extrair-se a essência sem eliminar a planta. Isso a torna uma fonte de óleo essencial ecologicamente correta (SIANI *et al.*, 2000).

O Brasil figura no cenário comercial mundial como o 4º maior exportador de óleos essenciais, depois dos EUA, França e Reino Unido. Cerca de 90% do volume exportado corresponde ao óleo essencial de citros e seus derivados terpênicos, cujo valor no mercado é baixo (US\$0,90/kg). O restante do óleo essencial exportado é obtido de outras espécies como eucalipto (*Eucalyptus citriodora*), pau-rosa (*Aniba roseodora* var. *amazonica* Ducke), lima (*Citrus aurantifolia* Swingle) e capim-limão

Estado do Amazonas que exporta US\$ 1,5 milhão/ano. De maneira geral, os produtos exportados pelo país são caracterizados por grande volume, baixo preço de mercado e com pouco valor agregado. Enquanto o valor unitário médio dos produtos comercializados pelo Brasil é de US\$ 1,34/kg, o inverso ocorre, a França exporta para o Brasil óleos essenciais no valor de US\$ 33.04/kg (MATTOSO, 2007).

A produção de óleos essenciais no Brasil ainda é insipiente para atender a demanda, além disto, o mercado nacional e internacional vem demonstrando enorme interesse por novas essências, o que nossa biodiversidade tem grande potencial em atender. Nesse contexto, as unidades de conservação são excelente laboratório de investigação e prospecção de óleos essenciais.

A Unidade de Conservação denominada Estação Ecológica Caiuá foi criada pelo Decreto Estadual 4.389 de 21 de novembro de 1996, com objetivo de proteger uma das últimas amostras significativas da exuberante Floresta Estacional Semidecidual. Localizada no município de Diamante do Norte, com área de 1.427,30ha, é um dos maiores patrimônios do noroeste do Paraná, apresentando grande diversidade de flora e fauna. A unidade preserva um grande potencial científico a ser explorada pelas diferentes áreas de estudos ambientais, pois guarda estreita semelhança com a floresta original que cobriu toda a região noroeste do Paraná. A prospecção de espécies aromáticas nesse ambiente pode representar a descoberta de novos óleos com grande potencial aromático ou farmacológico, podendo contribuir para o manejo sustentável neste ecossistema.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar quantitativa e qualitativamente o óleo essencial, em coletas sazonais, em sete espécies nativas de ocorrência comum de um segmento da Floresta Estacional Semidecidual do bioma Mata Atlântica localizado no noroeste Estado do Paraná.

2 Revisão bibliográfica

Óleos essenciais são misturas complexas de compostos voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Por serem solúveis em solventes orgânicos, como éter, recebem a denominação de óleos etéreos e, devido ao aroma agradável e intenso da maioria dos óleos voláteis, também são chamados de essências. Na água apresenta solubilidade limitada, o suficiente para aromatizar as soluções aquosas, denominadas de hidrolatos (BIASI e DESCHAMPS, 2009). Estas substâncias são formadas por

metabólicas diferentes, que vão dar origem às duas classes químicas que constituem os óleos essenciais: os terpenóides e os fenilpropanóides (EVANS, 1996; SIMÕES, 2010).

Os terpenóides são sintetizados por duas vias distintas: a via do Ácido Mevalônico (MVA), que ocorre no citoplasma, e pela via do Metil Eritritol Fosfato (MEP), que ocorre nos cloroplastos e outros plastídeos. Ambas as vias resultam na síntese dos isoprenos (unidades de cinco carbonos): isopentenil difosfato (IPP) e seu isômero dimetilalil difosfato (DMAPP). A união destas moléculas leva a formação do geranyl difosfato (GPP), com dez carbonos, a partir do qual são formados os monoterpenos. O GPP pode ligar-se a outra molécula de IPP, dando origem aos sesquiterpenos (15 carbonos), e, com a adição de outras moléculas de IPP, ocorre a formação dos diterpenos (20 carbonos), triterpenos (30 carbonos) e tetraterpenos (40 carbonos) (TAIZ e ZEIGER, 2004).

Estes compostos podem ainda sofrer diferentes reações químicas, como oxidação, isomerização, redução, conjugação, entre outras, podendo assim dar origem às mais variadas moléculas, o que torna os terpenóides o maior grupo de produtos naturais e diversidade química, estando presentes em maior proporção nos óleos essenciais (BIASI e DESCHAMPS, 2009).

Por sua vez, os fenilpropanóides são sintetizados a partir da produção de aminoácidos aromáticos (fenilalanina e tirosina) pela via do ácido chiquímico. Esta rota do ácido chiquímico não é encontrada em animais, somente nas plantas, bactérias e fungos. Nos animais não ocorre a síntese dos aminoácidos aromáticos, sendo então nutrientes essenciais na sua dieta (TAIZ e ZEIGER, 2004).

Os fenilpropanóides não são constituintes muito comuns em óleos essenciais, mas algumas espécies possuem proporções significativas destes compostos. Além disso, eles podem ser de extrema importância para conferir o odor e sabor característico de algumas espécies aromáticas. Podemos citar como exemplos o metil-eugenol e metil-cavicol (principais constituintes do óleo essencial de *Ocimum selloi*), metil-cinamato, cavicol e o eugenol (BIASI e DESCHAMPS, 2009).

Os óleos são constituídos por misturas de 20 a 60 componentes, com concentrações variadas, caracterizados por dois ou três compostos principais de concentração entre 20 a 70% e outros elementos, em menor porcentagem, chamados

determinantes das propriedades biológicas dos óleos essenciais (BAKKALI et al., 2008).

Na planta, os óleos essenciais são armazenados em estruturas secretoras que podem ser internas, como as células parenquimáticas diferenciadas, as bolsas esquizógenas ou lisígenas e os canais oleíferos, ou externas, no caso dos tricomas glandulares (COSTA, 2002). As estruturas secretoras podem ser encontradas em diferentes órgãos das plantas aromáticas, portanto o óleo essencial pode ser obtido a partir das flores; como na calêndula (*Calendula officinalis* L.), na lavanda (*Lavandula officinallis* L.) e na camomila (*Matricaria recutita* L.). A partir das folhas, como na menta (*Mentha sp* L.), no capim-limão (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf) e no eucalipto (*Eucalyptus sp.* L'Hér.). Alguns óleos essenciais podem estar presentes nos frutos; como da erva-doce (*Pimpinella anisum* L.), nas sementes; por exemplo, na noz-moscada (*Myristica fragrans* Houtt.), nos caules; cujo principal exemplo é o óleo essencial obtido das canelas (*Cinnamomum zeylanicum* Blume), e, até mesmo, nas raízes e rizomas, como no vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash) e gengibre (*Zingiber officinalis* Roscoe). De acordo com o órgão e o estágio de desenvolvimento da planta, podem ocorrer variações no teor e na composição do óleo essencial (BIASI e DESCHAMPS, 2009).

Diversas são as funções que os óleos essenciais podem exercer no vegetal, atuando como inibidores da germinação, protetores contra predadores (devido as suas ações antibacterianas, antivirais, antifúngicas e inseticidas, além de reduzir o apetite dos herbívoros por estas plantas), na atração de polinizadores e, também, como protetores contra a perda de água e contra o aumento da temperatura (SIMÕES e SPITZER, 2007; BAKKALI et al., 2008).

Marchioro (1999), em sua tese sobre a sustentabilidade dos sistemas agrários no litoral do Paraná enfatiza que a identificação de espécies aromáticas nativas é o primeiro passo para esse novo conhecimento, e para a preservação desses recursos potenciais que podem oportunamente constituir-se numa forma de agregar renda à população local.

O Brasil apresenta expressiva biodiversidade, sendo considerado o primeiro em número de espécies de plantas superiores identificadas, sendo aproximadamente 53.000, o que representa um grande potencial econômico para a extração de óleos essenciais (MITTERMEIER e WERNER, 1990), onde a Floresta Atlântica, é

considerado um dos maiores centros de biodiversidade do planeta, com altos níveis de endemismo, está incluída entre as oito áreas consideradas prioritárias (*hotspots*) do planeta em termos de estratégia de conservação. Embora se caracterize por bioma de grande complexidade biológica é considerado pela União Internacional para a Conservação da Natureza como um dos mais ameaçados do mundo (MYERS et al, 2000).

A Mata Atlântica apresenta grande diversidade de espécies aromáticas e medicinais, onde se encontram as canelas da Família das Lauraceae, pertencentes ao Gênero *Ocotea*, representadas por 60 espécies. Destaca-se a Imbúia (*Ocotea porosa*) que a partir do seu óleo destilado se extrai um fixador para a perfumaria, considerado superior ao próprio sândalo e a canela-sassafrás (*Ocotea odorifera*) que possui dez componentes em seu óleo essencial extraído da casca, sendo o linalol (95,7%) o principal, portanto é um óleo com grande importância econômica, apreciado por possuir aroma de rosa e por ser utilizado em perfumaria e na fabricação de cosméticos, além de outras espécies como a canjerana (*Cabralea canjerana*) e o cedro (*Cedrela fissillis*) (CARVALHO, 2006).

Biavatti et al. (2007), realizaram pesquisas em compêndios botânicos da Floresta Atlântica, sobre espécies que apresentem uso cosmeceútico, onde relacionam 245 espécies vegetais pertencente a 98 famílias. As famílias com maior número de espécies com potencial foram Asteraceae, Apiaceae, Annonaceae, Anacardaceae, Bignoniaceae, Solanaceae, Fabaceae, Myrtaceae e Clusiaceae.

Entre as milhares de espécies vegetais a Floresta Atlântica apresenta grande quantidade de espécies com importância medicinal como guaco (*Mikania glomerata*), pata-de-vaca (*Bauhinia forficata*), ipecacuanha (*Psychotria ipecacuanha*), espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia* Martius ex Reiss), imbúia (*Ocotea porosa*), entre outras (VIEIRA, 1999). Apesar de existirem diversos estudos florísticos e estruturais para o estado do Paraná (ISERNHAGEN, 2001), a flora aromática da Floresta Atlântica ainda é pouco conhecida. Os levantamentos botânicos realizados nestas áreas estão voltados principalmente ao conhecimento de espécies arbóreas (SILVA, 1989), alguns grupos vegetais (orquídeas e bromélias no Parque Estadual Pico do Marumbi) e em bosque e sub-bosque na Floresta Ombrófila Densa de Terras Baixas da Reserva Ecológica Sapitanduva (CERVI et al, 2007). Também podemos ressaltar a presença de chá-de-bugre (*Casearia sylvestris*), quaçatonga (*Casearia decandra*),

salssaparilha (*Smilax sp*), embaúba (*Cecropia glaziovix*), pitangueira (*Eugenia uniflora*), entre outras.

Cervi, et. al. (2007), relacionaram 1376 táxons fanerogâmicos do Parque Estadual de Vila Velha, Paraná, dos quais a maioria pertencentes as famílias Asteraceae, Fabaceae, Lamiaceae, Myrtaceae, Orchidaceae e Poaceae entre outras.

Vários estudos florísticos foram realizados na Estação Ecológica Caiuá, Diamante do Norte/PR (SCHERER-NETO et al., 2001; RODERJAN et al., 2002; BORGHI, 2003; COSTA FILHO et al., 2006; DEL QUIQUI et al., 2007; SAKURAGUI; JANUNZZI, 2009; DE SOUZA CARNEIRO; VIEIRA, 2011; ROSADO et al., 2014), entretanto estudos fitoquímicos e biológicos com as espécies nativas aromáticas dessa formação florestal são escassos, o que torna esta pesquisa extremamente relevante.

3 Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido na Estação Ecológica Caiuá, Unidade de Conservação estadual, com uma área de 1.427,30 ha, localizado na região noroeste do Estado do Paraná, município de Diamante do Norte, com coordenadas aproximadas entre 52° 49' a 52° 53'W e 22° 34' a 22° 37'S (Figura 1) e altitude que varia de 240 a 380 m. Pertence à Bacia Hidrográfica do Baixo Rio Paranapanema, com parte da área ocupando as margens do Reservatório da Usina Hidroelétrica de Rosana (UHE Rosana), e parte o trecho lótico, remanescente do Rio Paranapanema (IAP, 1997).

Segundo a classificação climática de Koeppen, a região Noroeste do estado do Paraná apresenta clima do tipo Cfa - mesotérmico, úmido, sem estação seca e com verões quentes. A temperatura média do mês mais frio é abaixo de 18°C e a temperatura média do mês mais quente é acima dos 22°C (MAACK, 2002). A precipitação média anual é de 1.200 a 1.400 mm, sendo o trimestre mais chuvoso, dezembro, janeiro e fevereiro. A temperatura média anual está entre 21 e 22°C, sendo a média do mês mais quente (fevereiro), 24 a 25°C, e do mês mais frio (julho), 17 a 18°C. A umidade relativa do ar (média anual) é de 75%. (IAPAR, 1994).

A formação da maioria dos solos da Estação Ecológica Caiuá, está representada pelo Arenito Caiuá-série São Bento-Cretáceo; ocorrem também solos derivados de sedimentos fluviais nas porções adjacentes ao Rio Paranapanema, ocorrendo predominância de Latossolos Vermelhos, Argissolos Vermelhos,

Argissolos Vermelhos-Amarelos e Neossolos Quartzarênicos, respectivamente (IAP,1997; EMBRAPA, 2013)

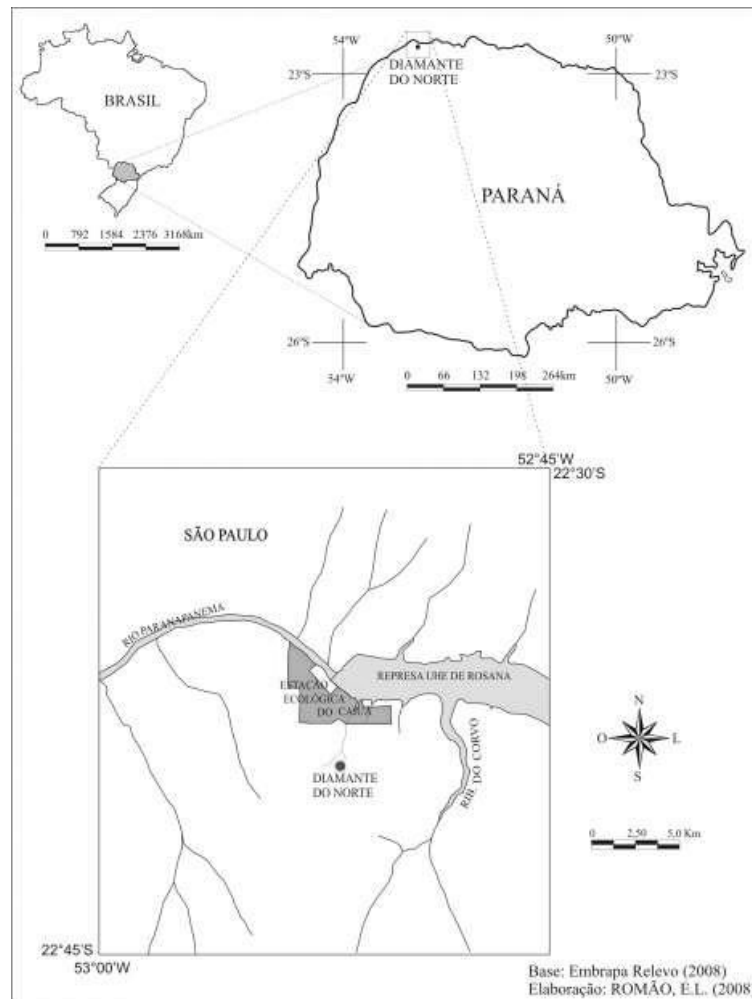


Figura 1. Localização da Estação Ecológica do Caiuá, Município de Diamante do Norte, Estado do Paraná – Fonte: IAP (1997).

Sua cobertura vegetal está inserida no bioma Mata Atlântica (EMBRAPA, 1996) na região da Floresta Estacional Semidecidual, tipo de vegetação cujo conceito ecológico está condicionado à dupla estacionalidade climática; uma tropical com época de intensas chuvas de verão, seguidas por estiagens acentuadas, e outra subtropical sem período seco, mas com seca fisiológica provocada pelo intenso frio do inverno, com temperaturas médias inferiores a 15° C (IBGE, 1992).

As espécies estudadas foram *Nectandra grandiflora* Nees & Mart. Ex Nees, *Galesia intregifolia* (Spreng.) Harms, *Heliotropium transalpinum* Vell., *Piper mosenii* C. DC., *Piper xylopioides* Kunth, *Piper diospyrifolium* (Kunth) Kunth ex C. DC., *Piper gaudichaudianum* Kunth espécies estas de ocorrência comum na unidade de

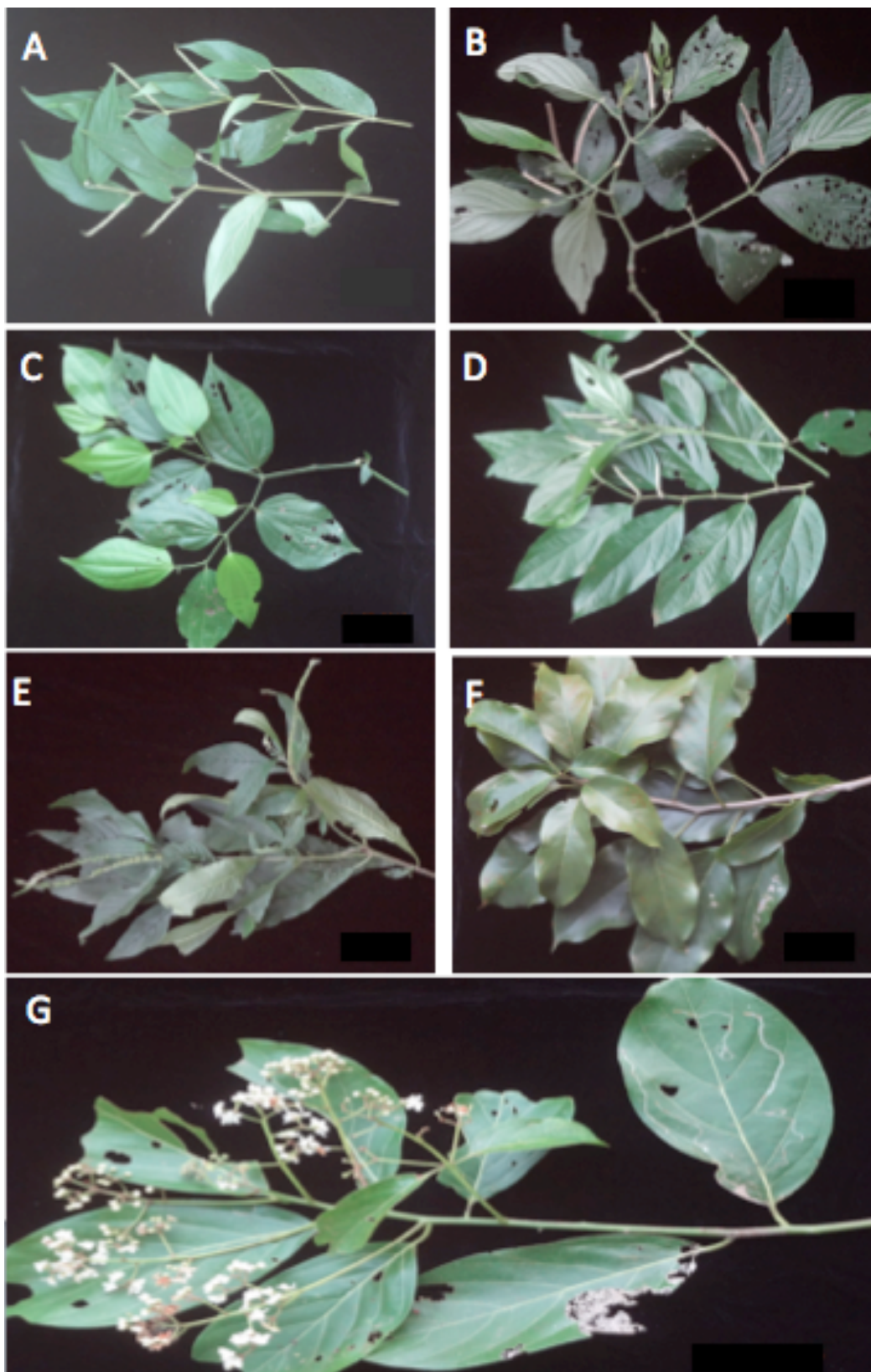


Figura 1 – Espécies coletadas para extração de óleo essencial. **A:** *Piper mosenii* C. DC.; **B:** *Piper gaudichaudianum* Kunth.; **C:** *Piper xylopioides* Kunth.; **D:** *Piper diospyrifolium* (Kunth) Kunth ex C. DC.; **E:** *Heliotropium transalpinum* Vell.; **F:** *Gallsia integrifolia* (Soreng.) Harms; **G:** *Nectandra grandiflora* Nees & Mart. Ex

O trabalho de campo constou em localizar as espécies, georeferenciar sua posição, coletando-se aproximadamente 1kg de material vegetal de cada espécie (folhas e ramos terminais) para extração e quantificação e para determinação do teor de umidade das amostras (Tabela 1). Também foram coletados três exemplares para exsiccatas, fotografados e em seguida acondicionadas em prensa de campo. Em etiqueta de campo foram anotadas características, como hábito da planta, cores, ou outras informações que facilitam a identificação posterior da espécie. Para a coleta e transporte do material vegetal foi solicitado junto ao Instituto Ambiental do Paraná a devida autorização ambiental sob número 03/2016.

Tabela 1. Localização das espécies coletadas durante o inverno e verão de 2016 na Estação Ecológica Caiuá, Diamante do Norte/PR

Espécie	Latitude	Longitude	Altitude
<i>Piper mosenii</i> C. DC	22°36'8,5"S	52°53'4,7O	288m
<i>Piper gaudichaudianum</i> Kunth.	22°36'29,3"S	52°51'58,4"O	277m
<i>Piper xylopioides</i> Kunth	22°36'34,4"S	52°51'48,7"O	273m
<i>Piper diospyrifolium</i> (Kunth) Kunth ex C. DC.	22°36'21,7S	52°52'4,8O	268m
<i>Heliotropium transalpinum</i> Vell.	22°36'29,3"S	52°51'58,4"O	277m
<i>Galesia intregifolia</i> (Spreng.) Harms	22°36'23,7"S	52°52'31,8"O	283m
<i>Nectandra grandiflora</i> Nees & Mart. Ex Nees	22°36'33,5"S	52°51'47,2"O	266m

As exsiccatas foram transportadas até o Herbário das Faculdades Integradas Espírita (HFIE), onde serão herborizadas (LAWRENCE, 1951; IBGE, 1992), sendo intercaladas no acervo do herbário. A identificação das espécies foi feita com auxílio de bibliografias especializadas, comparação de exsiccatas tombadas no herbário e consulta a especialistas dos respectivos grupos vegetais das espécies.

Os materiais vegetais foram transportadas até o Laboratório de Ecofisiologia, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo da UFPR, Curitiba, PR, para a extração do óleo por meio de hidrodestilação durante 4 horas e meia em aparelho graduado tipo Clevenger (WASICKY, 1963) utilizando-se 100g de folhas frescas e 1 litro de água destilada, com 3 repetições. Após a extração, realizada a aferição de rendimento, as amostras foram coletadas e armazenadas a -20°C onde permaneceram até o momento da análise CG/EM.

Os óleos essenciais foram diluídos em hexano na proporção de 1% e 1,0µL da solução onde foi injetada, com divisão de fluxo de 1:20 em um cromatógrafo Agilent 6890 (Palo Alto, CA) acoplado a detector seletivo de massas Agilent 5973N. O injetor

5MS (5%- fenil-95%-dimetilpolissiloxano, 30m x 0,25mm x 0,25 μ m) e utilizando hélio como gás carreador (1,0mL min⁻¹). A temperatura do forno foi programada de 60 a 240°C a uma taxa de 3°C min⁻¹. O detector de massas foi operado no modo ionização eletrônica (70eV), a uma taxa de 3,15 varreduras s⁻¹ e faixa de massas de 40 a 450 μ . A linha de transferência foi mantida a 260°C, a fonte de íons a 230°C e o analisador (quadropolo) a 150°C.

Para a quantificação, as amostras diluídas foram injetadas em cromatógrafo Agilent 7890A equipado com detector de ionização por chama (DIC), operado a 280°C. Foram empregadas as mesmas coluna e condições analíticas descritas acima, exceto pelo gás carreador usado, que foi o hidrogênio, a uma vazão de 1,5 mL min⁻¹. A composição percentual foi obtida pela integração eletrônica do sinal do DIC pela divisão da área de cada componente pela área total (área %).

A identificação dos constituintes foi obtida por comparação de seus espectros de massas com aqueles das espectrotecas Wiley (WILEY, 1994) e NIST (NIST, 2017) e também por seus índices de retenção linear (VAN DEN DOOL; KRATZ, 1963) calculados a partir da injeção de uma série homóloga de hidrocarbonetos (C₇-C₂₆) e comparados com dados da literatura (ADANS, 2007).

Os resultados foram submetidos á análise de variâncias e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, usando o software SISVAR (FERREIRA, 2011).

3 Resultado e discussão

Houve diferença significativa no teor de óleo essencial entre as espécies e nas diferentes estações de coleta (Tabela 2). A espécie *Piper xylopioides* apresentou rendimento médio de óleo estatisticamente superior ás demais, sendo que no verão esse teor foi maior. *Piper mosenii*, *Piper gaudichaudianum* e *Piper diospyrifolium* apresentaram teores de óleo semelhantes no inverno, entretanto, no verão essas espécies diferiram entre sí onde *Piper diospyrifolium* apresentou o maior teor seguido da *Piper gaudichaudianum*. *Piper mosenii* não produziu óleo no verão contrariando trabalho de Silva et al. (2016) realizado no litoral do Paraná onde a espécie, nas estações inverno, primavera e verão apresentaram uma baixa variação no teor de óleo essencial.

Tabela 2. Médias dos teores dos óleos essenciais de amostras frescas de espécies coletadas durante o inverno e verão de 2016 na Estação Ecológica Caiuá, Diamante do Norte/PR

Espécies	Teor de óleo (%)*	
	Inverno	Verão
<i>Piper mosenii</i> C. DC 3	0,28 b A	0,00 d B
<i>Piper gaudichaudianum</i> Kunth. 6	0,13 b A	0,05 c B
<i>Piper xylopioides</i> Kunth 4	0,94 a B	1,37 a A
<i>Piper diospyrifolium</i> (Kunth) Kunth ex C. DC.7	0,13 b B	0,38 b A
<i>Heliotropium transalpinum</i> Vell. 5	0,00 c A	0,00 d A
<i>Gallesia integrifolia</i> (Spreng.) Harms 1	0,00 c A	0,00 d A
<i>Nectandra grandiflora</i> Nees & Mart. Ex Nees 2	0,00 c A	0,00 d A
CV(%)	23,54	

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

As espécies *Piper mosenii*, *Piper gaudichaudianum* e *Piper diospyrifolium* apresentaram rendimento de óleo essencial maior no inverno. Já *Piper xylopioides* apresentou rendimento maior no verão.

A composição química dos óleos essenciais é geralmente característica de uma dada espécie e, sob o ponto de vista de composição química, ser controlada geneticamente e epigeneticamente (TRAPP e CROTEAU, 2001). Os componentes ambientais influenciam na quantidade, qualidade e concentração destes. Dentre estes fatores ambientais podem se destacar a luz (intensidade e fotoperíodo), a latitude, a temperatura (mínima, máxima e média), o solo (propriedades químicas e físicas), os ventos e a disponibilidade de água, ou mesmo combinações entre alguns destes subfatores, e a sazonalidade (SILVA, 2013).

Estudos realizados por Silva et al. (2016) com o gênero *Piper* na Mata Atlântica no litoral do Paraná constataram influência da sazonalidade no rendimento e nos constituintes dos óleos essenciais. Ming et al. (2002), Silva (2005), Souza (2007) Santos et al. (2016), Ribeiro et al. (2016) e Oliveira et. al. (2017) também identificaram influência da sazonalidade no perfil químico dos óleos analisados.

As espécies *Heliotropium transalpinum*, *Gallesia integrifolia* e *Nectandra grandiflora* não produziram óleos essenciais em nenhuma das estações do ano avaliadas.

Na composição química do óleo essencial das espécies estudadas foi identificado 78 constituintes correspondendo a uma média de 90% dos compostos químicos do óleo essencial das amostras identificadas (Tabela 3)

Tabela 3. Análise fotoquímica dos óleos essenciais de amostras frescas de espécies coletadas durante o inverno e verão de 2016 na Estação Ecológica Caiuá, Diamante do Norte/PR

Compostos	IR ^c	IR ^t	<i>P. mos</i>	<i>P. gau</i>	<i>P. xyl</i>	<i>P. dio</i>
3Z-hexenol	849	850	---	0,31	---	---
α -pineno	931	932	---	5,09 (2,86)	4,14 (2,40)	1,01 (1,97)
β -pineno	974	974	---	6,62 (3,88)	0,25	2,14 (1,46)
6-metil-5-hepten-2-one	984	981	---	0,77	---	---
Mirceno	989	988	---	0,26	1,22 (0,82)	0,23 (0,28)
α -felandreno	1004	1002	---	---	1,56 (1,16)	---
o-cimeno	1022	1022	---	---	0,13	---
Limoneno	1026	1024	0,10	0,72	---	7,77 (5,22)
β -felandreno	1027	1025	---	---	12,50 (8,97)	---
(Z)- β -ocimeno	1028	1032	---	0,18	0,89 (0,37)	0,24 (0,18)
(E)- β -ocimeno	1045	1044	---	---	0,33 (0,32)	2,64 (1,96)
γ -terpineno	1055	1054	---	---	---	0,16 (0,16)
Linalol	1100	1095	---	---	(0,25)	---
δ -elemeno	1333	1335	1,27	---	7,52 (7,38)	0,39 (0,28)
α -cubebeno	1345	1345	0,16	0,57 (0,54)	---	0,20 (0,21)
Ciclosativeno	1366	1369	---	(0,55)	---	(0,40)
α -Ylangeno	1366	1373	---	---	---	(0,27)
α -copaeno	1370	1374	0,80	3,15 (4,33)	---	1,95 (1,88)
β -elemeno	1387	1389	2,15	(0,10)	1,91 (1,91)	0,77 (0,57)
Z-cariofileno	1399	1408	---	---	---	(0,54)
α -gurjuneno	1403	1409	---	0,54 (0,44)	---	0,11 (0,14)
(E)-cariofileno	1413	1417	16,39	7,40 (7,25)	2,59 (2,34)	20,56 (20,65)
β -copaeno	1422	1430	0,69	---	---	(0,41)
β -gurjuneno	1422	1431	---	4,94 (5,13)	---	0,44
γ -elemeno	1429	1434	0,78	---	---	0,27 (0,24)
α -guaiano	1433	1437	0,83	---	---	---
Aromadendreno	1431	1439	---	1,44 (0,37)	0,30 (0,35)	0,70 (1,10)
6,9-Guaiadieno	1437	1442	---	0,18 (0,18)	---	(0,14)
trans-muuro-la-3,5-dieno	1441	1451	---	---	0,40 (0,35)	---
α -humuleno	1446	1452	2,21	2,32	0,50	1,66

Acetato de geranil	1451	1453	---	5,33 (5,66)	---	---
Allo-aromadendreno	1453	1458	0,13	---	5,49 (4,52)	0,35
cis-cadina-1(6),4-dieno	1456	1461	0,23	0,28 (0,31)	---	0,21 (0,27)
Dauca-5,8-dieno	1471	1471	---	5,24 (6,26)	0,12 (0,14)	(0,18)
trans-cadina-1(6),4-dieno	1471	1475	---			(1,68)
γ -muuroleno	1474	1478	---	0,61 (0,56)	0,35 (0,39)	1,55
Germacreno D	1476	1484	30,36	1,41 (1,73)	3,09 (1,75)	10,06 (6,84)
Aristolecheno	1477	1487	---	---	0,13	---
β -selineno	1479	1489	0,69	0,13 (0,36)	---	0,37 (0,42)
δ -selineno	1484	1492	0,19	0,29 (0,36)	---	---
Trans-muurolo-4(14),5-dieno	1484	1493	---	---	---	0,14
epi-cubebol	1484	1493	---	---	---	(0,15)
Valenceno	1486	1496	---	---	0,58 (0,56)	
Biciclogermacreno	1490	1500	13,46	4,15 (4,81)	29,83 (33,45)	8,42 (8,51)
α -muuroleno	1495	1500	---	4,00 (4,98)	0,77 (0,83)	0,55 (0,60)
(E,E)- α -farneseno	1499	1505	0,94	0,34 (0,48)	---	---
Germacreno A	1497	1508	---	---	(0,56)	---
δ -amorfenol	1501	1511	---	---	---	0,76 (0,43)
γ -cadineno	1508	1513	1,56	3,77 (4,05)	1,27 (1,93)	1,57 (1,92)
δ -cadineno	1518	1522	2,74	5,59 (7,12)	3,69 (3,87)	2,72 (3,22)
trans-cadina-1,4-dieno	1526	1533	---	0,57 (0,83)	---	0,49
α -cadineno	1532	1537	---	0,31 (0,37)	0,20 (0,26)	0,53 (0,34)
α -copaen-11-ol	1543	1539	---	0,19 (0,14)	---	---
α -calacoreno	1535	1544	---	0,25 (0,58)	---	---
selina-3,7(11)-dieno	1536	1545	---	---	---	(0,40)
Germacreno B	1548	1559	4,53	0,43 (0,21)	---	1,31 (1,27)
(E)-nerolidol	1561	1561	1,42	6,13 (7,11)	1,83 (1,78)	1,72 (0,23)
Germacreno D-4-ol	1568	1574	---	---	4,52 (8,57)	---
Espatulenol	1569	1577	1,86	3,20 (0,82)	---	0,77 (0,78)
Óxido de cariofileno	1574	1582	1,60	3,14 (3,69)	(0,90)	2,30 (3,22)
Fitalato de dietil	1585	1590	0,15	---	---	0,13

Viridiflorol	1582	1592	0,45	0,21 (0,20)	---	---
Rosifoliol	1594	1600	---	0,50 (0,51)	---	---
Ledol	1593	1602	0,45	---	---	(0,40)
Epoxi de humuleno II	1600	1608	0,16	0,86 (0,51)	---	(0,14)
1-10-di-epi-cubenol	1607	1618	0,17	0,67 (0,77)	---	0,16 (0,29)
10-epi- γ -eudesmol	1612	1622	---	---	---	(0,13)
1-epi-cubenol	1621	1627	0,93	1,22 (1,59)	---	0,38 (1,91)
γ -eudesmol	1623	1630	---	0,57 (0,61)	---	---
Muuro-la-4,10(14)-dien-1- β -ol	1621	1630	---	---	1,13 (0,92)	---
Epi- α -cadinol	1634	1638	---	---	---	1,55 (1,91)
Cariofila-4(12), 8(13)- dien-5 β -ol	1630	1639	0,24	0,18 (1,20)	---	---
epi- α -muuro-lol	1634	1640	1,88	1,94 (2,21)	2,67 (3,40)	1,55
α -muuro-lol	1639	1644	1,03	1,89 (2,17)	0,50 (0,68)	(0,34)
β -eudesmol	1644	1649	---	0,66 (0,76)	---	0,39
α -cadinol	1647	1652	3,27	1,26 (1,31)	4,51 (4,86)	1,38 (1,46)
epi- α -bisabolol	1680	1683	---	1,88 (1,38)	---	---
Monoterpenos (%)			3,03 (---)	12,50 (4,44)	21,87 (18,75)	17,50 (15,22)
Monoterpenos oxigenados (%)			---	---	---	57,50 (---)
Sesquiterpenos (%)			57,58 (---)	45,83 (55,56)	53,12 (53,12)	---
Sesquiterpenos oxigenados (%)			36,36 (---)	35,42 (35,56)	21,88 (25,00)	22,50 (26,08)
Fenilpropanóides (%)			3,03 (---)	2,08 (2,22)	3,13 (---)	2,50 (---)
Outros (%)			---	4,17 (2,22)	---	---
Total de compostos identificados (%)			94,89 (---)	91,66 (89,21)	96,07 (96,73)	80,21 (81,23)

IR^c= Índice de retenção calculado; IR^l= Índice de retenção da literatura; *P. mos*= *Piper mosenii*; *P. gau*= *Piper gaudichaudianum*; *P. xyl*= *Piper xylopyoides*; *P. dio*= *Piper diospyrifolium*; *H. tra*= *Heliotropium transalpinum*; *G. int*= *Gallesia integrifolia*; *N. gra*= *Nectandra grandiflora*. Valores entre parênteses correspondem à composição de óleo essencial de amostras coletadas no verão.

A composição química identificada da espécie *Piper mosenii* apresentaram em média 57,58% de sesquiterpenos hidrocarboneto, 36,36% de sesquiterpenos oxigenados e 3,03% para monoterpenos e fenilpropanoídes. Como constituintes majoritários das amostras realizadas no inverno foi identificado Germacreno D

(30,36%), (E)-cariofileno (16,39%) e Bicyclogermacreno (13,46%), com um total de compostos identificados de 94,89%.

O rendimento de óleo essencial da espécie *Piper gaudichaudianum* coletada durante a estação de inverno apresentaram a proporção de 45,83% de sesquiterpenos hidrocarboneto, 35,42% de sesquiterpenos oxigenados, 12,50% para monoterpenos, 2,08% de fenilpropanoides e 4,14% para outros componentes (cadeia de 8 e 12 carbonos), com um total de compostos identificados de 91,66%. Amostras coletadas no verão apresentaram a proporção de 55,56% de sesquiterpenos hidrocarboneto, 35,56% de sesquiterpenos oxigenados, 4,44% para monoterpenos, 2,22% de fenilpropanoides e para outros componentes (cadeia de 8 e 12 carbonos). Os constituintes majoritários foram (E)-cariofileno (7,40%), β -pineno (6,62%), (E)-nerolidol (6,13%), δ -cadineno (5,59%), Acetato de geranil (5,33%), Dauca-5,8-dieno (5,24%), α -pineno (5,09%), β -gurjuneno (4,94%) e Bicyclogermacreno com 4,15%.

Ainda para *Piper gaudichaudianum* observou-se que no verão houve uma redução na proporção de monoterpenos (12,50% para 4,44%) e aumento de sesquiterpenos hidrocarbonetos (45,83% para 55,56%) e um total de compostos identificados de 89,21%. Como constituinte majoritário foram identificados (E)-cariofileno (7,25%), β -pineno (6,62%), δ -cadineno (7,12%), (E)-nerolidol (7,11%), Dauca-5,8-dieno (6,26%), Acetato de geranil (5,66%), β -gurjuneno (5,13%), e α -muuroleno com 4,98%.

A composição fitoquímica do óleo essencial de *Piper xylopioides* das amostras coletadas durante a estação de inverno apresentaram a proporção de 53,12% de sesquiterpenos hidrocarboneto, 21,88% de sesquiterpenos oxigenados, 21,87% para monoterpenos e 3,13% de fenilpropanoides e um total de 96,07% de compostos identificados. Os constituintes majoritários foram Bicyclogermacreno 29,83%, β -felandreno 12,50%, δ -elemeno 7,52% e Allo-aromadendreno 5,49%. No verão constatou-se proporção de 53,12% de sesquiterpenos hidrocarboneto, 25% de sesquiterpenos oxigenados e 18,75% para monoterpenos e 3,13% de monoterpenos oxigenados, com um total de 96,73% de compostos identificados. A proporção dos constituintes majoritários foi Bicyclogermacreno 33,45%, β -felandreno 8,97% e Germacreno D-4-ol com 8,57%.

Para as amostras de *Piper diospyrifolium* coletada durante a estação de inverno

sesquiterpenos oxigenados, 17,50% para monoterpenos e 2,50% de fenilpropanoides com um total de 80,21% compostos identificados. Os constituintes majoritários foram (E)-cariofileno com 20,56%, Germacreno D 10,06%, Bicyclogermacreno 8,42%, e Limoneno com 7,77%. Já, durante a estação de verão constatou-se a proporção de 58,70% de Sesquiterpenos hidrocarboneto, 26,08% de sesquiterpenos oxigenados e 15,22% de monoterpenos hidrocarbonetos, com total de 81,23% de compostos identificados.

A predominância de sesquiterpenos no gênero Piper também foi constatada por Mesquita et al. (2005), Potzernheim et al. (2006), Fazolin e Estrela (2011), Costa (2013) e Gasparetto et al. (2017)

4 Conclusão

Os resultados apresentados demonstram que o fator ambiental sazonalidade interferiu nos teores e na porcentagem média dos constituintes químicos dos óleos essenciais.

A composição química predominante das espécies avaliadas foi de sesquiterpenos seguido por monoterpenos com destaque para (E)-cariofileno, Germacreno D, Bicyclogermacreno, α -pineno e β -pineno.

As espécies *Nectandra grandiflora*, *Galesia intregifolia* e *Heliotropium transalpinum* não apresentaram rendimento de óleo essenciais em nenhuma das estações do ano avaliadas.

5 Agradecimento

Agradeço primeiramente ao Dr. Cícero Deschamps pela valiosa orientação nesta pesquisa, ao Dr. Wanderlei do Amaral pelas sugestões e auxílio nas coletas e identificação de campo; ao técnico de laboratório Dr. Roger Cypriano pelo auxílio nas análises; ao gerente da unidade de conservação “Estação Ecológica Caiuá”, Dr. Doraci Ramos de Oliveira e a todos os funcionários da Estação, à Diretoria de Biodiversidade e Áreas Protegidas – DIBAP pela autorização de acesso e a todos que participaram das fases de campo e laboratorial.

ADAMS, R.P., **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. Carol Stream: Allured Publishing Corporation, 2007.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils – a review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p.446–475, 2008.

BIASI, L. A.; DESCHAMPS, C. **Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial**. Layer Studio Gráfico e Editora Ltda, 1ª edição, Curitiba, 2009. 106p.

BIAVATTI, M. W.; MARENSI, V.; LEITE, S. N.; REIS, A. Ethnopharmacognostic survey on botanical compendia for potential cosmetic species from Atlantic Forest. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v.17, n. 4, p. 640- 653, 2007.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais. Desenvolvimento e perspectivas. Rio de Janeiro. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, 588-594, 2009

BORGHI, W.A. **Caracterização e avaliação da Mata Ciliar na Estação Ecológica do Caiuá**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2003.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Embrapa Informação Tecnológica. Colombo, PR. Embrapa Florestas, 2006. 627p.

CERVI, A.; C.; HATSCHBACH, G.; LINSINGEN, L. V. Composição florística de um trecho de Floresta Ombrófila Densa de Terras Baixas (Floresta Atlântica) na Reserva Ecológica de Sapitanduva (Morretes, Pr, Brasil). **Fontqueria**, Madrid, v. 55, p. 423-438, 2007.

COSTA FILHO, L.V.; NANNI, M.R.; CAMPOS, J.B. Floristic and phytosociological description of a riparian forest and the relationship with the edaphic environment in Caiuá Ecological Station, Paraná, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology** 49: 785-799, 2006.

COSTA, A. F. **Farmacognosia**. 6 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 2002.

COSTA, M.C. **Investigação fitoquímica e avaliação do potencial antimicrobiano por bioautografia da *Piper sp* (Piperaceae)**. Monografia, 82f. (Graduação em Farmácia). Universidade Vale do Itajai, 2013.

DE SOUZA CARNEIRO, J.; VIEIRA, A. O. S. Trepadeiras: florística da Estação Ecológica do Caiuá e chave de identificação vegetativa para espécies do Norte do Estado do Paraná-doi: 10.4025/actascibiolsci. v34i2. 5892. **Acta Scientiarum Biological Sciences**, v. 34, n. 2, p. 217-223, 2011.

DEL QUIQUI, E.M. et al. Estudo fitossociológico de um trecho da floresta estacional semidecidual em Diamante do Norte, Estado do Paraná, Brasil. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, 29: 283-290, 2007.

EMBRAPA. **Atlas do meio ambiente do Brasil**. Brasília: EMBRAPA, Terra Viva, 160p. 1996.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3 ed. rev. ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 353p. 2013.

EVANS, W. C. **Trease and Evans pharmacognosy**. 14 ed. London: W. B. Saunders, 1996. 612 p

FAZOLIN, M ; ESTRELA, J. L. V. Piperaceas da Amazônia com potencial de uso inseticida. **In: I SEMINÁRIO DE ENTOMOLOGIA E ACAROLOGIA AGRICOLA DA AMAZONIA**. Manaus (AM)- 23 a 25 de novembro de 2011.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, v. 35, n.6, p. 1039-1042, 2011.

FIGUEIREDO, A.C., BARROSO, J.G. & PEDRO, L.G. Plantas Aromáticas e Medicinais. Fatores que afectam a produção. pp. 1-18. **In: FIGUEIREDO, A.C., BARROSO, J.G., PEDRO, L.G. (Eds), Potencialidades e Aplicações das Plantas Aromáticas e Medicinais. Curso Teórico-Prático, 3.a Ed., Edição da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa - Centro de Biotecnologia Vegetal, Lisboa, Portugal, 2007.**

FIGUEIREDO, A.C.; PEDRO, L.G.; BARROSO, J.G. Plantas Aromáticas e Medicinais - óleos essenciais e voláteis . **Revista da APH**. Lisboa, n. 114, p. 29-33, 2014.

GASPARETTO, A.; BELLA CRUZ, A.; WAGNER, T. M. ;BONOMINI, T. J.; CORREA, R.; MALHEIROS, A. Seasonal variation in the chemical composition, antimicrobial and mutagenic potential of essential oils from *Piper cernuum*. **Industrial Crops and Products**. v.95, january 2017, p. 256–263

GOBBO-NETTO, L.; LOPES, N. Plantas medicinais: Fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundário. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 374-381, 2007.

IAP – INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Plano de manejo da Estação Ecológica do Caiuá, Diamante do Norte-PR**. Paranavaí: IAP. 154p, 1997.

IAPAR - INSTITUTO AGRONÔMICO DO ESTADO DO PARANÁ. **Cartas climáticas do Estado do Paraná 1994**. Londrina, IAPAR, 1994. 49 p. ilustr. (IAPAR, Documento, 18).

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual técnico da vegetação brasileira**: Série Manuais Técnicos em Geociências. Rio de Janeiro, IBGE, 1992.

ISERHAGEN, I. **A fitossociologia florestal no Paraná e os programas de recuperação de áreas degradadas**: uma avaliação. Curitiba. Dissertação (Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Botânica, Universidade Federal do Paraná. Janeiro, 2001. 92p.

LAWRENCE, G. H. M. **Taxonomia das Plantas Vasculares**, volume I, Fundação Galouste Gulbenkian, Lisboa 1951, 296p.

MAACK, R. **Physical Geography of Paraná**. Curitiba, Imprensa Oficial, 2002.

MARCHIORO, N. P. X. **A sustentabilidade dos sistemas agrários no litoral do Paraná**: o caso de Morretes. Curitiba, 1999, v1. 285f. Tese (Doutorado) Curso de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento, Universidade Federal do Paraná.

MATTOSO, E. O mercado de óleos essenciais. In: **IV Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais**. IAC/PADETEC, Fortaleza, 2007.

MESQUITA, J.M.O.; CAVALEIRO, C.; CUNHA, A.P.; LOMBARDI, J.A.; OLIVEIRA, A.B. Estudo comparativo dos óleos voláteis de algumas espécies de Piperaceae. **Rev. bras. farmacogn.** [online]. 2005, vol.15, n.1, pp.6-12.

MING, L.C.; CHAVES, F.C.M.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.A. Produção sazonal de óleo essencial em uma população natural de *Piper aduncum* L. em Adrianópolis – PR. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 2, julho, 2002. Suplemento 2.

MITTERMEIER, R. A.; WERNER, T. B. Wealth of plants and animals unites “megadiversity” countries. **Tropicus**, v. 4, n.1, p. 4-5, 1990.

MYERS, N., MITTERMEIER, R. A., MITTERMEIER, C.G., FONSECA, G. A. B. & KENT, J. **Biodiversity hotspots for conservation priorities**. Nature 403: 853- 858, 2000.

NIST **Chemistry Webbook**, edited by P. J. Linstrom and W. G. Mallard, <http://webbook.nist.gov> (acessado em janeiro de 2017).

OLIVEIRA, L. G. S.; RIBEIRO, D. A.; SARAIVA, M. E.; MACEDO, D. G.; MACEDO, J. G. F.; PINHEIRO, P. G.; COSTA, J. G. M.; SOUZA, M. M. A.; MENEZES, I. R. A. Chemical variability of essential oils of *Copaifera langsdorffii* Desf. in different phenological phases on a savannah in the Northeast, Ceará, Brazil **Industrial Crops and Products**. n.97, 2017, p. 455–464.

POTZERNHEIM, M. C. L.; BIZZO, H. R.; VIEIRA, R. F. Análise dos óleos essenciais de três espécies de Piper coletadas na região do Distrito Federal (Cerrado) e comparação com óleos de plantas procedentes da região de Paraty, RJ (Mata Atlântica). **Rev. bras. farmacogn.** [online]. 2006, vol.16, n.2, pp.246-251.

RIBEIRO, M. S. S.; COSTA, R. S. ; AMORIM, A. V.; LACERDA, C. F.; DIAS N. S. Biometria e óleo essencial de alecrim pimenta cultivado em diferentes épocas e condições de luminosidade. **Rev. Bras. Agric. Irr.** v. 10, no 6, Fortaleza, p. 1086 - 1095, Nov - Dez, 2016.

RODERJAN, C.V.; GALVÃO, F.; KUNIYOSHI, Y.S.; HATSCHBACH, G.G. **As unidades fitogeográficas do Estado do Paraná**. Ciência e Ambiente, Santa Maria, 24: 75-92. 2002.

ROSADO, A.; SOUZA, M. C.; FERRUCCI, M. S. Lista de espécies de Sapindaceae para um remanescente de Floresta Estacional Semidecidual no sul do Brasil: Estação Ecológica do Caiuá. **Revista Brasileira de Biociências**. Porto Alegre, v. 12, n. 3, p. 148-157, jul./set. 2014.

SACCHETTI, G.; MAIETTI, S.; MUZZOLI, M.; SCAGLIANTI, M.; MANFRENDINI, S.; RADICE, M.; BRUNI, R. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. **Food Chemistry**, v. 91, p. 621-632, 2005.

SAKURAGI, C.M.; JANUNZZI, A.M. Flora Fanerogâmica. In: BENEDITO, E. (Org.) **Ecologia do Ribeirão Diamante, Estação Ecológica do Caiuá, PR**. Maringá: EDUEM, 2009.

SANTOS, K. A. S.; SILVA, E. S.; OLIVEIRA, M. R., BORSATO, A. V. Rendimento do Óleo essencial de Folhas de *Vitex agnus castus* L. em Diferentes Períodos de Coleta. **Cadernos de Agroecologia**. V. 11, N. 2, p. 1-5, 2016

SCHERER-NETO, P.; CARRANO, E.; RIBAS, C. F. Avifauna da Estação Ecológica do Caiuá (Diamante do Norte, Paraná) e regiões adjacentes. In: **Ornitologia sem fronteiras, incluindo os Resumos do IX Congresso Brasileiro de Ornitologia** (Curitiba, 22-27 de julho de 2001). Curitiba, Fundação O Boticário de Proteção à Natureza. 2001. p. 352-353.

SIANI, A. C., SAMPAIO, A. L. F., SOUZA, M. D., HENRIQUES, M. G. M. O., & RAMOS, M. D. S. Óleos essenciais: potencial antiinflamatório. **Biotecnologia: Ciência e desenvolvimento**, 16, 38-43. 2000.

SILVA, F. C. **Composição florística e estrutura fitossociológica da floresta tropical ombrófila da encosta atlântica do município de Morretes (Paraná)**. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n.18/19, p.31-49, 1989.

SILVA, L. E.; AMARAL, A.; GARCIA, B.; PARABOCZ, L. D. Bioprospecção de Espécies Nativas no Litoral do Paraná: Agregando valor à Biodiversidade Local. In. XXIV SIM PÓSIO DE PLANTAS MEDICINAIS DO BRASIL . Belo Horizonte – MG – 21 a 24/09/2016.

SILVA, P. S. S. **Caracterização da composição química dos óleos essenciais de *Lychnophora pinaster* Mart. em função da sazonalidade**. 167 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2013.

SILVA, R. **Crescimento e teor do óleo essencial de *Aloysia triphylla* (L'Hérit) Britton (Verbenaceae), em função da adubação orgânica, sazonalidade, horário de colheita, processamento pós-colheita** . Dissertação, 66 f. (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras, 2005.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Porto Alegre:

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6a ed. Porto Alegre: Universidade / UFRGS, 2007. Cap. 18.

SOUZA, J.P.B. **Influência da sazonalidade no perfil químico dos óleos essenciais e das substâncias fixas de *Baccharis dracunculifolia* cultivada utilizando-se cromatografia em fase gasosa e líquida**. Dissertação (Mestrado) Faculdade de ciências farmacêuticas de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2007

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3 ed. Porto Alegre. Artmed. 310-334p. 2004.

TRAPP, S.C.; CROTEAU, R.D.; Genomic organization of plant terpene synthases and molecular evolutionary implications. **Genetics Society of America**, Bethesda. v.158, p.811- 832. 2001.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, **J. Chromatogr.**, USA, v. 11, p. 463 471, 1963.

VIEIRA, R. F. **Conservation of Medicinal and Aromatic plants in Brazil**. Reprinted from: Perspectives on new crops and new uses. J. Janick (ed.), ASHS Press, Alexandria, VA, 1999.

WASICKY, R. Uma modificação do aparelho de clewenger para extração de óleos essenciais. **Revista Faculdade de Farmácia e Bioquímica**, São Paulo, v.1, n. 1, p. 77-81, 1963.

WILEY **Registry of Mass Spectral Data**, 6th edn. Wiley Interscience,; New York (1994).

YUNES, R. A. **Em Química de produtos naturais: novos fármacos e a moderna farmacognosia**; YUNES, R. A.; CECHINEL FILHO V., Org.; 3a Ed. Univali, Itajaí, 2012, 384p.