



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

MATEUS LIMA CAJADO

**QUALIFICAÇÃO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE ÓLEO ESSENCIAL DE
LAVANDIN ABRIALLIS: IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO**

FORTALEZA, CE

2019

MATEUS LIMA CAJADO

QUALIFICAÇÃO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE ÓLEO ESSENCIAL DE
LAVANDINABRIALLIS: IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica-Inorgânica da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Jair Mafezoli.

Coorientador: Prof. Dr. Afrânio Aragão Craveiro

Fortaleza

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C139q Cajado, Mateus Lima.
Qualificação de amostras comerciais de óleo essencial de Lavandin Abrialis : identificação de adulteração /
Mateus Lima Cajado. – 2019.
32 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Jair Mafezoli.

Coorientação: Prof. Dr. Afrânio Aragão Craveiro.

1. Óleo essencial. 2. Lavanda. 3. Adulteração. 4. Controle de Qualidade. I. Título.

CDD 540

MATEUS LIMA CAJADO

QUALIFICAÇÃO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE ÓLEO ESSENCIAL DE
LAVANDINABRIALLIS: IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica-Inorgânica da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jair Mafezoli (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Afrânio Aragão Craveiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Luiza Maria Gomes de Sena
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Francisco Cajado e Ione de Lima, por terem me dado as pedras às quais construí meu caminho. Ao meu parceiro de todos os dias, em todas as tempestades, em todos os dias de sol, Valdemar Júnior. Aos meus amigos, que sempre estendem a mão seja para me dar suporte ou para levantar o copo!

AGRADECIMENTOS

Ao PADETEC, que sempre me deu todo o suporte necessário para que esse TCC fosse elaborado, inclusive na realização das análises cromatográficas.

Ao Prof. Dr. Afrânio Aragão, que atuou como meu mentor durante todo meu aprendizado dentro do PADETEC a respeito de óleos essenciais.

Ao Prof. Dr. Jair Mafezoli, pela perfeita orientação, por ter seu tempo, recurso tão valioso atualmente, concedido a mim com tamanha atenção.

À minha cara Prof. Luiza Sena, que tão gentilmente aceitou minha proposta de ser participante da banca.

À Universidade Federal do Ceará, por me conceder todo esse aprendizado.

Aos meus amigos mais próximos, que me deram todos os conselhos e consolos possíveis durante todo esse curso.

“O erro é uma coisa positiva, porque, por ele, chega-se a descobrir a verdade.”

Fiódor Dostoiévski

RESUMO

Com o crescimento da busca por cosméticos mais naturais e sustentáveis, os óleos essenciais vêm se tornando importante ferramenta de marketing da indústria cosmética, atraindo clientes tanto pelas suas características olfativas quanto por suas difundidas propriedades terapêuticas. Em contraste, seu preço elevado em comparação às fragrâncias sintéticas e sua escassez no mercado tornam o cenário propício a adulteração por parte dos fabricantes. Neste âmbito, foi levantado suspeitas de adulteração em um óleo essencial de lavanda X adquirido por uma empresa, assim se vendo compelida a realizar um controle de qualidade mais rígido da amostra. As técnicas cromatográficas, como a Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectro de Massa (GC-MS) ainda são as mais eficazes, entretanto, como esta técnica trata-se de uma análise que requer altíssimo investimento em instrumentação, é necessário que a empresa contrate o serviço de terceiros. Assim, foi realizado a cromatografia tanto do óleo do fornecedor X como de outras três amostras comerciais nacionais (amostras A, B e C) para avaliar qual seria a alternativa de melhor qualidade. Os resultados mostraram que a amostra X apresentou 26,46% de contaminantes glicólicos e a amostra C 24,01% de salicilato de benzila, demonstrando o quanto é fundamental uma qualificação da amostra na compra. Ao mesmo tempo, as amostras A e B não apresentaram adulteração aparente, sendo a B considerada como melhor alternativa. Não obstante, realizou-se a uma técnica física, Salting-Out, para separação dos contaminantes da amostra X, assim conseguindo realizar uma recuperação de 40% do volume de amostra.

Palavras-chave: Óleo essencial, Lavanda, Adulteração, Controle de Qualidade.

ABSTRACT

With the growing search for more natural and sustainable cosmetics, essential oils have become an important marketing tool for the cosmetic industry, attracting customers both for their olfactory characteristics and for their widespread therapeutic properties. In contrast, their high price compared to synthetic fragrances and their scarce market make the scenario conducive to tampering by manufacturers. In this context, suspicions of tampering with a company-acquired lavender X essential oil were raised, thus compelling itself to carry out stricter quality control of the sample. Chromatographic techniques such as Mass Spectrum Coupled Gas Chromatography (GC-MS) are still the most effective, however, as this technique is an analysis that requires a high investment in instrumentation, it is necessary that the company hires the service from third parties. Thus, both X supplier oil and three other national commercial samples (samples A, B and C) were chromatographed to assess which would be the best quality alternative. The results showed that the sample X presented 26.46% of glycolic contaminants and the sample C 24.01% of benzyl salicylate, demonstrating how essential is a sample qualification in the purchase. At the same time, samples A and B showed no apparent tampering, and B was considered the best alternative. Nevertheless, a physical technique, Salting-Out, was performed to separate contaminants from sample X, thus achieving a recovery of 40% of the sample volume.

Keywords: Essential Oil, Lavender, Adulteration, Quality Control.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas químicas dos principais constituintes do OE de Lavanda	16
Figura 2	Espectro de massa do óleo essencial da amostra comercial X	25
Figura 3	Resultado do procedimento de salting-out	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tabela de preços de diferentes óleos essenciais de um mesmo fabricante	15
Tabela 2	Análise de Controle de Qualidade	19
Tabela 3	Parâmetros da Cromatografia Gasosa	22
Tabela 4	Dados de GC para os componentes dos óleos essenciais de lavanda analisados	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OE	Óleo Essencial
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectro de Massa
HPPC	Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos
HSDB	Hazardous Substances Database
ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústrias de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos
PADETEC	Parque de Desenvolvimento Tecnológico da UFC

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Óleos Essenciais	13
2.2	Aplicações dos Óleos Essenciais na Indústria Cosmética	14
2.2.1	<i>Motivos de sua utilização</i>	14
2.2.2	<i>Aromaterapia como ferramenta de vendas</i>	14
2.2.3	<i>Adulteração de óleos essenciais</i>	15
2.3	Óleo de Lavandin Abriallis (<i>Lavandula angustifolia</i>)	16
2.4	Controle de Qualidade	18
3	OBJETIVOS	20
3.1	Objetivo geral	20
3.2	Objetivos específicos	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	Materiais e Reagentes	21
4.2	Metodologia de Análise	21
4.2.1	<i>CG-MS</i>	21
4.2.3	<i>Salting-Out</i>	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	Qualificação da Amostra	22
5.2	Recuperação da Amostra	26
6	CONCLUSÃO	28
	ANEXO A – LAUDO TÉCNICO DA AMOSTRA X	29
	ANEXO B – ESPECTROS DE MASSA	30
	ANEXO C – ESPECIFICAÇÕES DE CROMATOGRAFIA DA ISO 3515:2002	32
	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

O mercado de cosméticos naturais vem encontrando um cenário positivo não só no Brasil como no mundo inteiro. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos (2018), a busca por produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) de origem natural cresceu 8 a 25% no mundo todo, com 41% dos brasileiros afirmando que *“têm interesse em maior variedade de produtos de beleza e cuidado pessoal com ingredientes de origem natural”*.

Neste âmbito, os óleos essenciais, substitutos naturais das fragrâncias presentes nos cosméticos, vêm se tornando uma importante ferramenta de marketing para as marcas de cosméticos: não somente devido ao seu apelo natural, mas também devido às suas difundidas propriedades terapêuticas, que andam se popularizando com o ascendente movimento da aromaterapia.

Em contrapartida, estes ainda são um insumo muito mais caro que seus correspondentes sintéticos devido ao baixo rendimento de sua fabricação. Assim sendo, a crescente demanda por estes materiais favorece a insurgência de casos de adulteração ou falsificação por parte dos fornecedores, a fim de baratear seu custo ou de melhorar seu tempo de prateleira.

Neste âmbito, para o uso na fabricação de cosméticos em uma indústria de Fortaleza, CE, foi adquirido um óleo essencial de Lavanda rotulado como Lavandin Abrisalis, de acordo com o fabricante, denominado amostra X, no qual foi levantado a hipótese de adulteração do produto por parte do fabricante. Para comprovar as suspeitas, a amostra de óleo foi submetida a uma análise cromatográfica utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS). Não obstante, também foi inspecionado amostras de óleo essencial de lavanda de outros três fornecedores nacionais, denominados A, B e C, a fim de qualificar qual seria o melhor substituto para a amostra X. Foi também estabelecido um método de recuperação da amostra via Salting-Out para eliminação de glicóis.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óleos Essenciais

Óleos essenciais podem ser assim definidos como sendo uma complexa mistura de compostos voláteis, compostos majoritariamente de terpenóides, biossintetizados por um ser vivo e obtidos por destilação. Para tal, esses compostos devem apresentar peso molecular menor que 300 Da (massa molecular do hidrogênio = 1 Da) e serem relativamente hidrofóbicos, assim permitindo sua destilação e separação do vapor condensado (hidrolato) (KUBECZKA, 2015).

Na natureza, os óleos essenciais são, em termos bioquímicos, metabólicos secundários: ao contrário dos metabólicos primários (proteínas, lipídios, carboidratos e ácidos nucléicos), não são indispensáveis à vida, estando presentes apenas em algumas espécies. Entretanto, ainda assim exercem funções importantes nos organismos que os produzem, como proteção contra microrganismos, atuação como fatores de crescimento interno (fitormônios) e ações antioxidantes (BERGER, 2007).

Não obstante, estes valiosos metabólicos também apresentam efeitos terapêuticos ao serem utilizados no corpo humano, a depender de sua composição e forma de aplicação. Em uso tópico no rosto, o óleo essencial de melaleuca (*Melaleuca alternifolia*) pode reduzir acne, enquanto que a inalação do óleo essencial de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) atua como descongestionante e, ainda, óleos essenciais cítricos com alto teor de limoneno, como o de laranja (*Citrus sinensis*), apresentam reconhecido efeito calmante e ansiolítico (KUBECZKA, 2015). Assim sendo, esses produtos naturais são explorados em diversas áreas da indústria, como para a fabricação de perfumes, fármacos, aromatizantes alimentícios e cosmética (DO *et al*, 2015).

2.2 Aplicações dos Óleos Essenciais na Indústria Cosmética

2.2.1 Motivos de sua utilização

Recentemente, a utilização de óleos essenciais na composição de cosméticos como loções, óleos corporais e máscaras faciais tem se tornado uma grande ferramenta de marketing da indústria de saúde e beleza (DO, *et al.* 2015). Isso se dá devido a um movimento global da busca pelo mais natural e orgânico, a fim de evitar o abuso de químicos sintéticos. Um importante uso desses compostos nas formulações se dá como conservantes naturais: os óleos essenciais de Melaleuca e de Canela em uma concentração de 2,5% apresentam atividade antimicrobiana em emulsão Óleo/Água superior ao Metilparabeno 0,4%, um dos conservantes sintéticos mais utilizados pela indústria para inibição de crescimento de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, principais bactérias controladas pela Anvisa (HERMAN *et al.*, 2013). Outras possíveis aplicações, como abordado por MITAROTONDA *et al.* (2015) são para conferir características sensoriais, como a refrescância causada pelos OE de *Mentha piperita* e *Eucalyptus globulus*, e para atuar como agentes antioxidantes, como o OE de *Alecrim rosmarinus* (Alecrim) e *Eugenia caryophyllus* (Cravo-da-Índia).

Por último, além da possibilidade da aplicação desses efeitos benéficos dos óleos essenciais aos seus produtos, as empresas também podem atribuí-los no conceito de Aromaterapia, vertente crescente entre os consumidores que buscam por cosméticos mais naturais, e com isso os óleos essenciais deixam de ser meros aromas e passam a ser a peça-chave das vendas (MITAROTONDA *et al.*, 2015).

2.2.2 Aromaterapia como Ferramenta de Vendas

A aromaterapia é um termo originalmente conceituado no livro *Aromatherapie*, escrito pelo francês Gattefossé em 1937, que descreve algumas propriedades antimicrobianas e cosmetológicas de óleos essenciais e de perfumes. Porém, foi a partir de 1980, com o surgimento de uma medicina terapêutica alternativa no Reino Unido, que o termo foi empregado com o conceito atual: a utilização de óleos essenciais naturais em terapias do corpo e da mente (KUBECZKA, 2015).

Com o aumento do estresse do dia a dia devido à globalização e com o crescimento do interesse em remédios naturais em detrimento aos industrializados, surgiram

diversos serviços e produtos de cuidados pessoais que utilizavam estes insumos como principal atrativo, desde massagens relaxantes até loções corporais e ceras depilatórias (MITAROTONDA *et al*, 2015). Os OE nos produtos, mesmo que em concentrações mínimas (como em sabonetes) e passando por condições críticas (como a temperatura elevada de ceras depilatórias), ainda atraía clientes. Ao longo dos anos, o termo deixara de ser ciência baseada em estudos e evidências para se tornar mais como uma ferramenta de marketing das empresas e dos profissionais de beleza (KUBECZKA, 2015).

2.2.3 Adulteração de Óleos Essenciais

No cenário global, a demanda de produtos e insumos naturais puros está em alta, com estes produtos no segmento de HPPC crescendo de 8 a 25%/ano no mundo, já no âmbito nacional os produtos de higiene pessoal com insumos naturais atrai o interesse de 41% dos brasileiros, de acordo com a ABIHPEC (2018).

Desta forma, grandes quantidades de óleos essenciais são produzidas mundialmente para abastecer o mercado. O óleo essencial da laranja, por exemplo, teve uma produção global de aproximadamente 51 mil toneladas em 2008, pois este OE abastece também a indústria de alimentos e bebidas como aromatizante. Não obstante, devido a sazonalidades, rendimento de extração ou raridade, outros OE são produzidos em escala bem menor, porém com altíssimo valor agregado, como é o caso do vetiver, ylang-ylang e do patchouli (DO *et al*, 2015). A seguir encontra-se uma tabela de preço de julho de 2018 de um fabricante nacional:

Tabela 1 – Tabela de preços de 5 litros de diferentes óleos essenciais de um mesmo fabricante em julho de 2018

ÓLEO ESSENCIAL	VALOR (5L) R\$
HORTELÃ PIMENTA	1,632.00
LARANJA DOCE	459.00
LAVANDA ABRIALIS	1,224.00
MELALEUCA (TEA TREE)	1,904.00
PATCHOULI	5,650.80
YLANG YLANG III	4,896.00

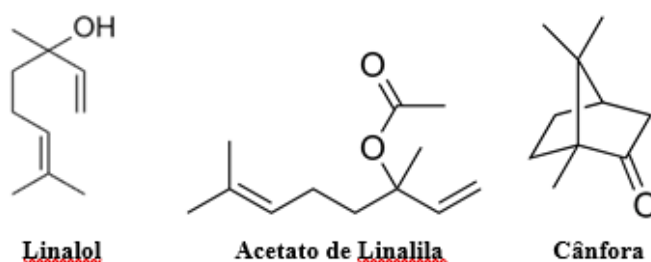
Fonte: elaborada pelo autor.

Com essa enorme diferença de preço, torna-se comum o ato de adulteração dos OE's por parte dos fornecedores, sendo a adulteração o ato de adicionar propositalmente substâncias diluentes ou alheias ao insumo natural. Assim sendo, torna-se imprescindível a qualificação do fornecedor e, preferencialmente, do lote do OE adquirido através de análises de controle de qualidade, como cromatografia gasosa acoplada a espectro de massa (MARINCAS *et al*, 2018).

2.3 Óleo de Lavandin Abriallis (*Lavandula angustifolia*)

O óleo essencial da Lavanda, muito utilizado em cosméticos para conferir efeito sedativo ou anti-depressivo ao usuário, possui seu efeito calmante devido à presença de Linalol e Acetato de Linalila (ambos retratados na figura 1) em sua constituição, como descrito por Kubeczka (2015). De acordo com o ISO 3515:2002 da Organização Internacional de Padronização (ISO, 2002), o óleo essencial de lavanda francesa (*Lavandula angustifolia* Miller) apresenta de 25 a 38% de linalol em % de área para a análise de CG-MS, e de 25 a 45% de acetato de linalila. Já para lavanda de outras regiões, que pode chegar a ser 6,5 vezes mais em conta que a francesa (DO *et al*, 2015), o óleo pode apresentar entre 20 a 43% de linalol em sua composição e de 25 a 47% de acetato de linalila. Neste âmbito, a qualidade do OE e, conseqüentemente, seu preço, depende da alta concentração do acetato de linalila, bem como a baixa concentração de cânfora (Figura 1) em sua composição. Isso se deve ao fato de que a cânfora apresenta efeito estimulante, contrário ao desejado pela indústria para produtos contendo lavanda (CHATZOPOULOU *et al*, 2003). A mesma ISO estabelece concentrações mínimas de cânfora: Inferiores a 1,5%.

Figura 1 – Estruturas químicas dos principais constituintes do OE de Lavanda



Fonte: elaborada pelo autor.

Devido à grande variedade de espécies e tipos de óleos essenciais de lavanda disponíveis no mercado, um dos problemas desse insumo é justamente saber qual se trata a espécie utilizada para a produção do óleo e, conseqüentemente, sua qualidade. De um modo geral, a lavanda verdadeira, chamada simplesmente de Lavender, refere-se à planta *Lavandula angustifolia*, tratando-se de um insumo relativamente caro devido ao baixo rendimento da extração de seu óleo (CHATZOPOULOU *et al*, 2003).

Já o termo Lavandin, de acordo com BERGER (2007), refere-se a uma mistura de duas espécies, *Lavandula angustifolia* e *Lavandula latifolia*, originando Lavandin Abrialis, Grosso e Super de acordo com a proporção entre elas. Porém, MARINCAS *et al* (2018) cita que tal termo refere-se à espécie *Lavandula intermedia*, que apresenta 3 variações: Abrialis, Grosso e Super (MARINCAS *et al*, 2018). Não obstante, devido à falta de regularização referente à classificação e rotulagem deste produto, alguns fornecedores ainda alteram a denominação aos seus próprios critérios.

Em um estudo realizado no Japão em 2017, das 27 amostras de óleo essencial de lavanda abordadas, 12 apresentavam nomes diferentes nos rótulos para a mesma espécie de planta (*L. angustifolia*). Paralelamente, um fornecedor brasileiro comercializa óleo essencial de Lavandin Abrialis e informa em seu laudo técnico constar como *Lavandula angustifolia x L. – Officinalis*, mistura distinta à informada pela literatura.

Devido a tamanha divergência de nomenclatura e à enorme diferença de valores entre os tipos de óleos de lavanda disponíveis, é comum casos de adulteração e falsificação: enquanto que o OE de Lavender custa em torno de U\$ 171,1/kg, o OE de Lavandin custa em média U\$25,9/kg, tornando-se comum a adição de frações de Lavandin em óleos de Lavender (BEALE *et al*, 2017). Não obstante, outra possível prática dos fornecedores é a adição de substâncias alheias ao insumo com o objetivo de diluí-lo (solventes como óleo mineral, vegetal ou glicóis), aumentar seu prazo de validade (preservantes) ou melhorar sua performance para o consumidor final (fixadores de fragrância como acetato de benzila ou benzoato de benzila) (DO, *et al*. 2015).

Isto posto, prova-se imprescindível uma análise de controle de qualidade do insumo adquirido pela empresa, a fim de evitar aquisição de insumos com contaminantes que podem inclusive causar alergias ao consumidor final, como é o caso do propileno glicol (HIGASHI, 1984) e do salicilato de benzila (ROTHENBORG *et al*, 1968).

2.4 Controle de Qualidade

De um modo geral, uma análise de controle de qualidade deve ser confiável, reprodutível, rápida e economicamente viável à companhia. A análise pode avaliar características sensoriais, físicas e químicas da amostra. A análise sensorial avalia um dos principais fatores para o consumidor final, o aroma, mas requer um time de profissionais treinados que façam avaliações repetitivas e estatisticamente significativas. As análises físicas, entretanto, medem padrões como ponto de fusão, resíduo de evaporação, massa específica e rotação óptica (DO, *et al.* 2015). Tais análises, apesar de demoradas, são de baixo custo e alta repetibilidade, mas é necessário possuir um padrão de referência da amostra, garantido que não apresente contaminantes, para comparação de resultados.

Já a análise química de alta performance é prosseguida via instrumentação, com técnicas de separação como a cromatografia em camada fina, cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia em líquido de alta performance (HPLC), acopladas a detectores espectrométricos de infravermelho, ultravioleta, ou de massa (DO, *et al.* 2015).

A cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa é o método mais difundido no mercado pelo fato dela indicar a concentração aproximada de cada componente presente na matriz com rapidez e precisão, entretanto devido ao alto investimento necessário para adquirir o maquinário necessário, é de difícil acesso às micro e pequenas empresas.

Por fim, sabendo a natureza do contaminante presente na amostra é possível partir para a sua recuperação, com o intuito de não perder por completo o lote adquirido pela indústria. A metodologia de Salting-Out consiste em uma técnica barata, rápida e viável remoção de glicóis, substâncias não voláteis que apresentam vários grupos hidroxila, como glicerol, propileno-glicol, dipropileno-glicol e tripropileno-glicol. Esses compostos, que são solventes de baixo valor e podem ser utilizados para diluir o óleo essencial, apresentam ligações intermoleculares com os terpenos presentes no óleo essencial do tipo dipolo-dipolo induzido, interação relativamente fraca. A metodologia consiste em adicionar uma solução aquosa fortemente iônica à solução, e assim a interação íon-dipolo que ocorre entre o glicol e o íon, bem como a ligação de hidrogênio resultante da interação com a água, prevalece sobre sua interação com os terpenos, ocorrendo assim a separação do óleo essencial da solução aquosa contendo os glicóis.

Tabela 2 – Análises de Controle de Qualidade

TIPO DE ANÁLISE	INSTRUMENTAÇÃO NECESSÁRIA	O QUE ANALISA	PRÓS	CONTRAS
SENSORIAL	Quadro de profissionais treinados	Perfil aromático	Analisa o fator de maior impacto para o consumidor	Aplicável apenas em grandes empresas.
FÍSICA	Polarímetro, termômetro, estufa, picnômetro	Ponto de fusão, resíduo de evaporação, massa específica e rotação óptica	Baixo custo e alta repetibilidade	Demoradas, necessitam de uma amostra de referência pura.
QUÍMICA	Cromatógrafo acoplado a Detectores	Concentração de cada componente da matriz	Alta confiabilidade, sensibilidade e resolução	Alto investimento

Fonte: elaborada pelo autor.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Analisar a qualidade de óleos de Lavanda comerciais para o uso na indústria cosmética.

3.2 Objetivos Específicos

- Identificar os componentes adulterantes em óleos essenciais via CG-MS;
- Verificar a eficiência do Salting-Out para a recuperação de amostras adulteradas com glicóis.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

O presente trabalho dá-se pela análise de um óleo essencial de Lavandin Abrialis (nome científico, como informado pelo fornecedor: *Lavandula angustifolia* formety L. - *Officinalis*), comprado de uma marca brasileira X de óleos vegetais e óleos essenciais, em frasco âmbar de 1L e fabricado em setembro de 2018, com vencimento no mesmo mês de 2020. A procedência, bem como os dados da amostra, consta no laudo técnico disponível no Anexo A.

As outras 3 amostras de óleos essenciais foram adquiridas, para fins de comparação, como 5mL de amostra grátis de outros 3 possíveis fornecedores nacionais: A, B e C. Os fornecedores A e B são vendedores exclusivamente de óleos essenciais e disponibilizaram amostras rotuladas como “*Lavandula angustifolia*”, pois não trabalham com Lavandin Abrialis. O fornecedor C é uma conhecida marca no ramo de fragrâncias e disponibilizou uma amostra rotulada de “Lavandin Abrialis Franca”. Por se tratarem de amostras grátis, as companhias optaram por não mandar laudo técnico.

Para a realização do salting-out da amostra da marca X, foi utilizado o reagente Cloreto de Potássio 99,9% P.A (Synth) e água destilada.

4.2 Metodologia de Análise

4.2.1 CG-MS

As análises de GC/MS foram realizadas em um cromatógrafo gás-líquido acoplado a espectrômetro de massa do fabricante Shimadzu, modelo GCMS-QP2010S que foi gentilmente concedido pelo PADETEC. No que refere ao cromatógrafo, a separação dos analitos voláteis foi feita com uma coluna capilar de fase estacionária RTX-5. Foi realizada a injeção de 1 μ L de cada amostra pelo método de injeção splitless a 250 °C no injetor e utilizou-se Hélio como gás de arraste, com fluxo total de 78,1 mL/min. Todas as especificações operacionais estão presentes na Tabela 3.

No referente às condições de injeção no espectrômetro de massa, trabalhou-se com uma temperatura de 260 °C na câmara de íons, na interface e no detector. O analisador

utilizado é do tipo quadrupolar a uma voltagem de 70eV e com faixa de aquisição de 33 a 750 daltons. A identificação dos componentes foi baseada na comparação de seu espectro de massa EI com os contidos no banco de dados do equipamento (Willey 229).

Tabela 3 – Parâmetros da Cromatografia Gasosa

Parâmetro	Especificação	Observação
Coluna Capilar	RTX-5	30m x 0,25mm com filme de 0,1µm
Injeção	Splitless a 250° no injetor	Rampa de 2,5°C/min até atingir 150°C e 25°C/min dos 150°C aos 250°C. Manteve-se por 25min a 250°C.
Gás de arraste	Hélio	Fluxo total de 78,1mL/min e fluxo na coluna de 2,52mL/min a uma velocidade linear de 58,2cm/s com fluxo de purga de 3,0mL/min e razão de split de 30

Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.2 Salting-Out

Utilizou-se 10 mL de uma solução saturada de KCl com 10 mL da amostra X adulterada. Agitou-se vigorosamente em uma proveta graduada arrolhada durante 1min. Ao término, deixou-se a mistura em repouso por 20min, até ocorrer a separação total de fases. Anotou-se o volume de cada uma das duas fases e transferiu-se o meio para um funil de separação de 60 mL para a total separação das duas fases. Com isso, foi coletado a fase oleosa para ser analisada novamente via CG-MS. O experimento fora realizado em triplicata, com a cromatografia sendo feita em apenas uma das três repetições.

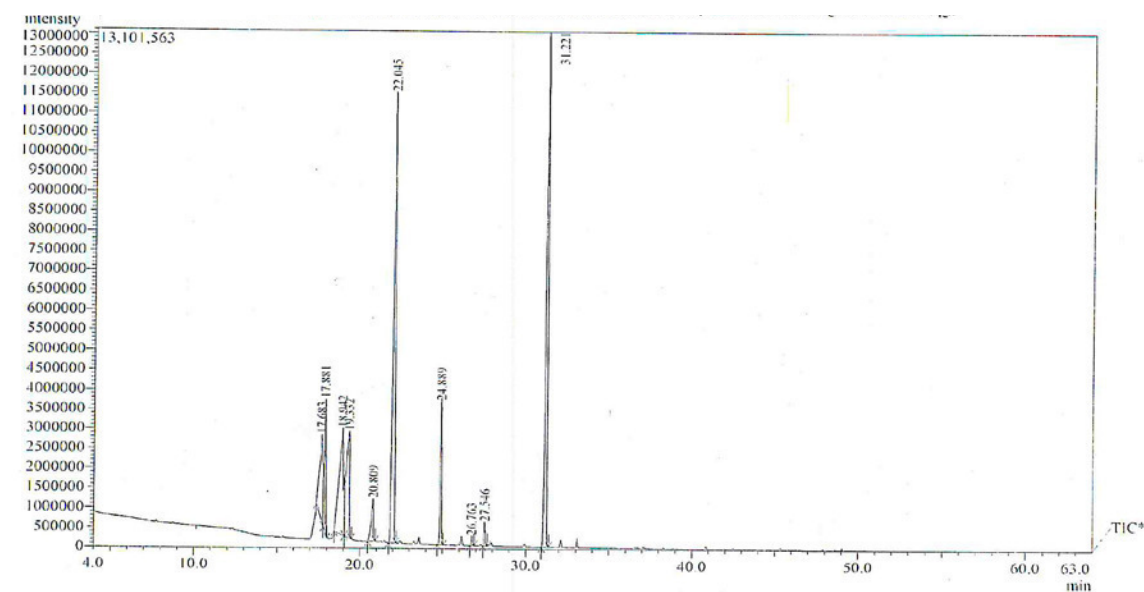
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Qualificação da Amostra

Para a caracterização das amostras, foram analisados se os 2 principais constituintes de um óleo essencial de lavanda, Linalol e Acetato de Linalila, encontram-se dentro dos padrões estabelecidos pela ISO 3515:2002 (ISO, 2002): Para lavanda francesa, entre 25 a 38% de linalol em % de área de cromatograma, e de 25 a 45% de acetato de linalila; para lavanda de outras regiões, entre 20 a 43% de linalol e entre 25 a 47% de acetato de linalila (vide Anexo C). Também foi analisado se a quantidade de cânfora presente era menor que 1,5%, como exigido pela ISO 3515:2002 menor que 1,5%. Levou-se em consideração, ainda, se o analito apresentava ou não substâncias alheias à composição natural de um óleo de lavanda.

Na tabela 4 encontra-se os dados de CG-MS de todas as amostras analisadas. Nota-se que a amostra X apresenta 26,24% de linalol e 26,54% de acetato de linalila, ambos dentro da especificação, porém a baixa concentração de acetato de linalila indica uma má qualidade de óleo. Não obstante, detectou-se a presença de 3 glicóis, componentes sintéticos que não deveriam estar presentes: propileno glicol, dipropileno glicol e tripropileno glicol. Esses três adulterantes não-voláteis são utilizados para diluir o produto, assim barateando seu custo de venda, e somam 26,69% da área total do espectro do composto, ou sejam, constituem mais de um quarto da composição química da amostra. A Figura 2 ilustra o cromatograma obtido para a amostra comercial X.

Figura 2 – Espectro de massa do óleo essencial da amostra comercial X



Fonte: elaborada pelo autor.

A análise dos outros 3 fornecedores, porém, não apresentou nenhum desses adulterantes, mas em contrapartida o fornecedor C apresentou uma outra substância indevida: salicilato de benzila em 24,01% de área do cromatograma. Este composto é um aditivo muito utilizado na indústria de perfumaria e cosméticos como fixador de fragrâncias e como filtro solar, sendo assim adicionado em óleos essenciais para melhorar tanto sua durabilidade, pois evita sua oxidação via raios UV, como performance na aplicação do produto final, de acordo com a Hazardous Substances Database (HSDB, 2017). Por maior comodidade, os cromatogramas das amostras A, B e C encontram-se no Anexo B.

Por sua vez, os fornecedores A e B não apresentaram nenhuma utilização aparente de substância sintética. Entretanto, o fornecedor A disponibilizou um óleo com concentração de Acetato de Linalila superior à norma, 50,38% indicando possível adição artificial desse componente, a fim de melhorar a qualidade olfativa de seu insumo. Já o fornecedor B apresentou concentração de linalol acima da especificação de lavanda francesa, mas dentro dos padrões para lavandas de outras origens. Isto à parte, todos os analitos continham Linalol e Acetato de Linalila dentro das especificações.

Quanto à quantidade de cânfora presente nos analitos, constatou-se que apenas as amostras B e C encontram-se dentro das especificações.

Após o processo de recuperação da amostra X via Salting Out, observou-se a eliminação completa de dois dos adulterantes, propilenoglicol e tripropilenoglicol, sendo possível a redução expressiva do terceiro adulterante, de 14% a apenas 0,62%, também expressos na Tabela 2. Não obstante, nota-se a concentração das outras substâncias

observadas no espectro original, bem como passa a ser possível observar uma substância que antes estava diluída demais para ser detectada, Limoneno, bem como nota-se o desaparecimento do α -Terpineol após o Salting-Out, indicando que este foi transferido para a fase aquosa devido à presença de hidroxila em sua estrutura (álcool).

Tabela 4 – Dados de GC para os componentes dos óleos essenciais de lavanda analisados

Composto	T.r. ¹	% Área do pico por Amostra				
		X	X S.O. ²	A	B	C
Limoneno	17,65	-	1,02	0,96	-	-
α -Terpineol	17,68	8,65	-	-	-	-
1,8-Cineol	17,88	5,13	6,38	3,01	-	-
β -cis-ocimeno	18,06	-	-	-	4,38	-
β -trans-ocimeno	18,68	-	-	-	1,6	-
Dipropileno-glicol	18,94	14,02	0,62	-	-	-
Tripileno-glicol	19,33	9,96	-	-	-	-
Propileno-glicol	20,81	2,71	-	-	-	-
Linalol	22,04	26,24	39,89	37,83	40,16	33,34
Cânfora	24,89	5,57	8,11	4,48	-	0,89
Acetato de Linalila	31,22	26,54	42,21	50,38	37,06	33,43
Acetato de Geranila	33,05	-	-	-	5,81	-
Acetato de Nerila	38,22	-	-	-	-	2,50
β -Cariofileno	40,79	-	-	2,19	2,83	-
β -Farnesene		-	-	-	2,22	-
Salicilato de Benzila	51,25	-	-	-	-	24,01

1 – Tempo de Retenção

2 – Amostra X após Salting-Out

Fonte: elaborada pelo autor.

Deste modo, visto que o óleo do fornecedor C apresenta contaminação de salicilato de benzila e que a amostra do fornecedor A apresenta concentrações demasiadamente altas de cânfora e acetato de linalila, o fornecedor B provou ser a alternativa de melhor qualidade dentre as amostras testadas.

5.2 Recuperação da amostra

Após a adição da solução salina, observou-se a redução de 10mL da fase oleosa para 6mL, redução assim de 40% em volume (ilustrado na Figura 3), que se devem tanto aos glicóis presentes, quanto ao α -Terpineol, que não influencia na qualidade final do produto,

que migraram para a fase aquosa. Nas três repetições do experimento, esse resultado volumétrico se mostrou inalterado, mostrando repetibilidade. Apesar da perda expressiva de volume, a recuperação prova-se bem sucedida, já que a análise por CG-MS da amostra X S.O (vide Tabela 4) mostrou a eliminação dos contaminantes.

Figura 3 – Resultado do procedimento de salting-out



Fonte: elaborada pelo autor.

6 CONCLUSÃO

A adulteração de óleos essenciais, é um tópico alarmante que surge com a o crescimento do mercado de cosméticos com ingredientes de origem natural e, em contraste, à escarces e ao preço desse insumo. A adição em má fé de substâncias diluentes ou alheias ao insumo natural pode prejudicar o comprador, alterando a qualidade do seu produto, como também pode desencadear alergias em seus consumidores decorrente da presença dos adulterantes. Assim sendo, prova-se necessário a qualificação dos fornecedores antes de adquirir seus óleos essenciais “puros”.

Por meio de análise cromatográfica, foi possível confirmar a suspeita de adulteração do óleo de lavanda comercial X ao apresentar quantidades expressivas de 3 glicóis diferentes em sua composição: tripropilenoglicol, propileno glicol e dipropilenoglicol. A realização de um salting-out deste insumo apresentou redução de 40% do volume da amostra e eliminou 2 dos 3 contaminantes cromatograma final, reduzindo também o terceiro glicol a concentração mínima, demonstrando que essa técnica pode sim ser utilizada como uma alternativa de baixo custo par a remoção de glicóis na amostra.

Paralelamente, a análise das outras três amostras comerciais A, B e C demonstrou que, apesar de nenhum deles apresentar substâncias diluentes, o fornecedor C possui quantidades alarmantes do aditivo salicilato de benzila e o fornecedor A possui um óleo com concentração demasiada de cânfora e acetato de linalila, podendo indicar adição artificial destes componentes para alteração olfativa do produto. Com isto, prova-se que o fornecedor B é a melhor alternativa de substituto do fornecedor X.

A técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectro de massa, apesar de ser cara para a pequena empresa, demonstra-se indispensável para garantir a qualidade de um óleo essencial para a indústria. Como visto, a adulteração pode comprometer até 40% do volume do insumo adquirido, sendo fundamental o investimento em análise cromatográfica na aquisição de um lote comercial de óleo essencial.

ANEXO A – LAUDO TÉCNICO DA AMOSTRA X

LAUDO TÉCNICO LABORATORIAL

Produto: ÓLEO ESSENCIAL DE LAVANDA ABRIALIS	Data da Emissão: 31 Outubro 2018
---	----------------------------------

Nome Científico: Lavandula angustifolia formety L. - Officinalis	Nome em Inglês: Lavender Abrialis Essential Oil
Procedência: Produto produzido na Índia	Forma de Extração: Arraste ao Vapor e Destilação
Parte Utilizada: Flores e Talos	CAS/EINECS: 8022-15-9 / 283-900-8

Lote: OELA4747	Fabricação: Setembro 2018
Uso Aplicação: Aromaterapia	Validade: 24 meses (considerando Frascos Lacrados)

Ecosustentabilidade: Produto produzido sem testes em animais. Produto GMO Free - Livre de organismos geneticamente modificados.

Conservação: Em local arejado e seco, temperatura 25º C, não expor este produto ao calor nem raios solares.

Características Físico-Químicas

Característica	Especificação	Resultado	
Aparência	Líquido límpido	De Acordo	-
Coloração	Incolor a Amarelado	De Acordo	-
Odor	Altíssimo Característico	De Acordo	-
Densidade a 20oC	0,8666 – 0,8885	0,8880	-
Índice Refração a 20oC	1,4475 – 1,4675	1,4600	-
GC (área %):	Conforme curva padrão	De Acordo	-

Model: CGS 14A | Sample: 0,5ul | Colum: C30 m.DI, 0,25 MM, Carbomax 20M | Karrier: Gás (H2) Detector FID

Contagem Microbiana

Característica	Especificação*	Resultado
Bactérias Totais – 1.000 UFC/g	<10 ² UFC/g	De Acordo
Fungos e Leveduras - 100 UFC/g	<10 ² UFC/g	De Acordo
Coliformes Totais	Ausente	De Acordo
E. Coli	Ausente	De Acordo
Staphylococcus Aureus	Ausente	De Acordo
Pseudomonas SP	Ausente	De Acordo

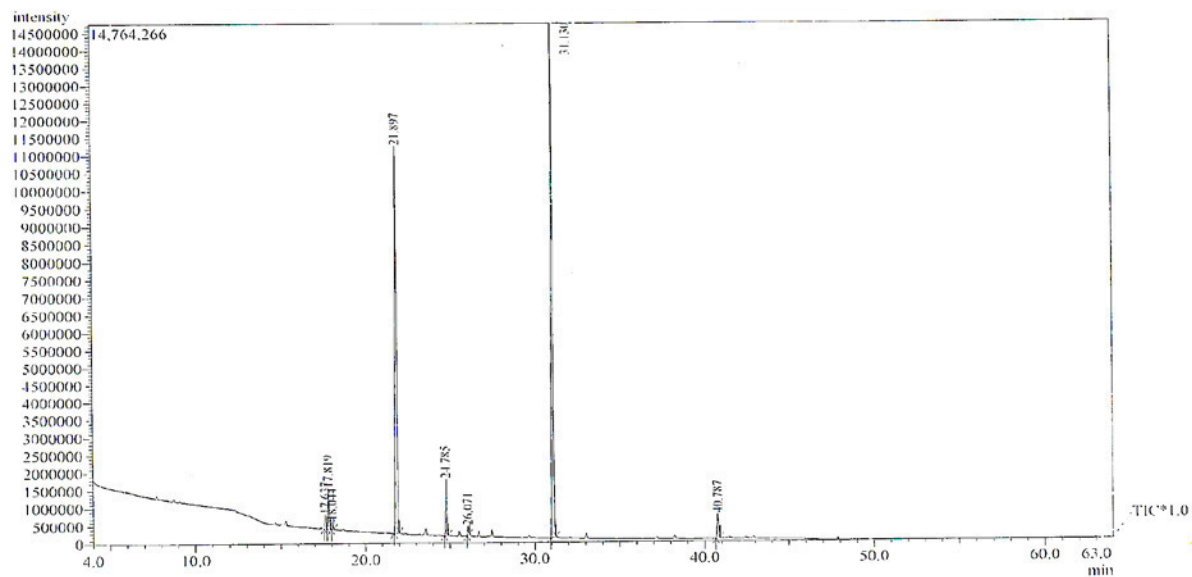
* Metodologia – Farmacopeia Brasileira – Vol. I-5 Ed. 2010

Observações:

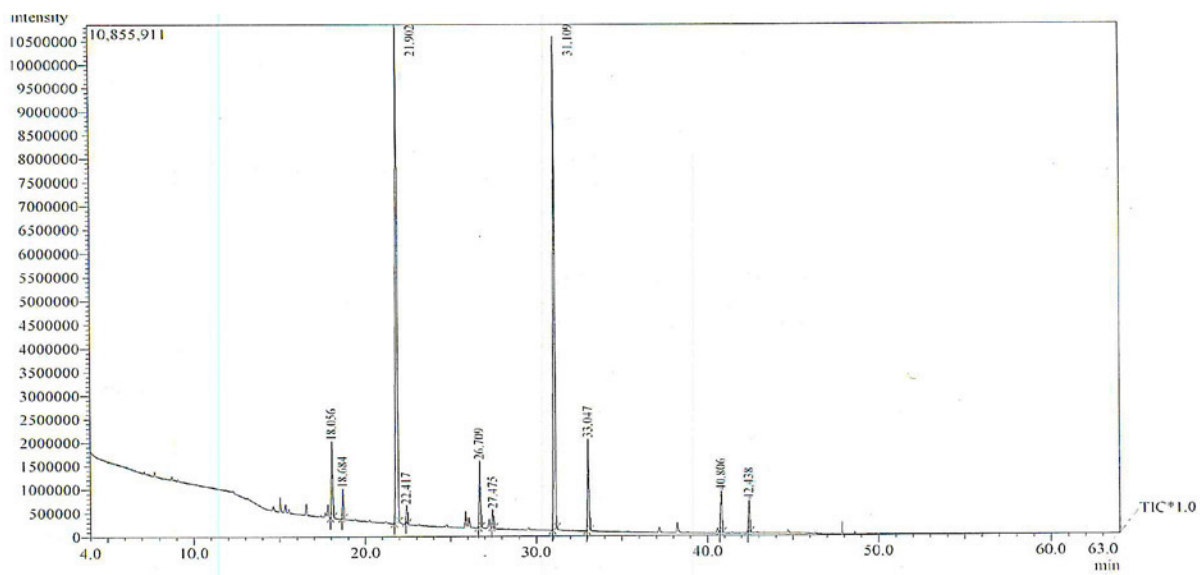
As informações aqui contidas são de caráter referencial, sendo reproduzidas de laudo oficial fornecido pelo fabricante do insumo e está vinculado diretamente à amostra anexa disponibilizada. Recomenda-se que nossos produtos sejam previamente testados e analisados em laboratório, verificando a conveniência de sua utilização antes de aplicá-los em produção de escala industrial.

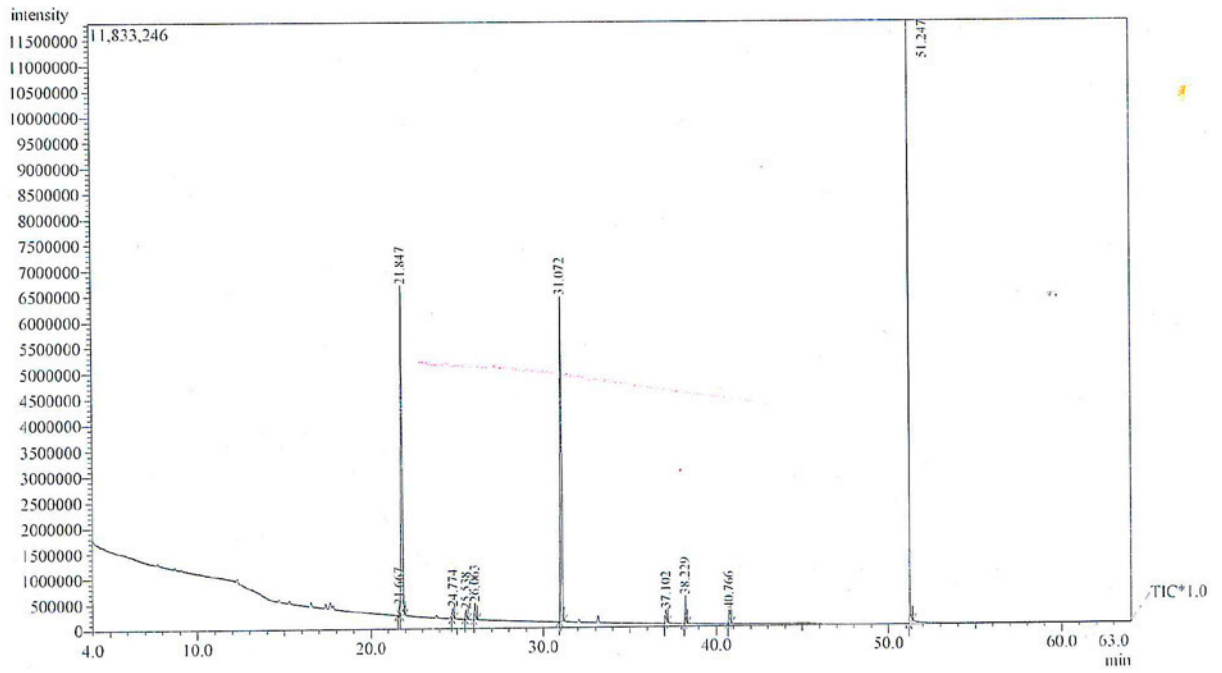
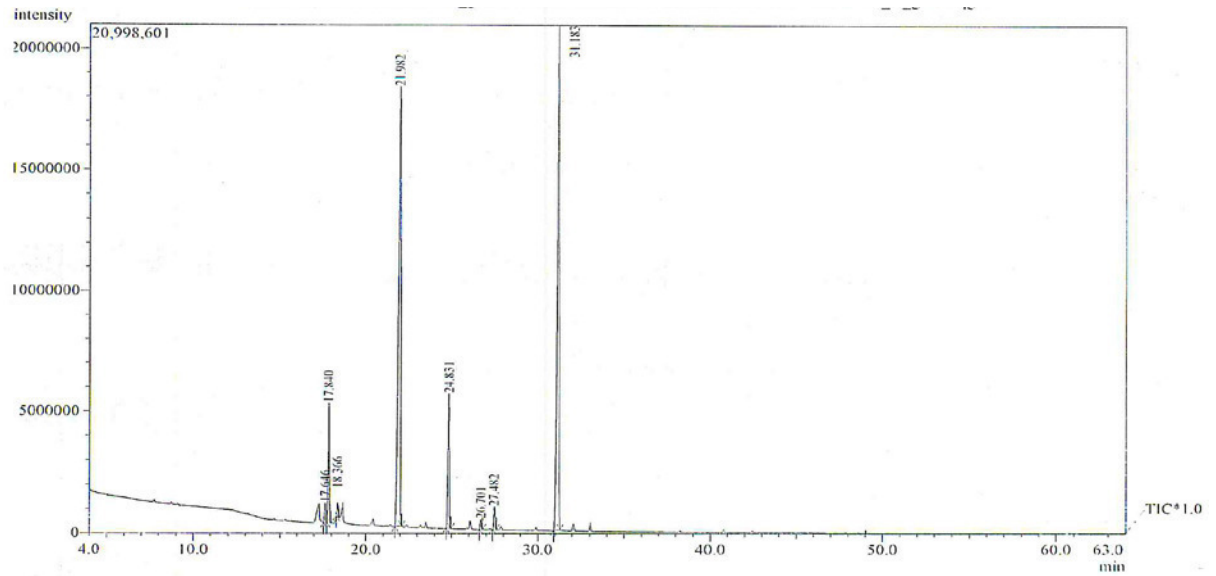
ANEXO B – ESPECTROS DE MASSA

Amostra Comercial A



Amostra comercial B



Amostra comercial C**Amostra X após salting-out**

ANEXO C – ESPECIFICAÇÕES DE CROMATOGRAFIA DA ISO 3515:2002

Table 1 — Chromatographic profile

Component	Spontaneous lavender		Clonal lavenders (principal origins)									
	France		France "Maillette"		Bulgaria		Russian Federation		Australia		Other origins	
	min. %	max. %	min. %	max. %	min. %	max. %	min. %	max. %	min. %	max. %	min. %	max. %
Limonene	—	0,5	—	0,3	—	0,6	—	1	—	0,5	—	1
1,8-Cineole ^a	—	1	—	0,5	—	2	—	2,5	—	1	—	3
β -Phellandrene ^a	Traces	0,5	—	0,2	—	0,6	—	1	—	0,5	—	1
<i>cis</i> - β -Ocimene	4	10	—	2,5	3	9	3	8	3	9	1	10
<i>trans</i> - β -Ocimene	1,5	6	—	2	2	5	2	5	0,5	1	0,5	6
3-Octanone	Traces	2	1	2,5	0,2	1,6	—	0,6	2	5	—	3
Camphor	Traces	0,5	—	1,2	—	0,6	—	0,6	—	0,5	—	1,5
Linalol	25	38	30	45	22	34	20	35	25	38	20	43
Linalyl acetate	25	45	33	46	30	42	29	44	25	45	25	47
Lavandulol	0,3	—	—	0,5	0,3	—	0,1	—	0,3	—	—	3
Terpinen-4-ol	2	6	—	1,5	2	5	1,2	5	1,5	6	—	8
Lavandulyl acetate	2	—	—	1,3	2	5	1	3,5	1	—	—	8
α -Terpineol	—	1	0,5	1,5	0,8	2	0,5	2	—	1,0	—	2

NOTE The chromatographic profile is normative, contrary to typical chromatograms given for information in annexes A and B.

^a 1,8-Cineole and β -phellandrene are often coeluted.

REFERÊNCIAS

- DO, T. K. T.; HADJI-MINAGLOU, F.; ANTONIOTTI, S.; FERNANDEZ, X. **Authenticity of essential oils**. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 66, p. 146–157, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.007>
- MITAROTONDA, A.; CURTIS, S.; JOHNSON, F. **From aromatherapy to cosmetics**. *H&PC Today*, United Kingdom, v. 12, Issue 6, p. 34–39, 2017.
- KUBECZKA, K. H. **Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications**, Second Edition. United States of America: CRC Press, p. 40–563 2015. <https://doi.org/10.1201/b19393>
- HIGASHI, N. **Propylene Glycol Dermatitis**. *JAAD* v. 24, Issue 1, p. 90–95, 1991. <https://doi.org/10.11340/skinresearch1959.26.859>
- ROTHENBORG, H. W.; HJORTH, N. (1968). **Allergy to Perfumes From Toilet Soaps and Detergents in Patients With Dermatitis**. *Archives of Dermatology*, 97, Issue 4, p. 417–421, 1968. <https://doi.org/10.1001/archderm.1968.01610100057008>
- MARINCAŞ, O.; FEHER, I. **A new cost-effective approach for lavender essential oils quality assessment**. *Industrial Crops and Products*, v. 125(April), p. 241–247, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.010>
- HERMAN, A.; HERMAN, A. P.; DOMAGALSKA, B. W.; MŁYNARCZYK, A. **Essential Oils and Herbal Extracts as Antimicrobial Agents in Cosmetic Emulsion**. *Indian Journal of Microbiology*, v. 53, Issue 2, p. 232–237, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12088-012-0329-0>
- CHATZOPOULOU, P. S.; GOLARIS, A. H.; KATSIOTIS, S. T. **Contribution to the analysis of the volatile constituents from some lavender and Lavandin cultivars grown in Greece**. *Scientia Pharmaceutica*, v. 71, Issue 3, p. 229–234, 2013. <https://doi.org/10.3797/scipharm.aut-03-21>
- BERGER, R. G. **Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability**. Berlin, Germany: Springer GmbH, p. 48, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-49339-6>
- BEALE, D. J.; MORRISON, P. D.; KARPE, A. V.; DUNN, M. S. **Chemometric analysis of lavender essential oils using targeted and untargeted GC-MS acquired data for the rapid identification and characterization of oil quality**. *Molecules*, v. 22, Issue 8, 2017. <https://doi.org/10.3390/molecules22081339>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Caderno de Tendências 2019 – 2020**. ABIHPEC, São Paulo. 2018. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/caderno-de-tendencias-2019-2020/>> Acesso em: 22 nov. 2019.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3515: Oil of lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.)**. Genebra, 2002.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **HSDB 8387: Benzyl salicylate**. PubChem Database, 2017. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/8387#section=Human-Health-Effects>> Acessado em: 22 nov, 2019).