



ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO E PUREZA DE ÓLEOS ESSENCIAIS E RESINAS DE COPAÍBA (*Copaifera sp*)

Sarah Andresa Bonfim¹, Hervé Casabianca², Maria Auxiliadora Fortini Veloso¹, Arno Heeren de Oliveira¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais – Escola de Engenharia UFMG, Departamento de Engenharia Nuclear, Av. Antônio Carlos 6627, Campus UFMG Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil.

²Institut des Sciences Analytiques/CNRS, UMR 2580, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

sarah_andresa@hotmail.com

Palavras-Chave: CG; CG-EM; óleos essenciais; composição; copaíba

RESUMO

A análise da composição e pureza de óleos essenciais de copaíba comercializados no Brasil é de significativa importância científica dada a ampla gama de aplicações terapêuticas e industriais associadas a esses produtos naturais. Neste trabalho foi realizado estudo de diferentes óleos de copaíba encontrados no mercado brasileiro, utilizando a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia gasosa com o espectrômetro de massa (GC-MS) visando avaliar a sua composição e pureza. A caracterização química desses óleos permitiu a identificação de compostos bioativos, como sesquiterpenos e diterpenos, que possuem propriedades anti-inflamatórias, antimicrobianas e cicatrizantes. Além disso, a investigação dos diferentes quimiotipos de copaíba e sua relação com a eficácia terapêutica possibilita a padronização da qualidade desses produtos, promovendo sua utilização segura e eficaz em cosméticos, medicamentos e outros produtos de saúde e bem-estar, além de contribuir para a autenticação do produto.

1. INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais, obtidos a partir de plantas por meio de métodos como destilação a vapor ou prensagem a frio, desempenham um papel multifacetado que vai além do âmbito da fragrância e da aromaterapia. Sua relevância abrange diversas esferas, incluindo as econômicas, sociais, ambientais e medicinais, sendo considerados componentes essenciais em várias indústrias globais. No contexto econômico, os óleos essenciais têm se tornado elementos-chave em diferentes setores, impulsionando a economia nacional, criando oportunidades de emprego em comunidades rurais, fomentando a inclusão social e contribuindo para o desenvolvimento de várias regiões produtoras. Internacionalmente, os óleos essenciais brasileiros têm ganhado destaque devido à sua qualidade e diversidade, sendo altamente valorizados no mercado global [1].

Dentre os óleos essenciais tipicamente brasileiros, o óleo de copaíba se destaca, sendo extraído da resina da *Copaifera spp* e apreciado por suas propriedades medicinais, como ação anti-inflamatórias, antimicrobiana e cicatrizante. Originário da região amazônica, especialmente do Brasil, o óleo de copaíba tem ganhado destaque tanto na medicina tradicional quanto na indústria farmacêutica [2]. No cenário nacional, o óleo de copaíba é amplamente utilizado na medicina popular brasileira, sendo encontrado em diversas formas farmacêuticas. Internacionalmente, o óleo de copaíba tem despertado interesse devido às suas aplicações terapêuticas e à sua aprovação por órgãos reguladores de diferentes países. Sua importância transcende fronteiras, sendo



objeto de estudos que buscam explorar seu potencial terapêutico e contribuir para a valorização da biodiversidade brasileira no contexto global [3].

A garantia da qualidade dos óleos essenciais, como o óleo de copaíba, é vital para sustentar sua reputação nos mercados internacionais. Análises de pureza e composição desempenham um papel crucial nesse processo, proporcionando confiança aos consumidores e assegurando a conformidade com padrões globais [4]. Para garantir a qualidade deste óleo, serão realizadas análises específicas utilizando cromatografia gasosa (CG), que pode estar acoplada a detector de massa e detector de indução por chama. Essas análises são essenciais para assegurar a autenticidade, pureza e conformidade com os padrões internacionais, fortalecendo a confiança dos consumidores e a reputação do produtor. Para explorar plenamente os benefícios dos óleos essenciais, é crucial entender sua composição química, que pode ser detalhada através de técnicas analíticas avançadas. Dentre essas técnicas, destacam-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que permitem não apenas identificar os compostos presentes nos óleos essenciais, mas também quantificar suas concentrações, assegurando assim a autenticidade desses produtos [5; 6]. A aplicação integrada dessas técnicas na análise de óleos essenciais não apenas garante a qualidade e autenticidade desses produtos, mas também oferece uma importante compreensão das propriedades terapêuticas e potenciais aplicações industriais. Essas metodologias avançadas desempenham um papel crucial na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia, contribuindo para o desenvolvimento de novos produtos e inovações na utilização de óleos essenciais [7].

A GC-MS é especialmente eficaz na caracterização de compostos voláteis, como terpenos e fenóis, através da separação dos componentes pela cromatografia gasosa seguida da identificação por espectrometria de massas, que analisa os padrões de fragmentação dos íons para determinar a estrutura dos compostos presentes [6]. Esta técnica é altamente sensível, capaz de detectar até mesmo pequenas concentrações de compostos, fundamental para a avaliação precisa da composição dos óleos essenciais. A GC-FID oferece uma análise quantitativa robusta, determinando a concentração dos compostos eluídos pela cromatografia gasosa através de sinais gerados pelo detector de ionização de chama, que é seletivo para compostos orgânicos voláteis [8]. Essa combinação de GC-FID e GC-MS permite uma caracterização completa dos óleos essenciais, cobrindo tanto a identificação detalhada quanto a quantificação precisa dos constituintes. Além das técnicas de cromatografia gasosa, a HPLC oferece uma separação eficiente de compostos polares e não polares presentes nos óleos essenciais. A HPLC utiliza uma fase estacionária líquida para separar os componentes da amostra, proporcionando uma melhor resolução dos picos cromatográficos e uma análise detalhada dos diferentes constituintes presentes [8; 9]. Essa técnica é particularmente vantajosa para amostras que requerem uma análise mais específica de compostos como ésteres e ácidos graxos.

2. METODOLOGIA

Para analisar a composição e qualidade de óleos de copaíba, foram utilizados três tipos de óleos comerciais, além de um extrato fornecido por uma empresa especializada em produtos naturais (Fig. 1). A metodologia adotada foi baseada nos trabalhos de Veiga Junior *et al.* (1997), Xavier Junior *et al.* (2017) e Çiçek *et al.* (2018) [10; 11; 12].



COPAÍBA			
COD. Amostra			
Óleos			Extrato
CO.01	CO.02	CO.03	CO.04

Fig. 1: Amostras de óleos de copaíba

A extração dos componentes do óleo foi realizada com dissolução de 5 gramas de óleo resina em 100 mL de éter etílico. O éter etílico foi escolhido por sua eficiência na solubilização dos compostos voláteis presentes no óleo. Após a dissolução, a solução foi lavada com 20 mL de solução de potássio a 5% para remover compostos ácidos e impurezas. As fases aquosas foram acidificadas até pH 1 com ácido clorídrico concentrado, promovendo a protonação dos ácidos para facilitar sua extração. A fase aquosa acidificada foi então extraída com três porções de 50 mL de éter. A fase etérea obtida foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada em evaporador rotativo, resultando no resíduo seco dos ácidos diterpenóides, cujo peso foi determinado para calcular o percentual na amostra original.

Para análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), o resíduo foi dissolvido em 20 mL de metanol, devido à sua miscibilidade com compostos orgânicos e compatibilidade com HPLC. Foi utilizado uma coluna YMC-Pack Pro C18 RS (150 mm x 3,0 mm, 3 µm de granulometria). O fluxo do solvente foi 0,6 mL/min, a temperatura da coluna foi mantida a 50°C e o volume injetado foi de 1 µL. Foram utilizados dois sistemas de co-solventes para diferentes seletividades: acetonitrila/água com 0,1% de ácido trifluoroacético (TFA) e metanol/água com 0,1% de TFA. Para análise por cromatografia gasosa os ácidos diterpenóides foram convertidos em ésteres metílicos. Isso foi feito adicionando os ácidos a 20 mL de metanol contendo 1 grama de carbonato de potássio como catalisador. A solução foi resfriada a 0°C e 10 mL de iodeto de metila foram adicionados para formar os ésteres metílicos. Após 12 horas, o solvente foi evaporado e o resíduo foi extraído três vezes com 50 mL de éter. A fase etérea foi lavada com água, seca com sulfato de sódio, filtrada e evaporada. O resíduo (ésteres metílicos dos ácidos) foi dissolvido em clorofórmio. Foram utilizadas duas colunas: INNOWAX (polar) e HP-1 (apolar). As condições para a coluna INNOWAX incluíram um programa de temperatura de 60°C a 245°C com rampa de aquecimento de 2°C/min, utilizando hélio como gás de arraste a 1,3 mLmin⁻¹. Para a coluna HP-1, o programa de temperatura variou de 80°C a 310°C com rampas específicas, mantendo a pressão de 13 psi de hélio. A injeção para GC-FID foi em modo split 1/100 a 250°C, enquanto o GC-MS operou no modo SCAN de 35 a 450 daltons com temperaturas controladas para o quadrupolo e fonte de ionização. A identificação dos compostos foi realizada utilizando as bibliotecas NIST14, WILEY257 e biblioteca interna do Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).



3. RESULTADOS

Os resultados obtidos foram interpretados considerando as características dos picos cromatográficos, como tempos de retenção e áreas dos picos. A identificação dos compostos foi realizada com base na comparação dos espectros obtidos com os padrões de referência dos bancos de dados das bibliotecas NIST14, WILEY257 e biblioteca interna do CNRS.

A composição das amostras é mostrada na Tab. 1. que mostra os principais constituintes identificados em cada amostra, bem como a porcentagem verificada para cada composto.

Tab.1. Composição e porcentagem dos óleos de copaíba analisados

Composto	Concentrações (%)			
	CO-01	CO-02	CO-03	CO-04
Alfa Ylangene	0,02	0,05	0,05	0,08
Germacreno B	0,03	0,04	0,51	0,23
Bicicloelemeno	0,04	0,04	0,04	0,05
Cânfora de zimbro	0,04	0,03	0,24	0,13
Beta Bisabolol	0,05	0,07	0,19	0,16
Alfa Cadinol	0,13	0,14	0,43	0,41
Beta Cubebeno	0,16	0,15	0,61	0,55
Alfa Cadineno	0,18	0,11	0,14	0,11
Cis-alfa-bergamoteno	0,19	0,25		0,18
Álcool cariopileno	0,19	0,26	0,42	0,5
Alfa Muurulol	0,23	0,15	0,74	0,55
T-Muurulol	0,24	0,18	0,94	0,75
Aromandreno	0,26	0,27	0,25	0,34
Óxido de Cariofileno	0,3	0,19	0,65	0,19
Cipereno	0,33	0,46	0,34	0,27
Fonenol	0,37	0,24	0,8	0,75
Delta Elemene	0,44	0,77	0,69	0,44
Trans-beta-Farneseno	0,44	0,51	0,34	0,51
Alfa Selineno	0,47	0,25	0,38	0,32
Alo-Aromandreno	0,53	0,46	0,52	0,38
Alfa Cubebene	0,69	1,1	0,93	0,56
(E)-Alfa-Bisaboleno	0,78	0,66	0,7	0,48
Beta Sesquifelandreno	0,8	0,77	0,56	0,7
Sesquisabineno-A	0,82	0,85	0,41	0,68
Beta Selineno	0,95	0,73	1,74	0,5
Gama Cadineno	1,12	0,8	0,98	0,83
Beta Elemeno	1,63	1,7	2,11	1,42
Ledene	1,99	0,6	2,65	1,8
Gama Muurulene	2,6	2	2,16	1,9
Elemeno Gama	3,2	2,75	0,55	0,29



Composto	Concentrações (%)			
	CO-01	CO-02	CO-03	CO-04
Delta Cadineno	3,56	2,6	3,27	2,45
Beta Bisaboleno	4,04	3,9	2,9	2,31
Alfa Copaene	4,2	5,52	6,21	3,78
Germacrena D	4,3	1,1	7,29	10,45
Alfa Humuleno	7,3	7,35	6,12	6,6
Trans-alfa-bergamoteno	7,9	9,12	4,43	6,98
Cariofileno Trans Beta	49,22	52,13	44,82	48,36
Manool	-	-	0,29	0,21
Kolavelool	-	-	1	0,5
Kovalenato de Metila	-	-	0,31	0,23
Éster metílico do ácido Hardwickico	-	-	0,14	0,09
Total (%)	99,74	98,3	97,85	98,02

Erro envolvido: ~ 3%

As análises das amostras de óleo de copaíba CO-01, CO-02, CO-03 e CO-04 mostraram diferenças químicas significativas, que permitem classificá-las em dois tipos principais: óleos essenciais e óleos resina. As amostras CO-01 e CO-02 são caracterizadas por uma alta concentração de compostos voláteis e aromáticos, como o trans-beta-cariofileno, representando 49,22% e 52,13% respectivamente. Esses compostos, que também incluem o delta-cadineno, beta-bisaboleno e alfa-humuleno, são típicos de óleos essenciais, conhecidos por suas propriedades terapêuticas e fragrância. Esses óleos são amplamente utilizados em aromaterapia e na formulação de cosméticos devido às suas propriedades anti-inflamatórias, antimicrobianas e calmantes.

Em contraste, as amostras CO-03 e CO-04 contêm uma alta concentração de diterpenos, como Manool, Kolavelool e Kovalenato de Metila, compostos ausentes em CO-01 e CO-02. Esses diterpenos, menos voláteis e mais complexos, são indicativos de óleos resina, que desempenham funções estruturais e protetoras nas plantas. Além disso, CO-03 e CO-04 possuem concentrações mais elevadas de compostos como Germacrena D e Alfa Copaene, distinguindo-se ainda mais dos óleos essenciais. Esses óleos resina são mais adequados para usos medicinais e terapêuticos, aproveitando suas propriedades cicatrizantes e anti-inflamatórias.

A correta distinção entre óleos essenciais e óleos resina é essencial para a aplicação eficaz desses produtos, maximizando seus benefícios específicos. Enquanto os óleos essenciais, como CO-01 e CO-02, são ideais para aromaterapia e cosméticos, os óleos resina, como CO-03 e CO-04, oferecem vantagens terapêuticas em tratamentos que exigem ação anti-inflamatória e cicatrizante.

Como exposto, as amostras CO-01 e CO-02 não possuem di-terpenoides, indicando que essas duas amostras são óleos essenciais. As amostras CO-03 e CO-04, por sua vez, são óleo resinas. Assim foi realizado isolamento e metilação dos ácidos encontrados nessas resinas, com posterior análise cromatográfica. Os resultados das composição dos ácidos podem ser visualizados na Fig. 2, com os espectros gerados utilizando como solvente a acetoneitrila, que proporcionou melhor resolução, além disso as porcentagens de cada ácido podem ser consultadas na Tab. 02:

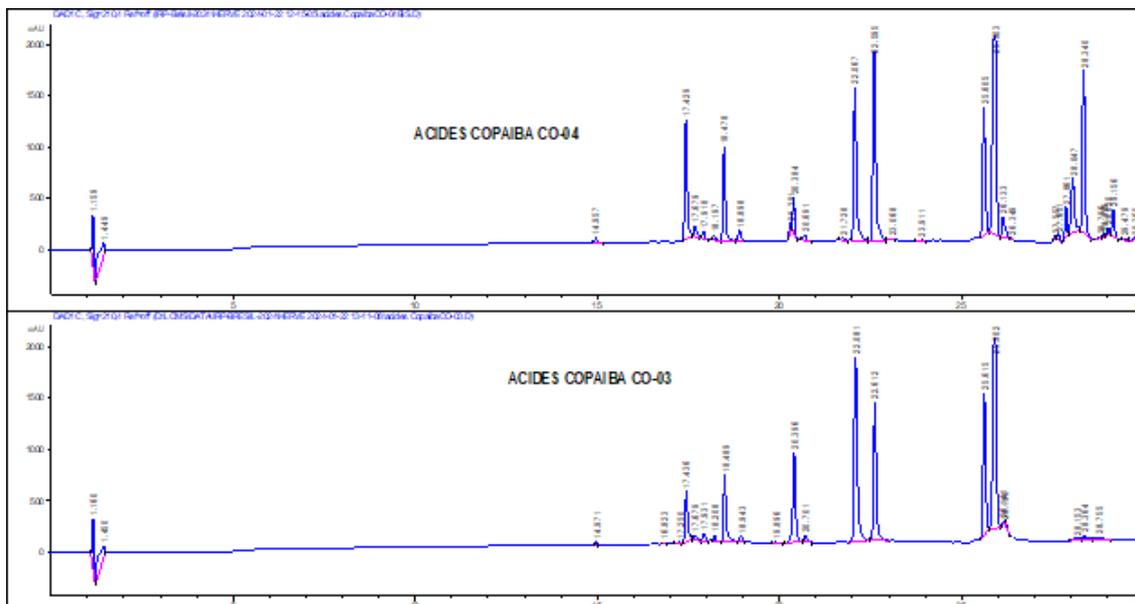


Fig. 2. Espectros cromatográficos das duas amostras de resina de copaíba identificadas

Tab. 2: Porcentagem dos ácidos nas amostras de resina identificadas (CO-03 e CO-04)

Identificação dos ácidos após isolamento e metilação (análise por GC-MS)			
Ácidos	% CO-03	Ácidos	% CO-04
Copálico	30,27	Copálico	29,58
Hardwickico	25,63	Hardwickiico	20,81
Colavênico	8,7	Ácido Eperúico	11,05
3-acetoxi copálico	7,1	Ent-19-Kauranoico	8,78
7-Acetoxi Hardwickico	6,2	3-acetoxi copálico	7,15
Hidroxicopálico	5,5	7-Acetoxi Hardwickico	6,18
desconhecido	4,7	Agático	3,26
Epuráxico	3,3	4-Hidroxi Hardwickic	2,60
Agático	2,34	Crolequínico	2,08
Crolequínico	2,12	3-Hidroxi copálico	1,95
desconhecido	2,06	Pinofólico	1,30
Kaurênico	1	Kaurênico	1,04
-	-	Catívico	1,17
Total %	98,92	Total %	96,63
Erro envolvido: ~3%			

As amostras CO-03 e CO-04, após análise por GC-MS, demonstraram uma composição rica e diversificada de ácidos resínicos. Na amostra CO-03, o ácido copálico é o mais abundante (30,27%), conhecido por suas propriedades anti-inflamatórias e cicatrizantes, seguido pelo ácido hardwickico (25,63%), que possui atividade antimicrobiana. A presença de outros ácidos, como o colavênico e o 3-acetoxi copálico, contribui para a complexidade química da amostra.

Já a amostra CO-04 tem uma composição similar, com o ácido copálico também predominante (29,58%). No entanto, o ácido hardwickico está presente em menor quantidade (20,81%), e há



uma maior variedade de ácidos, como o ácido eperúico (11,05%), ausente na amostra CO-03. Essa diversidade pode conferir à CO-04 uma gama mais ampla de propriedades terapêuticas, embora menos concentrada em compostos específicos.

As diferenças nas concentrações de ácidos entre as amostras sugerem variações na eficácia, dependendo da aplicação pretendida. A CO-03, com maiores concentrações de ácidos copálico e hardwickico, pode ser mais eficaz em ações anti-inflamatórias. Em contraste, a CO-04, com maior diversidade química, pode oferecer uma gama mais ampla de efeitos terapêuticos.

4. CONCLUSÃO

A análise detalhada das quatro amostras de óleo de copaíba (CO-01, CO-02, CO-03 e CO-04) oferece uma compreensão clara das diferenças fundamentais entre os óleos essenciais e os óleos resina, aspectos cruciais para o uso adequado e eficaz desses produtos. Entender a composição de cada tipo de óleo de copaíba disponível no mercado é essencial para escolher o produto certo para cada necessidade, garantindo assim a eficácia dos tratamentos e aplicações.

As amostras CO-01 e CO-02, com suas altas concentrações de compostos voláteis e aromáticos, como o trans-beta-cariofileno, comprovam suas características como óleos essenciais. Esses óleos são ideais para aplicações que se beneficiam das propriedades terapêuticas amplamente reconhecidas na aromaterapia e em produtos cosméticos, como o relaxamento, o alívio do estresse e a melhora da pele.

Por outro lado, as amostras CO-03 e CO-04 se destacam por sua composição rica em diterpenos, característicos das resinas, que conferem propriedades cicatrizantes e anti-inflamatórias. A análise por GC-MS das frações resínicas revela a presença predominante de ácidos como o copálico e o hardwickico, especialmente na amostra CO-03, reforçando seu perfil como óleo resina de alta eficácia para usos medicinais específicos, como o tratamento de feridas e inflamações. A CO-04, com uma maior diversidade de ácidos, pode oferecer uma gama mais ampla de efeitos terapêuticos, embora com menor concentração de compostos-chave, o que pode ser vantajoso para tratamentos que exigem uma abordagem multifuncional.

A escolha entre esses óleos deve ser orientada pelas necessidades específicas de aplicação. Enquanto CO-01 e CO-02 são indicados para produtos que exploram os componentes voláteis e aromáticos, como óleos essenciais, CO-03 e CO-04, como óleos resina, são mais adequados para tratamentos que requerem ações anti-inflamatórias e cicatrizantes. A classificação precisa e o conhecimento da composição dos óleos de copaíba disponíveis no mercado são fundamentais para maximizar os benefícios terapêuticos de cada tipo de óleo, assegurando sua aplicação correta e eficiente em diversas áreas, desde a medicina natural até a cosmética.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e colegas do Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais (DEN-UFMG), ao Institut des Sciences Analytiques da Université Claude Bernard Lyon 1 (ISA/UCBL) e à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BARBIERI, Cinzia et al. Essential oils: market and legislation. **Potential of essential oils**, p. 107-127. doi:10.5772/intechopen.77725. 2018.



- [2] RIBEIRO, Victor Pena et al. Brazilian medicinal plants with corroborated anti-inflammatory activities: a review. **Pharmaceutical biology**, v. 56, n. 1, p. 253-268, 2018.
- [3] YAMAGUCHI, M. H; GARCIA, R. F. Óleo de copaíba e suas propriedades medicinais: revisão bibliográfica. **Revista Saúde e Pesquisa**, v. 5, n. 1, p. 137-146. 2012.
- [4] MAIA et al, 2020
- [5] KAUR, Gurleen; SHARMA, Sahil. Gas chromatography-a brief review. **International Journal of Information and Computing Science**, v. 5, n. 7, p. 125-131, 2018.
- [6] SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentos de Química Analítica. **Cengage Learning**. 8ª edição. 2006.
- [7] JUGREET, B. Sharmeen et al. Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils. **Trends in Food Science & Technology**, v. 101, p. 89-105, 2020.
- [8] MARRIOTT, Philip J. *et al.* Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. **Journal of chromatography A**, v. 936, n. 1-2, p. 1-22, 2001.
- [9] ALI, Abdu Hussen. High-performance liquid chromatography (HPLC): a review. **Ann. Adv. Chem**, v. 6, p. 010-020, 2022.
- [10] VEIGA JR, Valdir F. *et al.* Controle de autenticidade de óleos de copaíba comerciais por cromatografia gasosa de alta resolução. **Química Nova**, v. 20, p. 612-615, 1997.
- [11] XAVIER-JUNIOR, Francisco Humberto et al. Development of a gas chromatography method for the analysis of copaiba oil. **Journal of chromatographic science**, v. 55, n. 10, p. 969-978, 2017.
- [12] ÇIÇEK, Serhat Sezai *et al.* Quantification of diterpene acids in Copaiba oleoresin by UHPLC-ELSD and heteronuclear two-dimensional qNMR. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 160, p. 126-134, 2018.