



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA

PALOMA DAVID DA SILVA

**ÓLEO ESSENCIAL DO CRAVO-DA-ÍNDIA: EXTRAÇÃO E APLICAÇÃO COMO
ADITIVO ANTIOXIDANTE EM UM POTENCIAL DERMOCOSMÉTICO**

RIO DE JANEIRO

2024

PALOMA DAVID DA SILVA

**ÓLEO ESSENCIAL DO CRAVO-DA-ÍNDIA: EXTRAÇÃO E APLICAÇÃO COMO
ADITIVO ANTIOXIDANTE EM UM POTENCIAL DERMOCOSMÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Luzia Ferreira de Souza

RIO DE JANEIRO

2024

PALOMA DAVID DA SILVA

**ÓLEO ESSENCIAL DO CRAVO-DA-ÍNDIA: EXTRAÇÃO E APLICAÇÃO COMO
ADITIVO ANTIOXIDANTE EM UM POTENCIAL DERMOCOSMÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de bacharel em Química.

Apresentado em 13 de novembro de 2024

Profa. Dra. Andréa Luzia Ferreira de Souza
DQO/IQ/UFRJ (Orientadora e Presidente da banca)

Profa. Dra. Ana Paula Santos da Conceição
IFRJ-Nilópolis

Prof. Dr. José Celestino de Barros Neto
DQO/IQ/UFRJ

Prof. Msc. Roberto Xavier de Almeida
UNIFESO

RIO DE JANEIRO

2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me guiou e me sustentou ao longo dessa caminhada.

Aos meus pais Marcia e Silvanio que sempre foram meus maiores investidores e tanto se dedicaram para que eu tivesse a melhor educação possível. Nada disso teria sido possível sem o apoio de vocês.

Ao meu marido Marcos Guilherme que foi meu suporte emocional nos dias mais difíceis da graduação, que foi meu porto seguro e caminhou comigo em meio de tantos compromissos e preocupações.

A minha irmã Polyanna e aos meus amigos que foram compreensivos com o tempo em que me ausentei para me dedicar a esse projeto. Aos meus colegas e amigos de turma que vivenciaram a graduação comigo: Lúcio Lucas Lobato, Arthur Machado, Marcela Rodrigues e Rachel Belmont, por estarem presentes compartilhando material, fazendo estudos coletivos e grupos de laboratório, e principalmente, por tornar os dias de curso mais leves e alegres.

À Prof. Andréa Luzia, minha orientadora neste projeto, expresso minha sincera gratidão e admiração. Ela prontamente compreendeu meus objetivos e assumiu a responsabilidade de colaborar na criação deste projeto, alinhando-o às minhas perspectivas futuras e respeitando a área em que pretendo atuar. Seu apoio, carinho e empatia foi inestimável ao longo deste trabalho.

Ao Laboratório de Magnetismo Molecular e Nanoestruturas (LabMMNANO), o qual tive o prazer de fazer iniciação científica, pelo acolhimento, por todo companheirismo e sinergia. Em especial ao Prof. Dr. Giordano Poneti que coordenou tais projetos de iniciação científica o que me fez criar experiência e desenvoltura, pacientemente me ensinou, me guiou e me incentivou em todo processo de aprendizagem.

Aos professores do Instituto de Química – UFRJ, pois contribuíram diretamente para a minha formação acadêmica e profissional com muito zelo e respeito.

À secretaria da graduação do Instituto de Química por serem solícitos e por ajudarem sempre a resolver os eventuais problemas burocráticos principalmente durante o período de pandemia.

À central analítica do Instituto de Química pela análise do Infravermelho.

RESUMO

Os efeitos adversos dos radicais livres causam danos sobre a pele, este estudo tem como objetivo principal desenvolver um dermocosmético, visando não apenas melhorar a estética, mas também promover a saúde cutânea. Nesse contexto, o potencial dermocosmético a ser desenvolvido terá como propósito combater e prevenir os sinais do envelhecimento causados pelos radicais livres. O objetivo geral do presente trabalho foi a extração e caracterização do óleo essencial do cravo-da-india para uso como aditivo antioxidante em um potencial dermocosmético. Como objetivo específico, o sabão foi escolhido como produto da reação de saponificação de triacilgliceróis

. Optou-se por utilizar como matéria-prima do sabão o óleo de amêndoas doce (*Prunus amygdalus “dulcis”*) e a manteiga de karité. O trabalho foi iniciado com a extração do óleo essencial do cravo-da-india através da técnica de hidrodestilação. O hidrolato obtido foi lavado com diclorometano a fim de extrair o óleo essencial. O óleo essencial foi caracterizado por espectroscopia de Infravermelho cujas bandas características do eugenol (componente comumente presente no óleo essencial do cravo-da-india) foram identificadas e comparadas com as da literatura. Pode-se também identificar a presença do acetato de eugenila observada pela banda característica da carbonila do grupo acetil. Cromatografia em camada delgada foi realizada em uma cromatofolha de sílica comercial com revelador fluoresceína 254 nm como fase fixa e como fase móvel uma mistura de hexano/acetato de etila 9:1. Identificou-se o eugenol pela maior concentração observada na revelação tanto na lâmpada de UV (254 nm) quanto na revelação química usando metanol 10% ácido sulfúrico. Um estudo envolvendo a saponificação do óleo de amêndoas doce manteiga de Karité e ácido esteárico usando NaOH foi realizado para obtenção de sabões de cores e pHs diferenciados (em torno de 6 a 8). Todos os sabões obtidos contêm a mesma concentração do óleo essencial como aditivo antioxidante. O teste de espuma foi feito em tubo de ensaio ou balão reacional e apresentou bons resultados. Concluiu-se que a melhor metodologia adotada foi a utilizada com óleo de amêndoas doce, ácido esteárico e menor porcentagem de NaOH com o índice de saponificação ajustado aos reagentes usados. O sabão ficou com o pH em torno de 6, mais adequado para a utilização na pele.

Palavras-chave: óleo essencial do cravo-da-índia, hidrodestilação, saponificação, óleo de amêndoas doce, manteiga de karité.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Os dez Países entre o Mercado Consumidor de HPPC de 2022	14
Figura 2. Estrutura esquemática da pele (GUARANTINI, T. et al., 2007)	15
Figura 3. Árvore, folhas, frutos e botões florais secos do cravo-da-Índia. (Figuras retiradas de Affonso, R.S. et al., 2012)	20
Figura 4. Estruturas químicas do eugenol, acetato de eugenila e β -cariofileno.	20
Figura 5. Produtos comerciais com óleo essencial do cravo-da-índia em suas formulações.	22
Figura 6. Estruturas químicas dos principais ácidos graxos presentes em alguns óleos e gorduras.	23
Figura 7. Ilustração da Amêndoa doce	24
Figura 8. Ilustração do fruto do Carité.....	26
Figura 9. Representação de micela na estabilização óleo (apolar) – água (polar).....	29
Figura 10. Sistema de hidrodestilação do cravo-da-índia.....	37
Figura 11. Sistema de Extração Líquido-Líquido do hidrolato	39
Figura 12. Ilustração do óleo do cravo-da-índia obtido pela autora (2024).	39
Figura 13. Espectro de Infravermelho do óleo do cravo-da-india obtido neste trabalho.	41
Figura 14. CCD do óleo do cravo-da-india usando como eluente Hexano/acetato de etila 9:1 observada na lâmpada de UV em 254 nm.	42
Figura 15. CCD do óleo do cravo-da-índia usando o eluente Hexano/Acetato de etila 9:1 observada na lâmpada de UV em 365nm.	43
Figura 16. CCD do óleo do cravo-da-índia obtido usando como eluente Hexano/Acetato de etila 9:1 revelada com metanol 10% ácido sulfúrico.	43
Figura 17. Sistema de refluxo em banho-maria utilizado para a saponificação do óleo de amêndoas doce (esquerda) e manteiga de Karité (direita).	44
Figura 18. Resíduos de manteiga de karité no balão durante o refluxo.....	45
Figura 19. Sabões obtidos a partir da manteiga de Karité (esquerda) e óleo de amêndoas doce (direita).....	46
Figura 20. Teste de espuma, sabão da manteiga de karité (tubo do lado esquerdo) e sabão do óleo de amêndoas doce (tubo do lado direito).	47
Figura 21. Teste de pH do sabão do óleo de amêndoas doce.....	48

Figura 22. Sabão obtido a partir da saponificação do óleo de amêndoas doce com redução de NaOH	48
Figura 23. Teste de pH do sabão do óleo de amêndoas doce com menor quantidade de NaOH na saponificação.....	49
Figura 24. Sabão obtido a partir da saponificação do óleo de amêndoas doce na ausência de ácido esteárico.....	50
Figura 25. Teste de pH do sabão da saponificação do óleo de amêndoas doce na ausência de ácido esteárico.....	50

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Redução do O ₂ pela transferência univalente de elétrons e formação de intermediários reativos.	17
Esquema 2. Estruturas ressonantes do intermediário radical do eugenol.	21
Esquema 3. Degradção enzimática da amigdalina em glicose, benzaldeído e cianeto de hidrogênio.	25
Esquema 4. Esquema de intermediários na adição-eliminação nucleofílica da reação de saponificação.	28
Esquema 5. Saponificação de um triacilglicerol com resíduo ácido esteárico para formação de estearato de sódio e glicerina.	28

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do óleo de amêndoas doce	25
Tabela 2. Propriedades físico-químicas da manteiga de Karité.....	27
Tabela 3. Valores de I.S. dos principais óleos e gorduras usando KOH (mg/g)	30
Tabela 4. Valores de I.S. dos principais óleos, manteigas e ácidos graxos usando NaOH (g/g)	31
Tabela 5. Valores experimentais do número de ondas (cm^{-1}) do óleo essencial do cravo-da-india obtido neste trabalho.....	41
Tabela 6. Comparação dos sabões obtidos	51

LISTAS DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Produção mundial de amêndoas nos anos 2008 e 2018.....24

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ABIHPEC – Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal de Perfumaria e Cosméticos

CAT – Catalase

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

Ceplac – Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira

ERO – Espécie Reativa de Oxigênio

ERN – Espécie Reativa de Nitrogênio

GPx – Glutationa peroxidase

HPPC – Higiene Pessoal de Perfumaria e Cosmético

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IV – Infravermelho

nm - nanômetro

ONU – Organizaçāo das Nações Unidas

pH – potencial hidrogeniônico

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

SOD – Superóxido dismutase

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	A INDÚSTRIA COSMÉTICA	13
1.2	ESTRESSE OXIDATIVO.....	15
1.3	ÓLEOS ESSENCIAIS.....	18
1.3.1	<i>Óleo essencial do cravo-da-índia.....</i>	19
1.4	ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS	22
1.4.1	<i>Óleo de amêndoas</i>	23
1.4.2	<i>Manteiga de Karité.....</i>	26
1.5	SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	27
1.5.1	<i>Índice de Saponificação</i>	30
2	OBJETIVOS	32
2.1	OBJETIVO GERAL	32
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
3	PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1	MATERIAIS	33
3.2	MÉTODOS	34
3.2.1	<i>Hidrodestilação do óleo essencial do Cravo-da-Índia.....</i>	34
3.2.2	<i>Extração líquido-líquido.....</i>	34
3.2.3	<i>Cromatografia em camada delgada (CCD)</i>	34
3.2.4	<i>Infravermelho</i>	35
3.2.5	<i>Reação de Saponificação.....</i>	35
3.2.5.1	Metodologia geral da saponificação.....	35
3.2.5.2	Saponificação adaptada do óleo de amêndoas e ácido esteárico	36
3.2.5.3	Saponificação adaptada do óleo de amêndoas	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	HIDRODESTILAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DO CRAVO-DA-ÍNDIA	37
4.1.1	<i>Extração líquido-líquido.....</i>	38
4.2	INFRAVERMELHO.....	40
4.3	CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA.....	42
4.4	OBTENÇÃO DO POTENCIAL DERMOCOSMÉTICO	44
5	CONCLUSÕES	52
6	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Indústria Cosmética

A inserção dos cosméticos na rotina global tornou-se uma prática ubíqua, evidenciada pelo expressivo crescimento da indústria nos últimos anos. Este setor industrial, destaca-se mundialmente, busca não apenas prosperidade econômica, mas também a disponibilidade de produtos que atendam às necessidades da sociedade. Ao longo do tempo, a indústria de cosméticos tem desempenhado um papel vital, proporcionando soluções para a saúde e estética da população em constante evolução.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define os produtos cosméticos como “preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado” de acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº211, de 14 de julho de 2005. O mercado de cosméticos no Brasil destaca-se como uma promissora vertente, elevando o país à posição de quarto maior consumidor global de produtos e serviços de beleza, situando-se logo após os Estados Unidos, China e Japão, conforme dados da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos (**Figura 1**) (ABIHPEC, 2022).



Figura 1. Os dez Países entre o Mercado Consumidor de HPPC de 2022.

A indústria cosmética também desempenha uma relevância social marcante. Além de contribuir para a promoção do empoderamento feminino, elevação da autoestima e aprimoramento do bem-estar e qualidade de vida, esse setor se destaca como um verdadeiro motor empreendedor, gerando 5,6 milhões de oportunidades de trabalho, abrangendo desde a produção industrial até franquias, consultorias de Venda Direta, salões de beleza, entre outras vertentes. A geração de oportunidades trabalhistas está relacionada ao crescimento do setor. Em 2022, observou-se um aumento de 4,8% em comparação com o ano anterior, resultando em 256,2 mil novas oportunidades de trabalho (ABIHPEC, 2022).

A classificação internacional da Organização das Nações Unidas (ONU) e a categorização realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) no Brasil posicionam as fábricas de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes no segmento das indústrias químicas. Nesse cenário, os químicos desempenham um papel crucial, envolvendo-se tanto na formulação quanto no controle de qualidade das matérias-primas e dos produtos (Cosméticos, 2011).

A indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos é um campo dinâmico, constantemente evoluindo e se adaptando, com novas tendências emergindo a cada ano. Uma das evoluções mais notáveis é a crescente ênfase em produtos naturais. A demanda dos consumidores frequentemente valoriza opções que estejam alinhadas com preocupações relacionadas à saúde e ao meio ambiente (TOZZO, *et al.*, 2012; ZENONE & DIASA, 2015).

No contexto do setor de cosméticos, a crescente demanda por sustentabilidade torna-se cada vez mais evidente. Organizações orientadas para práticas sustentáveis estão optando por reduzir ou eliminar o uso de substâncias derivadas do petróleo, direcionando seus investimentos para insumos naturais que possuam um apelo mais sustentável (LADEIRA, *et al.*, 2015).

Um novo produto, sendo uma opção de consumo sustentável, se preocupa não somente com a formulação com composições mais naturais. A preocupação estende-se à valorização de questões éticas e sociais, incluindo a eliminação de testes em animais, por exemplo. Além das considerações éticas e ambientais, diversos fatores influenciam a decisão de compra de cosméticos com uma abordagem sustentável. Embalagem, composição, impacto na saúde e beleza são apenas alguns exemplos de aspectos que são abordados na literatura (CERVELLON & CAREY, 2011; GHAZALI, *et al.*, 2017).

1.2 Estresse Oxidativo

A pele é um órgão complexo, composto por diversas estruturas e uma variedade de tipos celulares (**Figura 2**). Sua função primordial é atuar como uma barreira protetora entre os órgãos internos e o ambiente externo, ao mesmo tempo em que regula o equilíbrio entre a proliferação e a descamação celular (Junqueira, L.C.U. *et al.*, 1999).

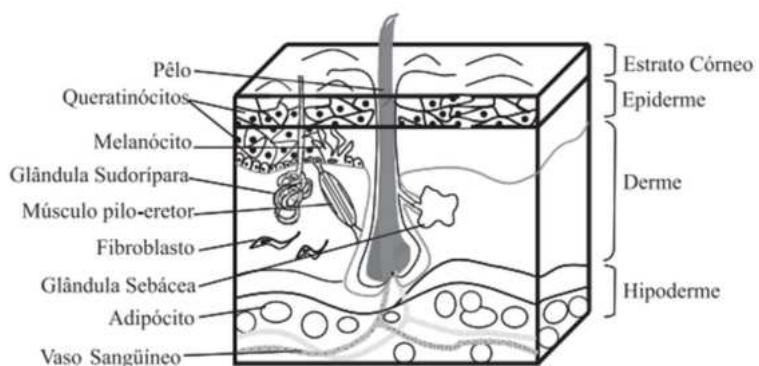


Figura 2. Estrutura esquemática da pele (GUARANTINI, T. *et al.*, 2007)

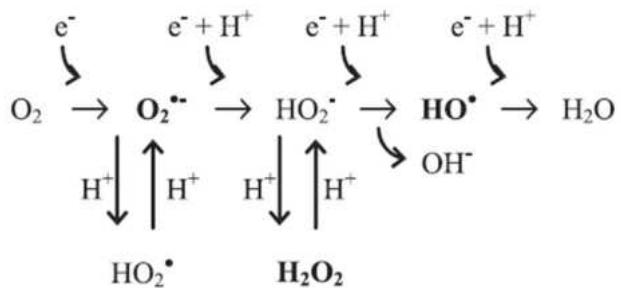
Com o envelhecimento cronológico cutâneo, ocorre a modificação do material genético por meio de enzimas, alterações proteicas e a proliferação celular decresce. Consequentemente, o tecido perde a elasticidade, a capacidade de regular as trocas aquosas e a replicação do tecido se torna menos eficiente. (HIRATA, L.L. *et al.*, 2004). A pele está exposta a inúmeros agentes químicos, físicos e microbiológicos, muitos dos quais induzem à formação de espécies reativas de oxigênio (ERO) e de nitrogênio (ERN). Essas espécies desempenham um papel crucial em diversos processos fisiopatológicos e bioquímicos, sustentando a sobrevivência e a homeostase celular, mantendo um equilíbrio refinado entre sua formação e remoção. Contudo, quando ocorrem alterações significativas no equilíbrio entre a produção de ERO ou ERN e os mecanismos de defesa antioxidantes, um estado pró-oxidante é gerado, resultando no que é conhecido como estresse oxidativo que acelera o fenômeno de envelhecimento. (RASILAINEN, S. *et al.*, 2002; FREI, *et al.*, 1994; FERREIRA; ABREU, 2007). Tal processo conduz à oxidação de biomoléculas com consequente perda de suas funções biológicas e/ou desequilíbrio homeostático, cuja manifestação é o dano oxidativo potencial contra células e tecidos (BARBOSA *et al.*, 2016).

Radicais livres podem ser originados de fontes exógenas, como fatores ambientais, ou endógenas, relacionadas a interações metabólicas. Entre os radicais livres exógenos, encontram-se os poluentes, a radiação ultravioleta, a dieta e o tabagismo; os radicais livres endógenos são produzidos principalmente durante os processos metabólicos normais, como a respiração celular (FERREIRA *et al.*, 2020).

Dentre as espécies reativas de oxigênio formadas na pele, destacam-se os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) e superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), os radicais peroxila e alcoxila ($\text{RO}_2\cdot$ e $\text{RO}\cdot$), o oxigênio singlete (1O_2) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Além das ERO, outras espécies intermediárias envolvidas em processos redox são as espécies reativas de nitrogênio como o $\cdot\text{NO}$ possuem importância biológica significativa (HALLIWELL *et al.*, 1998).

As reações que envolvem a completa redução do oxigênio (O_2) requerem a transferência de quatro elétrons, processo que ocorre diretamente nos complexos enzimáticos localizados na membrana mitocondrial e resulta na produção de água. No entanto, é amplamente reconhecido que também pode ocorrer a transferência univalente de elétrons, levando à formação de intermediários, que podem ser radicais ou não-radicais, devido à redução incompleta do O_2 na mitocôndria durante a cadeia de transporte de elétrons, conforme ilustrado no Esquema 1. Além disso, condições como hipóxia, isquemia-reperfusão, processos redox como a oxidação de

quinonas e o metabolismo de xenobióticos, entre outros, também podem gerar espécies reativas de oxigênio (GUARANTINI *et al.*, 2007).



Esquema 1. Redução do O_2 pela transferência univalente de elétrons e formação de intermediários reativos.

A dismutação espontânea ou enzimaticamente catalisada do $O_2^{\cdot\cdot}$, assim como o metabolismo mitocondrial e a atividade de algumas enzimas, como xantina, urato e aminoácidos oxidases, pode gerar H_2O_2 . Esta espécie é um agente oxidante e redutor fraco, que não reage diretamente com DNA, lipídios e a maioria das proteínas. No entanto, é capaz de difundir através de membranas e pode gerar o radical HO^{\cdot} pela reação de Fenton ($Fe^{2+}/Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}/Cu^{2+} + HO^- + HO^{\cdot}$). O radical HO^{\cdot} , por sua vez, é altamente reativo, capaz de abstrair hidrogênios de outras moléculas, reagir por adição com compostos ou transferir seus elétrons, podendo causar sérios danos genéticos.

As formas de prevenir esses danos incluem impedir a formação de radicais livres ou neutralizar sua ação deletéria. As células sintetizam alguns antioxidantes, enquanto outros são obtidos da natureza. (JUNQUEIRA *et al.*, 2004). O uso de substâncias antioxidantes, por via oral ou tópica, pode auxiliar os sistemas endógenos de proteção da epiderme e contribuir para a prevenção de problemas a longo prazo (STEEENVOORDEN e VAN HENEGOUWEN, 1997).

O sistema antioxidante cutâneo é composto por substâncias enzimáticas e não enzimáticas. Entre os antioxidantes enzimáticos, destacam-se a glutationa peroxidase (GPx), a catalase (CAT) e a superóxido dismutase (SOD) (KOHEN, R. *et al.*, 1997). Alguns hormônios também desempenham um papel importante, como o estradiol, o estrogênio e a melatonina. Além desse sistema antioxidante, a pele possui um eficiente mecanismo de reparo que entra em ação caso os danos já tenham ocorrido, envolvendo enzimas e substâncias de baixo peso molecular (ICHIHASHI, M. *et al.*, 2003).

Compreendendo os efeitos adversos dos radicais livres sobre a pele, este estudo tem como objetivo principal desenvolver um dermocosmético, ou seja, um produto que combina características de dermatocosméticos (destinados a cuidados da pele), visando não apenas melhorar a estética, mas também promover a saúde cutânea. Nesse contexto, o potencial dermocosmético a ser desenvolvido terá como propósito combater e prevenir os sinais do envelhecimento causados pelos radicais livres, conhecidos como anti-idade.

Para atingir esse objetivo, será explorada a capacidade antioxidante do eugenol, um composto presente no óleo essencial do cravo-da-índia como aditivo em um sabão. A escolha por um sabão como veículo para este dermocosmético é respaldada não apenas pela sua viabilidade em termos de realização prática, o que se alinha com as atividades práticas oferecidas durante a graduação nessa instituição, mas também pela sua acessibilidade, baixo custo e ampla aceitação pela população como um item de higiene essencial.

1.3 Óleos essenciais

Os óleos essenciais, também conhecidos como óleos etéreos ou essências, são complexas combinações de substâncias voláteis, lipofílicas, que exibem características odoríferas, sabor acre (ácido) e uma textura oleosa. Apresentam atividade óptica e índice de refração, podendo ter uma coloração levemente amarelada ou mesmo incolor. Quando recém-extraídos, esses óleos podem mostrar uma relativa instabilidade na presença de luz, calor, ar e umidade (SIMÕES, *et al.*, 2007).

Os dentre os métodos utilizados para extrair o óleo essencial das plantas estão: compressão dos pericarpos de frutos, destilação a vapor, hidrodestilação, extração assistida por solvente, extração assistida por ultrassom, extração com fluido supercrítico e extração por microondas sem solvente. (SIMÕES, *et al.*, 2007; KANT R., *et al.*, 2022).

Os óleos essenciais estão associados às funções necessárias à sobrevivência do vegetal, exercendo papel fundamental na defesa contra microrganismos e predadores, e ainda colaborando para a atração de insetos e agentes fecundadores (SIANI, A.C *et al.*, 2000). Estas substâncias são responsáveis pelo odor característico e flavorizante, e são metabólitos secundários formados pelas plantas aromáticas (EBRAHIMI, S.N., 2008).

É importante ressaltar que a composição dos óleos essenciais é altamente variável, podendo conter muitos constituintes, apresentando uma diversidade de compostos orgânicos, especialmente hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Essa ampla gama de componentes contribui para a singularidade de cada óleo essencial. Geralmente o componente majoritário determina as propriedades biológicas do óleo (BAKKALI *et al.*, 2008).

1.3.1 Óleo essencial do cravo-da-índia

Os óleos essenciais são fontes de matéria-prima sustentável para o preparo de produtos com maior valor agregado (SILVA, J. *et al.*, 2019). O cravo-da-índia tem sido uma especiaria valorizada ao longo da história, destacando-se não apenas por seu sabor e atributos culinários, mas também por suas propriedades terapêuticas (AFFONSO, R.S. *et al.* 2012). A escolha do cravo-da-índia como matéria-prima baseou-se em sua ampla familiaridade, acessibilidade, custo e comprovação científica dos seus efeitos. Essa seleção estratégica busca criar um produto que seja tanto financeiramente acessível quanto eficaz, explorando tais propriedades terapêuticas.

O cravo-da-índia, comumente utilizado, refere-se ao botão floral seco da planta *Syzygium aromaticum* (Myrtaceae) (**Figura 3**). Esta planta, de porte arbóreo, apresenta uma copa alongada característica e pode atingir, em média, 8-10 metros de altura. Suas folhas exibem características ovais, são aromáticas e possuem comprimento médio de 7-11 centímetros (LORENZI, 2002). Suas flores, pequenas, estão dispostas em corimbos terminais, exibindo uma tonalidade verde-amarelada, muitas vezes impregnada de vermelho. Vale notar que as flores próximas ao tom avermelhado são mais propícias para coleta. Os frutos, por sua vez, assumem a forma de drupas elipsoides com uma tonalidade avermelhada (de PAOLI, S. *et al.*, 2007) (PULLE, D.A, 1942).



Figura 3. Árvore, folhas, frutos e botões florais secos do cravo-da-Índia. (Figuras retiradas de Affonso, R.S. et al., 2012)

No Brasil, o cravo-da-índia é produzido no sul da Bahia, tem 8 mil hectares de área plantada com uma produção média de 4 mil toneladas por ano, o cultivo é feito por pequenos e médios agricultores no período de setembro a fevereiro. Segundo a Ceplac, Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira, a zona rural de Taperoá concentra parte de uma das maiores produções comerciais de cravo-da-índia do País (Globo, 2014). Atualmente, no mercado, os principais produtos derivados do cravo-da-índia incluem o óleo essencial puro ou produtos provenientes dele (AFFONSO, R.S. *et al.* 2012).

O óleo essencial oriundo do cravo-da-índia possui na sua composição química majoritária o 4-alil-2-metóxifenol (eugenol), porém outros compostos também podem ser encontrados e quantificados, como o acetato de eugenila e o β -cariofileno ((β)- β -cariofileno) (Figura 4) (COSTA *et al.*, 2011).

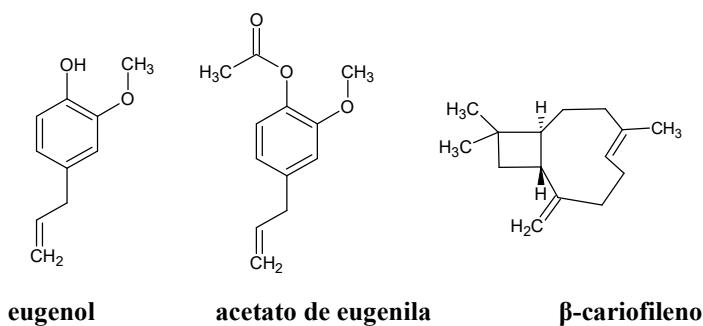
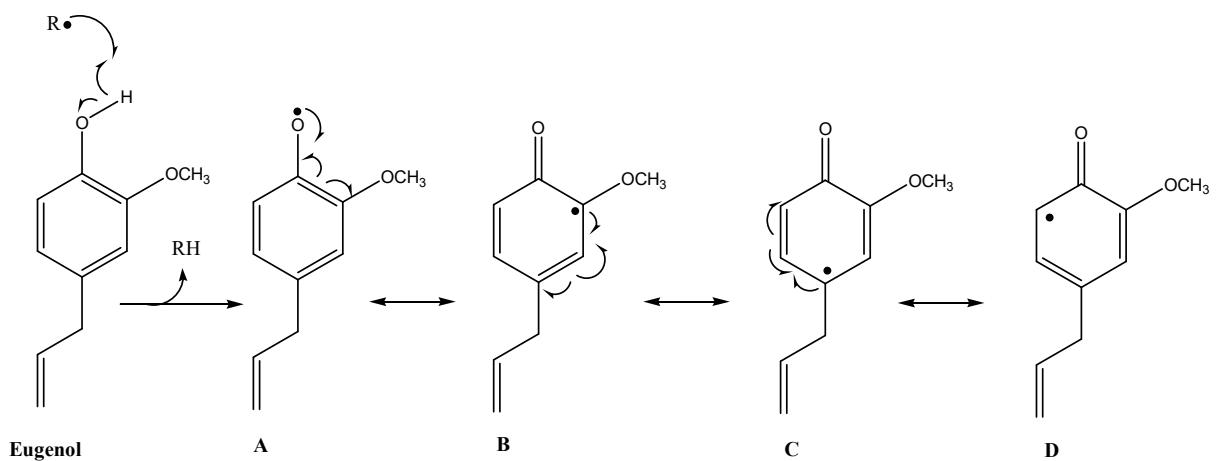


Figura 4. Estruturas químicas do eugenol, acetato de eugenila e β -cariofileno.

Tais componentes do óleo essencial do cravo-da-índia possuem atividades biológicas reportadas na literatura. O eugenol possui efeito afrodisíaco, ação inseticida, atividades antioxidante, antitumoral, antiviral, anestésica, anti-inflamatória e antimicrobiana (AFFONSO, R.S. *et al.* 2012). O eugenol é muito utilizado na odontologia como componente de seladores e outros produtos antissépticos de higiene bucal, tendo comprovado o efeito bactericida. Além disso, pode ser matéria-prima para produção de vanilina (3-metóxi-4-hidróxibenzaldeído) que serve de reagente para síntese de outros compostos orgânicos (MAZZAFERA, 2003). O acetato de eugenila apresenta efeito anticancerígeno (CARRASCO *et al.*, 2008), acaricida (PASAY *et al.*, 2010) e antioxidante (VANIN *et al.*, 2014). O β -cariofileno que é um sesquiterpeno bicíclico possui ação inseticida, inibidor de edemas, atividades anti-inflamatória e antitumoral (AFFONSO, R.S. *et al.* 2012).

Esse trabalho tem foco na atividade antioxidante como fator defensivo contra os efeitos dos radicais livres no corpo, a qual já é reportada e comprovada (OGATA *et al.*, 2000). Sendo o eugenol o principal componente presente no cravo-da-índia que apresenta esse efeito. Provavelmente, isso é devido a sua estrutura fenólica que quando um radical livre ($R\cdot$) abstrai o $H\cdot$ da hidroxila fenólica (OH) forma um intermediário radical **A** que é estabilizado por ressonância no anel benzênico. Os grupos doadores de elétrons (grupo métoxi e grupo alil) das estruturas ressonantes **B** e **C**, respectivamente, conferem estabilidade ao intermediário radical do eugenol (**Esquema 2**).



Esquema 2. Estruturas ressonantes do intermediário radical do eugenol.

Conhecendo seus benefícios, no mercado é possível encontrar a utilização do óleo do cravo-da-índia em produtos cosméticos variados (**Figura 5**). Para esse projeto, o cosmético a

ser desenvolvido tem como foco principal se apropriar do efeito antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia, visando combater os radicais livres com o objetivo estético de prevenir o envelhecimento precoce. O intuito é impedir o surgimento antecipado de rugas e linhas de expressão, proporcionando benefícios visíveis para a saúde e a vitalidade da pele.



Figura 5. Produtos comerciais com óleo essencial do cravo-da-índia em suas formulações.

1.4 Óleos e gorduras vegetais

Óleos e gorduras são compostos orgânicos, conhecidos como lipídios, que são formados principalmente por triacilgliceróis. A principal diferença entre eles é o estado físico em temperatura ambiente: os óleos são líquidos, enquanto as gorduras (manteigas também) são sólidas. Óleos e gorduras são insolúveis em água e solúveis em alguns solventes orgânicos. Além de serem essenciais na dieta humana, têm inúmeras aplicações industriais, como na produção de cosméticos e biocombustíveis como o biodiesel, por exemplo (Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z, 2013)..

A fonte de triacilgliceróis varia devido a composição residual de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia igual ou acima de 12 carbonos), entre outros compostos orgânicos, possíveis nos óleos e gordura que confere características únicas. Na Figura 6 está ilustrado os principais ácidos graxos contidos nos óleos e gorduras descritos na literatura (Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z, 2013). Ácidos graxos saturados como o ácido palmítico (C16:0) e ácido esteárico (C18:0) e os ácidos graxos insaturados como o ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) (ômega 6) e ácido linolênico (C18:3) (ômega 3).

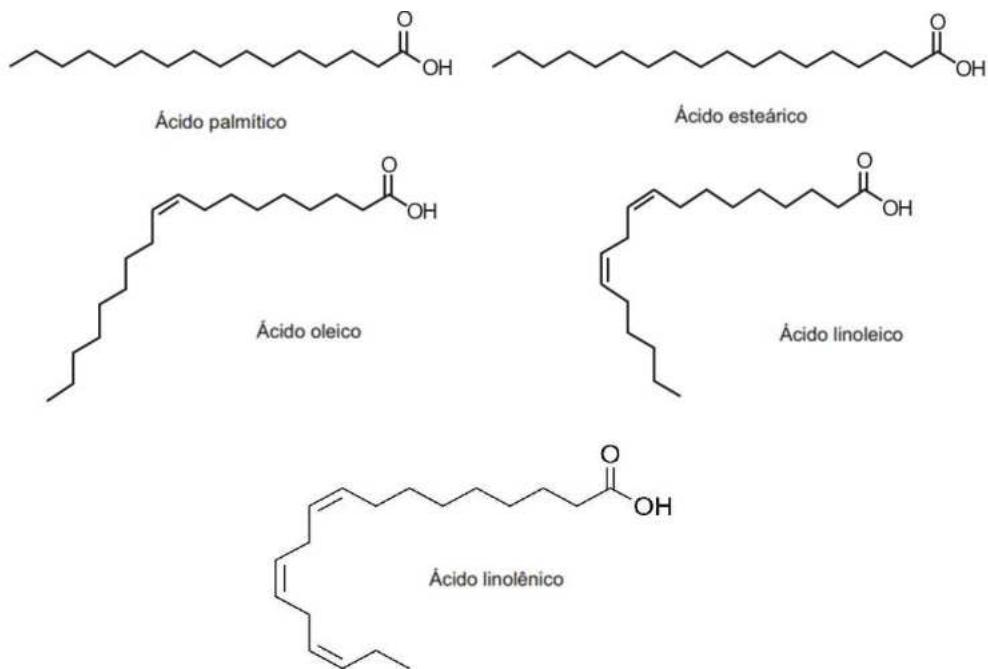


Figura 6. Estruturas químicas dos principais ácidos graxos presentes em alguns óleos e gorduras.

1.4.1 Óleo de amêndoas

A amêndoas é nativa do Centro-Sul da Ásia e disseminou-se para outras regiões (LADIZINSKY, 1999). Em 2018, principal área de produção de amêndoas foi relatada sendo nos Estados Unidos, seguido por Espanha, Irã, Marrocos, Turquia, Itália, Austrália, Tunísia e Síria. (**Gráfico 1**) (FAOSTAT, 2020).

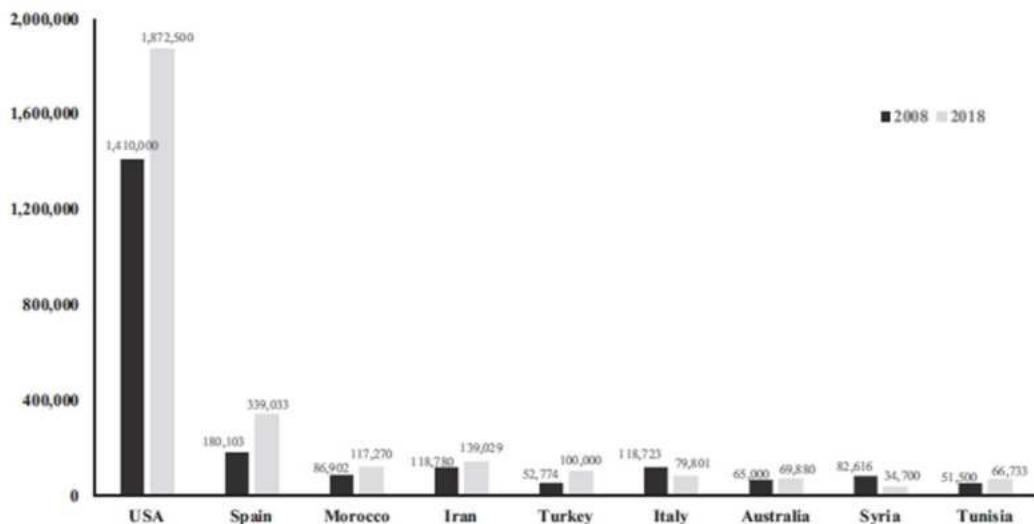


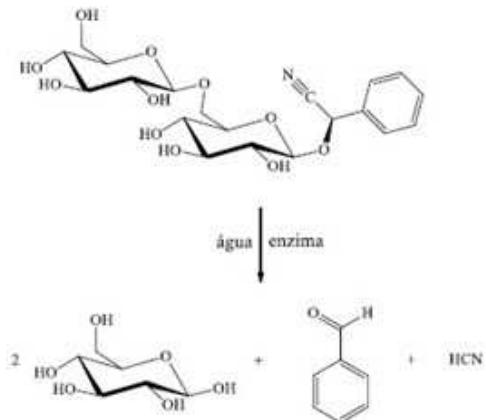
Gráfico 1. Produção mundial de amêndoas nos anos 2008 e 2018.

Existem duas variedades principais de amêndoas: a amêndoa amarga (*Prunus amygdalus* “*amara*”) e a amêndoa doce (*Prunus amygdalus* “*dulcis*”) (Aguinbiade e Olanlokun, 2006) (**Figura 7**).



Figura 7. Ilustração da Amêndoa doce

Essas variedades se diferenciam pela quantidade de amigdalina no grão, um glicosídeo cianogênico que é degradado por uma enzima em glicose, benzaldeído e cianeto de hidrogênio (HCN) (**Esquema 3**) (DICENTA, *et al.*, 2002).



Esquema 3. Degradação enzimática da amigdalina em glicose, benzaldeído e cianeto de hidrogênio.

O óleo de amêndoas pode ser extraído de várias formas, incluindo a pressagem em prensa hidráulica, prensa de rosca, extração por solvente, processo de extração aquosa, extração aquosa auxiliada por sal, processo de extração aquosa assistida por enzimas, extração assistida por ultrassom, extração com dióxido de carbono supercrítico e extração de fluido subcrítico. No entanto, a extração por solvente é o método mais antigo e comumente utilizado em nível industrial por questões econômicas e práticas (OUZIR, M. *et al.*, 2021).

O óleo de amêndoas, uma rica fonte de macronutrientes e micronutrientes, é extraído tanto para a indústria alimentícia quanto para a cosmética. Vários estudos clínicos relatam que este óleo possui potencial para gerenciamento do risco cardiovascular, manutenção da homeostase da glicose, redução do estresse oxidativo, neuroproteção, além de diversas aplicações dermatológicas e cosméticas (OUZIR, M. *et al.*, 2021).

Observa-se na Tabela 1, o óleo de amêndoas é um óleo insaturado com ácido oleico como principal ácido graxo, variando de 43,3% em cultivares egípcias (NASSAR *et al.*, 1977) para 81,57% em cultivares afgãos (ZAMANY *et al.*, 2017). Seguido do ácido linoleico (6,21% para 37,13%). E em seguida, em menor quantidade (4,30%) de ácido palmítico.

Tabela 1. Composição química do óleo de amêndoas doces

Composição de ácidos graxos do óleo de amêndoas doces (% em massa)

Palmítico (C16:0)	9,3
Palmitoleico (C16:1)	0,3
Esteárico (C18:0)	1,8

Oleico (C:18:1)	69,7
Linoleico (C18:2)	18,2
Linolênico (C18:3)	0,7
Ácidos saturados totais (Cn:0)	11,1
Ácidos monoinsaturados totais (Cn:1)	70,0
Ácidos poliinsaturados totais (Cn:2,3)	18,9
Ácidos insaturados totais	88,9

1.4.2 Manteiga de Karité

O fruto carité (*Butyrospermum parkii*) (**Figura 8**) é nativo das savanas da região subsaariana da África, abrangendo 19 países desde o Mali até Uganda e Etiópia. É reconhecido não apenas pela fruta em si, mas também pelos seus grãos e pela manteiga extraída deles, que desempenham um papel crucial na economia e cultura locais (Ruyssen, 1957; Boffa et al., 1996; Hall et al., 1996; Chevalier, 1943; Masters et al., 2004).



Figura 8. Ilustração do fruto do Carité

A manteiga de karité, derivada dos grãos do fruto carité, é um importante produto de exportação (ELIAS e CARNEY, 2004) e é amplamente valorizada pelas indústrias cosméticas internacionais devido às suas propriedades benéficas para a pele como hidratante e emoliente (ALANDER, 2004; MARANZ e WIESMAN, 2004). Além de seu uso cosmético, a manteiga de karité também é apreciada como ingrediente alimentar na Europa e Japão, e tem sido explorada como alternativa à manteiga de cacau na produção de chocolate (GASPARRI *et al.*, 1992; HALL *et al.*, 1996; CNUCED, 2006).

A manteiga de karité é composta essencialmente por triglicerídeos com ácidos graxos oleico, esteárico, linoleico e palmítico, porém possui um alto percentual de insaponificáveis (ou seja, triterpenos, tocoferol, fenóis, esteróis) (MARANZ *et al.*, 2004a). As propriedades físico-químicas da manteiga de karité estão descritas na tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas da manteiga de Karité.

Propriedades físico-químicas da manteiga de Karité.

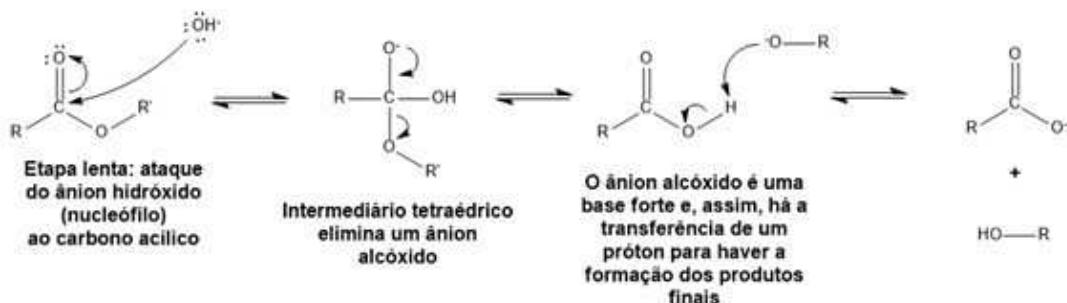
Parâmetro	Mínimo	Média	Máximo
Conteúdo insaponificável (%)	1,2	8,1	17,6
Ácido graxo livre (%)	1,0	5,3	10,7
Valor de saponificação (mg KOH/g)	132,0	180,9	207,5

1.5 Saponificação de óleos e gorduras

Não se sabe ao certo a verdadeira origem do sabão, mas registros indicam que ele já era conhecido por babilônios e sumérios. Os gregos e romanos documentaram seus usos cosméticos e medicinais, embora a lenda popular sugira que sua criação ocorreu no Monte Sapo, próximo a Roma, onde gordura animal misturada com cinzas e água da chuva teria formado uma substância semelhante ao sabão. Estudos indicam que os gauleses foram os pioneiros na fabricação do sabão, utilizando gordura animal e cinzas de madeira de faia para tingir cabelos de vermelho e tratar condições de pele. Considerado um produto medicinal até o século XIX, foi classificado oficialmente como cosmético apenas em 1975 (COIFFARD, L.; COUTEAU, C., 2020).

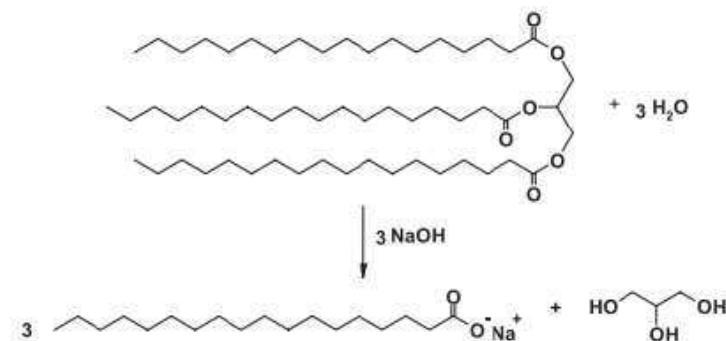
A saponificação é um processo químico que envolve a hidrólise de ésteres de ácidos graxos, como os encontrados em óleos e gorduras, especificamente triacilgliceróis, em um meio alcalino. Este processo tem como objetivo a produção de sabão, também conhecido como sais de ácidos graxos, com a glicerina (1,2,3-propanotriol) sendo gerada como subproduto. A realização dessa reação requer condições específicas, incluindo um aquecimento moderado.

A saponificação ocorre por meio de um esquema de intermediários na adição nucleofílica, seguido de uma eliminação no carbono acílico usando como base hidróxido de potássio ou sódio (Esquema 4).



Esquema 4. Esquema de intermediários na adição-eliminação nucleofílica da reação de saponificação.

No esquema 5 é um exemplo de saponificação de um triacilglicerol com resíduo ácido esteárico (ácido graxo saturado - C18:0) usando 3 equivalentes de hidróxido de sódio como base em água para a formação do estearato de sódio e glicerina.



Esquema 5. Saponificação de um triacilglicerol com resíduo ácido esteárico para formação de estearato de sódio e glicerina.

A água que se utiliza na fabricação do sabão tem a função de dissolver a base e de ser o meio onde ocorre a saponificação. Depois de “curado”, um sabão pode conter cerca de 15% de água. A quantidade de água utilizada na reação varia entre cerca de 35 - 45% do peso total dos componentes utilizados. Observa-se a qualidade da água usada para a produção de sabão.

A água pode ser mais ou menos “dura”; uma água dura é aquela que contém um elevado conteúdo de cátions cálcio, magnésio ou outros. Os cátions cálcio e magnésio originam a

precipitação dos sabões, assim como o excesso de íons sódio devido ao efeito do íon comum. Afeta também a formação da espuma. Normalmente, a água da rede contém cloro dissolvido para evitar contaminações bacterianas; o cloro é oxidante, com isso pode afetar alguns óleos e gorduras. Por esse motivo, recomenda-se ferver a água e deixar arrefecer tapada, antes de utilizar na fabricação do sabão. A água desmineralizada é a água à qual se retiram os cátions com 2 ou mais cargas, como o cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}), e deixam os de uma carga como o sódio (Na^{+}) e o potássio (K^{+}), utilizando resinas de troca iônica. Água destilada e bidestilada são os tipos de água que se obtém mediante destilação seguida de condensação. Para a fabricação do sabão deve-se utilizar a água mais branda (livre de íons) possível, preferencialmente destilada ou desmineralizada.

Na composição química do sabão, suas moléculas possuem uma cadeia carbônica longa e apolar, além de uma extremidade polar. Essa estrutura é responsável pela capacidade do sabão de remover gordura e sujeira. O mecanismo de ação do sabão pode ser descrito da seguinte forma: a parte apolar da molécula de sabão é hidrofóbica, ou seja, tem aversão à água, mas é lipofílica, o que significa que interage com as moléculas de gordura (também apolares), aprisionando-as dentro de uma micela (**Figura 9**) através das interações intermoleculares. Simultaneamente, as extremidades polares das moléculas de sabão, que são hidrofilicas, ficam voltadas para fora, interagindo com a água. Dessa maneira, a sujeira gordurosa é suspensa em micelas e removida pela ação da água. Os sabões são também conhecidos como agentes tensoativos ou surfactantes, pois têm a capacidade de reduzir a tensão superficial da água.

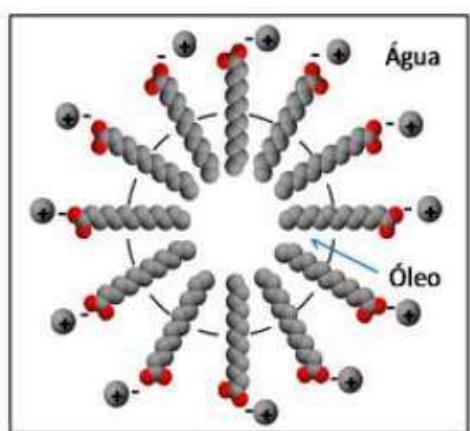


Figura 9. Representação de micela na estabilização óleo (apolar) – água (polar).

1.5.1 Índice de Saponificação

Ao realizar a reação de saponificação necessita-se verificar as proporções estequiométricas necessárias observadas. Os óleos ou gorduras, como produtos naturais que são, apresentam-se sempre como misturas, contendo diferentes tipos de ácidos graxos.

Assim, torna-se prático determinar através do cálculo das respectivas massas molares, qual a quantidade exata de base (KOH ou NaOH) reagir com determinada quantidade de uma certa gordura ou óleo. Esses dados experimentais estão descritos na literatura para a maior parte de óleos e gorduras. O Índice de saponificação (I.S.) (**Tabela 3**) significa a quantidade de KOH expressa em miligramas que é necessária para saponificar um grama (mil miligramas) de óleo ou gordura.

Tabela 3. Valores de I.S. dos principais óleos e gorduras usando KOH (mg/g)

Entrada	Óleo/gordura	I.S.
1	Óleo de coco	190
2	Óleo de palma	141
3	Óleo de girassol	134
4	Óleo de amêndoas	136
5	Óleo de soja	135
6	Óleo de milho	136
7	Manteiga de cacau	137
8	Manteiga de Karité	128

Quando a base usada na saponificação é o hidróxido de sódio (NaOH) tem uma pequena modificação no Índice de saponificação dos óleos, gorduras e ácidos graxos, o I.S. de alguns estão descritos na tabela 4. (<https://renatabellia.wordpress.com/2020/10/20/lista-completa-de-indice-de-saponificacao-para-caculo-de-soda-caustica/>).

Tabela 4. Valores de I.S. dos principais óleos, manteigas e ácidos graxos usando NaOH (g/g)

Entrada	Óleo/gordura/ácido graxo	I.S.
1	Óleo de coco	0,183
2	Óleo de palma	0,142
3	Óleo de girassol	0,135
4	Óleo de amêndoia doce	0,139
5	Óleo de soja	0,136
6	Óleo de milho	0,137
7	Manteiga de cacau	0,138
8	Manteiga de Karité	0,128
9	Ácido esteárico	0,141
10	Ácido oleico	0,144
11	Ácido palmítico	0,153

É necessário levar em consideração que, estes valores podem diferir ligeiramente, dependendo da origem do óleo/gordura em questão. Quanto maior é o índice de saponificação, mais apropriado é o óleo para a fabricação do sabão. Óleos lubrificantes e óleos minerais (derivados do petróleo) não tem índice de saponificação porque não saponificam.

A porcentagem de KOH na reação determina-se: %KOH = I.S./10. Como a relação entre massa molecular do KOH e a massa molecular do NaOH é 1,4 (massa molecular do KOH = $39 + 16 + 1 = 56$, NaOH = $23 + 16 + 1 = 40$; $56/40 = 1,4$), a porcentagem de NaOH na reação determina-se: %NaOH = I.S./14.

O óleo de coco pode ser usado como um exemplo para calcular a quantidade de base (KOH ou NaOH) na reação de saponificação. O índice de saponificação do óleo de coco é = 190 (KOH) e 183 (convertendo 0,183 g em 183 g de NaOH). A porcentagem de KOH na reação: %KOH = $190/10 = 19\%$ e a porcentagem de NaOH na reação: %NaOH = $183/14 = 13,07\%$. Então, para saponificar 100 g de óleo de coco usa-se 19 g de KOH ou 13,07 g de NaOH.

As saponificações a serem realizadas no presente trabalho utilizam dois veículos distintos: óleo vegetal, sendo o óleo de amêndoia doce e manteiga vegetal sendo a manteiga de karité.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é a síntese de um potencial dermocosmético anti-idade por meio da reação química de saponificação, utilizando o óleo essencial do cravo-da-índia como um aditivo antioxidante.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a extração do óleo essencial do cravo-da-índia por meio de hidrodestilação;
- Caracterizar o óleo essencial utilizando técnicas de Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD);
- Realizar a saponificação do óleo de amêndoas doce e da manteiga de karité com a adição do óleo essencial de cravo-da-índia como aditivo antioxidante.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

O cravo-da-índia utilizado para a hidrodestilação foi da marca Apinajé, 100% natural. O solvente extrator utilizado, diclorometano, foi da marca Dinâmica, enquanto o agente dessecante, sulfato de magnésio, é da marca Isofar.

Para a cromatografia em camada delgada (CCD), a placa utilizada foi de sílica gel 60 da marca Merck, com o eluente Hexano/acetato de etila na proporção 9:1. A revelação física foi realizada utilizando luz ultravioleta nos comprimentos de onda de 365 e 254 nm e a revelação química utilizando uma solução de metanol com ácido sulfúrico 10%. A espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas em um espectrômetro da marca Shimadzu®, localizado no Laboratório de Instrumentos e Pesquisas (LIP) no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Para a saponificação, os triglicerídeos utilizados são puros, veganos e 100% naturais, sendo a manteiga de karité da marca Grupo DJ Morsch e o óleo vegetal de amêndoas doce da marca EcoCare. Os reagentes hidróxido de sódio P.A. e ácido esteárico puro de origem vegetal utilizados são da indústria brasileira Isofar. O solvente álcool etílico absoluto P.A. é da marca Êxodo Científica. A glicerina bidestilada utilizada foi da marca Arcolor e os corantes alimentícios soft gel da Fabi nas cores azul marinho, azul claro, rosa e amarelo neon. Por fim, para o teste de pH, a fita universal utilizada foi da marca Kasvi.

3.2 Métodos

3.2.1 Hidrodestilação do óleo essencial do Cravo-da-Índia

Para a extração do óleo essencial, utilizou-se 20g de cravo-da-índia. Os botões foram adicionados em pedaços em um balão de 250 mL, juntamente com 150 mL de água destilada.

O sistema de hidrodestilação foi montado com os seguintes componentes: placa de aquecimento, banho de areia, balão de 250 mL, condensador reto e um Erlenmeyer para recolher o óleo. Além disso, foi incluído um sistema com funil de adição para acrescentar água ao longo do processo. A temperatura da placa foi ajustada para 380°C e a hidrodestilação foi realizada por aproximadamente 4 horas.

3.2.2 Extração líquido-líquido

O hidrolato obtido no processo anterior rendeu aproximadamente 110 mL. Em seguida, foi realizada uma extração líquido-líquido usando um funil de separação para obter o óleo essencial do cravo-da-índia. Utilizou-se 120 mL de diclorometano, dividido em quatro frações de 30 mL, como solvente extrator devido à afinidade do óleo essencial por solventes orgânicos. Após a extração, adicionou-se sulfato de magnésio como agente dessecante, a mistura foi filtrada, e a solução armazenada de forma a evaporar o diclorometano.

3.2.3 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada foi realizada em uma folha de cromatografia comercial com sílica contendo revelador fluoresceína no tamanho de 2 cm de largura x 5 cm de

altura. O eluente utilizado foi uma mistura 9:1 hexano:acetato de etila. O revelador químico utilizado foi uma mistura de metanol 10% de ácido sulfúrico preparado na hora da revelação.

3.2.4 Infravermelho

A amostra do óleo essencial do cravo-da-india foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho que foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em pastilha de KBr no espectrofotômetro com transformada de Fourier, System 2000 FT-IR da Shimadzu, disponível no Instituto de Química da UFRJ.

3.2.5 Reação de Saponificação

3.2.5.1 Metodologia geral da saponificação

Inicialmente, foram pesados 1,5g de hidróxido de sódio para preparar uma solução em 6,0 mL de água e 10,0 mL de etanol, sendo esta etapa realizada para cada reação.

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados 3,0g de manteiga de karité e 5,5g de ácido esteárico. Em um segundo balão de fundo redondo de 100 mL, foram introduzidos 3,0g de óleo de amêndoas doce e 5,5g de ácido esteárico.

Posteriormente, a solução de NaOH foi adicionada a cada balão. Os balões foram conectados a um condensador para refluxo e a mistura reacional foi aquecida em banho-maria (60°C – 80°C). Após o início do refluxo o tempo reacional da saponificação utilizando o óleo de amêndoas foi de 20 minutos e utilizando a manteiga de karité de 1 hora para a manteiga de karité.

Após as reações, foram adicionadas 2 gotas de corante (azul claro para a reação com o óleo e azul escura para com a manteiga), 2 mL de glicerina bidestilada e 10 gotas de óleo essencial de cravo-da-índia. Em seguida, a mistura ainda quente foi vertida nas formas adequadas.

3.2.5.2 Saponificação adaptada do óleo de amêndoas e ácido esteárico

Inicialmente, foi pesado em torno de 0,850 g de hidróxido de sódio para preparar uma solução em 6,0 mL de água e 10,0 mL de etanol.

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 3,0g de óleo de amêndoas doce e 5,5g de ácido esteárico. Posteriormente, a solução de NaOH foi adicionada a cada balão. O balão foi conectado a um condensador para refluxo e a mistura reacional foi aquecida em banho-maria (60°C – 80°C). Após o início do refluxo o tempo reacional da saponificação utilizando o óleo de amêndoas foi de 20 minutos.

Após o término da reação, foram adicionadas 2 gotas de corante rosa, 2 mL de glicerina bidestilada e 10 gotas de óleo essencial de cravo-da-índia. Em seguida, a mistura ainda quente foi vertida na forma adequada.

3.2.5.3 Saponificação adaptada do óleo de amêndoas

Inicialmente, foi pesado em torno de 0,3 g de hidróxido de sódio para preparar uma solução em 2,0 mL de água e 5,0 mL de etanol.

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 3,0 g de óleo de amêndoas doce. Posteriormente, a solução de NaOH foi adicionada a cada balão. O balão foi conectado a um condensador para refluxo e a mistura reacional foi aquecida em banho-maria (60°C – 80°C). Após o início do refluxo o tempo reacional da saponificação utilizando o óleo de amêndoas foi de 20 minutos.

Após o término da reação, foram adicionadas 2 gotas de corante amarelo, 1 mL de glicerina bidestilada e 5 gotas de óleo essencial de cravo-da-índia. Em seguida, a mistura ainda quente foi vertida no molde.

Por fim, foram realizados testes de pH e de espuma de todas as rações. Primeiro, uma ponta de espátula de cada sabão foi colocada em um tubo de ensaio ou sobra de sabão no balão. Em seguida, o pH foi medido com uma fita padrão e, por último, o sabão foi agitado para realizar o teste de espuma.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Hidrodestilação do óleo essencial do Cravo-da-Índia

A primeira etapa do trabalho foi a hidrodestilação, com a aparelhagem montada conforme a imagem abaixo (Figura 10), com unha, cabeça de destilação de Claisen, condensador reto e adaptador para termômetro. Para otimizar o rendimento da extração, foi adicionado um funil de adição, permitindo a introdução contínua de água ao longo do processo. Além disso, para minimizar a barreira de temperatura e evitar o resfriamento do sistema, os conectores e o balão foram cobertos com papel alumínio.



Figura 10. Sistema de hidrodestilação do cravo-da-índia.

Na hidrodestilação o cravo-da-índia está submerso na água, com o aumento da temperatura a água entra em ebulição, promovendo por arraste a volatilização do óleo essencial

condensando quando entrou em contato com a parte resfriada do condensador e formando uma mistura com duas fases permitindo a sua separação.

Na hidrodestilação, o material vegetal é colocado em contato direto com a água. A mistura é aquecida até ferver, liberando os compostos voláteis. Já na destilação por arraste a vapor, o vapor de água é gerado separadamente e conduzido através do material vegetal. Isso permite que os compostos voláteis evaporem sem que o material entre em contato direto com água líquida. (BUSATO, N. V., *et al*, 2014)

A literatura apresenta diversos estudos abordando a hidrodestilação do cravo-da-índia com diferentes tempos de extração, o que torna esse procedimento especialmente adequado para aulas experimentais devido à sua viabilidade econômica, fácil acesso, tempo de extração favorável, variando de 1 a 4 horas, conforme diferentes fontes. São diversos os métodos para extrair óleos essenciais como: destilação por arraste a vapor, hidrodestilação, extração com CO₂ supercrítico, expressão a frio, maceração, ultrassom (MARTINS, A.G., 2010)

4.1.1 Extração líquido-líquido

A Extração líquido-líquido representa uma operação unitária de transferência de massa empregada na separação de constituintes de uma solução, distribuindo-os entre fases líquidas imiscíveis (**Figura 11**). Dada a maior afinidade do óleo essencial do cravo-da-índia por solventes orgânicos, utilizou-se o diclorometano como solvente extrator. Devido ao equilíbrio termodinâmico que ocorre no fenômeno de partição, com o propósito de extrair o óleo de maneira eficiente o diclorometano foi adicionado em quatro frações. O diclorometano utilizado é um ótimo solvente extrator por ser volátil, tornando a separação fácil e eficaz. Ele apresenta uma densidade maior que a da água, posicionando-se, portanto, na parte inferior do funil durante o processo de extração.

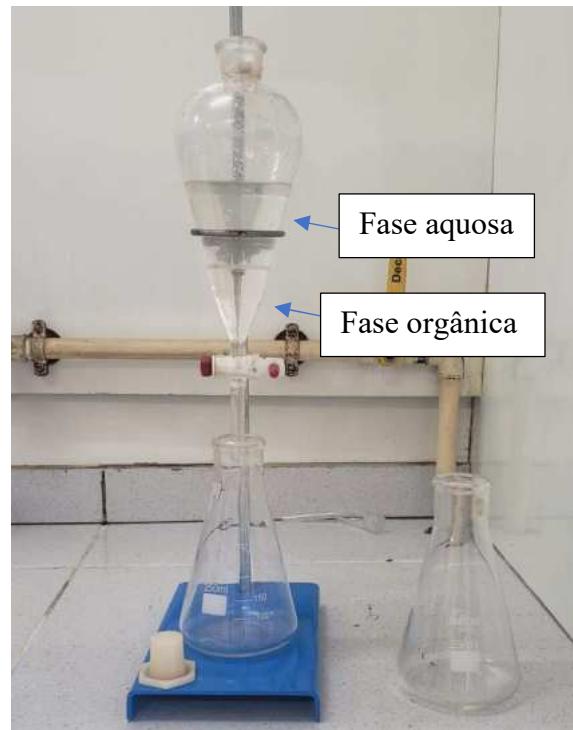


Figura 11. Sistema de Extração Líquido-Líquido do hidrolato

Após o processo de extração líquido-líquido observou-se o aroma forte característico do cravo-da-índia e visualmente o óleo obtido era límpido com a coloração levemente amarelada, mas com o passar dos meses a coloração foi ficando mais alaranjada (**Figura 12**).

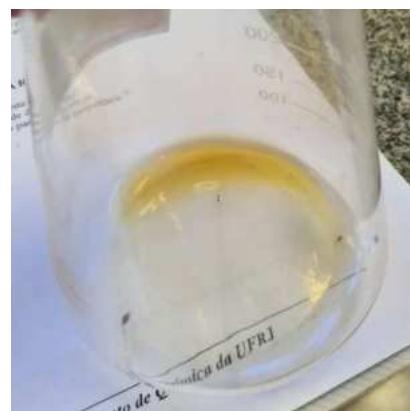


Figura 12. Ilustração do óleo do cravo-da-índia obtido pela autora (2024).

4.2 Infravermelho

Após a obtenção do óleo essencial do cravo faz-se necessário a caracterização do produto obtido, sua confirmação pode ser feita através de várias técnicas analíticas como Ressonância Magnética Nuclear, Cromatografia gasosa ou líquida acoplada à espectrometria de massas, Espectroscopia na região do Infravermelho, entre outras.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) fornece informações sobre a identidade de compostos através de seus modos vibracionais característicos, devido a um momento de dipolo permanente ou variação do momento de dipolo durante a vibração molecular.

O espectro do óleo essencial de cravo, observado na Figura 13, exibe as bandas características do eugenol, seu componente majoritário, e os valores das bandas características encontram-se na Tabela 5. O espectro de infravermelho apresenta as seguintes bandas características do eugenol: 3516 cm^{-1} correspondente ao estiramento da vibração do grupo hidroxila (O-H) ligado ao benzeno (PENG *et al.*, 2015). As bandas em 1610 e 1514 cm^{-1} são atribuídas a C=C e em 1464 cm^{-1} C-C ao estiramento do anel aromático (WANG *et al.*, 2011). Em 1639 cm^{-1} têm-se a ligação C=C da estrutura alílica, 1269 cm^{-1} do C–O do grupo fenólico, 1232 cm^{-1} a deformação do éter C–O–C e em 1150 e 1034 cm^{-1} C–O éter aromático (RIBEIRO, 2009). A banda em 996 cm^{-1} refere-se à deformação angular do grupo RCH=CH₂. Além das bandas características do eugenol, a banda em 1764 cm^{-1} se refere ao estiramento da C=O do acetato de eugenila. O β -cariofileno é um sesquiterpeno hidrocarboneto que possui duas ligações duplas, uma ligação dupla cílica e uma exocíclica, suas bandas características estão na região das bandas do eugenol. Na região onde se encontra a banda da hidroxila do eugenol (em torno de 3500 cm^{-1}) observa-se uma banda larga relativa a outro estiramento O-H indicando que o óleo analisado continha água. A composição química no óleo do cravo obtido é uma mistura majoritária de eugenol e minoritária de acetato de eugenila e β -cariofileno.

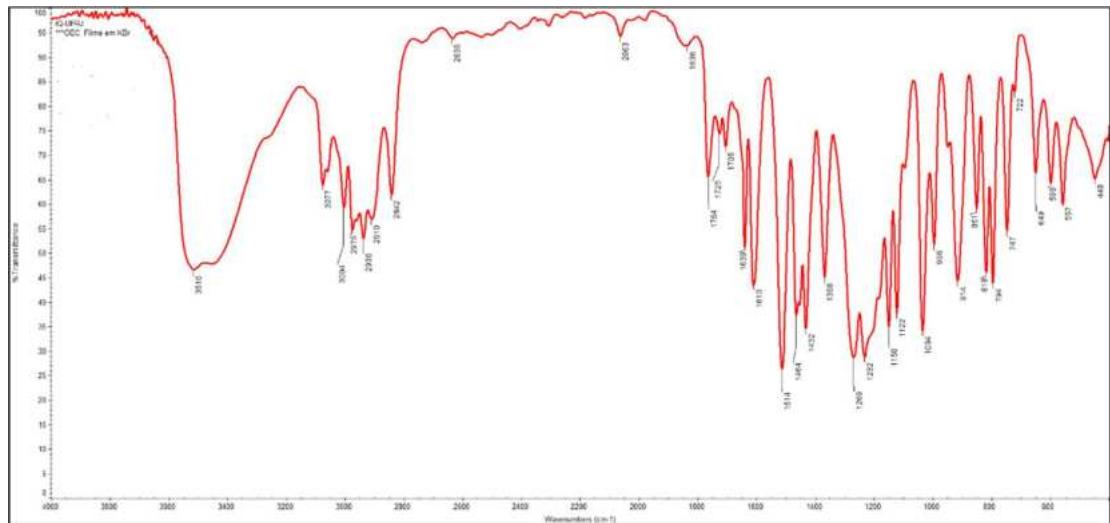


Figura 13. Espectro de Infravermelho do óleo do cravo-da-india obtido neste trabalho.

Tabela 5. Valores experimentais do número de ondas (cm^{-1}) do óleo essencial do cravo-da-india obtido neste trabalho

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	substância
3516	ν_{OH} fenol	Eugenol
3500	ν_{OH}	água
1764	$\nu_{\text{C=O}}$	Acetato de eugenila
1639	$\nu_{\text{C=C}}$ alil	Eugenol
1610	$\nu_{\text{C=C}}$ aromático	Eugenol
1514	$\nu_{\text{C=C}}$ aromático	Eugenol
1464	$\nu_{\text{C-C}}$ aromático	Eugenol
1269	$\nu_{\text{C-O}}$ fenol	Eugenol
1232	$\nu_{\text{C-O-C}}$ éter	Eugenol
1150	$\nu_{\text{C-O}}$ éter aromático	Eugenol
1034	$\nu_{\text{C-O}}$ éter aromático	Eugenol

4.3 Cromatografia em Camada Delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD) por sua vez consiste em uma técnica de separação em que uma mistura de solutos é aplicada a uma placa revestida com uma fase estacionária. A fase móvel elui pela placa por capilaridade, movendo os solutos a diferentes velocidades conforme suas afinidades com as fases estacionária e móvel, resultando em sua separação.

A CCD do óleo obtido foi realizada utilizando como fase fixa uma cromatoplaca comercial de sílica contendo fluoresceína (revelador para visualização na lâmpada de UV 254 nm) e como fase móvel um eluente com uma mistura de solventes hexano/acetato de etila na proporção 9:1 (**Figura 14**).

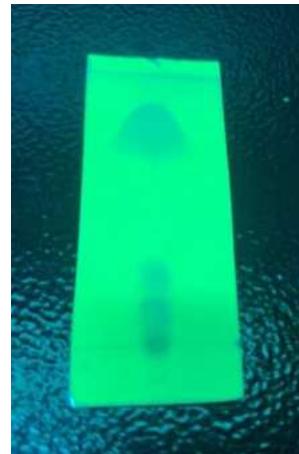


Figura 14. CCD do óleo do cravo-da-india usando como eluente Hexano/acetato de etila 9:1 observada na lâmpada de UV em 254 nm.

As polaridades dos compostos orgânicos presentes no óleo essencial do cravo foram observadas nas CCDs. O Eugenol aparece na CCD em maior concentração do que os outros compostos. Devido a sua polaridade deveria estar mais retido na base da CCD, porém o óleo continha água que provavelmente interferiu na corrida cromatográfica. O eluente Hexano/acetato de etila 9:1 forneceu uma CCD com boa definição das manchas relacionadas a cada composto orgânico. Além da visualização da CCD na lâmpada de UV em 254 nm, foi observada também em 365 nm (**Figura 15**) que mostrou fluorescência de um composto orgânico com maior retenção na cromatoplaca.

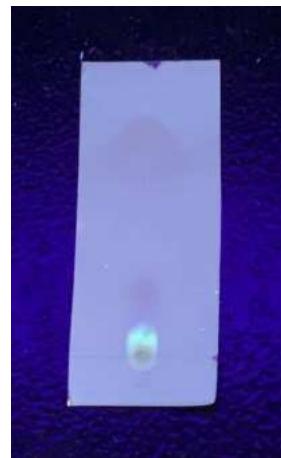


Figura 15. CCD do óleo do cravo-da-índia usando o eluente Hexano/Acetato de etila 9:1 observada na lâmpada de UV em 365nm.

Por fim, essa CDD foi revelada com metanol 10% ácido sulfúrico como revelador químico sob aquecimento em uma placa (**Figura 16**). O revelador foi efetivo em mostrar os compostos orgânicos com cores diferentes e assim, concluir que realmente possuem substâncias diferentes no óleo essencial obtido.



Figura 16. CCD do óleo do cravo-da-índia obtido usando como eluente Hexano/Acetato de etila 9:1 revelada com metanol 10% ácido sulfúrico.

4.4 Obtenção do potencial dermocosmético

A reação de saponificação foi escolhida para este trabalho devido à sua relevância e familiaridade, sendo parte da grade da disciplina de Química Orgânica Experimental no curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Este processo baseia-se em uma adição-eliminação nucleofílica, onde um triéster reage com uma base forte, resultando na formação de um sal de ácido graxo e glicerol. Geralmente, nas aulas experimentais utiliza-se como fonte de triacilglicerol

a gordura de palma. Além disso, para garantir a emulsificação, endurecer o sabão e garantir que fique menos quebradiço utiliza-se o ácido esteárico (C18:0). O procedimento da apostila das aulas experimentais do DQO/IQ-UFRJ foi utilizado neste trabalho.

Ao invés de gordura de palma foram utilizados como fonte de triglicerídeos o óleo de amêndoas doces e a manteiga de karité. O sistema reacional foi montado conforme a ilustração a seguir (**Figura 17**), utilizando um sistema onde o condensador possui um sistema de fluxo de água que resfria os vapores produzidos durante a reação, condensando-os de volta ao estado líquido no balão. A mistura reacional foi aquecida em banho-maria, que proporciona um aquecimento brando, garantindo um controle eficaz e homogêneo da temperatura da reação.



Figura 17. Sistema de refluxo em banho-maria utilizado para a saponificação do óleo de amêndoas doces (esquerda) e manteiga de Karité (direita).

Após aquecimento do banho em torno de 70 – 80°C, o balão contendo o óleo de amêndoa iniciou o refluxo. Após 20 minutos de refluxo, a reação foi interrompida. Enquanto, o sistema contendo a manteiga de karité levou 50 minutos para iniciar o refluxo, sendo necessário aumentar a temperatura do banho. A placa de aquecimento foi ajustada para o máximo, elevando a temperatura do banho um pouco acima de 80°C. Após o início do refluxo, ainda foram observados resíduos de manteiga nas paredes do balão (**Figura 18**), e a homogeneização da solução levou mais 40 minutos aproximadamente. A partir desse momento marcou-se mais 20 minutos de reação.

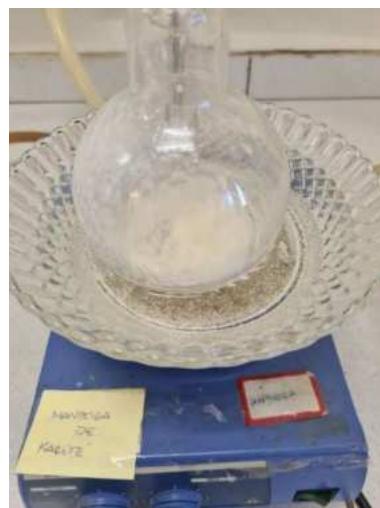


Figura 18. Resíduos de manteiga de karité no balão durante o refluxo.

Essa discrepância em relação ao tempo se dá por diversos fatores, como o estado físico e composição química da gordura. Apesar da manteiga de karité ser interessante na área de cosméticos, devido sua característica emoliente e hidratante ela não foi tão simples para a reação de saponificação, sendo preferível trabalhar com o óleo de amêndoas doces que é líquido.

Após o término das reações, foram adicionadas 10 gotas do óleo essencial do cravo-da-índia como aditivo antioxidante e glicerina como emoliente. Alguns componentes de sabão glicerinado tais como açúcar, álcool (etanol, propanol) e a própria glicerina agem como retardadores de cristalização. Deste modo o sabonete esfria e endurece. O óleo essencial obtido tem uma cor alaranjada, então os corantes usados foram encolhidos levando em consideração que poderia haver uma mudança de coloração. Assim como para cada sabão a escolha de corantes com duas tonalidades diferentes de azul foi utilizada a fim de diferenciá-los.

Após a finalização, os sabões foram moldados e foi possível observar novamente a discrepância na aparência dos produtos. O sabão obtido a partir da saponificação do óleo de amêndoia doce se mostrou homogêneo em sua coloração, enquanto o sabão produzido com a manteiga de karité não teve sua coloração estabilizada, ficando prontos de corante distribuídos na barra sem se misturar, indicando mais uma vez que a reação não foi completa, que aparentemente a saponificação não foi tão eficiente. Depois de completamente secos os sabões mudaram de aparência, principalmente o de manteiga de karité, que teve sua coloração muito alterada e mais maleável, menos duro. Enquanto o sabão do óleo de amêndoia doce não modificou muito em sua aparência e firmeza (**Figura 19**).



Figura 19. Sabões obtidos a partir da manteiga de Karité (esquerda) e óleo de amêndoia doce (direita).

Como já citado, nas disciplinas de graduação da UFRJ comumente utiliza-se a gordura de palma, que não é tão interessante cosmeticamente devido ao odor, por exemplo, e por esse motivo foi substituído nesse trabalho. O óleo de amêndoia doce possui um odor adocicado e possui maiores benefícios cosméticos tais como a hidratação entre outras vantagens, como possuir atividades biológicas como descrito na literatura. Esse trabalho também demonstra a eficiência reacional e traz como uma opção de substituição para uso na graduação. O sabão utilizando o óleo de amêndoia doce traz vantagens por ser de fácil acesso e demandar pouco tempo reacional, cabendo na grade de uma aula experimental.

O teste de espuma foi realizado em um tubo de ensaio com a sobra do sabão no balão reacional. O teste avalia a capacidade de limpeza e a qualidade sensorial do sabão. Neste quesito, observou-se uma diferença significativa entre os dois sabões sintetizados (**Figura 20**).

O sabão do óleo de amêndoaa doce apresentou uma espuma muito mais pronunciada em comparação ao sabão da manteiga de karité, confirmando assim a eficiência do sabão produzido pelo óleo de amêndoaa doce.



Figura 20. Teste de espuma, sabão da manteiga de karité (tubo do lado esquerdo) e sabão do óleo de amêndoaa doce (tubo do lado direito).

A pele humana está em contínua renovação das células da epiderme e pela ação emoliente e bactericida dos ácidos graxos da secreção sebácea, mas produtos de limpeza, como sabonetes e detergentes, são necessários para complementar esse processo de higienização. Contudo, o uso frequente desses produtos, especialmente os de pH alcalino, pode alterar o pH natural da pele, prejudicando sua microflora e causando irritação e desidratação. O pH da pele saudável varia de 4,2 a 5,9, sendo mantido por ácidos presentes no suor e na epiderme, enquanto sabões alcalinos podem elevar o pH para níveis entre 10 e 11, gerando efeitos indesejáveis. Produtos com pH ácido, que se aproximam do pH fisiológico da pele, têm menor impacto deletério, sendo indicados tanto para peles com doenças dermatológicas como para a manutenção da pele saudável. (VOLOCHTCHUK, O. M. *et al.*, 2000)

Por isso, foi realizado o teste de pH, crucial devido à aplicação do sabão na pele, que deve possuir um pH adequado para evitar irritações. Uma vez que foi utilizado hidróxido de sódio como base na saponificação do óleo e da gordura, o meio reacional pode ter ficado muito básico. Utilizando uma fita comercial de pH, verificou-se que o sabão do óleo de amêndoaa doce apresentou um pH 7 (**Figura 21**).



Figura 21. Teste de pH do sabão do óleo de amêndoas doce.

O índice de saponificação (I.S.) do óleo de amêndoas doce e da manteiga de Karité indica que na metodologia inicialmente utilizada neste trabalho (1,5 g de NaOH para 3 g de óleo/gordura) o NaOH está com 50% de excesso, considerando também o I.S. de saponificação do ácido esteárico. Para o sabão obtido a partir da reação de saponificação do óleo de amêndoas e ácido esteárico somou-se os I.S. de cada e observou que em torno de 0,850 g de NaOH deveria ter sido utilizado. Isso foi feito com a manteiga de Karité e ácido esteárico, somou-se os I.S. e a quantidade de NaOH a ser utilizada deveria ser em torno de 0,825 g.

Na tentativa de diminuir o pH do sabão, foi realizada uma nova reação de saponificação no óleo de amêndoas contendo ácido esteárico respeitando o I.S. de cada componente. Então, a metodologia inicial foi modificada apenas utilizando em torno de 0,850 g de NaOH no mesmo tempo reacional anterior. Ao término do tempo, o óleo do cravo-da-india, glicerina e corante rosa foram adicionados a mistura reacional que foi colocada em um molde. Alguns minutos após a secagem completa, o sabão foi desenformado como mostrado na Figura 22.



Figura 22. Sabão obtido a partir da saponificação do óleo de amêndoas doce com redução de NaOH.

O teste de pH foi realizado e verificou-se que o sabão do óleo de amêndoas doce reduzindo a quantidade de NaOH utilizada na saponificação do óleo e ácido esteárico diminuiu para um pH 6 (Figura 23). O teste de espuma também foi realizado e ficou similar com o sabão anterior.



Figura 23. Teste de pH do sabão do óleo de amêndoas doce com menor quantidade de NaOH na saponificação.

No intuito de comparar a metodologia que utiliza o óleo de amêndoas doce e ácido esteárico, realizou-se uma reação de saponificação utilizando apenas o óleo de amêndoas. O cálculo da quantidade de NaOH utilizado na reação levou em consideração o I.S. do óleo de amêndoas resultando em 0,3 g de base. As quantidades de glicerina, água e etanol também foram diminuídas conforme descrito na parte experimental. O tempo reacional foi de 20 minutos após o início do refluxo. Ao término, o óleo do cravo, glicerina e corante amarelo foram adicionados à mistura reacional e vertida em um molde (Figura 24). O sabão obtido com essa metodologia não endureceu rapidamente assim como nos outros sabões produzidos com a presença do ácido esteárico. Indicando que o sabão com a adição do ácido esteárico na reação resulta em um sabão mais duro (firme).



Figura 24. Sabão obtido a partir da saponificação do óleo de amêndoas doce na ausência de ácido esteárico.

O teste de pH foi realizado e verificou-se que o sabão do óleo de amêndoas doce utilizando a quantidade de NaOH (ajustada ao I.S. do óleo) apresentou um pH 8 (**Figura 25**). Aparentemente a saponificação do óleo não foi tão eficiente quanto a anterior, o que corrobora o fato do sabão não ter endurecido rápido como os demais. O teste de espuma foi realizado no balão e rendeu uma espuma similar com o sabão anterior.



Figura 25. Teste de pH do sabão da saponificação do óleo de amêndoas doce na ausência de ácido esteárico.

Em todos os sabões produzidos, o aroma apresentado possui um cheiro muito característico do cravo e permaneceu por meses bem ativo, guardado e embalado em local seco e protegido da incidência solar, sendo bom pelo cheiro, mas muito mais almejado pelo seu potencial antioxidante. Para isso faz-se necessário novos estudos, tanto testes sensoriais, quanto no quesito eficácia do potencial antioxidante.

Observa-se na Tabela 6 a comparação dos sabões obtidos quanto ao aroma, firmeza, coloração, teste de pH e espuma.

Tabela 6. Comparação dos sabões obtidos

	Aroma	Firmeza	Coloração	Teste de pH	Teste de espuma
Sabão 1	Bem ativo e característico do cravo	Após 6 meses ainda manteve-se firme	Esverdeada e pouco	pH 6	Bem pronunciada
Sabão 2	Bem ativo e característico do cravo	Maleável	Amarronzada e com pontos de corantes não estabilizados	Não foi medido	Pouca espuma
Sabão 3	Bem ativo e característico do cravo	Firme	Rosa	pH 6	Bem pronunciada
Sabão 4	Bem ativo e característico do cravo	Líquido, não foi possível desenformar	Laranja	pH 8	Bem pronunciada

Necessário também testes de padronização para verificar se se enquadra na legislação brasileira (ANVISA). Outro estudo interessante seria de sinergia com outros óleos essenciais, assim como o uso de corantes naturais e outros componentes como argilas, por exemplo.

5 CONCLUSÕES

A extração do óleo essencial do cravo-da-índia realizada por hidrodestilação foi realizada e caracterizada através da técnica de infravermelho (IV) e CCD com sucesso, indicando inclusive a presença do composto antioxidante Eugenol.

A saponificação forneceu um sabão após 1 hora utilizando o óleo de amêndoa doce e após 2 horas utilizando a manteiga de karité utilizando como fonte de triacilglicerol. A metodologia foi a mesma utilizada em aulas experimentais com a adição do ácido esteárico na reação e glicerina na finalização dos produtos. A aparência e firmeza dos sabões foi conferida e o sabão obtido do óleo de amêndoa foi o mais adequado.

O pH dos sabões obtido a partir do óleo de amêndoa doce ficou na faixa de 6,0 a 8,0 quando foi utilizada quantidades diferentes de base e na presença/ausência do ácido esteárico.

Por sua vez, o teste de espuma dos sabões mostrou que o sabão obtido através do óleo de amêndoa doce foi mais eficiente que o sabão usando a manteiga de karité .

O aroma dos sabões é característico do cravo-da-índia conforme esperado. A coloração obtida no sabão do óleo de amêndoa ficou mais uniforme enquanto no sabão da manteiga de karité se mostrou instável.

A reação de saponificação utilizando o óleo de amêndoa foi satisfatória e demonstrou ser uma opção viável para utilizar em aulas experimentais, principalmente por ser de fácil acesso.

Visto que o eugenol tem propriedades antioxidantes e que ele foi utilizado como aditivo na finalização da síntese do sabão, estimasse que o experimento foi bem-sucedido e cumpriu o seu objetivo na criação de um dermocosmético, apesar de compreender que se faz necessário realizar testes para garantir que ele se enquadra nos requisitos da legislação brasileira e comprovar sua eficácia.

6 REFERÊNCIAS

AFFONSO, R. S. *et al.* Aspectos químicos e biológicos do óleo essencial de cravo da índia. *Revista Virtual de Quimica.*, p. 146-161, **2012**.

AGUNBIADE, S. O.; OLANLOKUN, J. O. Evaluation of some nutritional characteristics of Indian almond (*Prunus amygdalus*) nut. *Pakistan Journal of Nutrition*, v. 5, n. 4, p. 316-318, **2006**.

ALANDER, J.; ANDERSSON, A. C. The shea butter Family - the complete emollient range for skin care formulations. *Cosmetics Toiletries Manufact Worldwide*, v. 1, p. 28-32, **2002**.

ANVISA, Resolução RDC nº 211, de 14 de julho de 2005. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211_14_07_2005.html> Acesso em: 28 fev. 2024.

ANVISA, *Séries temáticas: cosméticos*, 2004. Disponível em: <<https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/cosmeticos.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2024.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS, *A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos: essencial para o Brasil*, 2023. Disponível em: <https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2023/01/Panorama-do-Setor_Atualizacao_09.01.2024.pdf> Acesso em: 28 fev. 2024.

BAKKALI, F. *et al.* Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, v. 46, n. 2, p. 446-475, **2008**.

BARBOSA, K. B. F. *et al.* Estresse oxidativo: conceito e implicações de fatores modulatórios. *Revista de Nutrição*, São Paulo, v. 23, n. 4, **2010**.

BUSATO, N. V., SILVEIRA, J. C., COSTA, A. O. S. DA, & COSTA JUNIOR, E. F. DA. (2014). Estratégias de modelagem da extração de óleos essenciais por hidrodestilação e destilação a vapor. *Ciência Rural*, 44(9), p. 1574–1582, **2014**.

CERVELLON, M.; CAREY, L. Consumers' perceptions of 'green': why and how consumers use eco-fashion and green beauty products. *Critical Studies in Fashion and Beauty*, v. 2, n. 1-2, p. 117-138, **2011**.

COIFFARD, L.; COUTEAU, C. Soap and syndets: differences and analogies, sources of great confusion. *European Review for Medical & Pharmacological Sciences*, v. 24, n. 21, **2020**.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA – IV REGIÃO, *Cosméticos: química viva*, São Paulo. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica_viva_cosmeticos> Acesso em: 28 fev. 2024.

COSTA, A. R. T. I. *et al.* Ação do óleo essencial de *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & L.M.Perry sobre as hifas de alguns fungos fitopatogênicos. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, Botucatu, v. 13, n. 2, p. 240-245, **2011**.

DANIEL, A. N. *et al.* Anti-inflammatory and antinociceptive activities of eugenol essential oil in experimental animal models. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 19, n. 1b, p. 212-217, **2009**.

DICENTA, F. *et al.* Relationship between cyanogenic compounds in kernels, leaves, and roots of sweet and bitter kernelled almonds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 2149-2152, **2002**.

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. *RAMB*, v. 43, n. 1, **1997**.

FERREIRA, I. C. F. R.; ABREU, R. M. V. Stress oxidativo, antioxidantes e fitoquímicos. *Bioanálise*, v. IV, n. 2, p. 32-39, **2007**.

FUJISAWA, S. Antioxidant and prooxidant action of eugenol-related compounds and their cytotoxicity. *Toxicology*, v. 177, n. 1, p. 39-54, **2002**.

GHAZALI, E. *et al.* Health and cosmetics: investigating consumers' values for buying organic personal care products. *Journal of Retailing and Consumer Services*, v. 39, p. 154-163, **2017**.

GIWA, S. O.; OGUNBONA, C. O. Sweet almond (*Prunus amygdalus* "dulcis") seeds as a potential feedstock for Nigerian Biodiesel Automotive Project. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 9, n. 1, **2014**.

GLOBO RURAL. Árvore que fornece o cravo da índia é fonte de renda para produtores da BA. 2014. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2014/01/arvore-que-fornecer-0-cravo-da-india-e-fonte-de-renda-para-produtores-da-ba.html>. Acesso em: 28 fev. 2024.

GUARATINI, T. *et al.* Antioxidantes na manutenção do equilíbrio redox cutâneo: uso e avaliação de sua eficácia. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 206-213, **2007**.

HIRATA, L. L. *et al.* Radicais livres e o envelhecimento cutâneo. *Acta Farmaceutica Bonaerense*, v. 23, n. 3, p. 418-424, **2004**.

HONFO, F. G. *et al.* Nutritional composition of shea products and chemical properties of shea butter: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 54, n. 5, p. 673-686, **2013**.

ICHIHASHI, M. *et al.* *Toxicology*, v. 189, p. 21, **2003**.

I.S. (NaOH) - Disponível em: - <https://renatabellia.wordpress.com/2020/10/20/lista-completa-de-indice-de-saponificacao-para-caculo-de-soda-caustica/> Acesso em: 28 fev. 2024.

JACOB, R. G. *et al.* Óleos essenciais como matéria-prima sustentável para o preparo de produtos com maior valor agregado. *Revista Virtual de Química.*, v. 9, n. 1, p. 294-316, 2017.

JUNQUEIRA, L. C. U.; CARNEIRO, J. *Histologia básica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1999.

KANT, R.; KUMAR A., Review on essential oil extraction from aromatic and medicinal plants: techniques, performance and economic analysis, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v.30, 2022.

KOHEN, R. *et al.* *O. Arch. Gerontol. Geriatr.*, v. 24, p. 103, 1997.

LADEIRA, W. *et al.* Aplicabilidade da escala ECCB ao paradigma da modelagem de segunda ordem: uma análise do consumo consciente de cosméticos. *Revista de Administração, Contabilidade e Economia (RACE)*, v. 14, n. 2, p. 451-478, 2015.

LADIZINSKY, G. On the origin of almond. *Genetic Resources and Crop Evolution*, v. 46, n. 2, p. 143-147, 1999.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. *Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas*. São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora LTDA, 2002.

MARANZ, S. *et al.* Nutritional values and indigenous preferences for shea fruits (*Vitellaria paradoxa* C.V. Gaertn. F.) in African agroforestry parklands. *Econ. Bot.*, v. 58, p. 588-600, 2004.

MARANZ, S.; WIESMAN, Z. Influence of climate on the tocopherol content of shea butter. *Journal of Agriculture Food Chemistry.*, v. 52, p. 2934-2937, 2004.

MARTINS, A.G. Atividade antibacteriana dos óleos do manjericão (*Ocimum basilicum* Linnaeus) e do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) frente a linhagens de *Escherichia coli*

enteropatogênicas isoladas de hortaliças. [tese] João Pessoa. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, **2010**.

MARTELLI, F.; NUNES, F. M. F. Radicais livres: em busca de equilíbrio. *Ciência e Cultura*, São Paulo, v. 66, n. 3, **2014**.

MAZZAFERA, P. Efeito alelopático do extrato alcoólico do cravo-da-índia e eugenol, *Revista Brasileira de Botânica.*, V.26, n.2, p.231-238, **2003**.

OUZIR, M. *et al.* Almond oil: A comprehensive review of chemical composition, extraction methods, preservation conditions, potential health benefits, and safety. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 20, n. 4, p. 3344-3387, **2021**.

PENG, S. *et al.* Storage stability and antibacterial activity of eugenol nanoliposomes prepared by an ethanol injection - Dynamic high-pressure microfluidization method. *Journal of Food Protection*, [s. l.], v. 78, n. 1, p. 22–30, **2015**.

PUNTEL, R. L. Caracterização da atividade pró-oxidante de diferentes agentes e estudo do potencial antioxidante de intermediários do ciclo de Krebs sobre alterações oxidativas induzidas in vitro. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, RS, **2008**.

RAMALHO, H. F.; Suarez, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino, *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 2-15, **2013**.

RASILAINEN, S. *et al.* *Biochem. Pharmacol.*, v. 63, p. 1297, **2002**.

RIBEIRO, J. D. Estudo analítico e avaliação da atividade antibacteriana do óleo essencial da espécie Pimenta dioica Lindl. Universidade Federal da Paraíba, [s. l.], **2009**.

SILVA, W. J. M. *et al.* Metabolismo mitocondrial, radicais livres e envelhecimento. *Revista Brasileira de Geriatria e Gerontologia*, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, **2011**.

SILVESTRI, J. D. F. *et al.* Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). *Revista Ceres*, v. 57, n. 5, p. 589-594, **2010**.

STEENVOORDEN, D. P. T.; BEIJERSBERGEN VAN HENEGOUWEN, G. M. J. The use of endogenous antioxidants to improve photoprotection. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 41, n. 1-2, p. 1-10, **1997**.

TOZZO, M. *et al.* Biocosmético ou cosmético orgânico: revisão de literatura. *Revista Thêma et Scientia*, v. 2, n. 1, p. 122-130, **2012**.

VOLOCHTCHUK, OKSANA MARIA *et al.* Variações do pH dos sabonetes e indicações para sua utilização na pele normal e na pele doente/Variations in the pH of soaps and indications for its use in normal and diseased skin. *An Bras Dermatol*, v. 75, n. 6, p. 697-703, **2000**.

WANG, T. *et al.* Release characteristics and antibacterial activity of solid state eugenol/β-cyclodextrin inclusion complex. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, [s. l.], v. 71, n. 1-2, p. 207-213, **2011**.