



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS E NUTRIÇÃO - PPGAN
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE – CCBS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO – UNIRIO

DAIENE ALVES DE OLIVEIRA

**Estudo fitoquímico e de bioatividade de plantas usadas para a preparação
de infusões tradicionais ou inusitadas.**

Phytochemical and bioactivity study of plants used for the preparation of traditional or
unusual infusions

RIO DE JANEIRO
2022

DAIENE ALVES DE OLIVEIRA

Estudo fitoquímico e de bioatividade de plantas usadas para a
preparação de infusões tradicionais ou inusitadas.

Phytochemical and bioactivity study of plants used for the preparation of
traditional or unusual infusions

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Alimentos e
Nutrição, da Universidade Federal do Estado do
Rio de Janeiro, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Alimentos e
Nutrição.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Felipe Alves Moreira

Co-orientadora: Profa. Dra. Cristiane Barbosa Rocha

RIO DE JANEIRO
2022

048

Oliveira, Daiene Alves de

Estudo fitoquímico e de bioatividade de plantas usadas para a preparação de infusões tradicionais ou inusitadas / Daiene Alves de Oliveira. – Rio de Janeiro, 2022.

70 f.

Orientador: Ricardo Felipe Alves Moreira.

Coorientador: Cristiane Barbosa Rocha.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Alimentos e Nutrição, 2022.

1. Rosmarinus officinalis. 2. Theobroma cacao. 3. óleos essenciais. 4. potencial antioxidante. 5. toxicidade. I. Moreira, Ricardo Felipe Alves, orient. II. Rocha, Cristiane Barbosa, coorient. III. Título.

DAIENE ALVES DE OLIVEIRA

Estudo fitoquímico e de bioatividade de plantas usadas para a preparação de infusões tradicionais ou inusitadas

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Alimentos e Nutrição.

Aprovada em: 05/09/2022

BANCA EXAMINADORA

Dr. Ricardo Felipe Alves Moreira - (Orientador e Presidente da banca - PPGAN/UNIRIO)

Dra. Eliane Przytyk Jung - (1ª examinadora) (INT)

Dra. Francine Albernaz Teixeira Fonseca Lobo – (2ª examinadora) (PPGAN/UNIRIO)

RIO DE JANEIRO

2022





Página_interna_dissertação_com_assinaturas_membros_avaliadores_Daiene_Alves

Data e Hora de Criação: 08/09/2022 às 01:45:47

Documentos que originaram esse envelope:

- Pagina_Assinaturas_Banca_Dissertação_Daiene_Alves.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 2687ff91f97a0d445c0435d5e7ca658c378b35ae9721c2536b2674349353deca

[SHA512]: 8df1b1db3468352b617978484cba0794d32c8fb3697e03002d04e43cc44b24f032c06d72f3be12accd4c781576da19223cf67a871eb36aa2ce0e9cdd5249a248

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Eliane Przytyk Jung (eliane.jung@edu.unirio.br)

Data/Hora: 16/09/2022 - 12:49:52, IP: 200.20.196.226, Geolocalização: [-22.896321, -43.183896]

[SHA256]: 28386eea2cd82052e7fc150dce89b2b142c0e8acbd751f841e308e72f685e6f0



ASSINADO - Francine Albarnaz Teixeira Fonseca Lobo (francinealbernazlobo@gmail.com)

Data/Hora: 08/09/2022 - 05:25:16, IP: 187.80.89.237

[SHA256]: f2f6891860fa8cce20834a0f1564161acd65b3fc3a669f11e775350ceb21e86e



ASSINADO - Ricardo Felipe Alves Moreira (ricardo.moreira@unirio.br)

Data/Hora: 08/09/2022 - 01:48:40, IP: 179.83.253.139

[SHA256]: a2ff708049275682dcfe723c3ae8b61a8aa2fb5afc2fdacd1deac2d30130698b

Ricardo Felipe Alves Moreira

Histórico de eventos registrados neste envelope

16/09/2022 12:49:53 - Envelope finalizado por eliane.jung@edu.unirio.br, IP 200.20.196.226

16/09/2022 12:49:52 - Assinatura realizada por eliane.jung@edu.unirio.br, IP 200.20.196.226

08/09/2022 05:25:16 - Assinatura realizada por francinealbernazlobo@gmail.com, IP 187.80.89.237

08/09/2022 01:48:40 - Assinatura realizada por ricardo.moreira@unirio.br, IP 179.83.253.139

08/09/2022 01:48:33 - Envelope visualizado por ricardo.moreira@unirio.br, IP 179.83.253.139

08/09/2022 01:48:21 - Envelope registrado na Blockchain por ricardo.moreira@unirio.br, IP 179.83.253.139

08/09/2022 01:48:20 - Envelope encaminhado para assinaturas por ricardo.moreira@unirio.br, IP 179.83.253.139

08/09/2022 01:45:48 - Envelope criado por ricardo.moreira@unirio.br, IP 179.83.253.139



Dedico este trabalho primeiramente a Deus.
Não menos importantes, dedico este trabalho também aos
meus pais e à minha irmã, que sempre estiveram ao meu lado.

In memoriam, Ana Maria Alves.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço muito a toda equipe LACAPA/LEEM, em especial aos professores Ricardo Felipe e Cristiane Barbosa, por me auxiliarem na confecção do trabalho e pela paciência e compreensão que tiveram comigo.

- Agradeço muito a Deus, por não me deixar abalar em momentos de dificuldades.

- Agradeço aos meus pais, Tarcísio Alves e Maria de Fátima Alves, e à minha irmã Denise Alves, por estarem sempre presentes e por serem minha motivação.

Obrigada!

Pessoas boas atraem coisas boas.

Ana Maria Alves

RESUMO

O estudo do perfil fitoquímico, da bioatividade e toxicidade de plantas consumidas pelos seres humanos é essencial em vários aspectos como, por exemplo, para garantir um consumo seguro e com maior possibilidade de aproveitamento do potencial bioativo benéfico de seus componentes. No caso das ervas tradicionais, esse tipo de estudo pode fornecer dados que viabilizem o monitoramento da autenticidade de produtos comerciais. No caso de novos produtos originários de resíduos da agroindústria, esse tipo de pesquisa pode alavancar seu consumo e aumentar a sustentabilidade dos processos agroindustriais. Pensando nisso, o trabalho em questão foi direcionado para a avaliação de partes de duas plantas que podem ser consumidas como infusões. Uma delas é a tradicional erva alecrim (*Rosmarinus officinalis*), cujas flores e folhas secas e moídas podem ser facilmente adquiridas no comércio para preparação desse tipo de bebida. A outra é a casca da amêndoa do cacau (*Theobroma cacao*), um resíduo da agroindústria que também já pode ser encontrado em lojas de produtos naturais e em alguns supermercados para a preparação de uma infusão inusitada, com um aroma muito agradável e atrativo de chocolate. Dessa forma, os objetivos do presente estudo foram avaliar a capacidade antioxidante e a composição química dos óleos essenciais de amostras de alecrim comercializadas na cidade do Rio de Janeiro e de cascas de amêndoas de cacau provenientes dos estados da Bahia e do Pará. A avaliação do teor total de compostos fenólicos, a atividade antioxidante e o potencial toxicológico das infusões das cascas também foram alvo de interesse do presente estudo. Os óleos essenciais foram extraídos por hidrodestilação em aparelho de Clevenger e foram utilizadas técnicas cromatográficas para o estabelecimento de seus perfis químicos. As análises toxicológicas foram realizadas pelo bioensaio com *Artemia salina* e as demais análises com o auxílio de técnicas espectrofotométricas (Folin-Ciocalteu, $AlCl_3$, DPPH). Nos óleos essenciais dessas quinze amostras comerciais de alecrim, provenientes de cinco marcas distintas, foram identificados 24 compostos. Os perfis químicos desses óleos essenciais se mostraram qualitativamente e quantitativamente muito semelhantes. Os compostos majoritários encontrados foram o α -pineno, 1,8-cineol, cânfora, endo-borneol e o α -terpineol. Não houve diferença estatística significativa ($p > 0,05$) entre as marcas no que diz respeito ao teor desses compostos. Os óleos essenciais dessas amostras apresentaram valores de $IC_{50(DPPH)}$ semelhantes ($p > 0,05$) e relativamente baixos, revelando que todas as amostras tinham boa capacidade antioxidante. O

ácido tetradecanoico, ácido n-hexadecanoico, tetradecanoato de etila e o oleato de metila foram os únicos compostos identificados nos óleos essenciais de todas as amostras das cascas das amêndoas de cacau testadas (Pará e Bahia). Provavelmente, as pirazinas detectadas nessas frações voláteis foram produzidas durante o processo de torrefação das sementes. As infusões dessas cascas apresentaram potenciais antioxidantes moderados e altamente correlacionados com os conteúdos totais de flavonoides e compostos fenólicos. Essas infusões foram classificadas como atóxicas de acordo com os dados obtidos pelo bioensaio com *Artemia salina*.

Palavras-chave: *Rosmarinus officinalis*, *Theobroma cacao*, óleos essenciais, composição química, atividade antioxidante, DPPH, toxicidade.

ABSTRACT

The study of the phytochemical profile, bioactivity and toxicity of plants consumed by humans is essential in several aspects, such as, for example, to allow a safe consumption and a greater possibility of taking advantage of the beneficial bioactive potential of its components. In the case of traditional herbs, this type of study can provide data that allow the monitoring of the authenticity of commercial products. In the case of new products originating from agro-industry residues, this type of research can leverage their consumption and increase the sustainability of agro-industrial processes. With that in mind, this work turned to the evaluation of parts of two plants that can be consumed as infusions. One of them is the traditional herb rosemary (*Rosmarinus officinalis*), whose dried and ground leaves and flowers can be easily purchased in the commerce for the preparation of this type of beverage. The other is the cocoa (*Theobroma cacao*) almond husk, an agro-industry residue that can also be found in food stores of natural products and in some supermarkets for the preparation of an unusual infusion, with a very pleasant and attractive chocolate aroma. Thus, the objectives of the present study were to evaluate the antioxidant capacity and chemical composition of essential oils from samples of rosemary sold in the city of Rio de Janeiro and from cocoa almond husks from the states of Bahia and Pará. The evaluation of the total phenolic content, antioxidant activity and toxicological potential of the cocoa almond husk infusions were also subject of interest of the present study. The essential oils were extracted by hydrodistillation in a Clevenger apparatus and chromatographic techniques were used to establish their chemical profiles. Toxicological analyzes were carried out by the *Artemia salina* bioassay and the other analyzes were performed with the aid of spectrophotometric techniques (Folin-Ciocalteu, AlCl_3 , and DPPH). In the essential oils of these fifteen commercial rosemary samples, from five different brands, 24 compounds were identified. The chemical profiles of these essential oils were qualitatively and quantitatively very similar. The major compounds found in these essential oils were α -pinene, 1,8-cineole, camphor, endoborneol e o α -terpineol. There was no statistically significant difference ($p > 0.05$) among the brands with regard to the content of these compounds. The essential oils from these samples showed similar ($p > 0.05$) and relatively low $\text{IC}_{50(\text{DPPH})}$ values, revealing that all samples had good antioxidant capacity. Tetradecanoic acid, n-hexadecanoic acid, ethyl tetradecanoate and methyl oleate were the only compounds identified in the essential oils of all samples of cocoa

almond husks that were tested (Pará and Bahia). Probably, the pyrazines detected in these volatile fractions were produced during the seed roasting process. The infusions of these cocoa almond husks showed moderate antioxidant potentials that were highly correlated with the total contents of flavonoids and phenolic compounds. These infusions were classified as non-toxic beverages according to the data obtained by the *Artemia salina* bioassay.

Keywords: *Rosmarinus officinalis*, *Theobroma cacao*, essential oils, chemical composition, antioxidant activity, DPPH, toxicity.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1.	ERVAS MEDICINAIS	17
2.2.	RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DO CACAU	23
2.2.1.	O CACAU	23
2.2.2.	A CASCA DA AMÊNDOA DO CACAU	25
3.	OBJETIVOS	33
3.1.	Objetivo geral	33
3.2.	Objetivos específicos	33
	CAPÍTULO 1	34
	Avaliação da composição química e do potencial antioxidante dos óleos essenciais de ervas comercializadas sob a designação de alecrim	34
	RESUMO	35
	ABSTRACT	36
1.	INTRODUÇÃO	37
2.	METODOLOGIA	41
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.	CONCLUSÕES	48
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
	CHAPTER 2	55
	Evaluation of the essential oils and teas produced from the Bahia and Pará cocoa almond husks	55
	ABSTRACT	56
1.	INTRODUCTION	57
2.	MATERIAL AND METHODS	58
2.1.	SAMPLES	58
2.2.	CHEMICALS	58
2.3.	ESSENTIAL OIL (VOLATILE FRACTION) ANALYSIS	58
2.4.	EVALUATION OF THE TEAS PREPARED FROM THE COCOA ALMOND HUSKS	59
2.4.1.	PREPARATION OF THE TEAS	59
2.4.2.	TOTAL PHENOLIC AND FLAVONOID CONTENT ASSAYS	59
2.4.3.	DPPH ASSAY	59

2.4.4.	ARTEMIA SALINA BIOASSAY	60
2.5.	STATISTICAL ANALYSIS	60
3.	RESULTS AND DISCUSSION	60
3.1	ESSENTIAL OILS FROM BA AND PA COCOA ALMOND HUSKS	60
3.2.	TEAS PRODUCED FROM BA AND PA COCOA ALMOND HUSKS	64
4.	CONCLUSIONS	66
5.	REFERENCES	67
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
	INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES	70
	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	70

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1:	<i>Rosmarinus officinalis</i> -----	18
Figura 2:	Cacau em corte longitudinal -----	24
Figura 3:	Mucilagem esbranquiçada que envolve a semente -----	24
Figura 4:	Semente do cacau inteira (esquerda) e em corte longitudinal ----- (direita)	24
Figura 5:	Casca da semente obtida após torrefação -----	25
Figura 6:	Casca da amêndoa do cacau comercializada -----	27

CAPÍTULO 1

Figura 1:	Gráfico do rendimento de extração dos óleos essenciais das amostras de alecrim -----	44
Figura 2	Figura 2: Cromatogramas dos óleos essenciais das amostras de alecrim analisadas -----	46
Figura 3	Teor % médio de 1,8-cineol e de cânfora em cada uma das marcas analisadas -----	47

LISTA DE TABELAS
REVISÃO DA LITERATURA

Tabela 1	Compostos voláteis de amostras de alecrim	19
Tabela 2	Propriedades farmacológicas de compostos já identificados na fração volátil do alecrim	21
Capítulo 1		
Tabela 1	Compostos voláteis já identificados em amostras de alecrim	37
Tabela 2	Propriedades farmacológicas dos principais compostos terpênicos já identificados na fração volátil do alecrim	40
Tabela 3	Rendimento percentual médio do processo de extração dos óleos essenciais das amostras de alecrim	43
Tabela 4	Composição dos óleos essenciais das amostras de alecrim coletadas na cidade do Rio de Janeiro	44
Tabela 5	Capacidade antioxidante (expressa como valores de IC ₅₀) dos óleos essenciais	48
Chapter 2		
Table 1	Mean yields of the extraction process of the essential oils from the cocoa almond husks from BA and PA	60
Table 2	Chemical composition of the essential oils isolated from BA and PA cocoa almond husks	61
Table 3	Phenol and flavonoid contents, antioxidant capacity and toxicological potential of teas produced from BA and PA cocoa almond husks	65
Table 4	Pearson's correlation analysis	66

1. INTRODUÇÃO GERAL

O estudo do perfil fitoquímico, da bioatividade e toxicidade de plantas consumidas pelos seres humanos é essencial em vários aspectos como, por exemplo, para garantir um consumo seguro e com maior possibilidade de aproveitamento do potencial bioativo benéfico de seus componentes (Jung et al., 2022). No caso das ervas tradicionais, esse tipo de estudo pode fornecer dados que viabilizem o monitoramento da autenticidade de produtos comerciais (Souza et al., 2019). No caso de novos produtos originários de resíduos da agroindústria, esse tipo de pesquisa pode alavancar seu consumo e aumentar a sustentabilidade dos processos agroindustriais (Marques et al., 2022). Pensando nisso, o trabalho em questão foi direcionado para a avaliação de partes de duas plantas que podem ser consumidas como infusões. Uma delas é a tradicional erva alecrim (*Rosmarinus officinalis*), cujas flores e folhas secas e moídas podem ser facilmente adquiridas no comércio para preparação desse tipo de bebida. A outra é a casca da amêndoa do cacau (*Theobroma cacao*), um resíduo da agroindústria que também já pode ser encontrado em lojas de produtos naturais e em alguns supermercados para a preparação de uma infusão inusitada, com um aroma muito agradável e atrativo de chocolate.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ERVAS MEDICINAIS

A utilização de plantas com fins medicinais, para tratamento, cura e prevenção de doenças, é uma das mais antigas formas de prática medicinal da humanidade (Braga, 2011). As ervas, por exemplo, são muito utilizadas pela população brasileira para aliviar ou curar várias doenças, como enfermidades renais, reumatismo e diabetes (Rodrigues et al., 2001). Adicionalmente, estima-se que uma parcela correspondente a cerca de 70% da população dos países em desenvolvimento utilize as ervas medicinais em seus cuidados com a saúde, seja com base em seu conhecimento da medicina popular, medicina indígena, quilombola ou científica (Brasil, 2012; Cruz & Gonçalves, 2022).

Muitas ervas e plantas são ricas em compostos com propriedades antioxidantes, como as vitaminas E e C e os compostos fenólicos, sendo capazes de prevenir, por exemplo, a auto-oxidação de ácidos graxos insaturados (Nieto et al., 2018). Certas frações e extratos obtidos

33 de plantas da família Lamiaceae já tiveram suas propriedades antioxidantes destacadas em
34 vários estudos (Nieto et al., 2011; Botsoglou et al., 2002). A família Lamiaceae possui 180
35 gêneros e 3.500 espécies que são encontradas predominantemente em regiões mediterrâneas,
36 montanhas tropicais e Oriente Médio (Judd et al., 2002).

37 A planta conhecida como alecrim (*Rosmarinus officinalis*) pertence a essa família
38 (Lamiaceae). Apresenta-se como um arbusto lenhoso (1,8 m de altura), com folhas pequenas e
39 finas, opostas e lanceoladas. Possui na parte inferior das folhas uma coloração verde
40 acinzentada e na parte superior uma coloração verde brilhante (Morales, Flora Ibérica).
41 Desenvolve-se em terrenos secos e calcários e é, entre as espécies da família, a mais
42 explorada devido ao valor funcional de seu óleo essencial (Zaouali et al., 2010). Na medicina
43 tradicional essa erva (Figura 1) se destaca pelo seu poderoso potencial antioxidante e
44 bactericida, sendo muito utilizada como agente flavorizante e de preservação de alimentos
45 (Wang et al., 2008). Estudos farmacológicos modernos indicaram também que o alecrim e
46 alguns de seus constituintes apresentam potencial para serem usados na etnomedicina em
47 função de suas propriedades analgésicas, anti-inflamatórias, anticarcinogênicas,
48 antirreumáticas, espasmolíticas, anti-hepatotóxicas, antiaterogênicas, carminativas,
49 coleréticas, de proteção contra a radiação ultravioleta e gama e de mitigação do estresse (Uritu
50 et al., 2018).

51



Figura 1: *Rosmarinus officinalis*. Fonte: Évora, 2015

52

53 Essa planta apresenta o ácido carnósico, o carnosol, o ácido rosmarínico e a
54 hesperidina como principais constituintes de sua fração polifenólica. Já em sua fração volátil

55 (óleo essencial), os compostos majoritários são monoterpenos e monoterpenos oxigenados
 56 como já indicado por vários autores (Bozin et al., 2007; Isman et al., 2008; Wang et al., 2008;
 57 Jamishidi et al., 2009; Jiang et al., 2011; Hcini et al., 2013; Sienkiewicz et al., 2013; Raskovic
 58 et al., 2014; Bouyahya et al., 2017; Elmi et al., 2017; Nieto et al., 2018; Ali et al., 2019). Na
 59 tabela abaixo estão listados os compostos identificados mais frequentemente até o momento
 60 como componentes dos óleos essenciais de alecrim, com ênfase nos compostos presentes em
 61 maior concentração.
 62

Tabela 1 – Compostos voláteis de amostras de alecrim

Compostos terpênicos	
<i>Monoterpenos</i>	<i>% no óleo essencial</i>
α -Pinoeno*	11 ^{Ref.4} – 39 ^{Ref.9}
Canfeno*	2,57 ^{Ref.9} – 53 ^{Ref.9}
β -Pinoeno*	0,133 ^{Ref.1} – 9,2 ^{Ref.4}
β -Mirceno ^{5/9}	0,7 ^{Ref.3} – 3,968 ^{Ref.6}
α -Felandreno ^{6/9}	0,1 ^{Ref.9} – 1,23 ^{Ref.7}
β -Felandreno ^{2/9}	0,9 ^{Ref.5} – 4,7 ^{Ref.9}
Limoneno ^{7/9}	0,110 ^{Ref.1} – 21,7 ^{Ref.5}
γ -Terpineno ^{6/9}	0,064 ^{Ref.6} – 1,4 ^{Ref.9}
Sabineno ^{4/9}	0,05 ^{Ref.8} – 2,0 ^{Ref.5}
p-Cimeno ^{5/9}	0,127 ^{Ref.1} – 2,8 ^{Ref.2}
α -Terpinoleno ^{2/9}	0,5 ^{Ref.9} – 1,487 ^{Ref.1}
<i>Monoterpenos oxigenados</i>	<i>% no óleo essencial</i>
1,8-Cineol*	2,1 ^{Ref.5} – 55,3 ^{Ref.9}
Linalool*	0,101 ^{Ref.1} – 5,70 ^{Ref.3}
Cânfora*	2,1 ^{Ref.9} – 26,8 ^{Ref.9}
Isoborneal ^{2/9}	0,2 ^{Ref.3} – 0,53 ^{Ref.8}
Borneal*	1,7 ^{Ref.9} – 15,46 ^{Ref.1}
α -Terpineol*	0,294 ^{Ref.6} – 11,0 ^{Ref.9}

<i>Monoterpenos oxigenados (continuação)</i>	<i>% no óleo essencial</i>
Terpinen-4-ol ^{3/9}	0,05 ^{Ref.2} – 1,8 ^{Ref.9}
γ -Terpineol ^{1/9}	0,40 ^{Ref.8}
Acetato de bornila ^{6/9}	0,1 ^{Ref.4} – 5,076 ^{Ref.6}
α -Tuieno ^{3/9}	0,13 ^{Ref.8} – 0,43 ^{Ref.7}
<i>Sesquiterpenos</i>	<i>% no óleo essencial</i>
Verbenona ^{4/9}	1,1 ^{Ref.9} – 8,21 ^{Ref.9}
β -Cariofileno ^{7/9}	0,15 ^{Ref.9} – 3,93 ^{Ref.8}
α -Muuroloeno ^{2/9}	0,3 ^{Ref.9} – 0,9 ^{Ref.5}
<i>Sesquiterpenos oxigenados</i>	<i>% no óleo essencial</i>
Óxido de cariofileno ^{6/9}	0,1 ^{Ref.4,5,9} – 0,643 ^{Ref.6}
Cariofilenol ^{1/9}	0,2 ^{Ref.5}
<i>Compostos não terpênicos</i>	
<i>Álcool</i>	<i>% no óleo essencial</i>
3-Octenol ^{1/9}	1,3 ^{Ref.5}
<i>Hidrocarboneto</i>	<i>% no óleo essencial</i>
Nonadecano ^{1/9}	0,3 ^{Ref.5}

1/9 – substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em 1 dos 9 artigos consultados; 2/9 – substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em 2 dos 9 artigos consultados; 3/9 – substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em 3 dos 9 artigos consultados; 4/9 – substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em 4 dos 9 artigos consultados; 5/9 – substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em 5 dos 9 artigos consultados; 6/9 – substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em 6 dos 9 artigos consultados; 7/9 – substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em 7 dos 9 artigos consultados; * - substância indicada como componente do óleo essencial de alecrim em todos os nove artigos consultados; Ref.1: Bouyahya et al., 2017; Ref.2: Elmi et al., 2017; Ref.3: Hcini et al., 2013; Ref.4: Jamishidi et al., 2009; Ref.5: Isman et al., 2008; Ref.6: Bozin et al., 2007; Ref.7: Wang et al., 2008; Ref.8: Raskovic et al., 2014; Ref.9: Ali et al., 2019.

63

64 Dentre os compostos encontrados mais frequentemente como componentes dos óleos
65 essenciais de alecrim destacam-se o α -pineno, canfeno, 1,8-cineol (eucaliptol), cânfora e
66 borneal em função de suas concentrações normalmente elevadas nesse tipo de matriz. Os
67 sesquiterpenos verbenona e β -cariofileno também merecem destaque em função de sua
68 frequência de ocorrência e/ou de suas concentrações nesses óleos essenciais (Tabela 1).

69 Alguns fatores ambientais e diferentes formas de cultivo podem justificar as diferenças
 70 qualitativas e quantitativas na composição dos óleos essenciais de alecrim apresentados na
 71 Tabela 1 (Borges & Amorim, 2020). No entanto, a avaliação da literatura científica dessa área
 72 mostra que alguns compostos frequentemente encontrados em concentrações elevadas nesses
 73 óleos podem funcionar como marcadores químicos dos mesmos. Esses compostos podem
 74 explicar algumas das propriedades fitoterápicas e aromáticas associadas a essa erva (Tabela
 75 2).

76 Devido ao seu aroma atrativo e potencial benéfico para a saúde humana, o alecrim é
 77 amplamente consumido pela população, principalmente na forma de infusões (produzidas a
 78 partir de suas folhas secas ou frescas) que são utilizadas na medicina tradicional pelo
 79 potencial anti-inflamatório, antimicrobiano, diurético e antioxidante (Ribeiro-Santos et al.,
 80 2015). Durante a preparação dessas infusões, uma parte desses óleos essenciais é extraída e,
 81 dessa forma, parte da atividade biológica dessas bebidas pode estar relacionada com alguns
 82 dos compostos voláteis majoritários presentes nesses óleos essenciais (Arranz et al., 2013). O
 83 1,8-cineol e o α -pineno, por exemplo, apresentam atividade antimicrobiana contra
 84 *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* e
 85 *Aspergillus niger* (Jiang et al., 2015). Compostos como o α -pineno, β -pineno, 1,8-cineol,
 86 borneal e canfeno já foram associados ao potencial antioxidante desses óleos essenciais
 87 (Wang et al., 2008). O limoneno, borneal e o β -pineno foram relacionados a possíveis efeitos
 88 anticarcinogênicos (Yanishlieva et al., 2006). É importante mencionar que compostos
 89 presentes em menores concentrações nesses óleos essenciais e infusões também podem
 90 influenciar a bioatividade dessa planta. Nesse caso, esses compostos poderiam exercer seus
 91 efeitos através, por exemplo, de ações sinérgicas (Hussain et al., 2010).

92

93 **Tabela 2** - Propriedades farmacológicas de compostos já identificados na fração volátil do
 94 alecrim

Compostos	Propriedades farmacológicas
α -Pineno	Bactericida, antitumorogênico ^{1,2,10} , antioxidante ^{1,2,10,11} , Hepatoprotetor ³ ; Anti- inflamatório ⁶
β -Pineno	Bactericida, antitumorogênico ^{1,2,10} , antioxidante ^{1,2,10,11}

Compostos (continuação)	Propriedades farmacológicas (continuação)
1,8-Cineol	Bactericida ^{1,2, 10, 13} , antitumorogênico, antifúngico ^{1,2,10} , antioxidante ^{1,2,10, 11} , hepatoprotetor, relaxante muscular, anti-inflamatório, hipotensivo ³ , antidepressivo ^{4,14} , Antiálgico ⁵ , antialérgico ⁹
Cânfora	Anti-inflamatório ⁷ , Antiálgico ⁴ , Anti-mutagênico ⁸
Borneal	Antioxidante ^{1,2,10, 11, 12} , analgésico ¹⁷ , anti-inflamatório ¹⁶ , fator de apoptose ¹⁸ , antitumorogênico ¹⁹ , ant-helmíntico ²⁰
Canfeno	Antioxidante ^{1,2,10,11,12}
Limoneno	Sedativo, antidepressivo, antitumorogênico ¹⁵

1: Wang et al., 2012; 2: Bozin et al., 2007; 3: Raskovic et al., 2014; 4: Faria et al., 2011; 5: Vilela et al., 2016; 6: Nam et al., 2014; 7: Silva-Filho et al., 2014; 8: Takayama et al., 2016; 9: Borges et al., 2019; 10: Bouyahya, 2017; 11: Wang et al., 2008; 12: Elmi et al., 2017; 13: Hussain et al., 2010; 14: Machado et al., 2013; 15: De Almeida et al., 2014; 16: Zhong et al., 2014; 17: Jiang et al., 2015; 18: Meng et al., 2014; 19: Machado et al., 2014.

95

96 Como mencionado anteriormente, o aroma e outras características sensoriais dessa
 97 erva (alecrim) podem ser influenciados pela presença de alguns dos compostos terpênicos
 98 listados nas tabelas 1 e 2. O 1,8-cineol, por exemplo, é relacionado a um aroma refrescante; o
 99 α -pineno ao aroma de pinho; a cânfora ao aroma de menta e o borneal a um gosto acre
 100 (Svoboda, 1992).

101 As ervas são isentas da necessidade de registro na ANVISA e estão sujeitas a sofrerem
 102 regulação como alimentos; essas condições podem facilitar as fraudes e adulterações (David
 103 et al., 2015). As diferentes espécies de ervas, inclusive o alecrim, são normalmente
 104 comercializadas secas e inteiras pelo produtor. Elas são adquiridas por firmas atacadistas ou
 105 por laboratórios (p. ex., farmácias de manipulação). A partir destas espécies são produzidos
 106 remédios ou complementos alimentares. Comercialmente, uma das apresentações mais
 107 comuns desses produtos naturais é a forma de sachês, na qual a erva seca e moída é utilizada
 108 para a preparação de infusões (Teixeira et al., 2022).

109 O controle de qualidade exercido pela maioria das empresas brasileiras que trabalham
 110 com plantas medicinais considera apenas as características visuais das drogas que
 111 comercializam. Os critérios que compõem o controle de qualidade são: intensidade da cor,
 112 grau de fragmentação e porcentagem de material estranho. No caso das plantas aromáticas,

113 também o aroma é considerado. Esses critérios não costumam ser suficientes para garantir a
114 qualidade e a autenticidade dos produtos finais que são comercializados (De Souza, Lionzo, &
115 Petrovick, 2006; Teixeira et al., 2022). A avaliação da composição química de frações
116 específicas dessas ervas, tal como seu óleo essencial (fração volátil), pode ser um instrumento
117 interessante para garantir a identificação inequívoca das espécies e evitar fraudes.

118 Com tudo que foi exposto acima, fica fácil entender a necessidade de caracterização
119 das diferentes espécies de ervas brasileiras através de análises químicas em suas frações
120 volátil e não-volátil. Particularmente, a caracterização da fração volátil (óleo essencial) de
121 amostras comerciais de *Rosmarinus officinalis* pode permitir avaliar sua autenticidade,
122 detectando possíveis fraudes, viabilizar ou facilitar a criação de novas formulações
123 (medicamentos e alimentos sensorialmente mais atrativos) e, por último, pode fornecer dados
124 para um uso mais consciente dessa erva como um medicamento tradicional por parte dos
125 consumidores, uma vez que muitos desses compostos presentes em seus óleos essenciais
126 apresentam bioatividade e podem migrar para as infusões durante o processo de extração
127 (Jung et al., 2022).

128

129 2.2. RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DO CACAU

130 2.2.1 - O CACAU

131 O cacau (*Theobroma cacao*) é um fruto originário da América do Sul e América
132 Central. Esse fruto (Figura 2) apresenta coloração relacionada com o seu estágio de
133 amadurecimento, transitando do verde (juventude) ao amarelo (maturidade), enquanto outros
134 passam do roxo ao laranja, durante a maturação (Belitz & Grosch, 1999).

135 O fruto do cacau se divide em casca, polpa e semente (Figuras 2, 3 e 4). Cada árvore
136 de cacau produz em média de 0,5 a 2 kg de sementes (medida feita após fermentação e
137 secagem) anualmente (CBI, 2015). A semente ou amêndoa, depois de ser fermentada, seca,
138 torrada, descascada e fragmentada, dá origem aos *nibs* que representam a principal matéria-
139 prima utilizada pela indústria do chocolate (Beckett, 2009).

140 O cacau é um dos principais produtos utilizados pela indústria de alimentos, sendo a
141 matéria-prima da produção do chocolate. Durante o processamento do cacau são gerados três
142 tipos de subprodutos: a casca do fruto, a casca da semente e a mucilagem (parte
143 esbranquiçada que envolve a semente – Figura 3). Esta última pode ser utilizada para preparo

144 de geléias e sucos. Geralmente as cascas, tanto do fruto quanto da semente, são
145 subaproveitadas e consideradas resíduo industrial.



146

147

148

149

Figura 2: Cacau em corte longitudinal.
Fonte: acervo pessoal do autor.



Figura 3: Mucilagem esbranquiçada que envolve a semente.
Fonte: acervo pessoal do autor.

150



Figura 4: Semente do cacau inteira (esquerda) e em corte longitudinal (direita)
Fonte: acervo pessoal do autor.

151

152 Levando em consideração que menos de 8% da massa do fruto é usada pela indústria
153 cacaeira, a proporção de subprodutos do cacau é bastante expressiva. Em geral, 80% do
154 cacau é representado pela casca do fruto e 20% pela semente (amêndoa), que depois de
155 fermentada (para retirada da mucilagem) e seca, passa a representar 10% da massa do fruto
156 original: *nibs* (8%) e cascas (2%) (Bruna et al., 2009).

157 O Brasil merece destaque por ser um dos grandes produtores mundiais de cacau.
158 Segundo Hernandez et al. (2022), a produção brasileira de cacau vem crescendo ao longo dos
159 anos e, atualmente, o Brasil é o sétimo maior produtor de cacau do mundo. Esse crescimento é
160 atribuído à crescente produtividade do estado do Pará nos últimos anos, o que fez esse estado
161 superar o estado da Bahia, tornando-se o maior produtor de cacau do Brasil.

162

163 2.2.2 – A CASCA DA AMÊNDOA DO CACAU

164 Diversos resíduos agroindustriais, os chamados subprodutos, possuem potenciais
165 nutricional, funcional e sensorial que podem transformá-los em produtos passíveis de serem
166 incorporados em formulações alimentícias. Nesse grupo podemos incluir as cascas das
167 sementes do cacau (CSC), fontes de compostos antioxidantes (como os compostos fenólicos)
168 e ricas em fibras alimentares. Essas cascas (Figura 5) são conhecidas como farelo do cacau
169 (Figueira et al., 1993; Kalvatchev et al., 1998) e possuem cor e sabor semelhantes ao
170 chocolate em pó (Lessa et al., 2017).

171



Figura 5: Casca da semente obtida após torrefação.
Fonte: acervo pessoal do autor.

172

173 A casca (CSC) é o tegumento externo fino e fibroso da semente, que é removido após
174 o processo de torrefação (Okiyama et al, 2017). Ela representa de 10 - 17% da massa total do
175 grão. Considerando que 4,7 milhões de toneladas de cacau são processados em todo o mundo
176 a cada ano, sua produção anual é de aproximadamente 700.000 toneladas (Arlorio et al.,
177 2005).

178 A composição da casca da amêndoa é bastante variável e depende da origem do cacau
179 e do processamento ao qual foi submetido (Vásquez et al., 2019). De qualquer forma, a casca
180 tem um perfil nutricional interessante, com mais de 50% da sua massa seca composta por
181 fibras alimentares; conteúdo quase três vezes maior do que o valor encontrado nas amêndoas
182 (Okiyama et al 2017). A casca também possui baixo teor de gordura com características
183 físicas e químicas idênticas às características da manteiga de cacau, exceto pelo ácido
184 linoleico, que é maior na CSC (7,49% na gordura da CSC vs. 3,93% na manteiga de cacau)
185 (Jozinovic et al 2019). Além disso, é uma fonte de minerais dietéticos (Barbosa-Pereira et al.,
186 2019) e de compostos aromáticos que contribuem para suas notas de chocolate (Barbosa-
187 Pereira et al, 2019; Rojo-Poveda et al., 2020). Durante o processamento do cacau, o conteúdo
188 do alcaloide teobromina migra do grão para a casca, causando um aumento no teor de
189 teobromina na casca de cacau de cerca de 25% (Fredholm, 2011). Finalmente, a CSC contém
190 vários polifenóis, incluindo catequinas, epicatequinas e procianidinas (Arlorio et al, 2005;
191 Rojo-Poveda et al., 2020).

192 Além do uso do cacau para a produção de chocolate, outros usos para a fruta e suas
193 sementes, como a produção de suco e de chá, são menos conhecidos. O farelo pode ser
194 utilizado de forma limitada, por exemplo, como combustível para caldeiras, na aromatização
195 de cervejas artesanais, em preparações de fertilizantes e em produções de ração animal
196 (Arlorio et al., 2005; Rojo-Poveda et al., 2020). Nesse último caso, o uso deve ser muito
197 cauteloso, pois o alcalóide teobromina presente na casca pode ser tóxico para algumas
198 espécies animais (Pires et al., 2005). Por possuir um aroma extremamente agradável, valores
199 elevados de fibras (13 a 19%), juntamente com componentes fenólicos, esse resíduo
200 agroindustrial tem potencial para ser usado na fabricação de produtos de confeitaria e de
201 panificação ou na preparação de produtos dietéticos e ricos em fibras de baixa caloria
202 (Beckett, 2009; Vitola & Ciprova, 2016). Balentic et al. (2018) concluíram, por exemplo,
203 que a casca da amêndoa pode ser utilizada como uma fortificação nutricional para a produção
204 de salgados de milho. Os estudos direcionados para aplicação da casca na nutrição humana
205 podem agregar valor a esse resíduo agroindustrial, tendo em vista que se trata de uma matéria-
206 prima barata e com valor nutricional. Uma das possibilidades é o aproveitamento das cascas
207 das amêndoas do cacau (Figura 6) para a confecção de infusões (chás) (Marcolini, 2011;
208 Vásquez et al., 2019). Entretanto, atualmente, praticamente não há informações na literatura

209 científica sobre a composição das frações volátil e não-volátil dessa bebida, sua capacidade
210 antioxidante e seu potencial toxicológico.
211



Figura 6: Casca da amêndoa do cacau comercializada.
Fonte: acervo pessoal do autor.

212

213 Todo alimento “novo” deve ser testado quanto ao seu potencial tóxico antes de ser
214 liberado para consumo. A toxicidade é o potencial efeito negativo que uma determinada
215 substância pode causar em um organismo. Para análise da toxicidade podem ser realizados
216 diversos testes toxicológicos, dentre eles o composto pode ser submetido ao método agudo-
217 letal, que consiste de uma análise da mortalidade ou sobrevivência após curta exposição (24h
218 – 48h) do organismo bioindicador ao composto a ser testado (Meyer et al., 1982).

219 É comum avaliar o grau de toxicidade de uma substância pelo parâmetro conhecido
220 como dose letal mediana (DL_{50}). A DL_{50} é a dose necessária de uma dada substância para
221 matar 50 % de uma população em teste. Um dos testes mais utilizado nesse tipo de análise é o
222 da toxicidade em *Artemia salina*. Esse teste é considerado eficiente, seguro, rápido e
223 reprodutível. A mortalidade da *A. salina* é utilizada para identificar respostas biológicas em
224 diversas substâncias, nas quais as únicas variáveis envolvidas são a morte ou vida dos
225 indivíduos (Meyer et al., 1982).

226 Muitas bebidas (por exemplo: chás e café) não possuem valor nutricional relevante,
227 sendo consumidas basicamente devido aos efeitos fisiológicos benéficos que podem produzir
228 em nosso organismo, por exemplo, através do potencial antioxidante de seus compostos
229 fenólicos. Além disso, o prazer e a satisfação que seu aroma e sabor são capazes de
230 proporcionar são extremamente relevantes para que seu consumo seja difundido. Desses dois

231 atributos, o aroma é indubitavelmente o atributo mais complexo e está associado a um
232 conjunto de compostos voláteis presentes na matriz original ou produzidos durante seu
233 processamento (por exemplo, por torrefação) (De Maria, Moreira & Trugo, 1999).

234 Com tudo que foi mencionado anteriormente, fica fácil compreender a necessidade de
235 se estudar os potenciais toxicológico e antioxidante, assim como a composição das frações
236 volátil e não-volátil dessa “nova” infusão produzida a partir das cascas da amêndoa do cacau.
237 Esse tipo de conhecimento tem potencial para alavancar o uso dessa bebida, tornando a
238 indústria cacauera mais sustentável, agregando valor econômico a esse resíduo industrial e
239 permitindo um uso mais agradável, consciente e eficiente desse produto como um potencial
240 agente nutracêutico.

241

242 Refêrencias bibliográficas:

243 - Arlorio, M.; Coisson, J. D.; Travaglia, F.; Varsaldi, F.; Miglio, G.; Lombardi, G.; Martelli,
244 A. (2005). Antioxidant and biological activity of phenolic pigments from *Theobroma cacao*
245 hulls extracted with supercritical CO₂. *Food Research International*, 38(8), 1009–1014.

246

247 - Barbosa-Pereira, L.; Rojo-Poveda, O.; Ferrocino, I.; Giordano, M.; Zeppa, G. (2019).
248 Analytical dataset on volatile compounds of cocoa bean shells from different cultivars and
249 geographical origins. *Data Brief*, 25, 104268.

250

251 - Beckett, S. T. (2009). *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. Wiley-Blackwell, London,
252 4th. ed.

253

254 - Belitz, H. D.; Grosch, W. (1999). *Food chemistry*. (2 ed.). Berlin: Springer Verlag, pp. 702-
255 711.

256

257 - Botsoglou, N.A.; Christaki, E.; Fletouris, D.J.; Florou-Paneri, P.; Spais, A.B. (2002). The
258 effect of dietary oregano essential oil on lipid oxidation in raw and cooked chicken during
259 refrigerated storage. *Meat Science*, 62, 259–265.

260

261 - Braga, C.M. (2011). Histórico da utilização de plantas medicinais (Trabalho de conclusão de
262 curso). Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, Brasil.

- 263
- 264 - Brasil Ministério da Saúde (2012). "Práticas integrativas e complementares: plantas
265 medicinais e fitoterapia na Atenção Básica/Ministério da Saúde".
- 266
- 267 - Bruna, C.; Rohn, S.; Kroh, L. W.; Huyskens-keil, S.; Eichholz, I. (2009). Bioactive
268 compounds and antioxidant activity of cocoa hulls (*Theobroma cacao* L.) from different
269 origins. *Journal of applied Botany and Food Quality*, 83(1), 9-13.
- 270
- 271 - kruft, J.; Zewuster, L. (2015). CBI product factsheet: cacao in Switzerland. CBI, Market
272 Intelligence, Ministry of Foreign Affairs, 1 – 17. Disponível em
273 [https://www.ceintelligence.com/files/documents/Cocoa%20Sector%20-](https://www.ceintelligence.com/files/documents/Cocoa%20Sector%20-%20Cacao%20in%20Switzerland.pdf)
274 [%20Cacao%20in%20Switzerland.pdf](https://www.ceintelligence.com/files/documents/Cocoa%20Sector%20-%20Cacao%20in%20Switzerland.pdf). Acessado em 10 de Agosto de 2022.
- 275
- 276 - Uritu, C. M.; Mihai, C. T.; Stanciu, G-D.; Dodi, G.; Alexa-Stratulat, T.; Luca, A.; Leon-
277 Constantin, M-M.; Stefanescu, R.; Veronica, B.; Melnic, S.; Tamba, B. I. (2018). Medicinal
278 Plants of the Family Lamiaceae in Pain Therapy: A Review. *Pain Research and Management*.
279 Article ID 7801543, 44 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/7801543>
- 280
- 281 - Cruz, J. M., Gonçalves, K. A. M. (2022). The use of medicinal herbal plants as
282 antidepressants in Brazil. *Brazilian Journal of Development*, 8 (1), 6940-6950.
- 283
- 284 - David , B.; Wolfender, J. L.; Dias, D. A. (2015). "The pharmaceutical industry and natural
285 products: historical status and new trends". *Phytochemistry Reviews*,14 (2), 299-315.
- 286
- 287 - De Maria, C. A. B.; Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C. (1999). Componentes voláteis do café
288 torrado. Parte I. Compostos heterocíclicos. *Química Nova*, 22(2), 209 – 217.
- 289
- 290 - De Souza, T. P.; Lionzo, M. I. Z.; Petrovick, P. R. (2006). Avaliação da redução da carga
291 microbiana de droga vegetal através do processamento tecnológico: decocção e secagem por
292 aspersão. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 16, 94-98.
- 293

- 294 - Évora, L. N. P. (2015). Actividades biológicas e citotoxicidade do óleo essencial de
295 *Rosmarinus officinalis* L. Dissertação de Mestrado em Segurança Alimentar. Universidade de
296 Coimbra. 94 p.
297
- 298 - Figueira, A.; Janick, J.; BeMiller, J.N. (1993). New products from *Theobroma cacao*: seed
299 pulp and pod gum. In: Janick, J., Simin, J.E. (eds.), *New Crops*, pp. 475–478. Wiley, New
300 York.
301
- 302 - Fredholm, B.B. Methylxanthines. In *Handbook of Experimental Pharmacology*; Fredholm,
303 B.B., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; Volume 200, ISBN 978 3 642 13442
304 5.
305
- 306 - Hernandez, G. M. C.; Efraim, P.; Silva, A. R. A.; Queiroz, G. C. (2022). Carbon footprint of
307 Brazilian cocoa produced in Pará state. *Brazilian Journal of Food Technology*, 25, e2020263.
308
- 309 - Jiang, Y.; Wu, N.; Fu, Y.-J.; Wang, W.; Luo, M.; Zhao, C.J.; Zu, Y.G.; Liu, X.L. (2011).
310 Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of Rosemary.
311 *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 32, 63–68.
312
- 313 - Jozinović, A.; Balentić, J. P.; Ačkar, Đ.; Babić, J.; Pajin, B.; Miličević, B.; Guberac, S.;
314 Vrdoljak, A.; Šubarić, D. (2019). Cocoa husk application in the enrichment of extruded snack
315 products. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43, e13866.
316
- 317 - Jung, E. P.; Freitas, B. P.; kunigami, C. N.; Moreira, D. L.; Figueiredo, N. G.; Ribeiro, L.
318 O.; Moreira, R. F. A. (2022). *Bauhinia forficata* Link infusions: chemical and bioactivity of
319 volatile and non-volatile fractions. *Molecules*, 27, 5415.
320 <https://doi.org/10.3390/molecules27175415>
321
- 322 - Kalvatchev, Z.; Garzaro, D.; Cedezo, F.G. (1998). *Theobroma cacao* L.: un nuevo enfoque
323 para nutrición y salud. *Revista Agroalimentaria*, 6, 23–25.
324

- 325 - Lessa, O.A.; Reis, N.D.S.; Leite, S.G.F.; Gutarra, M.L.E.; Souza, A.O.; Gualberto, S.A.; de
326 Oliveira, J.R.; Aguiar-Oliveira, E.; Franco, M. (2017). Effect of the solid state fermentation of
327 cocoa shell on the secondary metabolites, antioxidant activity, and fatty acids. *Food Science*
328 *and Biotechnology*, 21 (1), 107-113.
- 329
- 330 - Marcolini, P. (2011). Tea made of cacao-bean peels, and method for producing same.
331 WO/2012/130278.
- 332
- 333 - Marques, T. S.; Moreira, R. F. A.; Ayres, E. M. M. (2022). Characterization of the essential
334 oils from leaves of different sweet potato cultivars grown in *Brazil*. *South African Journal of*
335 *Botany*, 144, 18 – 22.
- 336
- 337 - Meyer, B. N.; Ferrigni, N. R.; Putnam, J. E.; Jacobsen, L. B.; Nichols, D. E.; McLaughlin, J.
338 L. (1982). Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta*
339 *Medica*, 45(5), 31–34.
- 340
- 341 - Nieto, G.; Huvaere, K.; Skibsted, L.H. (2011). Antioxidant activity of rosemary and thyme
342 by-products and synergism with added antioxidant in a liposome system. *European Food*
343 *Research and Technology*, 233, 11–18.
- 344
- 345 - Nieto, G.; Ros, G.; Castillo, J. (2018). Antioxidant and Antimicrobial Properties of
346 Rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.): A Review. *Medicines*, 5, 98;
347 doi:10.3390/medicines5030098
- 348
- 349 - Okiyama, D.C.G.; Navarro, S.L.; Rodrigues, C.E.C. (2017). Cocoa shell and its compounds:
350 Applications in the food industry, *Trends in Food Science and Technology*, 63, 103-112.
- 351
- 352 - Pires, A. J. V.; Veira, V. F.; Silva, F. F.; Veloso, C. M.; Souza, A. L.; Oliveira, T. N.;
353 Santos, C. L.; Carvalho, G. G. P. (2005). Níveis de farelo de cacau (*Theobroma cacao*) na
354 alimentação de bovinos. *Revista Eletrônica de Veterinária REDVET*, 2, 2-3.
- 355

- 356 - Rodrigues, V. E. G.; De Carvalho, D. A. (2001). Ethnobotanical survey of medicinal plants in
357 the dominion of meadows in the region of the Alto Rio Grande - Minas Gerais. *Revista*
358 *Ciência e Agrotecnologia*, 25, 102-123.
- 359
- 360 - Rojo-Poveda, O.; Barbosa-Pereira, L.; Zeppa, G.; Stévigny, C. (2020). Cocoa Bean Shell—
361 A By-Product with Nutritional Properties and Biofunctional Potential. *Nutrients* 2020, 12,
362 1123; doi:10.3390/nu12041123.
- 363
- 364 - Sienkiewicz, M.; Lysakowska, M.; Pastuszka, M.; Bienias, W.; Kowalczyk, E. (2013). The
365 potential of use Basil and Rosemary essential oils as effective antibacterial agents. *Molecules*,
366 18, 9334–9351.
- 367
- 368 - Souza, W. F. M., Mariano, X. M., Isnard, J. L., Souza, G. S., Gomes, A. L. S., Carvalho, R.
369 J. T., Rocha, C. B., Junior, C. L. S., Moreira, R. F. A., 2019. Evaluation of the volatile
370 composition, toxicological and antioxidant potentials of the essential oils and teas of
371 commercial Chilean boldo samples. *Food Res. Int.*, 124, 27-33.
- 372
- 373 - Teixeira, I. E. A-Z.; Gomes, A. L. S.; Júnior, L. F. R.; Rocha, C. B.; Moreira, R. F. A.
374 (2022). Avaliação do perfil químico e dos potenciais antioxidante e toxicológico dos óleos
375 essenciais de amostras de *Baccharis trimera* comercializadas em sachês. *Research, Society*
376 *and Development*, 11(10): e583111033270, DOI: [http://dx.doi.org/10.33448/rsd-](http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i10.33270)
377 [v11i10.33270](http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i10.33270)
- 378
- 379 - Vásquez, Z. S.; Neto, D. P. C.; Pereira, G. V. M., Vandenberghe, L. P. S., Oliveira, P. Z.,
380 Tiburcio, P. B., Rogez, H. L. G., Neto, A. G., Soccol, C. R. (2019). Biotechnological
381 approaches for cocoa waste management: A review. *Waste Management* 90: 72–83.
- 382
- 383 - Wang, W., Eu, N., Zu, YG., Fu, Y.J. (2008). Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis*
384 L. essential oil compared to its main components. *Food chemistry*, 108 (3), 1019-1022.
- 385
- 386 - Vitola, V.; Ciprovica, I. (2016). The effect of cocoa beans heavy and trace elements on
387 safety and stability of confectionery products. *Rural Sustainability Research*, 35, 19–23.

388

389 3. OBJETIVOS

390 3.1. Objetivo geral

391 Estudar a composição química das frações voláteis, a capacidade antioxidante e o
392 potencial toxicológico de plantas utilizadas para a produção de infusões (erva *Rosmarinus*
393 *officinalis* e cascas das amêndoas de *Theobroma cacao*).

394 3.2. Objetivos específicos

- 395 ✓ Isolar os óleos essenciais (fração volátil) de amostras de alecrim (comercializadas na
396 cidade do Rio de Janeiro) e de amostras de cascas de amêndoas de cacau (provenientes
397 dos estados do Pará e da Bahia) por hidrodestilação em aparelho de Clevenger;
- 398 ✓ Caracterizar essas frações voláteis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria
399 de massas (CG-EM) e por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama
400 (CG-DIC);
- 401 ✓ Avaliar o potencial antioxidante dos óleos essenciais das amostras de alecrim e das
402 cascas das amêndoas do cacau;
- 403 ✓ Avaliar o teor total de compostos fenólicos, o teor total de flavonoides e a capacidade
404 antioxidante das infusões produzidas a partir dessas cascas de amêndoas de cacau;
- 405 ✓ Avaliar o potencial toxicológico das infusões dessas cascas de amêndoas de cacau.

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423 CAPÍTULO 1

424

425 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DOS
426 ÓLEOS ESSENCIAIS DE ERVAS COMERCIALIZADAS SOB A DESIGNAÇÃO DE
427 ALECRIM

428

429 Evaluation of the chemical composition and antioxidant potential of essential oils from herbs
430 marketed under the name of rosemary

431

432

433

434 D. A. de Oliveira¹; G. Y. Gunji², B. C. da Silva², C. B. Rocha³, R. F. A. Moreira^{1,2*}

435

436 ¹Laboratório de Avaliação da Composição e Aroma de Produtos Alimentícios, Programa de
437 Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
438 (UNIRIO), 20211-030, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

439 ²Departamento de Saúde Coletiva, Instituto Biomédico, Universidade Federal do Estado do
440 Rio de Janeiro (UNIRIO), 20211-030, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

441 ³Laboratório de Estudos de Ervas Medicinais, Departamento de Ciências Fisiológicas,
442 Instituto Biomédico, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO), 20211-
443 030, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

444

445 *ricardo.moreira@unirio.br

446

447 Esse capítulo foi submetido para a revista **Scientia Plena** como um artigo original.

448

449

450

451

452

453

454 **Agradecimentos:**

455

456 CAPES, CNPq, FAPERJ e UNIRIO.

457

458

459 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

460

461 - ALI, A.; HUICHOW, Y. (2019). Na insight into the extraction and fractionation
462 Technologies of the essential oils and biactive compounds. TAC Trends in Analytical
463 Chemistry. 118, 338-351.

464

465 - ARRANZ, E.; MES, J., WICHERS. H. J.; JAIME, L. MENDIOLA, J. A.; REGLERO, G. &
466 SANTOYO, S. (2013). Anti-inflammatory activity of the basolateral fraction of Caco-2-cells
467 exposed ato a rosemary supercritical extract. Journal of Functional foods. 13, 384-390.

468

469 - BORGES, L. P.; AMORIM, V. A. (2020). Metabólitos secundários de plantas. Revista
470 Agrotecnologia, 11(1), 54-67.

471

472 - BORGES, R. S.; ORTIZ, B. L. S.; PEREIRA, A. C. M.; KEITA, H.; CARVALHO J. C. T.
473 (2019). *Rosmarinus officinallis* essential oil: A review of its phytochemistry, anti-
474 infammatory activity, and mechanisms of action involved. Journal of Ethnopharmacology,
475 229, 29-45.

476

477 - BOUYAHYA, A.; ET-TOUYS, A.; BAKRI, Y.; TALBAUI, A.; FELLAH, H.; ABRINI, J.;
478 DAKKA, N. (2017). Chemical composition of *Mentha pulegium* and *Rosmarinus officinalis*
479 essential oils and their antileishmanial, antibacterial and antioxidant activities. Microbial
480 Pathogenesis, 111: 41-49.

481

- 482 - BOZIN, B.; MIMICA-DUKIC, N.; SAMOJLIK, I.; JOVIN, E. (2007). Antimicrobial and
483 antioxidante properties of rosemary and sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis*
484 L., Lamiaceae) essential oils. Journal Agricultural and Food Chemistry, 55 (19), 7879-7885.
485
- 486 - BTISSAM, R.; RAJAE, R.; AMAKRAN, A.; VANNIER, B.; NHIRI, M. (2015). *In vitro*
487 study of antiglycation and radical scavenging activities of the essential oils of three plants
488 from Morocco: *Origanum compactum*, *Rosmarinus officinallis* and *Pelargonium asperum*.
489 Pharmacognosy Journal, 7(2), 124 – 135.
490
- 491 - DE ALMEIDA, A. A.; DE CARVALHO, R. B.; SILVA, O. A.; DE SOUSA, D. P.; DE
492 FREITAS, R. M. (2014). Potential antioxidante and anxiolytic effects of (+)-limonene
493 epoxide in mice after marble-burying test. Pharmacology, Biochemistry and Behavior, 118,
494 69-78.
495
- 496 - ELMI, A.; VENTRELLA, D.; BARONE, F.; FILIPPINI, G.; BENVENUTI, S.; PISI, A.;
497 SCOZZOLI, M.; BACCI, M. L. (2017). *Tymbra capitata* (L.) Cav. And *Rosmarinus*
498 *officinalis* (L.) Essential Oils: In Vitro Effects and Toxicity on Swine Spermatozoa.
499 Molecules. 22(12), 2162.
500
- 501 - FARIA, L.; LIMA, C.; PERAZZO, F.; CARVALHO, J. (2011). Anti-inflammatory and
502 antinociceptive activities of the essential oil from *Rosmarinus officinalis* L. (Lamiaceae).
503 International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 7, 7–8.
504
- 505 - GOVINDARAJAN, R.; RASTOGI, S.; VIJAYAKUMAR, M.; SHIRWAIKAR, A.;
506 RAWAT, A. K. S.; MEHROTRA, S.; PUSHPANGADAN, P. (2003). Studies on the
507 antioxidant activities of *Desmodium gangeticum*. Biological and Pharmaceutical Bulletin,
508 26(10), 1424-1427.
509
- 510 - HCINI, K.; SOTOMAYOR, J. A.; JORDAN, M. J.; BOU, S. (2013). Chemical Composition
511 of the Essential Oil of Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) of Tunisian Origin. Asian
512 Journal of Chemistry, 25(5), 2601 – 2603.
513

- 514 - HUSSAIN, A. I.; ANWAR, F.; CHATHA, S. A. S.; JABBAR, A.; MAHBOOB, S.;
515 NIGAM, P. S. (2010). *Rosmarinus officinalis* essential oil: antiproliferative, antioxidant and
516 antibacterial activities. *Brazilian Journal of Microbiology*, 41(4), 1070 – 1078.
517
- 518 - ISMAN, M. B.; WILSON, J. A.; BRADBURY, R. (2008). Insecticidal Activities of
519 Commercial Rosemary Oils (*Rosmarinus officinalis*.) Against Larvae of *Pseudaletia*
520 *unipuncta*. and *Trichoplusia ni*. in Relation to Their Chemical Compositions. *Pharmaceutical*
521 *Biology*, 46(1-2), 82-87.
522
- 523 - JAMISHIDI, R.; AFZALI, R.; AFZALI, D. (2009). Chemical Composition of
524 Hydrodistillation Essential Oil of Rosemary in Different Origins in Iran and Comparison with
525 Other Countries. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 5 (1),
526 78-81.
527
- 528 - JIANG J.; SHEN, Y. Y.; LI, J.; LIN, Y. H.; LUO, C. X.; ZHU, D. Y. (2015). (+)-Borneol
529 alleviates mechanical hyperalgesia in models of chronic inflammatory and neuropathic pain in
530 mice. *European Journal of Pharmacology*, 757, 53-58.
531
- 532 - KABOUCHE, Z. (2005). Comparative antibacterial activity of five Lamiaceae essential oils
533 from Algeria. *International Journal Aromatherapy*, 3(15), 129-133.
534
- 535 - KADRI, A.; ZARAI, Z.; CHOBBA, I. B.; BÉKIR, A.; GHARSALLAH, N.; DAMAK, M.;
536 GDOURA, R. (2011). Chemical constituents and antioxidant properties of *Rosmarinus*
537 *officinalis* L. essential oil cultivated from the South-Western of Tunisia. *Journal of Medicinal*
538 *Plants Research*, 5(29), 6502-6508.
539
- 540 - LEFFINGWELL & ASSOCIATES ODOR THRESHOLDS. Disponível em:
541 <http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>. Acessado em 2 julho 2022.
542
- 543 - MACHADO, M.; DINIS, A. M.; SANTOS-ROSA, M.; ALVES, V.; SALGUEIRO, L.;
544 CAVALEIRO, C.; SOUSA, M. C. (2014). Activity of *Thymus capitellatus* volatile extract,
545 1,8-cineole and borneol against *Leishmania* species. *Veterinary Parasitology*, 24, 39-49.

546

547 - MACHADO, D. G.; CUNHA, M. P.; NEIS, V. B.; BALEN, G. O.; COLLA, A.; BETTIO,
548 L. E.; OLIVEIRA, A.; PAZINI, F. L.; DALMARCO, J. B.; SIMIONATTO, E. L.;
549 PIZZOLATTI, M. G.; RODRIGUES, A. L. (2013). Antidepressant-like effects of fractions,
550 essential oil, carnosol and betulinic acid isolated from *Rosmarinus officinalis* L. Food
551 Chemistry, 136(2), 999-1005.

552

553 - MENG, L.; WANG, H-B.; DENG, Z. Q.; WANG, Y.; WU, J-B.; LAI, Z. Y. L. R-L.; SUN,
554 X. X.; ZHU, L-Y.; CHEN, L. X.; WANG, L. W. (2014). Borneol activated volume-sensitive
555 chloride channels in poorly differentiated nasopharyngeal carcinoma cells. Chinese
556 Pharmacological Bulletin, 30 (12), 1671-1676.

557

558 - MORALES, R.. *Rosmarinus officinalis* L.. Descrição na flora Ibérica.. p328.

559

560 - NAM, S.; CHUNF, C. K.; SEO, J. H.; RAH, S. Y.; KIM, H. M.; JEUNG, H. J. (2014). The
561 therapeutic efficacy of α -pinene in an experimental mouse model of allergic rhinitis.
562 International Immunopharmacology, 23, 273–282.

563

564 - RASKOVIC, A.; MILANOVIC, I.; PAVLOVIC, N.; CEBOVIC, T.; VUKMIROVIC, S.;
565 MIKOV, M. (2014). Antioxidant activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential
566 oil and its hepatoprotective potential. BMC Complementary and Alternative Medicine,
567 14(225), <https://doi.org/10.1186/1472-6882-14-225>.

568

569 - RIBEIRO-SANTOS, R.; CARVALHO-COSTA, D.; CAVALEIRO-COSTA, H. S.;
570 ALBUQUERQUE, T. G.; CASTILHO, M. C.; RAMOS, F.; NATHÁLIA, R. M.; SANCHES-
571 SILVA, A. (2015). A novel insight on an ancient aromatic plant: The rosemary (*Rosmarinus*
572 *officinalis* L.). Trends in Food Science & Technology, 45(2), 355 – 368.

573

574 - SERAFINI, L.A.; Santos, A. C. A.; Touguinha, L. A.; Agostinho, G.; Dalfovo, V. (2002).
575 Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais. 1ª edição.
576 Caixias do Sul: Educ. 54 p.

577

- 578 - SIENKIEWICZ, M.; LYSAKOWSKA, M.; PASTUSZKA, M.; BIENIAS, W.;
579 KOWALCZYK, E. (2013). The potential of use Basil and Rosemary essential oils as effective
580 antibacterial agents. *Molecules*, 18, 9334–9351.
581
- 582 - SILVA-FILHO, S. E.; SILVA-COMAR, F. M. S.; WIIRZLER, L. A. M.; do PINHO, R. J.;
583 GRESPAN, R.; BERSANI-AMADO, C. A.; CUMAN, R. K. N. (2014). Effect of camphor on
584 the behavior of leukocytes in vitro and in vivo in acute inflammatory response. *Tropical*
585 *Journal of Pharmaceutical Research*, 13, 2031–2037.
586
- 587 - SVOBODA, K.P.; DEANS, S.G. (1992). A study of the variability of rosemary and sage and
588 their volatile oils on the British market: their antioxidative properties. *Flavour and Fragrance*
589 *Journal*, 7(2), 81-87.
590
- 591 - TAKAYAMA, C.; DE FARIAS, F. M.; DE ALMEIDA, A. R. A.; DUNDER, R. J.;
592 MANZO, L. P.; SOCCA, E. A. R.; BARISTA, L. M.; SALVADOR, M. J.; SOUZA-BRITO,
593 A. R. M.; LUIZ-FERREIRA, A. (2016). Chemical composition of *Rosmarinus officinalis*
594 essential oil and antioxidant action against gastric damage induced by absolute ethanol in the
595 rat. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 6, 677–681.
596
- 597 - VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. (1963). Generalization of the Retention Index System
598 Including Linear Temperature Programmed Gas-Liquid Partition Chromatography. *Journal*
599 *Chromatography*, 11, 463-471.
600
- 601 - VILELA, J.; MARTINS, D.; MONTEIRO-SILVA, F.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G.; DE
602 ALMEIDA, J. M. M. M.; SARAIVA, C. (2016). Antimicrobial effect of essential oils of
603 *Laurus nobilis* L. and *Rosmarinus officinallis* L. on shelf-life of minced “Maronesa” beef
604 stored under different packaging conditions. *Food Packaging and Shelf Life*, 8, 71–80.
605
- 606 - WANG, W., EU, N., ZU, YG., FU, YJ. Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis* L.
607 essential oil compared to its main components. *Food chemistry – Elsevier*. Volume 108 (3).
608 p1019-1022. 2008.
609

610 - WANG, W.; LI, N.; LUO, M.; ZU, Y.; EFFERTH, T. (2012). Antibacterial activity and
611 anticancer activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil compared to that of its main
612 components. *Molecules*, 17(3), 2704-2713.

613

614 - YANISHLIEVA, N. V.; MARINOVA, E.; POKORNY, J. (2006). Natural antioxidants from
615 herbs and spices. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(9), 776 – 793.

616

617 - ZAOUALI, Y.; BOUZAINÉ, T.; BOUSSAID, M. (2010). Essential oils composition in two
618 *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities.
619 *Food and Chemical Toxicology*, 48, 3144-3152.

620

621 - ZHONG, W.; CUI, Y.; YU, Q.; XIE, X.; LIU, Y.; WEI, M.; CI, X.; PENG, L. (2014).
622 Modulation of LPS-stimulated pulmonary inflammation by Borneol in murine acute lung
623 injury model. *Inflammation Scientific World Journal*, 37(4), 1148-1157.

624

625 - JUDD, W. S.; CAMPBELL, C. S.; KELLOGG, E. A.; STEVENS, P. (2002). *Botanique*
626 *Systématique, une perspective phylogénétique*. Edição De Boeck Université. 467 p.

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644 CHAPTER 2

645

646

647

648 **EVALUATION OF THE ESSENTIAL OILS AND TEAS PRODUCED FROM THE**
649 **BAHIA AND PARÁ COCOA ALMOND HUSKS**

650

651

652 Daiene Alves de Oliveira^a, Cristiane Barbosa Rocha^b, Ricardo Felipe Alves Moreira^{a,c,*}

653

654 *^aFood and Nutrition Graduate Program, Federal University of the State of Rio de Janeiro,*
655 *UNIRIO, Rio de Janeiro, Brazil*

656 *^bBiomedical Institute, Department of Physiological Sciences, UNIRIO, Rio de Janeiro, Brazil*

657 *^cBiomedical Institute, Department of Collective Health, UNIRIO, Rio de Janeiro, Brazil*

658

659 * Corresponding author at: UNIRIO: Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Food
660 and Nutrition Graduate Program, Avenida Pasteur 296, 22290-240, Rio de Janeiro, R.J.,
661 Brazil.

662 *E-mail address:* ricardo.moreira@unirio.br

663

664

665

666

667 This chapter was submitted to **South African Journal of Botany** as an original paper.

668

669

670

671

672

673

674

675 **DECLARATION OF COMPETING INTEREST**

676 The authors declare no conflict of interest.

677

678 **ACKNOWLEDGMENTS**

679 The authors acknowledge the financial support of UNIRIO (Edital INOVA-2018),
 680 FAPERJ, CNPq, and CAPES. We also thank Quetzal Chocolate de Origem (Bonsucesso, R.J.,
 681 Brazil) for providing the samples of cocoa almond husks from Bahia and Pará.

682

683 **5. REFERENCES**

- 684 1. Aguido, F., 2019. Brasil quer retomar protagonismo na produção mundial de cacau e
 685 chocolate. imprensa@agricultura.gov.br, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
 686 (Brasil). [http://www.agricultura.gov.br/noticias/brasil-quer-retomar-protagonismo-no-cenario-](http://www.agricultura.gov.br/noticias/brasil-quer-retomar-protagonismo-no-cenario-global-de-cacau-e-chocolate)
 687 [global-de-cacau-e-chocolate](http://www.agricultura.gov.br/noticias/brasil-quer-retomar-protagonismo-no-cenario-global-de-cacau-e-chocolate). Accessed 18 July 2022.
- 688 2. Figueira, A., Janick, J., BeMiller, J.N., 1993. New products from Theobroma cacao: seed
 689 pulp and pod gum. In: Janick, J., Simin, J.E. (eds.), *New Crops*, pp. 475–478. Wiley, New
 690 York.
- 691 3. Kalvatchev, Z., Garzaro, D., Cedezo, F.G., 1998. Theobroma cacao L.: un nuevo enfoque
 692 para nutricion y salud. *Agroalim.* 6, 23–25
- 693 4. Arlorio, M., Coïsson, J. D., Travaglia, F., Varsaldi, F., Miglio, G., Lombardi, G., Martelli,
 694 A., 2005. Antioxidant and biological activity of phenolic pigments from Theobroma cacao
 695 hulls extracted with supercritical CO₂. *Food Res. Int.* 38(8), 1009–1014.
- 696 5. Beckett, S. T., 2009. *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. Wiley-Blackwell, London,
 697 4th. ed.
- 698 6. Alexander, J., Benford, D., Cockburn, A., Cravedi, J.-P., Dogliotti, E., Di Domenico, A.,
 699 Fernández-Cruz, M. L., Fürst, P., Fink-Gremmels, J., Galli, C. L., Grandjean, P., Gzyl, J.,
 700 Heinemeyer, G., Johansson, N., Mutti, A., Schlatter, J., van Leeuwen, R., Van Peteghem, C.,
 701 Verger, P., 2008. Theobromine as undesirable substances in animal feed. Scientific Opinion of
 702 the Panel on Contaminants in the Food Chain. (Question N° EFSA-Q-2005-223). The EFSA
 703 J. 725, 1-66.
- 704 7. Vitola, V., Ciprovica, I, 2016. The effect of cocoa beans heavy and trace elements on safety
 705 and stability of confectionery products. *Rural Sustain. Res.* 35, 19–23.

- 706 8. Balentic, J. P., Babic, J., Jozinovic, A., Ackar, D., Milicevic, B., Muhamedbegovic, B.,
707 Subaric, D., 2018. Production of third-generation snacks. *Croat. J. Food Sci. Technol.* 10(1),
708 98-105.
- 709 9. Souza, W. F. M., Mariano, X. M., Isnard, J. L., Souza, G. S., Gomes, A. L. S., Carvalho, R.
710 J. T., Rocha, C. B., Junior, C. L. S., Moreira, R. F. A., 2019. Evaluation of the volatile
711 composition, toxicological and antioxidant potentials of the essential oils and teas of
712 commercial Chilean boldo samples. *Food Res. Int.*, 124, 27-33.
- 713 10. Viana, T. S., Dias, R. F., Vianna, A. C. S., Moreira, R. F.; A, Aguiar, V. M., 2020.
714 Evaluation of Chilean Boldo Essential Oil as a Natural Insecticide Against *Chrysomya*
715 *megacephala* (Diptera: Calliphoridae), *J. Med. Entomol.* <https://doi.org/10.1093/jme/tjaa051>
- 716 11. Van Den Dool, H., Kratz, P. D., 1963. A generalization of the retention index system
717 including linear temperature programmed gas—Liquid partition chromatography. *J.*
718 *Chromatogr. A* 11, 463–471.
- 719 12. Govindarajan, R., Rastogi, S., Vijaykumar, M., 2003. Studies on antioxidant activities of
720 *Desmodium gangeticum*. *Biol. Pharm. Bull.* 26(10), 1424–1427.
- 721 13. Brito, T. B. N., Pereira, A. P. A., Pastore, G. M., Moreira, R. F. A., Ferreira, M. S. L., Fai,
722 A. E. C., 2020. Chemical composition and physicochemical characterization for cabbage and
723 pineapple by-products flour valorization. *LWT - Food Sci. Technol.*
724 <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109028>
- 725 14. Lopes, N. P., Kato, M. J., Andrade, E. H. A., Maia, J. G. S., Yoshida, M., 1997. Circadian
726 and seasonal variation in the essential oil from *Virola surinamensis* leaves. *Phytochem.* 46(4),
727 689-693.
- 728 15. Batistuzzo, J. A, Itaya, M., Eto, Y., 2011. Formulário Médico-Farmacêutico.
729 Pharmabooks Editora, 4ª Edição, São Paulo, SP.
- 730 16. De Maria, C. A. B., Moreira, R. F. A., Trugo, L. C., 1999. Componentes voláteis do café
731 torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. *Quím. Nova*, 22(2), 209-217.
- 732 17. Moraes-de-Souza, R. A., Oldoni, T. L. C., Cabral, I. S. R., Alencar, S. M., 2011.
733 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante de chás comercializados no Brasil. *Bol.*
734 *Centro Pesqui. Process. Aliment.* 29(2), 229-236.
- 735 18. Firmino, L. A., Miranda, M. P. S., 2017. Polifenóis totais e flavonoides em amostras de
736 chá verde (*Camellia sinensis* L.) de diferentes marcas comercializadas na cidade de Salvador-
737 BA. *Rev. Bras. Plantas Med.* 17(3), 436-443.

738 19. Heck, C. I., Mejia, E. G., 2007. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): a comprehensive
739 review on chemistry, health Implications, and technological considerations. J. Food Sci.
740 72(9), 138-51.

741 20. Meyer, B. N., Ferrigni, N. R., Putnan, J. E., Jacobsen, L. B., Nichols, D. E., Aughlin, J.,
742 1982. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta*
743 *Medica*, 45(5), 31–34.

744

745 CONSIDERAÇÕES FINAIS

746 O presente estudo estabeleceu o perfil químico dos óleos essenciais de quinze
747 amostras de alecrim comercializadas na cidade do Rio de Janeiro (provenientes de cinco
748 diferentes marcas) e determinou a capacidade antioxidante de todos eles. Foram identificados
749 vinte e quatro compostos diferentes nesses óleos essenciais. Os resultados obtidos revelaram
750 que todos os lotes analisados tinham a composição química muito semelhante, com a presença
751 do α -pineno, canfeno, β -pineno, 1,8-cineol, linalol, cânfora, α -terpineol e terpinen-4-ol em
752 todos eles. Também não houve diferença estatística significativa ($p > 0,05$) entre as amostras
753 em relação aos seus potenciais antioxidantes. Os valores de $IC_{50(DPPH)}$ relativamente baixos
754 indicam boa capacidade antioxidante para os óleos essenciais de alecrim testados. As
755 amostras avaliadas parecem realmente ser amostras autênticas de alecrim.

756 Os perfis químicos dos óleos essenciais isolados das amostras de cascas de amêndoas
757 de cacau da Bahia e do Pará foram parcialmente elucidados. Percebeu-se uma grande
758 diversidade de compostos de diferentes classes químicas nos óleos essenciais das amostras de
759 ambas as origens, com os ácidos graxos e seus ésteres sendo considerados os compostos
760 majoritários. As infusões dessas cascas apresentaram potencial antioxidante moderado e
761 foram classificadas como atóxicas de acordo com o bioensaio com *Artemia salina*. A
762 comercialização dessas cascas de amêndoas de cacau para a preparação de uma infusão
763 caseira aromática, saborosa e bioativa pode ser uma alternativa interessante para agregar valor
764 a esse resíduo da agroindústria do cacau.

765

766 INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES:

767 Os baixíssimos rendimentos obtidos no isolamento dos óleos essenciais das amostras
768 das cascas de amêndoas de cacau praticamente inviabilizaram o desenvolvimento de um
769 número maior de análises químicas nessas matrizes. Entretanto, com muita dificuldade,

770 conseguimos determinar os valores de IC₅₀ desses óleos essenciais sem repetição, o que
771 inviabiliza o estabelecimento de desvios padrões e o desenvolvimento de análises de variância
772 para fins de comparação, por exemplo, com os valores obtidos para as infusões. De qualquer
773 forma, como uma informação preliminar indicamos que o valor de IC_{50(DPPH)} da mistura dos
774 óleos essenciais das amostras das cascas provenientes da Bahia foi de 93,56 mg mL⁻¹,
775 enquanto que o IC_{50(DPPH)} da mistura dos óleos essenciais das amostras das cascas
776 provenientes do Pará foi de 82,23 mg mL⁻¹. Apesar da impossibilidade de tratamento
777 estatístico, esses valores de IC_{50(DPPH)} são numericamente bem superiores aos apresentados
778 pelas infusões (vide tabela 3 do capítulo 2), de tal forma que as infusões parecem ter maior
779 potencial antioxidante do que esses óleos essenciais.

780

781 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- 782 • Avaliar o potencial toxicológico dos óleos essenciais de *Rosmarinus officinalis*
783 estudados.
- 784 • Avaliar o perfil fitoquímico da fração não-volátil das infusões dessas amostras de
785 *Rosmarinus officinalis* e determinar o potencial antioxidante das mesmas, de
786 preferência pela aplicação de diferente métodos (DPPH, ABTS, FRAP).
- 787 • Obter amostras de *Rosmarinus officinalis in natura* e caracterizadas botanicamente
788 para estabelecimento de um padrão químico de identidade para essa espécie, que possa
789 ser usado como referência para a avaliação das amostras comerciais.
- 790 • Avaliar o potencial toxicológico e ampliar a avaliação da capacidade antioxidante dos
791 óleos essenciais das cascas das amêndoas de cacau estudadas.
- 792 • Avaliar amostras de cascas de amêndoas de cacau disponíveis no comércio nacional e
793 internacional.

794