



**Análise do potencial da orquídea *Dendrobium nobile*
para o uso cosmético**

Luiza Azevedo Cruz

**Projeto Final de Curso
Universidade Federal do Rio de Janeiro**

Orientador: Daniel Weingart Barreto. D.Sc.

Fevereiro de 2020

ANÁLISE DO POTENCIAL DA ORQUÍDEA *DENDROBIUM NOBILE* PARA O USO COSMÉTICO

LUIZA AZEVEDO CRUZ

Projeto de final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Suely Pereira Freitas

Érika Christina Ashton Nunes Chrisman

Bernardo Dias Ribeiro

Orientado por:

Daniel Weingart Barreto, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Cruz, Luiza Azevedo.

Análise do potencial da orquídea *Dendrobium nobile* para o uso cosmético / Luiza Azevedo Cruz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

82 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientador: Daniel Weingart Barreto.

1. *Dendrobium*. 2. Polissacarídeos. 3. Cosméticos Antioxidantes. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Daniel Weingart Barreto. I. Análise do potencial da orquídea *Dendrobium nobile* para o uso cosmético.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Professor Daniel Weingart Barreto pelos ensinamentos, auxílios e oportunidade durante toda a realização do projeto.

À Nathália Corado, por toda ajuda e atenção dada para continuidade do trabalho.

À Anna Costa, pelo auxílio, imprescindível apoio e ideias importantes para resolução de problemas em diversos momentos do projeto.

À todo pessoal do LPTN, Mariana, Paola, Rodrigo, Bárbara e Thais, por todo suporte dado. Todos vocês foram essenciais para meu crescimento e amadurecimento diante essa jornada.

À toda minha família, em especial à meu pai, Luiz Otávio, minha mãe, Andrea e minhas irmãs, Júlia e Beatriz, por sempre estarem ao meu lado, por todo amor, ensinamentos e valores passados, além de me apoiarem em todas as etapas da minha vida.

Nenhuma conquista seria possível sem a participação de todos vocês. Meus sinceros agradecimentos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ANÁLISE DO POTENCIAL DA ORQUÍDEA *DENDROBIUM NOBILE* PARA O USO COSMÉTICO

Luiza Azevedo Cruz

Fevereiro, 2020

Orientador: Daniel Weingart Barreto, D. Sc.

As plantas tradicionais chinesas, *Dendrobium*, vem sendo usadas na preparação de fitoterápicos em muitos países orientais por muitos anos. Mais de sessenta espécies de *Dendrobium* já foram encontradas e caracterizadas na China. Segundo a literatura, a cultura medicinal chinesa utiliza partes do caule para o tratamento de inflamação na garganta, febre e gastrite superficial crônica e/ou como um tônico para promover a produção de fluido corporal a fim de melhorar a qualidade de vida. Pesquisas já realizadas demonstraram que alcalóides e polissacarídeos foram os principais constituintes ativos presentes na planta *Dendrobium*. Quanto aos polissacarídeos, muitos estudos demonstraram suas atividades benéficas em atividades antioxidantes, estimulantes do sistema imunológico e antitumorais. Este trabalho tem como principal proposta a obtenção de um extrato contendo os compostos químicos que apresentam bioatividade da orquídea *Dendrobium nobile*, a fim de analisar seu potencial para aplicação cosmética em *skincare*, além da avaliação do poder antioxidante e fenóis totais de seu extrato concentrado. Os caules da *D. nobile* foram pré-tratados e em seguida foram realizados dois protocolos distintos a fim de avaliar as vantagens de cada processo e, dessa forma, fazer uma comparação do poder antioxidante dessas duas formas. Em ambos os protocolos, o extrato foi obtido por extração à água destilada a quente e, quando necessário a extração dos polissacarídeos, este foi precipitado com quatro volumes de etanol e centrifugado. Os polissacarídeos obtidos na centrifugação foram

secados na estufa. O melhor rendimento em polissacarídeo bruto obtido foi de 3,6%. Através da realização de testes como o Folin-Ciocalteu e DPPH, foi concluído que a *D. nobile* apresenta bioativos desejáveis para seu emprego na indústria cosmética, os quais devem ser estudados como um possível futuro agente antioxidante para formulações cosméticas de *skincare*. O uso da planta, do ponto de vista do manejo agrícola, tem potencial, tendo em vista que as orquídeas que não vendem ou que não vingam em muitos orquidários e floriculturas podem ser consideradas como um rejeito por estes, facilitando e possivelmente barateando a obtenção desta planta.

ABSTRACT

Traditional Chinese plants, *Dendrobium*, have been used in the preparation of herbal medicines in many eastern countries for many years. More than sixty species of *Dendrobium* have already been found and characterized in China. According to the literature, Chinese medicinal culture uses parts of the stem to treat throat inflammation, fever and chronic superficial gastritis and/or as a tonic to promote the production of body fluid in order to improve quality of life. Research demonstrated that alkaloids and polysaccharides were the main active constituents present in the *Dendrobium* plant. As for the polysaccharides, many studies have shown their beneficial activities in antioxidant, immune system and anti-tumor activities. This work main proposal is to obtain an extract containing the chemical compounds that present bioactivity of the orchid *Dendrobium nobile*, in order to analyze its potential for cosmetic application in *skincare*, in addition to the evaluation of the antioxidant power and total phenols of its concentrated extract. The stems of *D. nobile* were pre-treated and then two different protocols were applied in order to evaluate the advantages of each process and also to make a comparison of the antioxidant power of these two forms. In both protocols, the extract was obtained by extraction with hot distilled water and, when the extraction of the polysaccharides was necessary, four volumes of ethanol were used to precipitate it and then centrifuged. The polysaccharides obtained in the centrifugation were dried in the oven. The best yield in crude polysaccharide was 3.6%. Through tests such as Folin-Ciocalteu and DPPH, it was concluded that *D. nobile* presents desirable bioactive agents for its use in the cosmetic industry, which should be studied as a possible future antioxidant agent for cosmetic *skincare* formulations. The use of the plant, from the point of view of agricultural management, has potential, considering that the orchids that are left over, do not sell or do not succeed in many florists can be considered as a rejection, facilitating and making it cheaper to use this plant in the cosmetic industry.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	9
2.	OBJETIVOS	11
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1.	A Orquídea	12
3.2.	O gênero <i>Dendrobium</i>	14
3.3.	<i>Dendrobium nobile</i> Lindl.....	17
3.4.	Radicais Livres e seu funcionamento.....	21
3.5.	Antioxidantes.....	23
3.6.	Compostos Fenólicos	25
3.7.	Polissacarídeos em Orquídeas e seu efeito antioxidante.....	27
3.8.	Produtos Naturais.....	29
4.	ANÁLISE DO MERCADO.....	33
4.1.	A Indústria cosmética.....	33
4.2.	Dados Mercadológicos: Brasil e Mundo	36
4.3.	A indústria <i>skincare</i>	41
4.4.	Patentes concedidas.....	45
4.5.	Patentes submetidas	47
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	50
5.1.	Materiais.....	50
5.2.	Métodos	50
•	5.2.1.Fluxograma	50
•	5.2.2.Extração de Polissacarídeos com pré-tratamento	51
•	5.2.3.Extração de Polissacarídeos sem a pré-tratamento	57
•	5.2.4.Teste Fenóis Totais.....	61
•	5.2.5.Teste DPPH	63

6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
6.1.	Extração de Polissacarídeos com pré-tratamento	66
6.2.	Extração de Polissacarídeos sem pré-tratamento	67
6.3.	Teste Fenóis Totais.....	67
6.4.	Teste DPPH.....	68
6.5.	Discussão	70
7.	CONCLUSÕES.....	73
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

Os produtos naturais são utilizados pela humanidade desde os tempos mais antigos, sendo procurados para o alívio e cura de doenças. Ao longo dos milênios, as orquídeas têm atraído à atenção e curiosidade dos homens (SAVARIS, C.; 2015). O gênero de orquídeas *Dendrobium*, foco de estudo deste trabalho, é originário do sudeste asiático e através de sua beleza singular, estas plantas despertaram na humanidade uma atração pouco vista entre outros tipos de flores ornamentais, se tornando uma das plantas mais apreciadas e de maior valor comercial. São utilizadas como flor de corte, na composição de arranjos florais e buquês de noivas, ou como planta de vaso, com a longevidade mantida por várias semanas (ASSIS et al, 2005).

Por muitos anos, a China considerou o *Dendrobium* como “o ouro da medicina”, pois acreditavam que esta era capaz de salvar pacientes em condições críticas. Segundo a medicina tradicional chinesa, as hastes de várias espécies de *Dendrobium* eram amplamente usadas para diversos tipos de tratamentos, entre eles, distúrbios do sistema digestivo, tratamento de cataratas, para nutrir a pele, aumentar a função imunológica, entre outros.

Foram encontradas na literatura aplicações farmacêuticas, cosmética, terapêuticas e medicinais para as diversas espécies de *Dendrobium*; além de trabalhos de determinação e caracterização dos compostos moleculares presentes nestas plantas. No trabalho de SINGH et al (2015), a *Dendrobium denudans* apresentou um teor significativo de carboidratos, fenóis e flavonóides, e seu extrato indicou forte atividade antioxidante, enquanto os alcalóides, glicosídeos, aminoácidos, goma e mucilagens não apresentaram quantidades significativas. No trabalho de MORETTI et al, *Dendrobium speciosum* também apresentou grande atividade de eliminação de radicais livres, devido ao grande conteúdo de polifenóis. Cada vez mais os estudos sobre o *Dendrobium* têm se intensificado devido a potencial inibição e prevenção para com os efeitos do câncer, pela sua atividade imunoestimuladora e atividade antioxidante.

A intenção deste trabalho foi o estudo de um extrato feito a partir das hastes da orquídea *Dendrobium nobile*, que possa apresentar atividade biológica para uma futura análise do seu potencial para indústria cosmética, com aplicação em produtos para o cuidado da pele. Suas propriedades já reportadas na literatura induzem a possibilidade desses compostos serem uma potencial fonte de antioxidante provindo de recursos naturais, que pode ter grande importância como agente terapêutico na prevenção ou redução do dano oxidativo de tecidos e biomoléculas; dano o qual pode, eventualmente, escalar até mesmo para doenças degenerativas.

A obtenção da matéria prima é simples e não agressiva ao meio ambiente, já que se trata de uma planta decorativa muito utilizada no Brasil e parte de seus caules são descartados (COSTA, J.; 2018). A motivação deste trabalho é atender a demanda por produtos para a pele com ingredientes naturais, utilizando uma matéria prima ecologicamente correta com as propriedades ativas da *Dendrobium*.

O Brasil sempre manteve uma posição de destaque no ranking do consumo mundial de beleza e higiene, no entanto, ainda não é uma potência no setor de *skincare*. Porém esse cenário vem mudando nos últimos anos, mostrando potencial para crescimento. Segundo dados da ABIHPEC a categoria de cuidados com a pele subiu da 7° posição em 2008 para a 5° em 2013 (MARTINS, R.; 2014). Esse mercado tem encontrado uma demanda crescente por produtos naturais, devido a conscientização dos consumidores em relação à saúde e ao meio ambiente. Essa tendência deve ampliar o mercado para ingredientes como extratos botânicos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal proposta a análise dos fitoquímicos da orquídea *Dendrobium nobile*, a fim de validar seu potencial para aplicação como matéria prima para a indústria cosmética, especialmente em *skincare*.

Inicialmente foi identificado na literatura o perfil fitoquímico da espécie para identificação das principais moléculas presentes na *D. nobile*. A partir de diferentes métodos para extração dos compostos químicos bioativos desta espécie, foi obtido através de procedimentos experimentais: o rendimento de polissacarídeo em cada método, avaliação do poder antioxidante e quantificação dos fenóis totais dos extratos para cada processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A Orquídea

Orchidaceae, a maior e mais diversificada família de plantas da ordem Angiospermae compreende em torno de 25000 a 35000 espécies e de 750 a 850 gêneros e corresponde cerca de um décimo de todas as espécies de plantas do nosso planeta. Elas são encontradas em todas as regiões do mundo, com exceção da Antártica e desertos, sendo que a sua maior diversidade ocorre nas regiões tropicais e subtropicais (HOSSAIN, M., 2010). Essa amplitude de distribuição faz com que os hábitos das plantas sejam muito variados, tanto em seu caráter vegetativo como no que diz respeito ao tipo de substrato onde ocorrem, podendo apresentar hábitos terrestres, epifíticos, saprófitas ou rupícolas (BARRETO, D., 1999).

O epifitismo é a relação comensal entre duas plantas na qual uma vive sobre a outra, utilizando-a apenas de apoio e sem dela retirar nutrientes, ou seja, são plantas que não se enraízem no solo, se desenvolvem sobre árvores e outras estruturas. As plantas rupícolas exigem um pouco mais de matéria orgânica para sobrevivência; por isso vivem fixadas nos líquens e folhagens decompostas, acumuladas nas fendas e partes rebaixadas das pedras. As terrestres crescem sobre o solo, fixando suas raízes para obter nutrientes necessários ao desenvolvimento. Já as saprófitas são muito raras; estas não possuem clorofila e se alimentam de restos de animais ou vegetais em decomposição. Apenas uma orquídea pode ser genuinamente considerada saprófita, trata-se da curiosa *Rhizanthella garneri*, que algumas vezes floresce até mesmo dentro do solo (MORGAN, A. 2017).

As orquídeas podem ser consideradas a elite ornamental devido à complexidade de suas flores e sua beleza extraordinária, além da variedade de cores e formas das espécies, sendo hoje em dia, um produto que alimenta uma indústria multibilionária (HOSSAIN, M., 2010).

Orquídeas, assim como diversas outras plantas, produzem um grande número de fitoquímicos, dos quais poucos tiveram suas funções biológicas investigadas, enquanto outros continuam desconhecidos. Os fitoquímicos das orquídeas são categorizados como alcaloides, flavonoides, carotenoides, antocianinas e esteróis (HOSSAIN, M., 2010). Portanto, além de seu valor ornamental, muitas orquídeas têm uma aparente importância na indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética. Devido ao seu extenso valor, variadas espécies estão sendo usadas por suas intrigantes propriedades em diferentes países, como exemplo algumas espécies do gênero *Vanilla* fornecem a baunilha, muito utilizada na aromatização de bolos, sorvetes, balas e doces; o *salepo*, extraído das raízes tuberosas da *Anacamptis morio*, é um líquido turvo, rico em mucilagem e de sabor adocicado muito utilizado na produção de sorvetes (MORGAN, A. 2017). As imagens referentes às orquídeas citadas estão representadas nas Figuras 1 e 2.



Figura 1: *Vanilla*



Figura 2: *Anacamptis morio*

Entretanto, o fato que as orquídeas possam desempenhar um importante papel na fitoterapia é geralmente esquecido e/ou subestimado. A história das orquídeas começou com estas desempenhando um papel medicinal, segundo os chineses, e, desde então, um bom número de artigos e livros foram publicados sobre usos medicinais de orquídeas em torno do mundo. Porém as informações sobre essas plantas medicinais de alto valor são escassas e todas as informações existentes correspondem a uma determinada região ou comunidade. Portanto, é importante que as informações sobre os usos medicinais das orquídeas sejam agregadas para

que possam fornecer referências úteis para futuras pesquisas dessas ricas plantas (HOSSAIN, M., 2010).

3.2. O gênero *Dendrobium*

Dendrobium é um importante gênero de orquídeas do sudeste asiático formado por grande número de espécies vistosas, geralmente de fácil cultivo. Sejam suas espécies naturais ou híbridas produzidos pelo homem, estão entre as orquídeas mais difundidas e comuns em cultura. A maioria das espécies cultivadas é oriunda da Índia, Sudeste Asiático, Austrália e Nova Guiné. O nome deste gênero deriva da união de duas palavras gregas; *dendron*, que significa "árvore", e *bios*, que significa "vida"; referindo-se à maneira como vivem as espécies deste gênero, ou seja a sua natureza epífita.

Até o final do século passado o gênero *Dendrobium* foi tratado como um gênero o qual muitas espécies de difícil classificação entre os gêneros próximos eram subordinadas. Por este motivo chegou a conter mais de mil e cem espécies. Apesar de ainda não existir consenso entre os taxonomistas, com o advento da análise molecular, pôde-se entender melhor a evolução destas plantas e muitas propostas de divisão deste gênero têm sido apresentadas. Sabe-se hoje que o gênero *Dendrobium* divide-se em dois grandes grupos, um formado pelas plantas do continente asiático e outro pelas espécies provenientes das ilhas do sudeste asiático, sudoeste do Pacífico e Austrália. Ambos os grupos foram divididos em muitos gêneros mais manejáveis, com características morfológicas similares. Restam hoje em *Dendrobium* apenas cerca de 450 espécies, portanto ainda um grande gênero.

Existem muitas variações das orquídeas do gênero *Dendrobium*, no entanto, a maioria das espécies produz altos pseudobulbos roliços, com folhas por toda sua extensão, e florescem em cores e formas variadas. As flores têm largas pétalas e sépalas, as quais se agrupam em talos curtos ao longo dos

pseudobulbos por toda a primavera até o verão, dependendo da região geográfica onde se encontrar.

Atualmente, o comércio das orquídeas de gênero *Dendrobium* são frutos de cruzamento de espécies, em outras palavras, são híbridas. A floricultura híbrida se justifica por trazer mais resistência à determinada região, solo ou clima e por resultar em uma mistura de cores que enaltece ainda mais a orquídea.

Em relação ao cultivo da *Dendrobium*, seu local de cultivo deve ser bem arejado, com muita luminosidade, porém evitando o sol direto, pois este pode queimar as folhas. A temperatura é intermediária, temperaturas muito baixas podem provocar queda das folhas, e a umidade relativa ideal do ar é moderada. Na época de crescimento, necessita de regas frequentes e abundantes, principalmente no verão, deixando-se secar a orquídea entre regas para que suas raízes não fiquem encharcadas e percam a capacidade de respiração.

Por muitos anos, a China considerou o *Dendrobium* como “o ouro da medicina”, pois acreditavam que esta era capaz de salvar pacientes em condições críticas. A tradicional medicina chinesa considera como benefícios da *Dendrobium* a nutrição do fluido corporal, especialmente o tratamento de doenças relacionadas ao pulmão e estômago; o aumento da função imunológica, uma vez que é uma planta rica em polissacarídeos; o fortalecimento dos tendões e ossos, alívio de dores nas articulações e redução do reumatismo, além disso, pesquisas farmacológicas modernas mostram que existe potencial para melhorar o estresse, prevenir ou interromper a fadiga, promover a circulação, além de melhorar a visão ao prevenir e tratar catarata senil; estudos clínicos evidenciam que é capaz não só de aumentar a atividade da insulina, como reduzir significativamente o nível de açúcar no sangue, e portanto tem sido usada como remédio para diabetes; o auxílio em prol do prolongamento da vida, perda de peso e nutrição da pele de forma a evitar o aparecimento de rugas, uma vez que estudos modernos confirmam vestígios de elementos responsáveis por um efeito anti envelhecimento maior que o existentes em outras ervas (TCM WINDOW).

Em 1892 Émile Wildeman, um botânico belga, iniciou estudos sobre alcalóides extraídos de orquídeas europeias. O primeiro alcalóide isolado de orquídeas foi a dendrobina, em 1932, de um medicamento chinês chamado “Chin-Shi-Hu” preparado a partir de *Dendrobium nobile* e estudos posteriores concluíram um efeito analgésico quando administrada a camundongos e um efeito antipirético quando administrada a coelhos.

“Shih-hu” é um termo usado na China para descrever todas as espécies de *Dendrobium* e algumas espécies de *Flickingeria* que são utilizadas como medicamento. O *Dendrobium* é considerado uma das cinquenta ervas fundamentais da medicina tradicional chinesa. São muitas as espécies de *Dendrobium* na China, mas apenas algumas delas, especialmente a *Eugenanthe*, fornecem a droga Shih-hu em suas várias formas. Geralmente, o Shih-hu inclui orquídeas como *Chin chai Shih-hu* (*Dendrobium* Gancho Dourado), *Er HuanShih-hu* (*Dendrobium* Brinco), *Ma poenShih-hu* (*Dendrobium* Chicote de Cavalo), *HuantsaoShih-hu* (Erva Amarela *Dendrobium*) e *YukueShih-hu* (Melon *Flickingeria*). Entre eles, o Er HuanShih-hu (Brinco *Dendrobium*), por exemplo, foi usado como tratamento de estomacite no Japão, tratamento para suores noturnos em Taiwan, para fortalecimento dos rins e para curar a impotência. Na Coréia, essa espécie também era empregada contra a impotência, e toda a planta era usada como antipirética, tônica e péptica. Plantas importadas para a Malásia por fitoterapeutas chineses foram creditadas como tendo propriedades tônicas, estomacais, peitorais e antiflogísticas (KONG, J.; GOH, N.; CHIA, L.; CHIA, T., 2003).



Figura 3: *Dendrobium nobile*. Fonte:
https://www.crocus.co.uk/plants/_/dendrobium-spring-dream-gx-apollo-pbr/classid.2000028201/

3.3. *Dendrobium nobile* Lindl

Dendrobium nobile Lindl, representada na Figura 3, é uma das diversas espécies de orquídea, a qual é amplamente distribuída na Ásia, incluindo Tailândia, Laos, Vietnã e China. Ela tem sido usado como uma planta medicinal e comestível por milhares de anos na China, sendo esta espécie a mais comumente usada na preparação de *Shih-hu*. Era usado como tônico e medicamento fortalecedor. Também tem a reputação de promover longevidade e servir como afrodisíaco. As hastes são usadas para aliviar a sede, acalmar a inquietação, acelerar a convalescença e reduzir o ressecamento da boca. As propriedades próprias de *Shih-hu* são as de uma medicação estomacal, peitoral, antiflogística, analgésica e antipirética. Também era usado para tratar reumatismo, transpiração excessiva, fraqueza provocada pela

sede, impotência, entrópio, leucorréia e dor menstrual (KONG, J.; GOH, N.; CHIA, L.; CHIA, T., 2003).

Suas hastes secas, a principal parte medicinal, têm sido estudadas por seu “reforço” de fluidos corporais, nutrição sangüínea, promoção da secreção de saliva, redução da febre, tratamento de gastrite crônica, depressão dos níveis de colesterol e imunestimulação (JIN et al, 2017). Esta espécie foi registrada na Farmacopéia Chinesa, edição de 2015, e seu nome chinês é “Jin-Chai-Shi-Hu” (WANG et al., 2010).

Grande parte das orquídeas *Dendrobium* aprecem regiões de clima tropical, e por esse motivo se adaptaram bem às condições brasileiras. A *Dendrobium Nobile* é uma das espécies mais conhecidas que representam o gênero no Brasil, a qual apresenta o labelo com um tom diferente, geralmente mais escuro, o que dá origem ao nome popular de "olhos de boneca", uma vez que possuem o centro arredondado e escuro, circundado por uma área mais clara, lembrando a imagem de um olho. É uma planta que está perfeitamente adaptada às condições climáticas do Brasil em regiões de clima de frio, onde passam pela diferença térmica de temperatura do dia para a noite e experimentam um ar mais seco que causa um stress hídrico, fazendo com que a planta até perca as folhas, mas permitindo que ela floresça abundantemente para proliferar a sua espécie, formando belíssimos arranjos florais que perduram em média 20 dias.

Dentre o gênero *Dendrobium*, a maioria dos estudos realizados tem se concentrado na bioatividade e tipos estruturais de algumas pequenas moléculas presentes, como o bibenzil, fenantreno, antraceno, flúor, cumarina, flavona, cinamato, sesquiterpeno, esterol, ácidos graxos e alcalóides; enquanto os polissacarídicos foram muito menos investigados. Foi apresentado nas Figuras 4,5 e 6 algumas dessas moléculas. Segundo pesquisas já realizadas, foi provado que o polissacarídeo e o alcaloide são os principais componentes ativos da *Dendrobium*. Há muitos relatos publicados que demonstraram que o polissacarídeo tem contribuições benéficas em atividades antioxidantes, imunológicas e antitumorais. Polissacarídeos de algumas espécies de *Dendrobium* foram estudados, como *Dendrobium huoshanense*, *Dendrobium chrysotoxum* Lindl e *Dendrobium Nobile* (LUO, A.X.; HE, X.J.; ZHOU, S.D.; FAN, Y.J.; HE, T.; CHUN, Z, 2009).

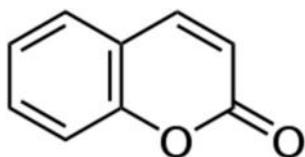


Figura 4: Cumarina

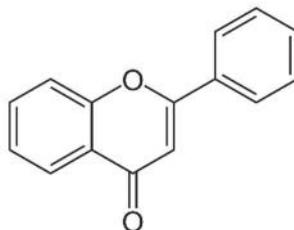


Figura 5: Flavona

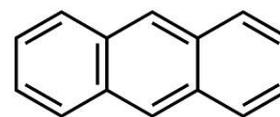


Figura 6: Antraceno

Embora os polissacarídeos da *D. nobile* têm sido pouco reportados, existem estudos sobre os compostos de baixa massa molar extraídos desta espécie e constatou-se, que vários destes compostos apresentam atividade antitumoral e anti-mutagênica (WANG et al., 2010). Segundo as análises de isolamento dos polissacarídeos das hastes da *D. nobile* realizadas, foi reportado que os polissacarídeos desta planta são heteropolissacarídeos com a dominância de manose, glicose, galactose e pequenas quantidades de monossacarídeos como ramnose, arabinose e xilose (LUO et al., 2009; WANG et al., 2010; LUO et al., 2010).

No trabalho de Luo et al. (2009), testes preliminares de atividade in vitro revelaram que os polissacarídeos extraídos da *D. nobile* (DNP) tem uma valiosa atividade de eliminação de radicais livres nos radicais ABTS, segundo apresentado na Figura 7, e um apreciável efeito de eliminação nos radicais hidroxila, como exibido na Figura 8. O ensaio ABTS é frequentemente utilizado na avaliação do poder antioxidante total de compostos individuais e de misturas complexas de várias plantas, portanto este reflete o índice da atividade antioxidante das amostras de teste; já os radicais hidroxila são os principais responsáveis pela lesão oxidativa das biomoléculas. Foi observado em ambos ensaios que os polissacarídeos da *D. nobile* (DNP) exibiram, em geral, um efeito de eliminação mais fraco do que a vitamina C, apesar de apresentar uma atividade de eliminação semelhante à vitamina C em determinados pontos (LUO et al.; 2009).

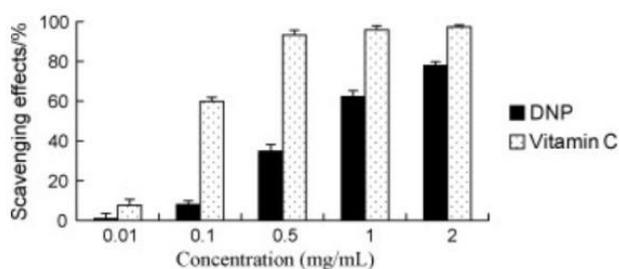


Figura 7: Ensaio ABTS

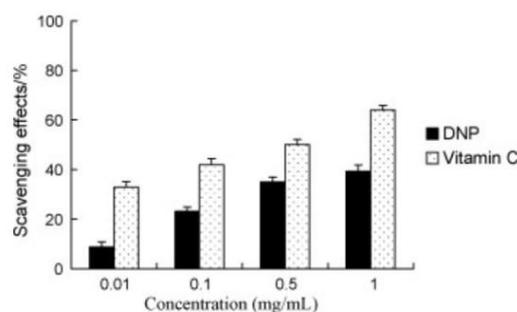


Figura 8: Ensaio hidroxila

Por outro lado, o teste com o radical livre DPPH, o qual é uma ferramenta para avaliar as atividades de eliminação de radicais livres de compostos naturais, indicou que os polissacarídeos da *D. nobile* não apresentavam efeitos significantes para eliminação deste radical; os resultados exibiram uma atividade de eliminação de radicais muito baixa em cada ponto de concentração, e muito menor do que a vitamina C conforme apresentado na Figura 9 (LUO et al.; 2009).

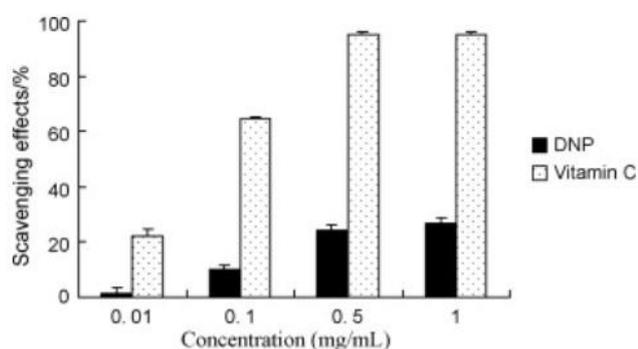


Figura 9: Ensaio DPPH

De um modo geral foi concluído que o polissacarídeo dessa planta poderia ser explorado como um novo potencial antioxidante. Além disso um grande número de estudos mostrou que polissacarídeos puros foram mais eficazes na capacidade antioxidante in vitro do que os polissacarídeos brutos (LUO et al.; 2009).

Para tanto, os polissacarídeos extraídos do caule da *D. nobile* foram sucessivamente purificados e fracionados por cromatografia em coluna, resultando em quatro frações principais de polissacarídeos. Um grande número de estudos mostrou que a atividade biológica dos polissacarídeos deveria estar relacionada à característica estrutural dos polissacarídeos, incluindo pesos moleculares, composições e configurações de monossacarídeos (LUO et al.; 2010).

No trabalho de Wang et al., concluiu-se que os polissacarídeos de *D. nobile* foram potentes inibidores do crescimento de células tumorais e mostraram atividades antitumorais seletivamente mais altas contra células suspensas do que as aderentes; sendo que as diferenças observadas na atividade antitumoral entre as várias frações de polissacarídeos foram provavelmente devido à diferentes composições de monossacarídeos, originadas das diferentes extrações. Muitos

fatores são responsáveis por afetar as atividades das frações polissacarídeas, tais como composição de monossacarídeos, massa molecular, resíduos de glicosil, viscosidade e conformação da cadeia. As atividades antitumorais dos polissacarídeos de alta massa molar foram consideradas como consequência da estimulação da resposta imune no hospedeiro, ao invés de matar diretamente as células tumorais (WANG et al., 2010).

3.4. Radicais Livres e seu funcionamento

Os radicais livres são moléculas orgânicas ou inorgânicas altamente instáveis, as quais possuem um número ímpar de elétrons em sua última camada eletrônica, e é justamente este não emparelhamento de elétrons da última camada que confere alta reatividade a esses átomos ou moléculas (FERREIRA, A.L.A; MATSUBARA, L.S., 1999). É interessante ressaltar que o seu papel no organismo não é apenas maléfico, sua presença também é crítica para a manutenção de muitas funções fisiológicas normais. A maioria dos radicais livres age muito rapidamente, podendo ser produzidos com a mesma velocidade com que desaparecem, sendo que quando atacam podem transformar a molécula atacada em um outro radical livre, gerando reações em cadeia bastante danosas (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007).

A principal fonte de radicais livres produzidos no organismo vem do metabolismo normal do oxigênio a partir da energia recebida por este átomo extremamente reativo, o qual de alguma forma perdeu um elétron de sua camada mais externa. Uma fração de aproximadamente 95% do oxigênio é metabolizada até água via cadeia eletrônica e os outros 5% formam radicais livres que também podem ser aproveitáveis em alguns processos fisiológicos, especialmente na fagocitose (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007).

Os radicais livres podem ser gerados no citoplasma, nas mitocôndrias ou na membrana e o seu alvo celular, as proteínas, lipídeos, carboidratos e DNA, estão relacionados com o seu sítio de formação. Entre as principais formas reativas do oxigênio, o O_2^- apresenta uma baixa capacidade de oxidação, o H_2O_2 não é

considerado um radical livre verdadeiro, mas é capaz de atravessar a membrana nuclear e induzir danos na molécula de DNA por meio de reações enzimáticas e o OH^\cdot tem uma pequena capacidade de difusão e é considerado o mais reativo na indução de lesões nas moléculas celulares (BIANCHI, M.L.P; ANTUNES, L.M.G., 1999). Devido à força das ligações de hidrogênio que mantém as moléculas de água juntas nos sistemas vivos, o radical livre hidroxila normalmente não ocorre. Porém, quando uma pessoa é exposta à radiação, essas ligações podem se romper, gerando radicais hidroxila. Se estes radicais atingirem o DNA, ocorrem reações em cadeia causando danos e mutações no material genético ou até mesmo o rompimento dos filamentos de DNA (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007).

Os radicais livres são formados de modo natural pelo metabolismo humano, mas fatores como a poluição do ar, tabagismo, exposição à radiação, exercícios físicos, álcool, processos inflamatórios e ingestão de determinadas drogas ou materiais pesados podem também ser fontes de espécies reativas como os superóxidos, ânion hidroxila, peróxido de hidrogênio e unidade simples de oxigênio (STEINER, 2008). Para atingir a estabilidade, estas moléculas captam elétrons de outras moléculas químicas e também de componentes vitais, como, por exemplo, células na parte superficial da epiderme degradando os fibroblastos da derme e podendo, inclusive, lesionar a cadeia de DNA, proteínas, carboidratos, lipídios e as membranas celulares na parte mais profunda da epiderme, causando até mesmo câncer nos casos mais graves (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007).

A peroxidação lipídica, uma das sequelas geradas pela ação dos radicais livres, causa danos às membranas celulares e leva ao envelhecimento da pele, aterosclerose e outros sinais de danos à pele. Além do envelhecimento cutâneo, as espécies reativas de oxigênio estão implicadas nos processos de fotoenvelhecimento, carcinogênese e inflamação (STEINER, 2008).

O desequilíbrio entre as moléculas oxidantes e antioxidantes que resulta na indução de danos celulares pelos radicais livres é chamado de estresse oxidativo. A ocorrência do estresse oxidativo moderado, frequentemente é acompanhada do aumento das defesas antioxidantes enzimáticas, mas a produção de uma grande quantidade de radicais livres pode causar danos e morte celular. Os danos oxidativos induzidos nas células e tecidos têm sido relacionados com a etiologia de

várias doenças, incluindo doenças degenerativas tais como as cardiopatias, aterosclerose e problemas pulmonares. Os danos no DNA causados pelos radicais livres também desempenham um papel importante nos processos de mutagênese e carcinogênese (BIANCHI, M.L.P; ANTUNES, L.M.G., 1999).

3.5. Antioxidantes

Com o objetivo de retardar ou prevenir a deterioração, dano ou destruição provocada pela oxidação são empregadas substâncias antioxidantes. Os antioxidantes podem ser encontrados naturalmente em nosso organismo e em alimentos. Uma ampla definição de antioxidante é qualquer substância que, presente em baixas concentrações quando comparada a do substrato oxidável, atrasa ou inibe a oxidação deste substrato de maneira eficaz. O mecanismo de ação dos antioxidantes permite, ainda, classificá-los como antioxidantes de prevenção, que impedem a formação de radicais livres; varredores, que impedem o ataque de radicais livres às células, e de reparo, que favorecem a remoção de danos à molécula de DNA e a reconstituição das membranas celulares danificadas (STEINER, 2008).

Os antioxidantes são capazes de interceptar os radicais livres gerados pelo metabolismo celular ou por fontes exógenas, impedindo estes atinjam os lipídeos, os aminoácidos e as bases do DNA, evitando a formação de lesões e perda da integridade celular. Os antioxidantes obtidos da dieta, tais como as vitaminas C, E e A, os flavonoides e carotenoides são extremamente importantes na interceptação dos radicais livres (BIANCHI, M.L.P; ANTUNES, L.M.G., 1999).

Há naturalmente presentes em nossos organismos antioxidantes como a superóxido dismutase, a catalase e a glutathione peroxidase que reagem com os compostos oxidantes e protegem as células e os tecidos do estresse oxidativo (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007; BIANCHI, M.L.P; ANTUNES, L.M.G., 1999). O desempenho dos antioxidantes no organismo depende dos tipos de radicais livres formados; onde e como são gerados esses radicais; análise e

métodos para a identificação dos danos, e doses ideais para obter proteção. Assim, é perfeitamente possível que um antioxidante atue como protetor em determinado sistema, mas que falhe na proteção, ou mesmo que aumente as lesões induzidas em outros sistemas, ou tecidos. A vitamina C, por exemplo, atua na fase aquosa como um excelente antioxidante sobre os radicais livres, mas não é capaz de agir nos compartimentos lipofílicos para inibir a peroxidação dos lipídeos (BIANCHI, M.L.P; ANTUNES, L.M.G., 1999).

Em adição aos efeitos protetores dos antioxidantes endógenos, a inclusão de antioxidantes na dieta é de grande importância para uma manutenção adequada da saúde no nosso organismo, principalmente alimentos como frutas, verduras e legumes, os quais contêm agentes antioxidantes, tais como vitaminas C, E e A, a clorofilina, os flavonóides, carotenóides, curcumina e outros que são capazes de restringir a propagação das reações em cadeia e as lesões induzidas pelos radicais livres (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007; BIANCHI, M.L.P; ANTUNES, L.M.G., 1999).

É importante frisar que existem antioxidantes certos para cada tipo de radical livre. Deve-se conhecer o tipo de radical livre lesivo e qual o mecanismo que este age para poder definir o antioxidante adequado para combatê-lo. O entendimento da formação de radicais livres a partir dos fenômenos de oxidação lipídica tem importância para o esclarecimento do porquê utilizar antioxidantes em formulações farmacêuticas e cosméticas bem como compreender a maneira como estes agem (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007).

A adição de antioxidantes nas formulações não é tão simples como se supõe, devendo-se considerar uma série de fatores e características de tais substâncias, como por exemplo inércia fisiológica e compatibilidade com os outros componentes da formulação. Os antioxidantes tópicos devem ser absorvidos pela pele e liberados para o tecido-alvo na forma ativa. Entretanto, muitos produtos se oxidam e se tornam inativos antes mesmo de alcançarem o alvo. A absorção é um processo muito importante e depende de vários outros fatores, como, por exemplo, a forma molecular do composto ativo, suas propriedades físico-químicas, se sua solubilidade em água ou em lipídeos, seu pH e o veículo que contém o produto (STEINER, 2008).

Além disso, é imprescindível a adição dos antioxidantes antes do início das reações de oxidação, haja vista se os mesmos forem adicionados após o início da cascata oxidativa suas moléculas seriam imediatamente destruídas. Se seguidos tais princípios, contribui-se significativamente para a obtenção de produtos cosméticos estáveis durante as etapas de produção, envasamento, estocagem, comercialização, distribuição e utilização pelo consumidor, de forma segura e estável (CHORILLI; LEONARDI; SALGADO, 2007).

Entre os antioxidantes presentes nos vegetais, os mais ativos e frequentemente encontrados são os compostos fenólicos, tais como os flavonoides. As propriedades benéficas desses compostos podem ser atribuídas à sua capacidade de atuar como antioxidantes na inativação dos radicais livres, em ambos os compartimentos celulares lipofílico e hidrofílico. Esses compostos têm a capacidade de doar átomos de hidrogênio e, portanto, inibir as reações em cadeia provocadas pelos radicais livres. Os fenólicos mais estudados são o ácido caféico, o ácido gálico e o ácido elágico; enquanto os flavonoides mais investigados são a quercetina, a miricetina, a rutina e a naringenina. Esses compostos de considerável importância na dieta podem inibir o processo de peroxidação lipídica e inibir os processos da oxidação em certos sistemas, mas isso não significa que eles possam proteger as células e os tecidos de todos os tipos de danos oxidativos; também podem apresentar atividade pró-oxidante em determinadas condições (BIANCHI, M.L.P; ANTUNES, L.M.G., 1999).

3.6. Compostos Fenólicos

Compostos fenólicos são metabólitos secundários que ocorrem naturalmente em plantas e incluem uma infinidade de estruturas químicas, desde uma simples molécula como um ácido fenólico até compostos altamente polimerizados como taninos condensados. Eles estão presentes em frutas, legumes, folhas, castanhas, sementes, flores e cascas vegetais. São classificados em pelo menos 10 grupos diferentes, dependendo da sua estrutura química e reatividade (CIPRIANO, P., 2011). Quimicamente podem ser definidos como substâncias que possuem pelo

menos um anel aromático no qual ao menos um hidrogênio é substituído por um grupamento hidroxila (VIZZOTTO et al, 2010).

Os compostos fenólicos estão disponíveis nos alimentos como ácidos fenólicos, flavonoides, lignanas, estilbenos, cumarinas e taninos. Cerca de 5000 compostos fenólicos já foram identificados, o que inclui cerca de 2000 flavonoides de ocorrência natural (CIPRIANO, P., 2011). Considerando as fontes vegetais, estes podem ser divididos em dois grupos: os flavonoides e os não flavonoides, sendo que ambos são metabolitos secundários presentes em frutas e vegetais.

A distribuição dos flavonoides nos vegetais depende de diversos fatores de acordo com a fila/ordem/família do vegetal, bem como da variação das espécies e o grau de acesso à luminosidade, especialmente raios ultravioleta B, uma vez que a formação dos flavonoides é acelerada pela luz. Consequentemente, plantas cultivadas em estufas, onde os raios ultravioleta são bloqueados, apresentam o conteúdo de flavonoides reduzido. Os flavonoides são formados da combinação de derivados sintetizados da fenilalanina (via metabólica do ácido chiquímico) e ácido acético (DEGÁSPARI et al; 2004).

Pesquisas científicas tem relatado que estes compostos possuem múltiplos efeitos bioquímicos e farmacológicos como atividade antioxidante, ação anti-inflamatória, antialérgica, vasodilatadora, inibição da agregação de plaquetas nos vasos sanguíneos, inibição da oxidação do colesterol LDL, bem como na atividade antimicrobiana (CIPRIANO, P., 2011). Além disso, também apresenta importância na proteção das plantas contra fatores ambientais e bióticos adversos, sendo fundamentais para a própria conquista do ambiente terrestre pelas plantas. Esse é o caso da lignina, a qual proporciona o desenvolvimento do sistema vascular, dando rigidez aos vasos. De modo coerente com essa hipótese, plantas primitivas que habitam principalmente ambiente úmido, como briófitas e pteridófitas, são pobres em compostos fenólicos (VIZZOTTO et al, 2010).

Alguns flavonoides apresentam-se associados com a proteção e redução ao risco de doenças como catarata, câncer, aterosclerose, isquemia e alterações no sistema nervoso. Isto pode ser justificado devido à sua ação antioxidante em baixas

concentrações, enquanto que, em altas concentrações comportam-se como proantioxidantes, visto que são susceptíveis à oxidação (CIPRIANO, P., 2011).

Os fenólicos se incluem principalmente na categoria de sequestradores de radicais livres, ainda que também possam exercer sua ação antioxidante através de outros mecanismos, como quelantes de íons metálicos que catalisam reações de oxidação. Esses compostos interferem na oxidação dos lipídeos e de outras moléculas por uma rápida doação de um átomo de hidrogênio aos radicais livres. No entanto, a eficiência dos compostos fenólicos como antioxidantes depende, em grande parte, de sua estrutura química. O fenol por si só é inativo como antioxidante, entretanto, os compostos *orto* e *para* difenólicos possuem atividade antioxidante, a qual é aumentada com a substituição de seus átomos de hidrogênio por grupos etila ou *n*-butila (CIPRIANO, P., 2011).

3.7. Polissacarídeos em Orquídeas e seu efeito antioxidante

Polissacarídeos existem amplamente nas plantas, fungos, bactérias, algas e animais; são constituintes essenciais de todos os organismos vivos e estão associados a variedade de funções vitais que sustentam a vida. Assim como as proteínas e os polinucleotídeos, eles são biomacromoléculas essenciais nas atividades da vida e desempenham papéis importantes como servir de componentes estruturais para paredes celulares, armazenamento de energia, reconhecimento celular, sinalização, diferenciação celular, proliferação celular e respostas imunológicas, uma vez que estes apresentam uma grande variabilidade estrutural. Este enorme potencial para variabilidade na estrutura dos polissacarídeos fornece a flexibilidade necessária para os mecanismos reguladores precisos de várias interações intracelulares em organismos superiores. Nos últimos anos, alguns polissacarídeos bioativos isolados de fontes naturais têm atraído muita atenção no campo da bioquímica e farmacologia (YANG, L., ZHANG, L.; 2009).

Os polissacarídeos são conhecidos como carboidratos complexos, ou seja, é uma espécie muito importante de biopolímeros e representam uma classe

estruturalmente diversa de macromoléculas de ocorrência relativamente difundida na natureza. Com o rápido desenvolvimento de técnicas analíticas, um grande número de métodos foram desenvolvidos para a identificação e quantificação de polissacarídeos, os quais têm atraído uma atenção cada vez maior em uma variedade de estudos de atividade biológica. Polissacarídeos são polímeros naturais de aldoses e/ou cetoses ligados entre si através de ligações glicosídicas. São chamados de homoglicanos quando há apenas um tipo de unidade monossacarídica e heteroglicanos quando mais de um tipo de monossacarídeo está presente.

Os polissacarídeos possuem estruturas complexas porque existem muitos tipos de ligações interligadas entre diferentes resíduos de monossacarídeos, podendo formar estruturas secundárias que dependem da conformação de açúcares presentes, peso molecular e ligação de hidrogênio inter e intramoleculares. Devido a esse fato, os polissacarídeos oferecem uma grande capacidade de transportar informações biológicas porque apresentam um enorme potencial de variabilidade estrutural. Os nucleotídeos nos ácidos nucléicos e os aminoácidos nas proteínas podem interconectar de uma só maneira, enquanto as unidades monossacarídicas em oligossacarídeos e polissacarídeos podem se interconectar vários pontos para formar uma grande variedade de ramificada ou linear estruturas (WANG et al.; 2013).

Nos últimos anos, os polissacarídeos de origem vegetal surgiram como uma importante classe de produtos naturais bioativos, fortemente afetados por suas estruturas químicas e conformações em cadeia. Foram observados em uma ampla gama de polissacarídeos atividades antitumoral, imunológica, anti-inflamatória, anticoagulante, hipoglicêmica e antiviral e devido a isso constituem o tema de vários estudos recentes (YANG, L.; ZHANG, L.; 2009).

Os polissacarídeos são essenciais para muitos campos de pesquisa, como por exemplo para estudos bioquímicos em glicobiologia, como potenciais drogas dirigidas a enzimas ou receptores envolvidos função e metabolismo devido à biodegradabilidade desses biopolímeros; e também como materiais avançados devido a sua biocompatibilidade, capacidade de formação de estrutura e propriedades ambientalmente benignas; e ainda são considerados ingredientes

chave para a produção de biomateriais em cosméticos, alimentos, dispositivos médicos e produtos farmacêuticos (GARCÍA-GONZALEZ et al., 2011).

Nas últimas décadas, as atividades biológicas dos polissacarídeos têm atraído cada vez mais atenção na bioquímica e farmácia. O efeito antioxidante é uma das principais atividades biofarmacológicas promissoras dos polissacarídeos e que pode ser explorado como novos potenciais antioxidantes naturais. Os antioxidantes se tornaram muito importantes na nutrição humana devido às altas concentrações ingeridas de radicais livres em lipídios; e são amplamente distribuídos em vegetais, tecidos animais e microrganismos, protegendo-os do estresse oxidativo. Os vegetais são as principais fontes mais ricas de antioxidantes naturais, podendo ser encontradas em ervas, frutas, plantas, especiarias, cereais, grãos, sementes oleaginosas, sementes leguminosas, chás, café e cacau, assim como os fenólicos, os carotenoides e os polissacarídeos (WANG et al., 2013).

3.8. Produtos Naturais

Os avanços das pesquisas em biotecnologia e as transformações no perfil dos mercados de consumo têm propiciado novas oportunidades para diversos segmentos industriais contemporâneos e uma das inovações representativas desses processos está associada ao desenvolvimento de produtos cosméticos derivados de ativos naturais da biodiversidade. A expansão do consumo de produtos desenvolvidos com bases naturais vai de encontro com alguns dos novos valores da nossa sociedade contemporânea e que estão relacionados à qualidade de vida em geral, à beleza, ao bem-estar e ao prazer, onde a saúde, a estética, a juventude e a aparência saudável poderiam, dentre outros fatores, ser obtidas a partir do uso de ingredientes e formulações da “natureza” (MIGUEL, L., 2011).

O Brasil, com a grandeza de seu litoral e da sua flora e, sendo o detentor da maior floresta equatorial e tropical úmida do planeta, obtêm uma infinidade de possibilidades de pesquisas com produtos naturais. A Química de Produtos Naturais no Brasil teve seu marco histórico na fitoquímica clássica a partir do isolamento e determinação estrutural desses produtos, além de estudos que envolvem atividade

biológica, ecologia química e biossíntese de micromoléculas de plantas, microorganismos, organismos marinhos, entre outros, assim como novas metodologias analíticas de trabalho com produtos naturais (PINTO et al., 2002).

A partir do início dos anos 80, o interesse em encontrar antioxidantes naturais para o emprego em produtos alimentícios ou para uso farmacêutico, tem aumentado consideravelmente, com o intuito de substituir antioxidantes sintéticos, os quais tem sido restringidos devido ao seu potencial de carcinogênese, bem como pela comprovação de diversos outros males como: aumento do peso do fígado e significativa proliferação do retículo endoplasmático (DEGÁSPARI, C.; WASZCZYNSKYJ, N., 2004).

Dessa forma a biodiversidade ganha valor estratégico sobre os seus possíveis usos industriais e econômicos em diversos segmentos. Mediante essa tendência, cresce no mundo e principalmente nos países europeus, um mercado consumidor cada vez mais adepto das campanhas do chamado “consumo verde”, isto é, dos produtos elaborados com base em ativos naturais, como no caso dos desenvolvidos pela indústria de cosméticos, dentre outras. Estudos indicam que o mercado internacional de produtos naturais para cuidado pessoal segue um crescimento médio anual avaliado em torno de 8 a 25%. Os mesmos estudos apontam que para os mercados de produtos sintéticos, a taxa média de crescimento é inferior, girando em torno de 3 a 10% (MIGUEL, L., 2011).

A demanda por esses tipos de produtos também está associada basicamente à crescente sofisticação dos mercados consumidores e o interesse pelo que é saudável e natural, à entrada de grandes empresas do setor nesse segmento, ao “marketing ambiental” ou “ecológico”, às mudanças nos indicadores demográficos com o envelhecimento da população de um modo geral e ao crescimento do interesse por produtos terapêuticos híbridos (fármacos e cosméticos), conhecidos por cosmecêuticos (MIGUEL, L., 2011).

Desse ponto de vista, emerge uma questão acerca da importância do desenvolvimento tecnológico e do acesso às informações estratégicas associadas aos recursos naturais, isto é, da importância do avanço da ciência e da tecnologia em diversos campos do conhecimento. Estudos de mercado realizados até o

momento demonstram que, diversas matérias-primas além das tradicionais, obtêm viabilidade técnica e econômica em diferentes segmentos industriais, e os produtos naturais têm se revelado uma alternativa aos produtos de origem animal e sintéticos. Dentre as matérias-primas com maior potencialidade econômica para o desenvolvimento de produtos naturais na indústria de cosméticos, destacam-se os diferentes tipos e frações de plantas medicinais e extratos vegetais, matérias-primas da flora tropical, como os corantes naturais, frutas, óleos vegetais, óleos essenciais e resinas (MIGUEL, L., 2011).

Isso porque as matérias-primas disponíveis in natura como frutas, vegetais em geral e condimentos contém numerosos fitoquímicos além dos compostos fenólicos como por exemplo compostos nitrogenados, carotenóides, ácido ascórbico e tocoferóis. Muitos destes fitoquímicos apresentam significativa capacidade antioxidante e são associados à baixa incidência e baixa mortalidade de câncer em seres humanos (DEGÁSPARI, C.; WASZCZYNSKYJ, N., 2004).

As plantas medicinais possuem em sua composição princípios ativos utilizados em diversos tratamentos, servindo de base, principalmente, para os medicamentos fitoterápicos, mas também podendo ser aplicados na elaboração de novos produtos na área de cosméticos. Como todos os medicamentos, devem ter garantia de qualidade, efeitos terapêuticos comprovados, composição padronizada e segurança de uso para a população em geral. Quanto aos corantes naturais, além do desenvolvimento de novos aromatizantes, em especial para a indústria de alimentos e novos pigmentos para a indústria têxtil, o setor de cosméticos também utiliza corantes como material para a produção de diferentes itens e produtos (MIGUEL, L., 2011).

Diversas frutas também compõem a base para a formulação de cosméticos e têm sido utilizadas em diversos produtos, especialmente em cremes, xampus e condicionadores. A diversidade de princípios ativos presentes nas espécies frutíferas indicam grande potencial de aproveitamento industrial, sobretudo, das espécies de origem tropical. Já os óleos vegetais ou fixos são compostos basicamente por triglicerídios, extraídos normalmente por prensagem mecânica e apresentam difícil

evaporação. Esses materiais têm seu uso difundido na indústria de cosméticos como ingredientes de bases, emolientes e hidratantes (MIGUEL, L., 2011).

4. ANÁLISE DO MERCADO

4.1. A Indústria cosmética

Cosméticos são substâncias, misturas ou formulações que tem como proposta atuar nas estruturas externas do corpo humano como a pele e os cabelos, auxiliando o metabolismo para que possa prolongar a juventude, retardar o envelhecimento, promover a saúde, bem estar e beleza (SILVEIRA, 2016). Além disso, a prática desta antiga alquimia resulta também em produtos que trazem benefícios diretos para a população de um país através da redução de doenças e de gastos associados a elas; como é o caso dos protetores solares, repelentes de insetos, géis antissépticos, produtos de higiene bucal e os descartáveis, como fraldas e absorventes (ABIHPEC, 2018).

A pele e os cabelos são formados principalmente por proteínas (colágeno, elastina, queratina), mucopolissacarídeos (sulfato de condroitina, ácido hialurônico), lipídeos, enzimas, sais minerais, vitamina e água. A aplicação tópica de itens que tenham identidade com a pele e cabelos baseia-se principalmente no fornecimento de precursores biológicos, catálise de reações vitais, sequestro de radicais livres, manutenção do teor de água, formação de filmes seletivos e protetores, restauração de estruturas danificadas, lubrificação adequada dos tecidos, condicionamento e brilho dos cabelos (SILVEIRA, 2016).

Dentro da economia brasileira pode-se dizer que é um dos segmentos mais dinâmicos, estrategicamente unido para evoluir conforme as necessidades de um mercado cada vez mais consciente sobre a importância dos cuidados pessoais para a prevenção de doenças e sensação de bem estar (ABIHPEC, 2018).

O setor de HPPC mantém relações estreitas com outros setores de produção. Além de ser classificado como um dos segmentos da indústria química em razão da utilização e sintetização de ingredientes, mantém ligação com a indústria farmacêutica para desenvolvimento e pesquisa de princípios ativos, além de fitoterápicos ou medicamentos originados de material botânico e de seus extratos.

Outro fator que representa uma parcela significativa dos custos são as embalagens, sejam elas de papelão, plástico ou vidro, uma vez que este é um segmento é muito sensível à apresentação de seus produtos e, portanto, investe sempre em design e novos materiais para as embalagens (CAPANEMA et al; 2007).

A implicação da prática da sustentabilidade e a inovação em busca de soluções aos problemas ambientais nas empresas tornam-se um dos maiores desafios ao mundo corporativo moderno. O ajuste da empresa às leis ambientais e, ao mesmo tempo, a busca por novos produtos e processos obtidos por intermédio da tecnologia, aumentam sua competitividade no mercado e a motivação pelo desempenho (ZUCCO et al., 2012).

É com esse perfil que as estratégias de algumas empresas de cosméticos atuam no mercado, pois se trata de um setor dinâmico que demanda inovação contínua e investimentos constantes no desenvolvimento de novos produtos, capazes de atender a uma grande diversidade de consumidores e desenvolvimento sustentável, buscando maior consciência em torno dos problemas ambientais. O interesse por cuidar da aparência e a busca pelo envelhecimento mais lento e saudável deixaram de serem consideradas atividades supérfluas e têm admitido a inovação constante de fórmulas, refletindo avanços nas pesquisas cosméticas com alta tecnologia nos modelos de produção (ZUCCO et al., 2012).

Hoje, conhecemos o mapeamento do genoma humano, usamos células-tronco e modificamos geneticamente os alimentos. A ciência dos cosméticos acompanhou todo esse avanço, até mesmo no que se refere à tecnologia do DNA recombinante e as novas descobertas moleculares, como inibidores de enzimas, que atuam diretamente na pele e começam a ser incorporadas a produtos anti-envelhecimento (CRF-PR).

A nanotecnologia em cosmético é uma evolução que veio para potencializar os produtos manipulados, tornando-os mais eficaz, melhorando a penetração, com liberação progressiva, fixando o produto na pele por mais tempo com rápidos resultados, mantendo hidratada e protegida por mais tempo e por isso é considerada uma área estratégica de investimentos na maioria dos países desenvolvidos. Nos principais mercados internacionais, a nanotecnologia movimenta cerca de US\$ 147

bilhões por ano e mais de mil produtos já incorporam nanotecnologia no seu desenvolvimento, utilizando nanopartículas, nanotubos, nanoemulsões ou matérias-primas nanoestruturadas. No Brasil, o interesse pela nanotecnologia é recente, vem crescendo cada vez mais, as empresas e pesquisadores das principais universidades brasileiras estão investindo nessa área. O principal foco dos nanocosméticos são produtos destinados à aplicação na pele do rosto e corpo, incluindo protetores solares, produtos antienvhecimento, produtos emagrecedores, hidratante para a pele e cabelo e também maquiagem (GARVIL et al). Os recursos das nanopartículas cosméticas já estão disponíveis para alguns ativos, tais como: vitaminas A (renovador tecidual), C (antioxidante), E (anti-radicais livres) e o ácido salicílico (peeling), assim como os sistemas de entrega, condutores ou delivery systems, como os lipossomas e peptídeos botânicos (CRF-PR).

Ainda tratando de inovações, o uso de neurocosméticos constituídos por substâncias que aceleram a produção de precursores imediatos de endorfinas, as mesmas substâncias que seriam produzidas por um estímulo natural do prazer, já fazem parte do nosso dia a dia. O setor de produção de cosméticos está organizado, com embasamentos reais e científicos e com capacidade para comprovar a segurança e a eficácia de cada produto fabricado, o que envolve múltiplas áreas do conhecimento, incluindo farmacologia, toxicologia, biologia celular, química e bioquímica, microbiologia e mesmo modulação molecular (CRF-PR).

Uma espécie de revolução começa a evidenciar-se na indústria cosmética, com relação à questão do desenvolvimento durável e sustentável, as indústrias cosméticas caminham para uma oferta de materiais e procedimentos ecologicamente corretos, e os consumidores mostram-se, igualmente, cada vez mais sensíveis as marcas que assumem esse compromisso. Muito além de produtos naturais, esse movimento busca uma nova identidade, sem ferir ainda mais o nosso planeta (CRF-PR).

4.2. Dados Mercadológicos: Brasil e Mundo

A Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) é caracterizada pela presença de grandes empresas internacionais, com atuação global, diversificadas ou especializadas nos segmentos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, e pelas pequenas e médias empresas nacionais, em grande número, focadas na produção de cosméticos; empresas estas que precisam incorporar, com rapidez, as inovações científicas e tecnológicas do setor. A simplicidade da base técnica (manipulação de fórmulas relativamente simples) pode ser um fator que justifica a vasta quantidade de pequenas e médias empresas nacionais. É até comum encontrar empresas de cosméticos que se desenvolveram a partir de antigas farmácias de manipulação (CAPANEMA et al; 2007).

O setor de beleza está entre os dez principais segmentos do varejo, uma vez que a valorização da boa aparência em toda a sociedade e o aumento da expectativa de vida inspiram maiores cuidados e investimentos para manutenção da jovialidade. O crescimento da demanda por cosméticos e produtos de higiene pessoal estimulou várias empresas a realizar pesquisas de tendências, ampliar seus portfólios, desenvolver campanhas promocionais para atender as novas necessidades do mercado. Nesse sentido, trata-se de uma empresa em expansão no mercado, sendo considerada um dos segmentos mais importantes da economia mundial (TEIXEIRA, 2010).

Para cumprir esse objetivo, são investidas anualmente grandes somas de recursos em lançamentos e promoções de novos produtos. Entre os fatores relevantes para a competitividade das empresas, destaca-se a importância dos ativos comerciais, como marca, embalagens e canais de comercialização e distribuição (CAPANEMA et al; 2007). O mercado internacional de cosméticos é estimado em US\$90 bilhões, divididos entre maquiagem (19,3%), perfumes (54,7%) e demais produtos (26%) (CRF-PR).

No que tange à diversificação dos produtos, pode-se notar uma segmentação das empresas, no mercado consumidor, de acordo com faixa etária, gênero, raça e poder aquisitivo. No geral, observa-se uma correlação direta entre o consumo per

capita de HPPC com a renda per capita, o que significa que qualquer aumento de renda incremental implica aumento de suas vendas. Alguns mercados, por razões culturais, apresentam maior propensão ao consumo de cosméticos, como é o caso da França e do Japão (CAPANEMA et al; 2007).

A área de HPPC é dinâmica, movida a constantes inovações de produtos e costuma a apresentar números superiores ao das demais divisões industriais. O excelente desempenho dessa área é atribuído aos seguintes fatores: participação crescente da mulher no mercado de trabalho; utilização de tecnologia de ponta com o conseqüente aumento da produtividade; acesso das classes C, D e E aos produtos do setor; lançamentos constantes de produtos atendendo cada vez mais às necessidades do mercado; aumento da expectativa de vida da população, o que traz a necessidade de conservar uma impressão de juventude; e a incorporação crescente do público masculino (ABIHPEC, 2016).

Os produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos são parte da rotina diária do brasileiro, que tem os itens do setor como essenciais para a saúde, autoestima e bem estar. Esses artigos são tão relevantes que, mesmo diante aos aumentos de carga tributária, alta do dólar e crise política, 1,5% do orçamento familiar é voltado para eles (ABIHPEC, 2016).

Internamente, o setor vem se destacando de forma positiva perante o crescimento do restante da Indústria, indicando que as estratégias de crescimento das grandes empresas ali inseridas estão sendo satisfatórias e competitivas (ABIHPEC, 2018). No cenário brasileiro, a disputa no mercado de cuidados pessoais e produtos de beleza se intensificou em 2018, terminando o ano com um faturamento de R\$ 109,7 bilhões, correspondendo a um crescimento de 1,53%. A Natura & Co, manteve a liderança, mas o Grupo Boticário ultrapassou a multinacional Unilever, assumindo o segundo lugar (EUROMONITOR INTERNATIONAL, 2019).

O desempenho do setor de HPPC pode ser medido pela evolução do Produto Interno Bruto (PIB), com o da indústria em geral e com os índices da indústria de produtos de Higiene pessoal, Perfumaria e Cosméticos. A Tabela 1 faz uma comparação desses fatores, mostrando que o setor apresentou até 2014 crescimento mais vigoroso que o restante da Indústria. Já em 2015 e 2016, o

aumento da carga tributária (tanto o IPI como o ICMS em vários estados), a crise econômica, o desemprego e a queda na renda do consumidor derrubaram as vendas do segmento. Embora em 2017 e 2018 o setor tenha apresentado crescimento acima da economia, tal crescimento não foi suficiente para neutralizar as perdas do biênio 2015-2016 (ABIHPEC, 2018).

ANO	PIB	INDÚSTRIA GERAL	SETOR DEFLACIONADO
2009	-0,3	-7,4	11,7
2010	7,5	10,5	9,3
2011	2,7	0,4	4,7
2012	0,9	-2,5	10,5
2013	2,3	1,2	3,6
2014	0,1	-1,2	6,4
2015	-3,8	-8,3	-8,4
2016	-3,6	-6,6	-5,1
2017	1,0	0,2	4,0
2018	1,1	0,4	1,7
CAGR - 10 anos	0,7	-1,5	4,1

Tabela 1: Variação Anual (%) do Setor x Economia. Fonte: ABIHPEC, 2019.

A balança comercial do setor de HPPC, como indicado na Figura 10, indica que de 2009 a 2018 o Brasil sempre apresentou uma grande dependência à importação. Entretanto essa dependência vem diminuindo desde 2013, o que indica uma maior capacidade do país de suprir internamente as demandas deste setor, seja pelos avanços tecnológicos, investimentos em inovações e marketing que colaboram para tal resultado.

O Brasil exporta para 165 países, sendo a Argentina sua principal parceira comercial com 25,9% de representatividade. As exportações do setor brasileiro de HPPC registraram de 2017 a 2018 uma acréscimo de 1,028% em relação ao período anterior (de US\$646 milhões FOB a US\$664 milhões de FOB). Em relação à importações, são 76 países de origem sendo a França , Argentina, Estados Unidos e China os principais parceiros comerciais. O valor de importação em 2018 foi de US\$724 milhões de FOB, com queda de 4% em relação ao ano de 2017 (US\$753 milhões de FOB) (ABIHPEC, 2019).

Balança Comercial

TOTAL SETOR - HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS

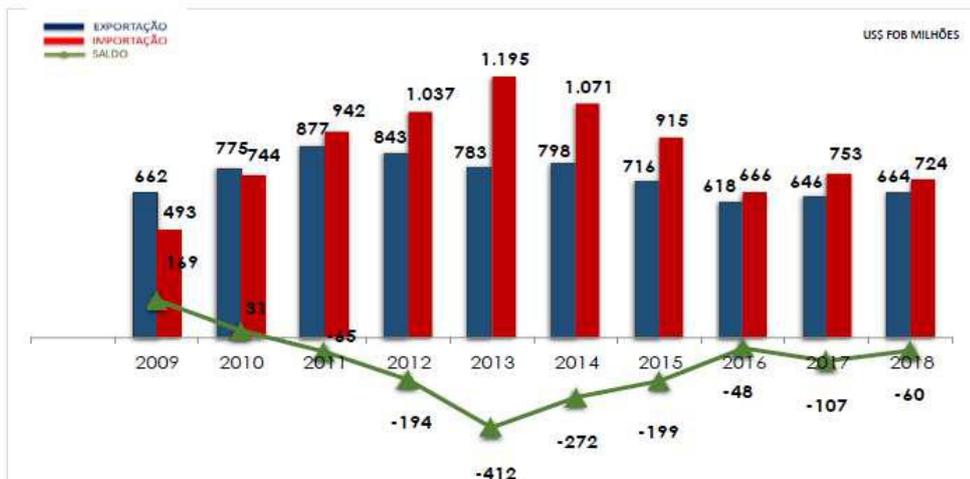


Figura 10: Balança Comercial do Setor de HPPC. Fonte: ABIHPEC, 2019

O Brasil é um dos principais mercados de HPPC do mundo, ocupando o quarto lugar do mercado consumidor mundial, sendo superado apenas dos Estados Unidos, China e Japão. O mercado brasileiro de HPPC corresponde a 6,2% do consumo mundial, estimado em U\$ 30 bilhões de dólares (ABIHPEC, 2018).

O país ocupa a segunda posição nas categorias de desodorantes, perfumes e produtos masculinos. E terceiro lugar em produtos infantis e proteção solar. É o quarto em produtos para banho, produtos para o cabelo e higiene oral; quinto em maquiagem; sexto em depilatórios e oitavo em produtos para pele (ABIHPEC, 2018).

Com o surgimento de novos players mundiais e consequente aumento da competitividade, a indústria brasileira de HPPC investe em inovação para buscar um diferencial e dessa forma vem conquistando espaço no mercado global. Segundo os dados da ABIHPEC (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos), o Brasil obteve uma posição de destaque em 2018, contribuindo para movimentação da economia do setor, sendo o terceiro mercado global em lançamentos de produtos por ano, ficando atrás dos Estados Unidos e China, e como o primeiro setor industrial que mais investe em publicidade (ABIHPEC, 2018).

Existem no Brasil 2794 empresas de HPPC regularizadas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em 2018, sendo a grande maioria destas encontradas

no Sudeste. O setor se destaca pelo empreendedorismo, empregabilidade e participação na economia nacional. Quando se aloca R\$ 1 milhão no setor de HPPC, são gerados na economia brasileira em um ano: R\$3,85 milhões, R\$601 mil em impostos e R\$450 mil em salário. O setor é responsável por mais de 5,4 milhões de oportunidades de trabalho e 125 mil empregos diretos. O índice de desemprego no setor é inferior ao da indústria nacional, mas ainda assim foi impactado pelo cenário de 2015 (ABIHPEC, 2018).

Maiores grupos no Brasil, em ordem decrescente: Unilever, Natura, Botica Comercial Farmacêutica, Procter & Gamble, L'Oréal, Colgate-Palmolive, Avon, Johnson & Johnson, Hypermarchas e Beiersdorf (EUROMONITOR, 2017).

O setor de HPPC incentiva a inovação na indústria visando o desenvolvimento sustentável. O segmento está entre os três que mais investem em Pesquisa e Desenvolvimento no país, e 30% do faturamento bianual vem de lançamentos. Os investimentos em P&D, ativos e marca se mantêm em ascensão com o passar dos anos, passando de R\$500 milhões no ano 2009 para R\$1,9 bilhões em 2018 (ABIHPEC, 2018). A inovação é um importante caminho para o setor conseguir superar a crise econômica e criar novas oportunidades de trabalho (ABIHPEC, 2016).

De acordo com a Euromonitor Internacional, as vendas de produtos de cuidados pessoais masculinos cresceram 70% no Brasil, indo de R\$ 11,66 bilhões, em 2012, para R\$ 19,8 bilhões, em 2017. O maior destaque foram os perfumes, cujas vendas no período dobraram, mas desodorantes e itens para barba, banho e pele específicos para homens também registraram aumentos expressivos. Ainda segundo essa fonte, o mercado brasileiro de produtos masculinos é o segundo maior do mundo, superado apenas pelos Estados Unidos. A previsão da agência até 2021 é que a América Latina lidere o crescimento global do segmento, e o ritmo de expansão do Brasil será acima da média da região (ABIHPEC, 2018).

Esse resultado se deve à mudança de comportamento do consumidor brasileiro em relação aos cuidados pessoais. Pesquisas mostram que o interesse do brasileiro por produtos específicos para suas necessidades vem aumentando rapidamente, impulsionado pela facilidade em obter informações: segundo pesquisa realizada pela

Minds&Hearts, em 2016, com 414 brasileiros de 16 a 59 anos, 45% dos entrevistados disseram que buscam frequentemente informações sobre cosméticos e tratamentos masculinos na internet ou em outros meios (ABIHPEC, 2018).

Desde 2015, o setor de HPPC vem sendo impactado por uma série de medidas tributárias que, aliadas ao cenário político econômico desfavorável, tem prejudicado os resultados da indústria, sendo este um dos principais desafios para o desenvolvimento dos seus negócios. São elevadas alíquotas sobre alguns produtos, além da existência de diferentes impostos e contribuições sobre vendas, tais como ICMS, na esfera estadual, IPI, PIS e COFINS, na esfera federal. O risco de medidas consecutivas e indiscriminadas (IPI e ICMS), a pretexto do aumento de recursos aos cofres públicos, vem derrubando as vendas do setor e, por conseguinte, reduzindo as curvas de arrecadação, num efeito contrário ao pretendido pelos governantes. Para o diretor executivo da ABIHPEC, o aumento generalizado e as altas alíquotas de tributos estaduais e federais refletem como os produtos do setor são considerados supérfluos, apesar de essenciais para a higiene pessoal, prevenção de doenças infectocontagiosas, proteção em relação aos efeitos de raios solares e ao bem estar do consumidor (ABIHPEC, 2018).

4.3. A indústria *skincare*

O conceito contemporâneo de bem estar inclui tratamentos de beleza, saúde, fitness e anti-envelhecimento. De acordo com o relatório do setor da Euromonitor International, os consumidores de hoje priorizam claramente a prevenção da idade acima de qualquer outra categoria de cosmecêuticos. Portanto, o segmento de produtos naturais e bem estar engloba tanto os consumidores na faixa etária de 35 a 55 anos de cosmecêuticos anti-envelhecimento, quanto adolescentes que desejam adiar o processo de envelhecimento. Os vários produtos de aplicação tópica que atrasam e/ou revertem os sinais visíveis de envelhecimento são denominados cosmecêuticos de anti-envelhecimento. As tendências de pesquisa em produtos anti-envelhecimento para os cuidados com a pele estão avançando no desenvolvimento de novos extratos vegetais e ingredientes botânicos com base em seus usos medicinais tradicionais (DATTA, PARAMESH, 2010).

O cuidado com a pele permanece incontestado como a maior categoria de beleza e higiene pessoal, respondendo por mais de um quarto do valor. As vendas de produtos de cuidados com a pele cresceram 8% em 2018, ajudadas pelo alinhamento com a saúde e o autocuidado, além de serem o foco da mudança para formulações “mais limpas” na indústria, contribuindo para seu forte crescimento em 2018 (EUROMONITOR, 2019).

Com vendas globais de valor estimadas em mais de US\$131 bilhões em 2019, os cuidados com a pele continuarão sendo a maior categoria de beleza, acrescentando cerca de US\$20,1 bilhões ao seu valor entre 2014 e 2019. Isso será impulsionado principalmente pelos mercados emergentes da Ásia-Pacífico, incluindo a China, que responderão por quase 60% do crescimento do valor absoluto dos cuidados com a pele até 2019 (EUROMONITOR, 2017).

Depois de alguns anos de resultados moderados, os cuidados com a pele voltaram aos holofotes em 2017, expandindo em 6% em valor, o maior aumento desde os anos anteriores à recessão. Vários fatores alimentaram isso, incluindo a crescente mudança em direção à prevenção e priorização da manutenção saudável da pele, alinhada à busca por estilos de vida mais saudáveis, que refletiram no crescimento positivo da categoria de proteção solar, produtos de limpeza, máscaras faciais e hidratantes faciais, além de uma narrativa mais suave, pró-idade e alinhada à saúde em anti-agers, que por sua vez dobrou seu crescimento de vendas premium para impressionantes 10% em todo o mundo (BARBALOVA, 2018).

Apesar disso, o Brasil ainda não é uma potência no setor de *skincare*, mas esse cenário vem mudando nos últimos anos. Esse crescimento é devido, além dos fatores já mencionados para o setor de cosméticos em geral, ao aumento de renda da população e a conscientização da importância da saúde da pele impulsionada por dermatologistas (ABIHPEC, 2016).

Um estudo apresentado pela L'Oréal durante evento em Nova Iorque com a Delegação Beauty Fair, mostrou que, atualmente, a categoria de *skincare* não está nem entre os Top 5 de vendas no Brasil, porém já é um mercado de peso com crescimento de duplo dígito a cada ano. Segundo a diretora da L'Oréal Brasil, Bianca Pi, tem-se observado um crescimento massivo da categoria no mercado,

principalmente pela migração de clientes do porta a porta, que representam em média mais de 2 milhões de novos consumidores (HUFF, 2019).

De acordo com um relatório recente da Lucintel, a indústria mundial de produtos para cuidados com a pele deverá chegar a US\$ 135 bilhões até 2021, com oportunidades em anti envelhecimento, loção corporal, proteção solar e cremes multifuncionais para a pele (LUCINTEL, 2016).

A tecnologia influenciou os produtos de cuidado da pele pela inovação através do surgimento de dispositivos de beleza, como impressoras 3D, que podem mudar o processo de fabricação destes, e também pela interação e experiência do cliente através do uso de ferramentas de diagnóstico e aplicativos digitais (EUROMONITOR, 2017).

O cuidado facial, em particular, deverá exibir crescimento acima da média. Os cremes para a pele que possuem dupla função - como combinar proteção solar e propriedades anti envelhecimento - também ajudarão a impulsionar o mercado (LUCINTEL, 2016). O crescimento desse mercado tem como expectativas a inovação contínua e o desenvolvimento de produtos anti-idade e de proteção solar mais efetivos no futuro próximo (REPORTBUYER, 2016).

Devido ao estilo de vida agitado e falta de tempo, os consumidores buscam simplificar suas rotinas diárias de beleza. Os multifuncionais oferecem diversos benefícios de uma vez só, tais como: anti-idade, limpeza, hidratação, antioxidante, proteção UV, etc; como por exemplo produtos que contém proteção solar e BB creams, que reúnem as funções de base, hidratante e protetor solar. Hoje existem multifuncionais para as mais variadas categorias, incluindo corpo, unhas, cabelo e pele, que chegam a agregar até 15 funções em um só produto (SILVEIRA, 2016). Hoje, 38% dos brasileiros utilizam multifuncionais com frequência (MINTEL, 2014).

De acordo com a diretora de marketing da marca americana Mary Kay no Brasil, Shana Peixoto, o brasileiro começou a buscar manter cuidados regulares com a pele recentemente, pois costumava considerar uma rotina difícil e demorada. Hoje, vem dando mais importância a esse aspecto, buscando novas tecnologias e rotinas simples e rápidas (MARTINS, 2014).

Outro setor que vem ganhando destaque é o de produtos anti-idade, utilizados por 15% da população brasileira, conforme dados da Mintel. As maiores consumidoras são mulheres com mais de 55 anos, mas também já há grande penetração de jovens entre 16 e 24 anos (MINTEL, 2014). Esses dados mostram um crescente interesse da população em prevenir sinais de idade e manter uma aparência saudável.

Com o envelhecimento da população mundial, os produtos anti-envelhecimento da pele estão em alta demanda com sua eficácia melhorada. "Anteriormente, os cremes anti envelhecimento eram usados para apenas levantar temporariamente a pele, reduzindo a aparência de linhas finas e rugas", explica um relatório do TechNavio. "Mas, hoje, os avanços na tecnologia resultaram em melhorias, avanços e mais valor agregado nos produtos anti-envelhecimento adotados no mercado". Existem muitos concorrentes no mercado de produtos anti-envelhecimento, mas a maioria do mercado é dominada por algumas grandes empresas. Os principais atores incluem L'Oréal, P&G, Beiersdorf, Revlon e Unilever (TECHNAVIO, 2017).

Alguns dos *key players* operando na indústria cosmética de *skin care* são: L'Oreal S.A., Unilever PLC, Procter & Gamble, Beiersdorf AG, Avon Products Inc., The Estee Lauder Companies Inc., Johnson & Johnson, Kao Corporation, e The Body Shop International PLC, entre outros (REPORTBUYER, 2016).

Para a Avon existem outros desafios além de entender o que o público deseja dos cosméticos. Para contornar a dificuldade de fazer com que a consumidora acredite nos benefícios dos produtos, é preciso utilizar uma linguagem mais clara e acessível. "A outra preocupação reside no fato de fazer com que a pessoa saiba identificar qual a composição mais indicada para o tipo de pele dela.", diz Paulo Caputo. O consumidor precisa saber o que esperar de um produto, ou não estará disposto a pagar por ele (MENDONÇA, 2014).

Ao desenvolver uma linha, a Natura procura ir além e pensar no Brasil, mas com uma visão de globalização. Daniel Campos, diretor global da unidade de Personal Care da empresa, diz que a empresa busca entender o mercado e segmentá-lo. "Mas como qualquer empresa global, existem adaptações necessárias para diferentes situações" (MENDONÇA, 2014).

Uma tendência nesse mercado são os óleos faciais Premium, que agora são vendidos em pequenas garrafas de conta-gotas e são produzidos para atingir problemas específicos, como pele seca e rugas. Os óleos faciais geralmente possuem propriedades anti-inflamatórias e antioxidantes, o que pode ajudar a prevenir danos por radicais livres. Prevê-se um crescimento considerável no uso de óleos faciais nos países em desenvolvimento. Os efeitos dos ingredientes sintéticos são, no entanto, um desafio de mercado. Os consumidores estão atentos a ingredientes prejudiciais e potencialmente prejudiciais, como parabenos e ftalatos, e preferem comprar óleos faciais certificados por órgãos regulamentadores para evitar produtos químicos indesejados (TECHNAVIO, 2016).

4.4. Patentes concedidas

No presente trabalho foi realizada uma busca por patentes concedidas relacionadas ao uso de orquídeas do gênero *Dendrobium* em cosméticos, utilizando a base United States Patent and Trademark Office (USPTO).

Foram utilizados como palavras chaves “*Dendrobium*” AND “*cosmetic*” e encontrou-se 36 patentes concedidas, distribuídas entre os anos de 2002 e 2018. Destas, 18 utilizaram a orquídea com propósitos da indústria cosmética, com foco principal em formulações voltadas a produtos de proteção, clareamento e antienvhecimento da pele. O restante apresentou aplicação voltada à nutracêuticos agindo como suplementos alimentares; e também aplicação voltada à medicina, atuando na expressão de genes sintéticos projetados e na produção de medicamentos com ação analgésica, antipirética e anti-inflamatória.

Os resultados obtidos pela busca foram avaliados com base no número de patentes em relação ao país do solicitante e o perfil da instituição dos seus autores (universidade, centro de pesquisa ou empresa). Uma análise dos países onde foram concedidas as patentes analisadas foi conduzida e o resultado está exposto na Figura 11.

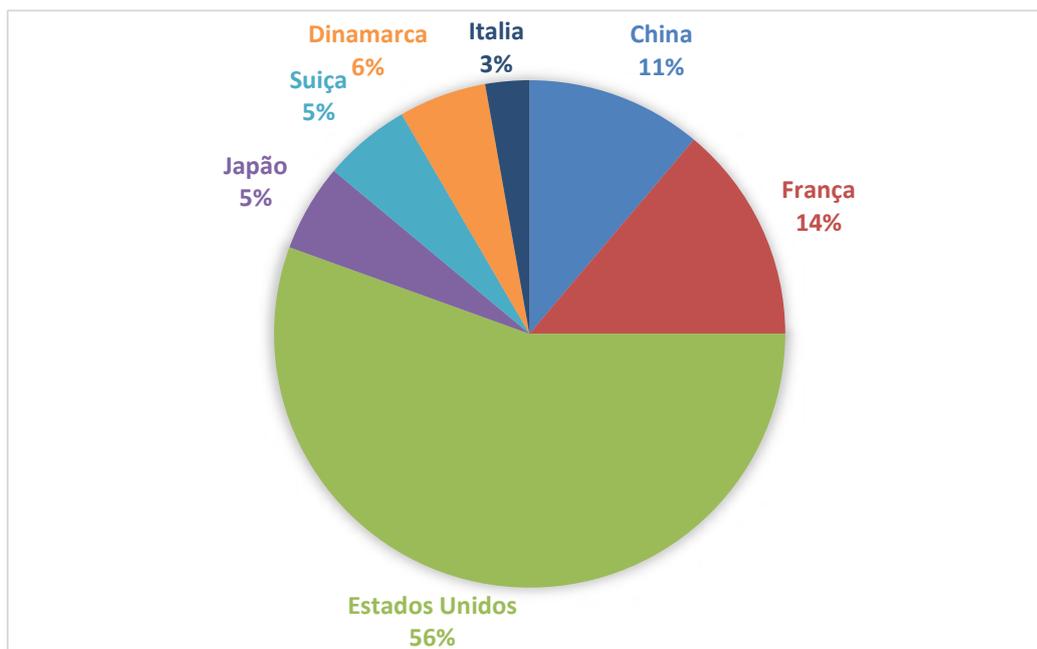


Figura 11: Distribuição da concessão de patentes por país

Conforme podemos ver pelo gráfico acima, os Estados Unidos despontam como líder isolado na concessão de patentes sobre o tema, o que evidencia o investimento do país em seus centros produtores de conhecimento. Outro motivo de peso é que a base utilizada é a base de patentes dos Estados Unidos, então é esperado que grande parte das patentes concedidas sejam de solicitantes norte-americanos. O segundo país com maior quantidade de patentes concedidas é a França, seguido da China e o restante, com uma pequena parcela da concessão de patentes, está distribuído nos países expostos acima.

Quanto à avaliação do perfil dos autores, o resultado está disponível na Figura 12. Percebe-se que grande parte das patentes analisadas teve origem em empresas, como era esperado, visto que patentes em geral são mais procuradas por empresas. As universidades também ocuparam um espaço relevante, o que mostra que está sendo um assunto de relevância para esses grandes centros de pesquisa.

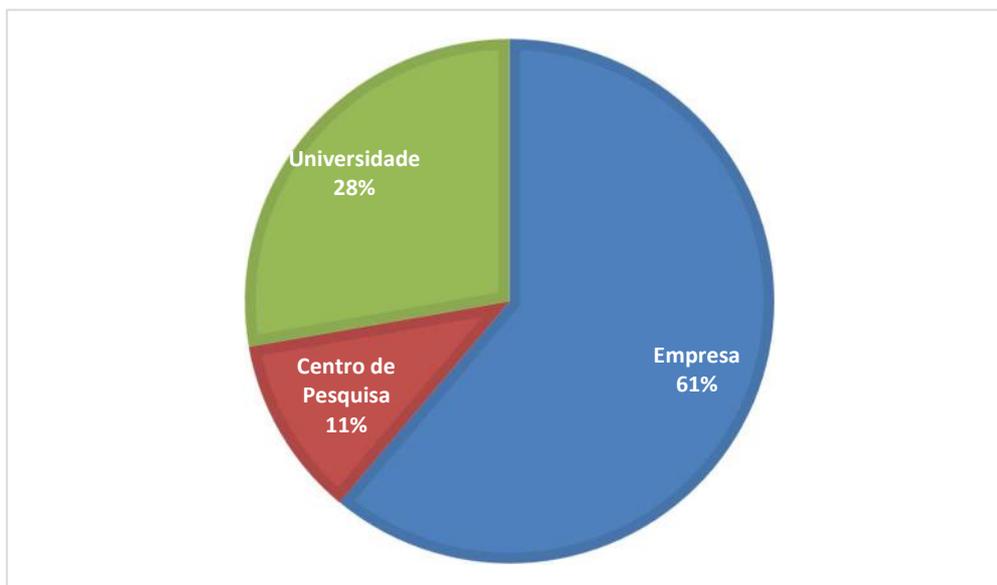


Figura 12: Distribuição de patentes concedidas por perfil dos autores

4.5. Patentes submetidas

A mesma pesquisa realizada foi feita para as patentes submetidas, na mesma base de estudo, utilizando as mesmas palavras-chave já explicitadas anteriormente. Obtivemos 48 patentes aplicadas, distribuídas entre os anos de 2002 e 2019. Destas, 19 utilizaram a orquídea com propósitos da indústria cosmética especialmente cuidados com a pele, enquanto o restante apresentou aplicação em nutracêuticos como suplementos alimentares para melhoria de energia, foco e concentração; aplicações voltadas para área de medicina, agindo por exemplo como tratamentos de distúrbios associados com hiperpigmentação e também para minimização dos efeitos prejudiciais do consumo alcoólico; e até mesmo aplicações em fertilizantes de liberação controlada.

Os resultados obtidos pela busca foram avaliados com base no número de patentes em relação ao país do solicitante e o perfil da instituição dos seus autores (universidade, centro de pesquisa ou empresa). Uma análise dos países onde foram concedidas as patentes analisadas foi conduzida e o resultado está exposto na Figura 13.

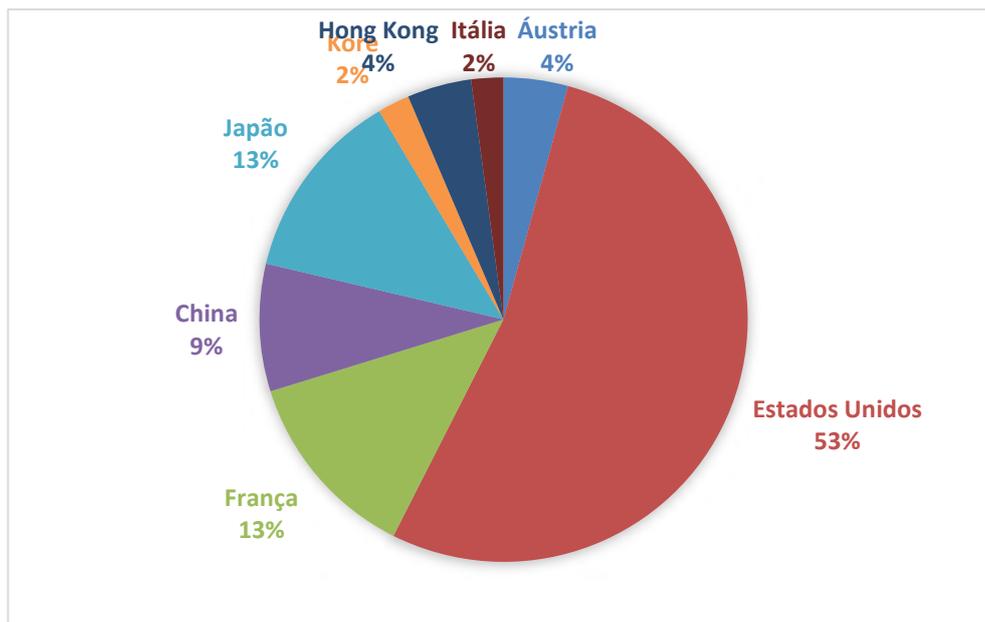


Figura 13: Distribuição de patentes submetidas por país

Conforme podemos ver pelo gráfico acima, novamente os Estados Unidos despontam como líder isolado na aplicação de patentes sobre o tema, reforçando o grande investimento em pesquisa do país. O segundo país com maior quantidade de patentes concedidas é a França, com 6 patentes aplicadas, e o restante do produção recente está distribuído em uma diversa gama de países. Percebe-se também que o Brasil não está presente em nenhuma estatística colhida nesta base, o que pode sugerir uma possível oportunidade de desenvolvimento de produto para o país, no entanto isso não significa dizer que não existam estudos e patentes brasileiras, já que a base escolhida para o estudo não engloba todos os dados de patentes mundiais.

Em relação ao perfil dos aplicantes, percebe-se que as patentes aplicadas vieram majoritariamente de empresas. Também ocuparam um espaço relevante patentes depositadas por pessoas físicas sem afiliação a qualquer empresa ou instituição de pesquisa. O restante foi dividido entre as universidades e centros de pesquisa. A Figura 14 apresenta uma síntese da análise.

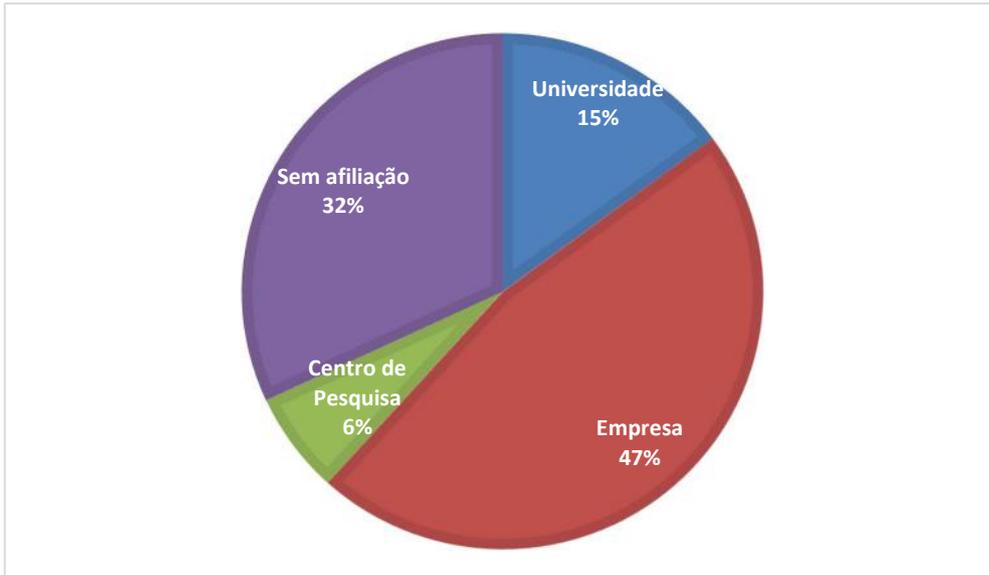


Figura 14: Distribuição das patentes submetidas por perfil dos autores

Também foi analisado o número de patentes concedidas e submetidas ao decorrer dos anos segundo apresentado na Figura 15, e observa-se de forma geral, que as patentes submetidas mantiveram um ritmo semelhante nos últimos 10 anos, enquanto que as patentes concedidas apresentaram um desaceleramento nos últimos 4 anos.

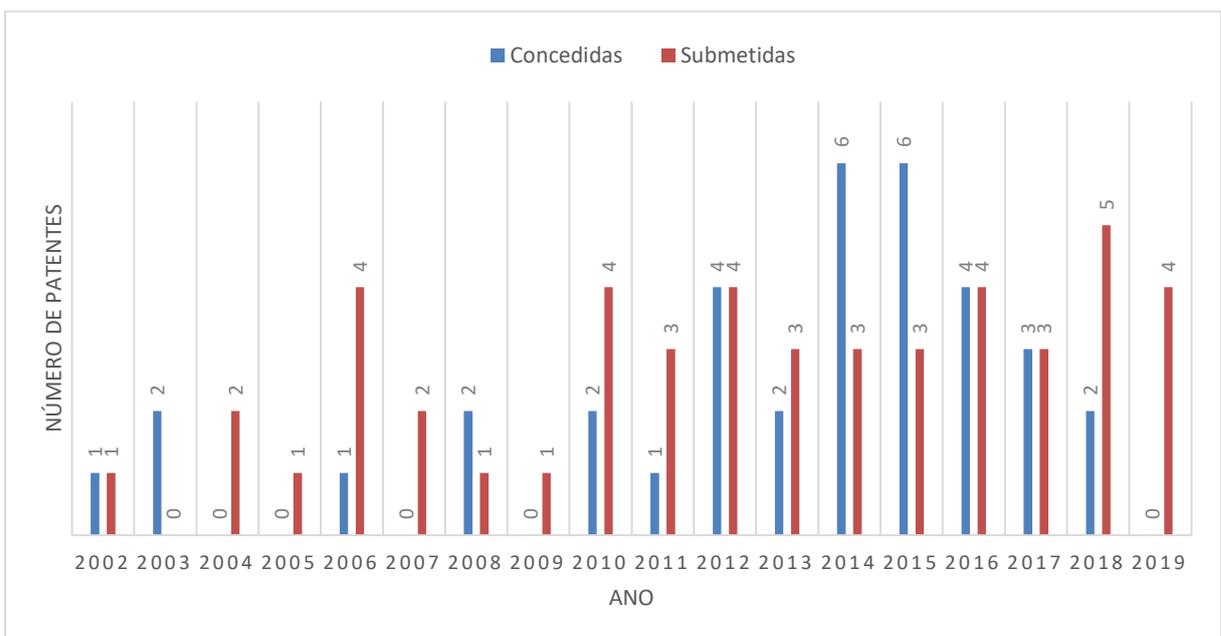


Figura 15: Relação entre a quantidade de patentes submetidas e concedidas ao longo dos anos

5. MATERIAIS E MÉTODOS

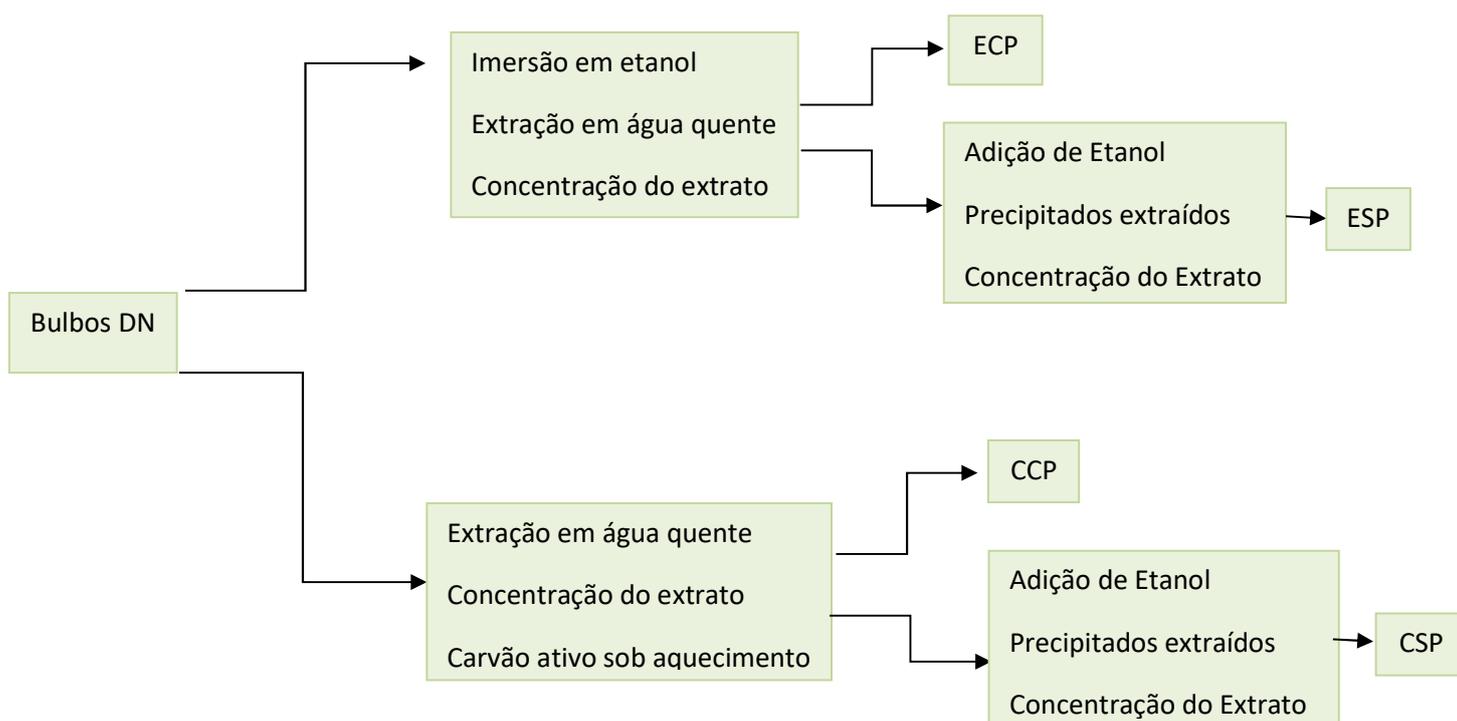
5.1. Materiais

Os materiais e equipamentos utilizados durante a execução deste trabalho foram: caules da orquídea *Dendrobium nobile*; etanol comercial 95%; carvão ativado; água deionizada; DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil); metanol; ácido gálico; acetona; carbonato de sódio; placa de aquecimento; balança analítica; liquidificador; flanelas de filtração; sistema de filtração à vácuo; rotaevaporador; espectrofotômetro, centrífuga e bomba para o vácuo.

5.2. Métodos

5.2.1. Fluxograma

Um fluxograma que sintetiza os processos realizados está na forma de Diagrama de Blocos abaixo.



5.2.2. Extração de Polissacarídeos com pré-tratamento

As hastes do *Dendrobium nobile* (DN), adquiridas no Mercado Municipal do Rio de Janeiro (CADEG) como apresentado na Figura 16, foram separados de suas folhas e flores, lavados com água e cortados em pedaços pequenos. Os bulbos a serem extraídos foram pesados obtendo-se 509g. Em seguida, esses bulbos foram moídos no liquidificador, resultando em uma massa fibrosa como mostra a Figura 17.



Figura 16: Bulbos da DN



Figura 17: Massa fibrosa de *Dendrobium nobile*

Foi realizada uma maceração para remoção dos materiais lipossolúveis (clorofila, xantofila, açúcar) através da imersão em etanol comercial como demonstrado na Figura 18; e posterior separação por filtrações sucessivas no filtro de papel até o etanol se tornar o mais incolor possível. Para isso, foram realizadas 10 extrações sucessivas ao longo de 2 semanas e o volume de etanol fixo de 500mL era trocado de 2 em 2 dias.



Figura 18: Pré-tratamento com etanol

As extrações com o etanol foram interrompidas quando a cor do etanol atingiu um verde bem claro tendendo ao incolor, apontado na Figura 19. Com o DN limpo e seco após ficar 4 dias a temperatura ambiente para que todo etanol fosse evaporado, ele foi pesado novamente, resultando em 30,36g.



Figura 19: Pré extrações sucessivas com etanol



Figura 20: Etanol utilizado para eliminação dos pigmentos

Após estes procedimentos foi conduzida a extração com água quente à fervura como apresenta a Figura 21. Para isso, numa primeira extração, foi adicionado 600mL de água deionizada à massa fibrosa de DN, durante 1 hora. Em seguida, foi filtrado com auxílio de uma peneira e um filtro de papel aproximadamente 400mL de

um líquido viscoso. Na segunda extração foi adicionado apenas 500mL de água deionizada à quente com duração de 1 hora e filtrados 250mL de solução. Já na terceira extração, com duração de 1 hora, foi adicionado 500mL de água deionizada e filtrados 250mL de solução.



Figura 21: Extração à água quente

A seguir, foi conduzida uma filtração à vácuo para eliminação das partículas finas do bulbo menores que o mesh da peneira e filtro de papel, a fim de obter uma solução mais homogênea o possível para o não comprometimento das próximas etapas. Esta etapa foi representada pela Figura 22.

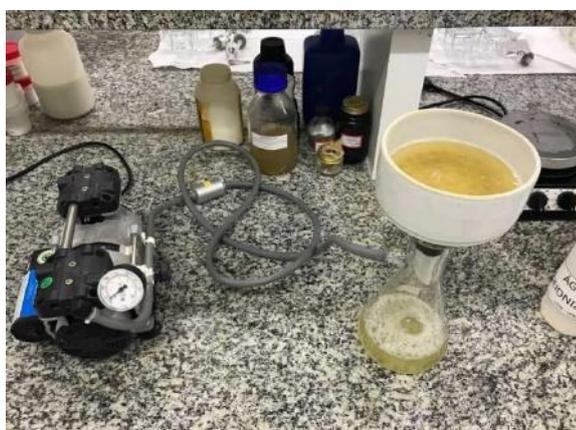


Figura 22: Filtração à vácuo para eliminação de partículas finas

Em seguida foi realizado a concentração dos extratos aquosos combinados em um evaporador rotatório a vácuo mostrado na Figura 23, com o objetivo inicial de obter pelo menos 1/3 do volume de extrato aquoso, ou seja, 430mL de extrato concentrado; para que fosse possível obter um volume possível de ser trabalhado e que não fosse muito diluído.



Figura 23: Concentração do extrato aquosos

A seguir dividimos o extrato concentrado obtido em dois extratos de 215mL. Um deles seguiria para precipitação dos polissacarídeos, denominado “Etanol Sem Polissacarídeo” (ESP) enquanto o outro foi denominado “Etanol Com Polissacarídeo” (ECP), como apresentado na Figura 24.



Figura 24: Extratos com pré extração em etanol

Para o extrato ESP foi realizada a precipitação dos polissacarídeos extraídos a partir do uso de etanol, numa proporção de 4:1 etanol/extrato concentrado. Portanto, para 215mL de extrato concentrado foi adicionado 860mL de etanol, totalizando 1075mL de solução. A presença de polissacarídeos foi evidenciada pela presença de uma nuvem branca formada imediatamente ao contato dos reagentes, como a Figura 25 indica.

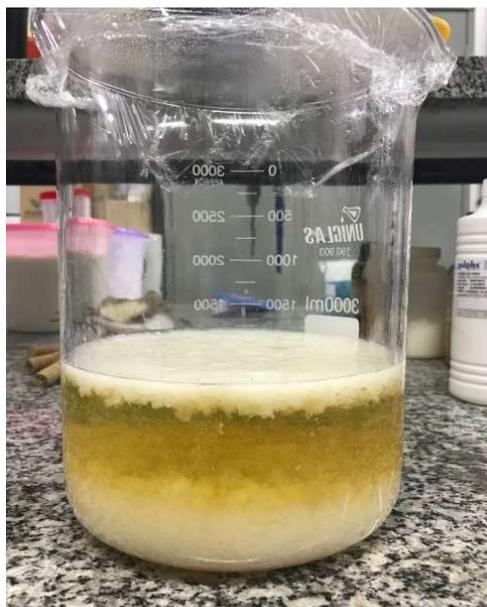


Figura 25: Precipitação dos Polissacarídeos

O precipitado foi recuperado por centrifugação (3500 rpm durante 15 min) em tubos previamente limpos, secos em estufa a 50°C e pesados (PTL). O sobrenadante foi separado do precipitado e os tubos contendo os precipitados foram encaminhados para estufa, 45°C, pernoite. Os precipitados foram retirados da estufa solidificados, em forma de gel, como ilustrados na Figura 26.



Figura 26: Precipitados solidificados em forma de gel

Em seguida o precipitado foi dissolvido em 50mL de água morna e essa solução foi centrifugada para eliminação de sólidos insolúveis, como apresentado na Figura 27, com o objetivo de obter um polissacarídeo mais purificado.

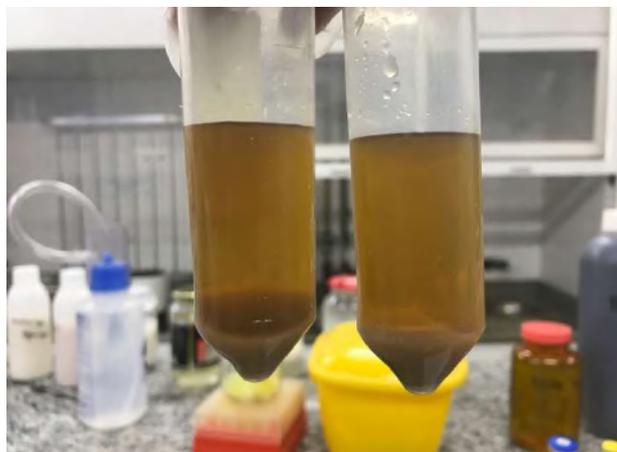


Figura 27: Eliminação dos sólidos insolúveis

Com o sobrenadante obtido da segunda centrifugação, foi repetida as etapas de extração do polissacarídeo: para 65mL de extrato aquoso de polissacarídeo bruto foram adicionados 260mL de etanol comercial; essa solução foi destinada para centrífuga, onde os polissacarídeos precipitados foram separados e deixados na estufa pernoite a 45°C. O polissacarídeo obtido ao final desta etapa está representado na Figura 28.



Figura 28: Polissacarídeos reprecipitados solidificados

5.2.3. Extração de Polissacarídeos sem a pré-tratamento

Para este processo as hastes do *D. nobile* foram obtidas no Mercado Municipal do Rio de Janeiro (CADEG) como apresentado na Figura 29. Aqui a etapa da pré-tratamento para remoção dos materiais lipossolúveis (clorofila, xantofila, açúcar) por maceração com etanol comercial não foi realizada. Os bulbos do DN foram lavados e cortados em pedaços pequenos, obtendo-se um peso de 514g.



Figura 29: Hastes de *Dendrobium nobile*

A seguir, a massa fibrosa verde foi triturada e extraída três vezes com 1000mL, 700mL e 700mL de água quente, respectivamente, e filtrada a fim de separar o extrato aquoso dos bulbos triturados, com o auxílio de uma peneira. O volume total de extrato aquoso obtido foi de 1150mL. A fim de retirar o excesso de água do extrato a solução foi concentrada em rotaevaporador até que o volume fosse aproximadamente metade do volume inicial, chegando a 582mL de extrato aquoso. Esse extrato aquoso foi representado na Figura 30.

Em relação ao extrato obtido, foram adicionados 1% do volume total (6 g) de carvão ativo a fim de adsorver as impurezas da solução como mostra a Figura 31. A solução foi encaminhada sob aquecimento e agitação por 30 minutos. Em seguida

adicionou-se 1% de celite (6g) à suspensão, agente auxiliador de filtração, e então esta foi encaminhada para filtração à vácuo, resultando 500mL de extrato.



Figura 30: Extrato aquoso concentrado



Figura 31: Extrato com carvão ativo

Como ilustrado na Figura 32 não se alcançou uma boa separação do carvão, pois a solução ficou verde acinzentada. Para este fim adicionou-se 8g de celite para auxiliar a filtração de forma mais eficiente, resultando em 465mL de solução final.



Figura 32: Após sucessivas adições do celite

A partir da solução final obtida, dividiu-se o volume final em dois extratos de 232mL, denominados: CCP (Carvão com Polissacarídeo) e CSP (Carvão sem Polissacarídeo), como apresentado na Figura 33.

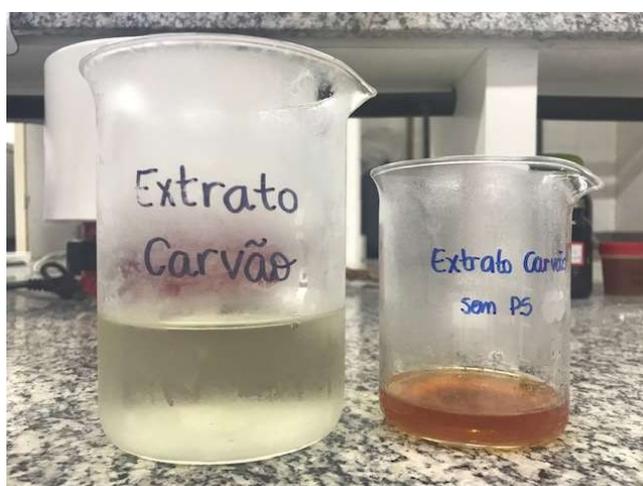


Figura 33: Extratos obtidos pela extração com carvão

Para isso, um dos extratos foi submetido à precipitação dos polissacarídeos extraídos usando etanol como solvente, numa proporção de 4:1 etanol/ extrato concentrado. Portanto, para 232mL de extrato concentrado foi adicionado 928mL de etanol. A presença de polissacarídeos foi evidenciada pela presença de uma nuvem branca formada imediatamente ao contato dos reagentes, como mostra a Figura 34. O sobrenadante foi encaminhado ao rotaevaporador obtendo-se uma solução concentrada foi denominada CSP.



Figura 34: Precipitação dos polissacarídeos

Já o precipitado foi recuperado por centrifugação (3700 rpm durante 15 min) em tubos previamente limpos, secos em estufa a 45°C e pesados (PTL). O sobrenadante foi separado do precipitado e os tubos contendo os precipitados foram encaminhados para estufa, 45°C, pernoite. Os precipitados saíram da estufa solidificados como evidenciados na Figura 35.



Figura 35: Polissacarídeo recuperado através de centrifugação seguido de estufa

Em seguida o precipitado foi dissolvido em 50mL de água morna e essa solução foi centrifugada para eliminação de sólidos insolúveis. Com essa solução foi repetida as etapas para purificação do polissacarídeo: para 62mL de extrato aquoso de polissacarídeo bruto foram adicionados 248mL de etanol comercial; essa solução foi

destinada para centrífuga, onde os polissacarídeos precipitados foram separados e mantidos na estufa pernoite a 40°C, resultado indicado na Figura 36.



Figura 36: Reprecipitação dos polissacarídeos para eliminação de resíduos sólidos

5.2.4. Teste Fenóis Totais

O teste de Folin-Ciocalteu (FC) é um bom método analítico para quantificação de fenóis totais em substâncias naturais. O método consiste na adição do reagente de FC no meio reacional com a substância a ser estudada. O reagente de FC possui o íon Mo^{+6} que reduz a Mo^{+5} na presença dos polifenóis, sendo esse último um composto azul que pode ser medido no espectrofotômetro a 750 nm. A adição do carbonato de sódio é feita a fim de provocar um ambiente alcalino no qual a reação aconteça. O ácido gálico é usado como padrão e o resultado é expresso em mg de ácido gálico/mL. A metodologia consiste nos passos descritos abaixo.

Primeiramente preparou-se a solução de Na_2CO_3 : pesou-se 7,5028g de Na_2CO_3 e se adicionou-se 70 mL de água destilada em um bécher. A solução é transferida para um balão volumétrico de 100 mL, avolumando com água destilada. Posteriormente prepara-se uma solução mãe de ácido gálico, de concentração de 200 $\mu\text{g/mL}$, a partir de 0,0236g de ácido gálico padrão dissolvido em 70 mL de água destilada em um bécher e depois transferida para um balão de 100mL, avolumando com água destilada.

A partir da solução mãe, fazer seis diluições para o ácido gálico conforme mostra a Tabela 2, a partir de volumes da solução mãe diferentes para cada balão de 10mL, apresentados na Figura 37.

Soluções para a Curva Padrão						
Concentração da solução (g/mL)	0,0175	0,0150	0,0100	0,0125	0,0075	0,0050
Volume da solução principal (0,02g/mL)	8,75	7,50	6,25	5,00	3,75	2,50

Tabela 2: Soluções para curva padrão de ácido gálico

O procedimento experimental Catalina Vasco et al. Consta em adicionar 0,5mL do extrato com 0,5 mL do reagente de Folin em um balão de 25mL e agitar por 3 minutos. A seguir adiciona-se 10 mL da solução de Na_2CO_3 e ajusta-se o volume do balão com água destilada. Após aguardar por 1 hora, fez-se a leitura no espectrofotômetro em 750nm.

O extrato trata-se tanto das amostras de ácido gálico preparadas para formação da curva padrão, quanto das amostras de *Dendrobium nobile* ESP, ECP, CCP e CSP a serem testadas.



Figura 37: Método analítico para quantificação de fenóis totais via reagente Folin

5.2.5. Teste DPPH

O DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), em sua forma natural, apresenta uma forma radicalar que resulta em uma cor violeta quando em solução. Ao adicionar o antioxidante no meio, o radical se liga ao hidrogênio cedido pelo antioxidante e sofre uma oxidação, que resulta em uma forma mais estável e reduzida, ocorrendo uma mudança da coloração da solução de roxo para amarelo. Ao se estabilizar, o DPPH perde a capacidade de oxidar a amostra. Conforme o radical é reduzido, a coloração da solução diminui a intensidade do roxo até chegar a uma solução amarelada, assim pode-se concluir que a absorbância antes e depois da reação com o antioxidante também será modificada.

Portanto o objetivo deste experimento é avaliar a capacidade antioxidante de uma amostra através da sua capacidade de reduzir os radicais de DPPH. A metodologia consiste nos passos descritos abaixo.

Prepara-se uma solução de 0,06 mM de DPPH a partir de 0,0120g de DPPH dissolvidos em metanol em um balão volumétrico de 500mL. Prepara-se também uma solução padrão de ácido gálico pesando-se 0,0425g de ácido gálico dissolvido em metanol num balão de 500mL. A partir dessa solução principal de ácido gálico, fazem-se 5 diluições em balões volumétricos de 10mL para se obter concentrações de ácido gálico distintas, como apresentados na Tabela 3, para montar a curva padrão do ácido gálico e posteriormente comparar com a amostra testada.

Soluções para Curva Padrão					
Concentração da Solução (µg/mL)	10	15	24	37	56
Volume da solução principal (85 µg/mL) (mL)	1,18	1,76	2,82	4,35	6,59

Tabela 3: Soluções para curva padrão de DPPH

Faz-se também a curva de calibração de DPPH apresentada na Tabela 4, diluindo este de acordo com os volumes apresentados na tabela a seguir, anotando as absorvâncias lidas para cada análise no espectrofotômetro em 515nm.

Volume DPPH (mL)	Volume metanol (mL)	Concentração DPPH (mM)
0,00	5,00	0,0000
0,85	4,15	0,0103
1,65	3,35	0,0201
2,50	2,50	0,0304
3,35	1,65	0,0408
4,15	0,85	0,0505
5,00	0,00	0,0609

Tabela 4: Concentrações necessárias para construção da curva de calibração de DPPH

No procedimento de Rufino et al. modificado faz-se a leitura em espectrofotômetro a 515 nm, usando metanol como branco. Em um tubo de ensaio, dilui-se a amostra em metanol em pelo menos 3 concentrações distintas, de modo a assegurar que as leituras estejam na faixa linear da curva de calibração. Caso durante a diluição ocorra a formação de precipitado, deve-se centrifugar a amostra, para então seguir com o procedimento.

Em outros 3 tubos, colocar 3,9 mL da solução de DPPH. Acrescentar a estes últimos, 0,1 mL das respectivas soluções de amostra preparadas. Homogeneizar bem. A partir da adição de amostra no primeiro tubo, iniciar a contagem do tempo. Fez-se um controle com 3,9 mL de DPPH e 0,1 mL de metanol. Este deve ter sua absorvância lida no tempo zero, imediatamente após a adição do solvente.

Os pontos da curva padrão e os da amostra devem passar pelo mesmo procedimento de acrescentar 0,1 mL de cada ponto em 3,9 mL da solução de DPPH e terem suas absorvâncias lidas de 20 em 20 minutos. Esse procedimento está sendo representado pela Figura 38.



Figura 38: Tubos com amostra e DPPH designados à leitura no espectrofotômetro

Em seguida foi determinado o equivalente de vitamina C presentes em cada um dos extratos analisados, através da comparação das absorvâncias da curva padrão da vitamina C com as absorvâncias medidas dos extratos. A intenção dessa comparação é analisar o poder antioxidante das amostras analisadas, uma vez que a vitamina C é referência no mercado para tal ação, dessa forma, é possível ter uma noção da potencialidade desta orquídea quando utilizada para este intuito.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para os testes realizados constam-se no: rendimento dos polissacarídeos obtidos em cada método, fenólicos totais de cada solução preparada e atividade antioxidante para as amostras CSP e ESP.

Em cada processo realizado, os polissacarídeos precipitados foram pesados para se obter o rendimento de cada um deles. Dessa forma, os processos foram comparados entre si para determinação do maior rendimento, e, portanto, o que fornece a maior quantidade de produto.

Deve ser levado em consideração que as orquídeas obtidas para realização de cada processo eram de origens diferentes, como especificado na metodologia. Esse fator interfere diretamente na quantidade de polissacarídeos associadas a cada orquídea, uma vez que as condições de extração, origem, habitat e crescimento da planta alteram os níveis desses compostos em cada planta.

6.1. Extração de Polissacarídeos com pré-tratamento

Os tubos Falcons contendo os precipitados foram pesados (PTC), assim como os tubos limpos (PTL), e a massa total dos precipitados foi obtida por diferença de pesos, assim como o rendimento foi obtido com base no volume do extrato destinado para realização do ESP. A Tabela 5 apresenta com todos os pesos obtidos conforme descrito acima.

Peso tubo limpo (PTL)	Peso tubo+PS (PTC)	Peso Polissacarídeo
Massa Total PTL = 166,006g	Massa Total PTC= 173,7160g	Massa total de Polissacarídeo = 7,7100g

Tabela 5: Pesos obtidos do polissacarídeo no processo com pré-extração de etanol

$$\text{Rendimento} = \frac{PTC - PTL}{215\text{mL}} = \frac{173,7160\text{g} - 166,006\text{g}}{215\text{mL}} = 0,036\text{g/mL} \cong 3,6\%$$

6.2. Extração de Polissacarídeos sem pré-tratamento

Os tubos contendo os precipitados (PTC), resultado da precipitação com o etanol, e os tubos limpos (PTL) foram pesados e a massa total dos precipitados foi obtida por diferença de pesos, assim como o rendimento foi obtido com base no volume do extrato destinado para realização do CSP. A Tabela 6 apresenta os pesos dos tubos limpos, com precipitados e o peso do polissacarídeo obtido no processo.

Peso tubo limpo (PTL)	Peso tubo+PS (PTC)	Peso Polissacarídeo
Massa Total PTL = 184,6254g	Massa Total PTC= 186,9204g	Massa total de Polissacarídeo = 2,2950g

Tabela 6: Pesos obtidos do polissacarídeo no processo do carvão ativado

$$\text{Rendimento} = \frac{PTC - PTL}{232\text{mL}} = \frac{186,9204\text{g} - 184,6254\text{g}}{232\text{mL}} = 0,01\text{g/mL} \cong 1\%$$

6.3. Teste Fenóis Totais

Os compostos fenólicos são uma das principais classes químicas dos metabólitos secundários das plantas. Eles desempenham um papel importante na defesa das plantas contra patógenos, doenças, parasitas e predadores; envolvendo diversos mecanismos fisiológicos, como a atividade antioxidante.

Eles também desempenham um papel importante na estabilização da peroxidação lipídica. A quantidade de fenólicos produzido por uma planta depende de vários

fatores, como temperatura, luz UV, nutrição disponível para a planta e fatores genéticos.

A Figura 39 representa a quantificação desses compostos para as quatro amostras preparadas: ESP, ECP, CCP e CSP, cada um dos quais utilizaram em média 255g de bulbos de *D. Nobile*.

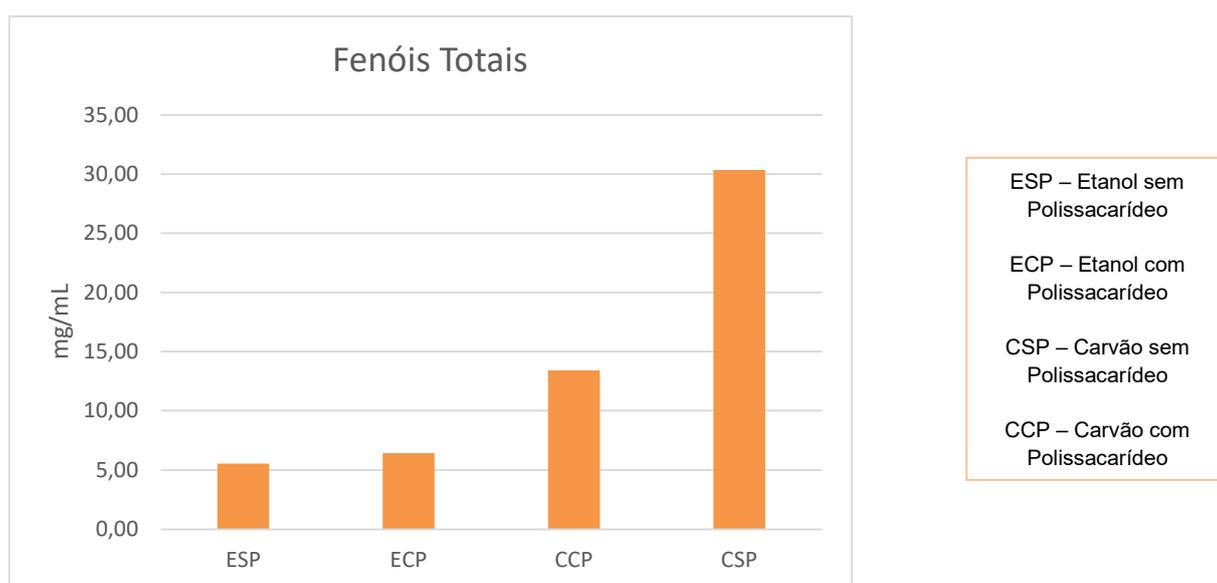


Figura 39: Quantificação dos fenólicos totais das amostras preparadas.

6.4. Teste DPPH

O radical livre DPPH é um radical estável com absorção máxima a 515 nm, o qual pode ser eliminado pela ação de um antioxidante. O teste tem sido amplamente aceito como uma ferramenta para avaliar as atividades de eliminação de radicais livres de compostos naturais.

O DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), em sua forma natural, apresenta uma forma radicalar que resulta em uma cor violeta quando em solução. Ao adicionar o antioxidante no meio, o radical se liga ao hidrogênio cedido pelo antioxidante e a solução se torna amarela, sofrendo uma oxidação o que resulta em uma forma mais estável e reduzida. Ao se estabilizar, o DPPH perde a capacidade de oxidar a amostra. É através da intensidade da mudança dessa coloração que pode-se

concluir que a absorvância antes e depois da reação com o antioxidante e portanto o poder antioxidante de tal amostra.

As Figuras 40 e 41 mostram a atividade de eliminação dos radicais do DPPH para os quatro extratos preparados ESP e CSP. Não foi realizado o teste com as amostras ECP e CCP devido a precipitação de polissacarídeos na cubeta, uma vez que o solvente utilizado é o metanol, e isso impossibilitaria a realização de uma leitura adequada.

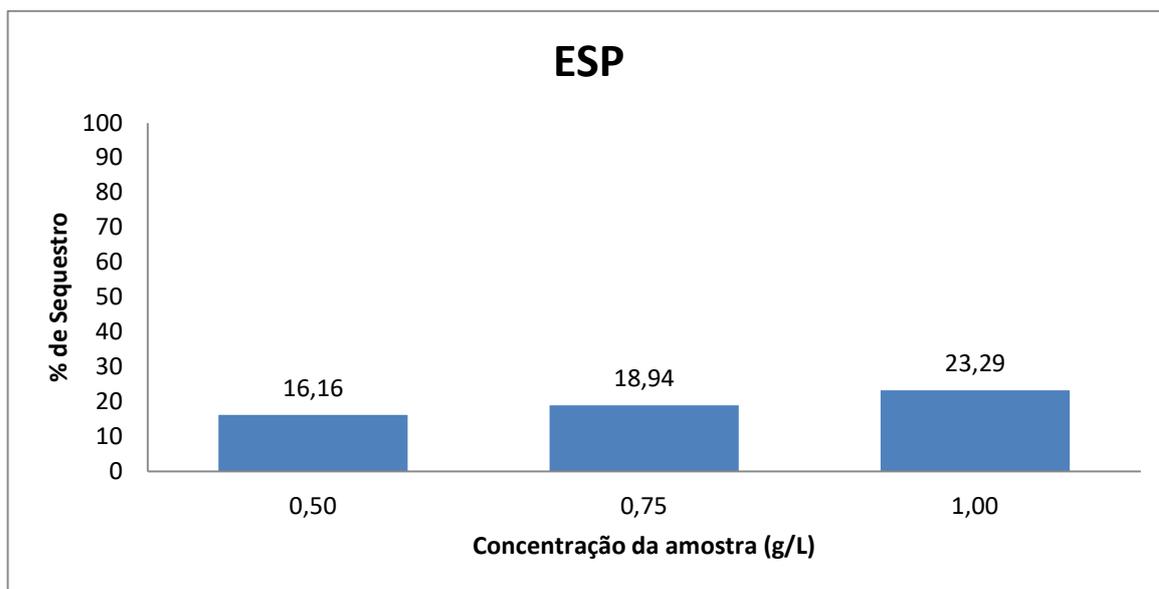


Figura 40: Capacidade do ESP de sequestrar do radical DPPH

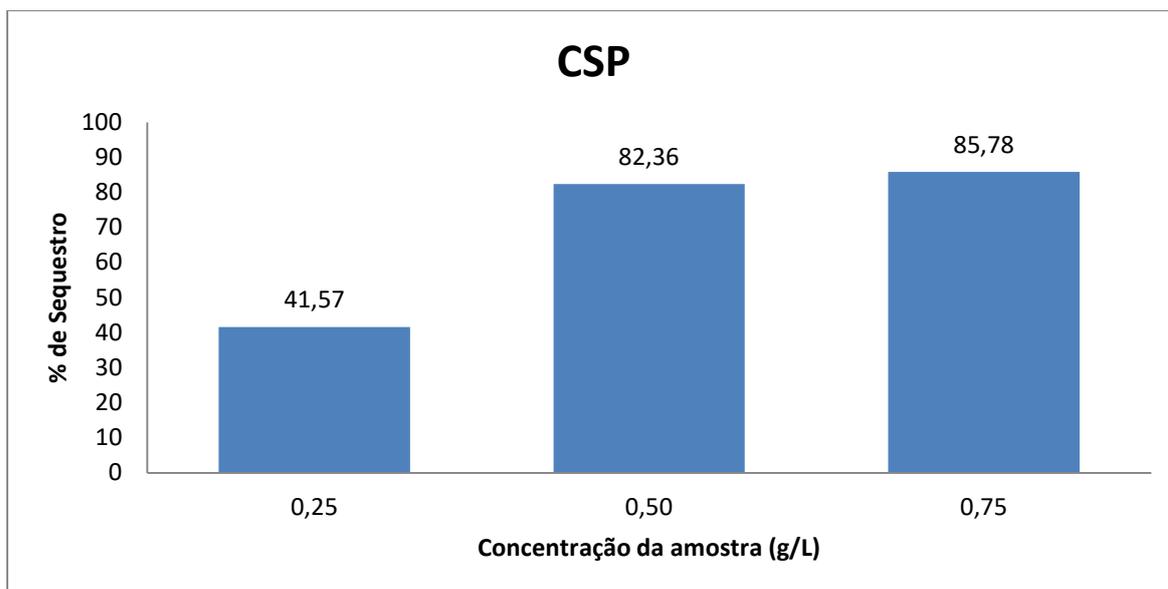


Figura 41: Capacidade do CSP de sequestrar do radical DPPH

Comparando os resultados obtidos com os resultados do trabalho do Luo et al. 2009 já citado anteriormente, no qual foi realizado o teste do radical livre DPPH com os polissacarídeos da *D. nobile* como demonstrado na Figura 9, nota-se que a capacidade de sequestro do CSP é muito superior ao resultado obtido na literatura; enquanto que a capacidade de sequestro do ESP obtida neste trabalho foi semelhante àquela citada na literatura.

6.5. Discussão

O processo em que se obteve o maior rendimento de polissacarídeos foi a extração com pré-tratamento, ou seja, o processo com etanol. Realizando a extração com carvão ativado, acredita-se que uma boa parte dos compostos bioativos presentes no extrato também sejam adsorvidos, juntos aos pigmentos, resultando, portanto, em um menor rendimento de polissacarídeo neste processo. Caso o interesse do processo seja recuperação de polissacarídeos (como foi mostrado na literatura estes apresentam atividades biológicas), por questões ambientais acredita-se que seria mais interessante o processo do carvão, uma vez que a quantidade de etanol utilizado é muito grande e apesar de ser possível recuperá-lo, gasta-se muito tempo, energia e dinheiro neste processo. Se o interesse o processo for o extrato em si, com todos os compostos bioativos disponíveis, ainda seria interessante a extração de materiais lipossolúveis pelo processo do carvão, já que este apresentou um conteúdo fenólico muito superior ao processo do etanol.

Dessa forma, dentre as opções testadas, o processo com carvão ativado foi considerado o mais adequado, uma vez que proporciona uma boa remoção dos pigmentos, permite a obtenção de uma parcela dos polissacarídeos, é muito mais rápido para se fazer o extrato e também pode ser ajustado para uma quantidade tal que reduza a adsorção de compostos bioativos. Para isso, seria necessário fazer diversos testes de otimização com carvão de origens diferentes (mineral e vegetal), com concentrações distintas, tempo de contato com a solução distintos para que possamos atingir o máximo de absorção de lipossolúveis e aumentar o rendimento do extrato.

Referente ao conteúdo fenólico, segundo a Figura 35, o extrato que contém mais fenólicos é o CSP ou “Carvão Sem Polissacarídeo”. Isso pode nos indicar que o carvão deve ter absorvido, além dos compostos lipossolúveis, uma parcela dos polissacarídeos presentes, deixando o extrato mais concentrado em compostos fenólicos. A mesma observação serve para comparação entre CCP e CSP. O conteúdo polissacarídeo no CCP reduziu a concentração de fenólicos neste extrato e portanto, sua quantificação foi reduzida quando comparada ao CSP. Quanto ao extrato feito a partir da pré extração com etanol, nota-se uma quantidade muito inferior de fenólicos presentes, o que pode nos indicar que este solvente pode ter tido afinidade com uma parcela dos compostos fenólicos e portanto, retirado da solução parte destes compostos.

Quanto ao poder antioxidante da amostra, observa-se novamente que o extrato feito a partir do carvão apresentou uma maior capacidade de sequestrar o radical DPPH. Para uma concentração de 0,5 g/L de extrato CSP antioxidante, este foi capaz de inibir cerca de 82% do radical DPPH, enquanto que 0,5 g/L de extrato ESP inibiu apenas 16% do radical DPPH. Isso nos comprova que o processo usando etanol reduz significativamente o conteúdo fenólico da amostra, reduzindo as atividades antioxidantes desta.

Uma vantagem desses polissacarídeos é o pH = 5, que está dentro da faixa de pH da pele (aproximadamente 4,5 - 5,75). Logo, não é necessário ajuste de pH para incluí-los em formulações.

Um desafio para a utilização desta planta em cosméticos é a variação do conteúdo de substâncias bioativas com as origens e partes da planta, já mencionadas na revisão bibliográfica, que podem fazer com que o rendimento varie dependendo do bulbo. Além disso, como reportado por Luo et al. (2010), diferentes frações de polissacarídeos exibiram diferentes efeitos antioxidantes. Fracionar o polissacarídeo inviabilizaria sua utilização em cosméticos, mas confirmando-se boa atividade antioxidante de algumas frações se poderia utilizar uma concentração alta de polissacarídeo bruto na formulação para obter essas propriedades. Outra opção que se mostrou muito viável é utilizar o extrato, levando em consideração o conteúdo fenólico da orquídea junto aos polissacarídeos, já que este também é responsável por uma atividade antioxidante muito interessante.

Para analisar o potencial cosmético, foi realizada uma comparação com o produto *Active C10* da La Roche-Posay apresentado pela Figura 42. Para essa comparação, foi assumido que o extrato ESP e CSP bruto seria utilizado como ativo antioxidante em um produto cosmético de forma similar à vitamina C no produto analisado. O produto da La Roche-Posay contém 10% de vitamina C pura, e sua embalagem contém 30 mL. Logo, cada frasco contém 3 g de vitamina C.



Figura 42: *Active C10* da La Roche-Posay. Fonte: <https://www.laroche-posay.us/face-andbodyskincare/faceproducts/facemoisturizer/active-c10-vitamin-c-wrinkle-cream-3337872414053.html>

Considerando o resultado obtido neste trabalho, fez-se uma comparação do equivalente de vitamina C presente em cada concentração de CSP analisada. Não foram utilizados os valores obtidos para o ESP, já que estes se mostraram inferiores aos valores desejados. Para tanto, fez-se uma curva padrão de vitamina C e com isso comparou-se as absorbâncias desta com as obtidas do extrato e pode-se concluir que em 0,5 g/L de CSP tem-se um equivalente de 7,85 µg/mL de vitamina C presentes, conforme apresentado pela Tabela 7.

Capacidade de Sequestrar o Radical DPPH			Determinação de Equivalência em Vitamina C
Amostra	Concentração (g/L)	% de Sequestro	Equivalente em Vitamina C (mg/mL)
1	0,25	41,57	3,13193
2	0,50	82,36	7,85563
3	0,75	85,78	5,58794

Tabela 7: Equivalente de vitamina C presentes em cada amostra analisada

7. CONCLUSÕES

A metodologia experimental utilizada se mostrou eficiente para extração dos polissacarídeos da *Dendrobium nobile* e foi obtido um rendimento satisfatório dentro dos objetivos do projeto em questão. Além disso observou-se um conteúdo fenólico interessante e por consequência disso uma atividade antioxidante desejável, possível de ser aproveitada na indústria cosmética. Isso nos indica que, uma vez ajustado o processo, a orquídea seria um bioativo recomendado para formulações voltadas à *skincare*, pelo fato de seu poder antioxidante ter ação benéfica ao cuidado com a pele, combatendo as agressões diárias como stress, poluição, raios UV, fumo, álcool, atuando portanto contra o envelhecimento precoce, além de revitalizar e uniformizar o tom da pele.

Foram avaliados dois processos de extração e percebeu-se que realizando a pré-extração com etanol remove-se mais substâncias e obtêm-se um polissacarídeo mais puro. No entanto, é um processo mais demorado e pode causar mais impactos ao meio ambiente, o que não condiz com o ideal de sustentabilidade do projeto. Dentre as opções consideradas, o tratamento com o carvão foi considerado mais adequado, pois proporciona uma boa remoção dos pigmentos, permite a obtenção de uma parcela dos polissacarídeos e fornece um conteúdo fenólico interessante.

Um desafio é desenvolver um processo totalmente sustentável, com reaproveitamento dos solventes e materiais envolvidos, sem muito custo para fazê-lo, satisfazendo a demanda por produtos naturais e ecologicamente corretos.

Um ponto importante é o fornecimento da matéria-prima de forma contínua. Para uma empresa de ativos cosméticos, seria interessante ter uma produção própria ou parceria com a floricultura.

Conclui-se que os polissacarídeos da *Dendrobium nobile* devem ser estudados como um possível futuro agente antioxidante para formulações cosméticas.

Os próximos passos sugeridos para continuidade deste estudo são:

- Fracionamento dos polissacarídeos por cromatografia e análise do perfil de monossacarídeos, para confirmação da literatura;

- Testar o efeito anti-inflamatório do polissacarídeo e/ou extrato fenólico em células;
- Testes alterando diversos parâmetros do método de extração do carvão para otimização do processo;
- Estudo de possibilidades para diminuição do rejeito e possível reutilização do carvão;
- Testar outros auxiliares de filtração;
- Testar o extrato e/ou polissacarídeo em uma formulação *skincare* para garantir estabilidade;
- Viabilidade Econômica deste processo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANUÁRIO ABIHPEC. São Paulo: BB Editora, 2018.

ANUÁRIO ABIHPEC. Caderno de Tendências 2019-2020. São Paulo: BB Editora, 2019.

ASSIS, A.; FARIA, R.; COLOMBO, L.; CARVALHO, J. Utilização de substratos à base de coco no cultivo de *Dendrobium nobile* Lindl. (Orchidaceae). Acta Scientiarum. Biological Sciences, vol. 27, núm. 2, abril-junho, 2005, pp. 255-259 Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

BARBALOVA, I. Five Key Insights from Euromonitor International's Beauty and Personal Care. Euromonitor International, 2018.

BARRETO, D. Um polissacarídeo bioativo de *Cyrtopodium cardiochilum*. Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

BIANCHI, M.L.P.; ANTUNES, L.M.G. Radicais Livres e os Principais Antioxidantes da Dieta. Ver. Nutri., Campinas, vol 12, p. 123-130, maio/agosto, 1999.

CAPANEMA, L.; VELASCO, L.; FILHO, P.; NOGUTI, M. Panorama da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 131-156, mar. 2007

CHORILLI, M.; LEONARDI, G.; SALGADO, H.. Radicais livres e antioxidantes: conceitos fundamentais para aplicação em formulações farmacêuticas e cosméticas. Revista Brasileira de Farmácia, 2007, págs 113 a 118.

CIPRIANO, P. Antocianinas de Açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) e Casca de Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) na formulação de bebidas isotônicas. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, 2011.

Comissão da Indústria Cosmética do CRF-PR. A INDÚSTRIA DE PRODUTOS COSMÉTICOS – AVANÇOS CIENTÍFICOS TECNOLÓGICOS E REGULATÓRIOS, Paraná. Disponível em: https://www.crf-pr.org.br/uploads/comissao/6298/a_industria_de_produtos_cosmeticos_avanos_cientificos_tecnologicos_e_regulatorios.pdf. Acesso em: 25 de set de 2019.

COSTA, J. Extração de Polissacarídeo a partir da Orquídea *Dendrobium nobile* e análise de seu potencial para uso cosmético. Projeto Final de Curso UFRJ, fevereiro de 2018.

DATTA, H.S.; PARAMESH, R. Trends in aging and skin care: Ayurvedic concepts. Journal of Ayurveda & Integrative Medicine, April 2010, Vol 1, Issue 2.

DEGÁSPARI, C.; WASZCZYNSKYJ, N. PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES DE COMPOSTOS FENÓLICOS. Visão Acadêmica, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 33-40, Jan.-Jun./2004.

EFICÁCIA DE PRODUTOS COSMÉTICOS: IMPORTÂNCIA DA PENETRAÇÃO DE ATIVOS NA PELE Paraná: Comissão da Indústria Cosmética do CRF-PR.

EUROMONITOR. Beauty and Personal Care in Brazil, 127p. 2017.

FAN, Y.; HE, X.; ZHOU, S.; LUO, A.; HE, T.; CHUN, Z. Composition analysis and antioxidant activity of polysaccharide from *Dendrobium denneanum*. International Journal of Biological Macromolecules 45 (2009) 169-173.

FERREIRA, A.L.A; MATSUBARA, L.S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. Rev. Assoc. Med. Bras. vol.43 n.1 São Paulo Jan./Mar 1997.

GALEMBECK F.; CSORDAS Y. Cosméticos: A química da beleza. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). 1:1-38, 2009.

GARCÍA-GONZÁLEZ, ALNAIEF, M., SMIRNOVA, I. Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. Carbohydrate Polymers, Vol 86, Issue 4, p. 1425-1438, 2011.

GARVIL, M.; ARANTES, D.; GOUVEIA, C. Nanotecnologia em Cosméticos e Dermocosméticos. UNITRI.

GRAND VIEW RESEARCH. Organic Personal Care Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Skin Care, Hair Care, Cosmetics, Oral Care), By Region (North America, Europe, APAC, CSA, MEA), and Segment Forecasts, 2018 – 2025, San Francisco: 2018.

HOSSAIN, M. Therapeutic orchids: tradicional uses and recente advances - An overview. Fitoterapia 82, 2010, p. 102-140.

HUFF, D. Skincare surge como oportunidade nas perfumarias. Beauty Fair, 2019.

JIN, C; LIN, L.; DU, Z.; ZHOU, L; LI, S.; LIU, Q.; DING, K. Structural Characterization of Mannoglucan from *Dendrobium nobile* Lindl and the Neuritogenesis-Induced Effect of Its Acetylated Derivative on PC-12 Cells. Polymers, 2017.

KONG, J.; GOH, N.; CHIA, L.; CHIA, T., 2003. Recent advances in traditional plant drugs and orchids. Chinese Academy of Sciences, 2003, págs 7-21.

LUCINTEL. Growth Opportunities in the Global Skincare Product Industry. 220p. 2016

LUO, A.X.; HE, X.J.; ZHOU, S.D.; FAN, Y.J.; HE, T.; CHUN, Z. *In vitro* antioxidant activities of a water-soluble polysaccharide derived from *Dendrobium nobile* Lindl. extracts. International Journal of Biological Macromolecules, volume 45, Issue 4, p. 359-363, 2009.

LUO, A.-X.; HE, X.-J.; ZHOU, S.-D.; FAN, Y.-J.; LUO, A.-S.; CHUN, Z. Purification, composition analysis and antioxidant activity of the polysaccharides from *Dendrobium nobile* Lindl. Carbohydrate Polymers, Volume 79, Issue 4, Pages 1014-1019, 2010.

MIGUEL, L. Tendencias do Uso de Produtos Naturais nas Indústrias de Cosméticos na França. Revista Geográfica de América Central, número especial EGAL, Costa Rica, pp. 1-15, 2011.

MARTINS, R. Produtos multifuncionais e anti-idade são apostas do setor de skin care no Brasil. Brazil Beauty News, 2014.

Moretti, M., Cossignani, L., Messina, F., Dominici, L., Villarini, M., Curini, M., & Marcotullio, M. C. (2013). Antigenotoxic effect, composition and antioxidant activity of *Dendrobium speciosum*. Food Chemistry, 140(4), 660–665.

MORGAN, A. Cultivo de orquídeas movimenta o mercado de paisagismo, alimentação e cosméticos. CPT: Centro de Produções Técnicas.

PINTO, A.; SILVA, D.; BOLZANI, V.; LOPES, N.; EPIFANIO, R. Produtos Naturais: Atualidade, Desafios e Perspectivas. Quimica Nova, vol 25, Supl.1, 45-61, 2002.

REPORT BUYER. Cosmetic Skin Care Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends And Forecast 2016 - 2024. ReportBuyer. 146p. 2017.

SAVARIS, C.; FERREIRA, N.; CHIAVELLI, L.; SANTIN, S.; RUIZ, A.; CARVALHO, J.; POMINI, A. Estudo Químico e Anticancer das Flores da Orquídea Amazonica *Oncidiumbaueri*. Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química, Laboratório Fitosin, 2015. Maringá, PR.

SILVEIRA, H., O presente e futuro biotecnológico da indústria de cosméticos. Bioquímica Brasil, 2016.

SINGH, CB.; DEVI, MC.; THOKCHOM, DS.; SENGUPTA, M.; SINGH, AK. Phytochemical screening, estimation of total phenols, total flavonoids and determination of antioxidant activity in the methanol extract of *Dendrobium denudans* D. Don stems. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry 4(4):06-11, 2015.

STEINER, D. Antioxidantes em Cosméticos. Cosmetics Online, 2008.

TEIXEIRA, L., Mercado de Cosméticos. Sebrae, 2010.

TCM WINDOW. *Dendrobium* (Shihu).

VIZZOTTO, M.; KROLOW, A.; WEBER, G. Metabólitos Secundários Encontrados em Plantas e sua importância. ISSN 1516-8840. Novembro, 2010. Embrapa Clima Temperado.

WANG, J.-H.; LUO, J.-P.; ZHA, X.-Q.; FENG, B.-J. Comparison of antitumor activities of different polysaccharide fractions from the stems of *Dendrobium nobile* Lindl. Carbohydrate Polymers, Volume 79, Issue 1, Pages 114-118, 2010.

WANG, H.; LIU, Y.M.; QI, Z.M.; WANG, S.Y.; LIU, S.X.; LI, X.; WANG, H.J.; XIA, X.C.
Na Overview on Natural Polysaccharides with Antioxidant Properties. *Current Medicinal Chemistry*, 2013, vol 20, p. 2899-2913.

YANG, L.; ZHANG, L. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. *Carbohydr. Polym.*, vol 76 (3), p. 349-361, 2009.

YE, Q.; QIN, G.; ZHAO, W. Immunomodulatory sesquiterpene glycosides from *Dendrobium nobile*. *Phytochemistry*, volume 61, Issue 8, pages 885-890.

ZUCCO, A.; SOUSA, F.; ROMEIRO, M. Cosméticos naturais: uma opção de inovação sustentável nas empresas. *Engema*, 2012.