



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro Biomédico
Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes

Rudá Antas Pereira

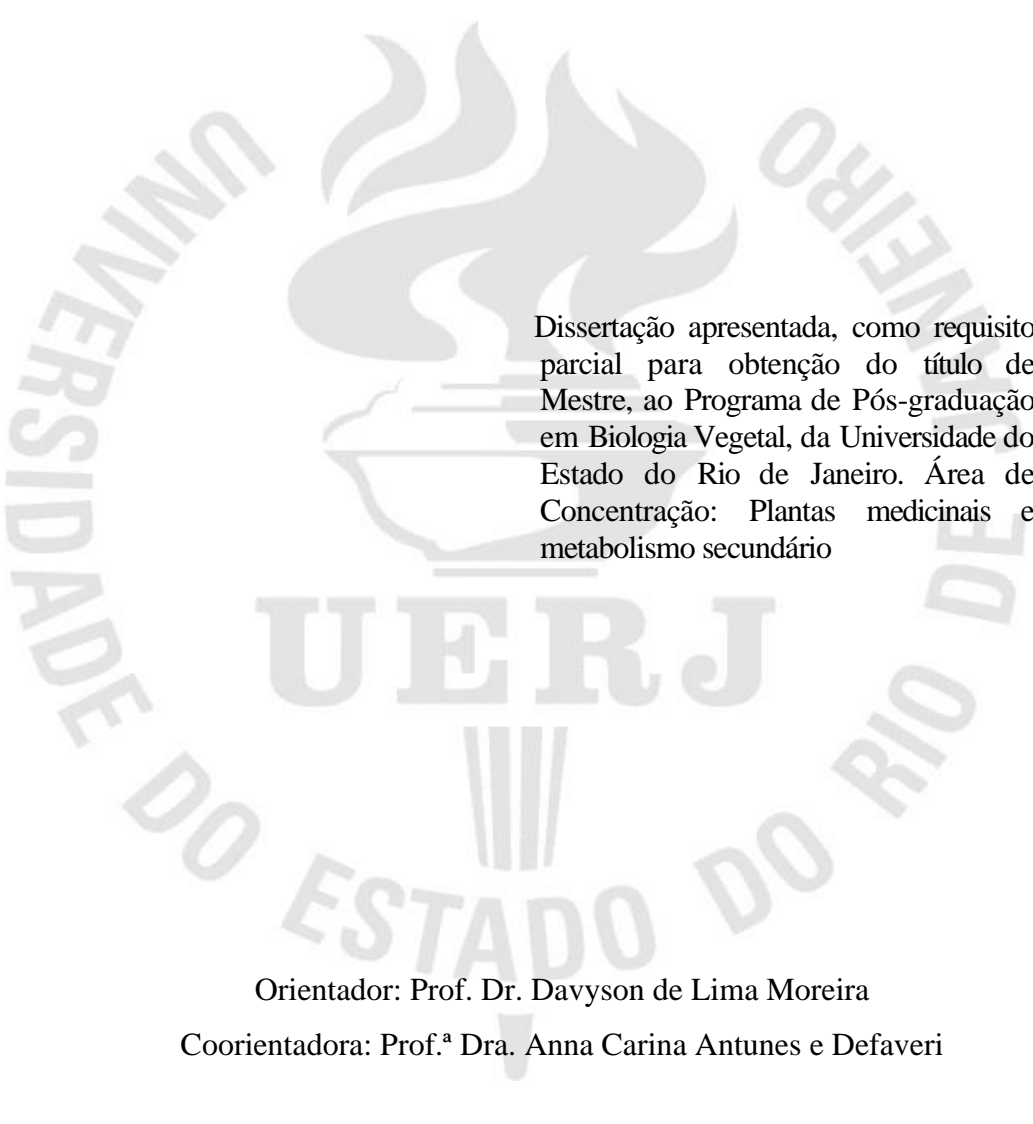
**Estudo da quimiodiversidade de óleos essenciais em espécies de
Piper L. (Piperaceae) da Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro-RJ, Brasil**

Rio de Janeiro

2022

Rudá Antas Pereira

**Estudo da Quimiodiversidade de Óleos Essenciais em Espécies de *Piper* L.
(Piperaceae) da Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Biologia Vegetal, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Plantas medicinais e metabolismo secundário

Orientador: Prof. Dr. Davyson de Lima Moreira

Coorientadora: Prof.^a Dra. Anna Carina Antunes e Defaveri

Rio de Janeiro
2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC-A

P436 Pereira, Rudá Antas.
Estudo da Quimiodiversidade de Óleos Essenciais em Espécies de
Piper L. (Piperaceae) da Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. /
Rudá Antas Pereira. – 2022.
120 f.: il.

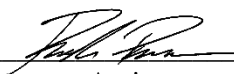
Orientador: Davyson de Lima Moreira.
Coorientadora: Anna Carina Antunes e Defaveri.
Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) – Universidade do
Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia Roberto Alcântara
Gomes.

1. Piperaceae - Teses. 2. Plantas medicinais - Teses. 3. Essências e
óleos essenciais - Teses. 4. Extração (Química) - Teses. I. Moreira,
Davyson de Lima. II. Defaveri, Anna Carina Antunes e. III.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Biologia
Roberto Alcântara Gomes. IV. Título.

CDU 582.672

Patricia Bello Meijinhos CRB7/5217 - Bibliotecária responsável pela elaboração da ficha catalográfica

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação,
desde que citada a fonte.



Assinatura

29 de março de 2022.

Data

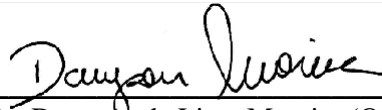
Rudá Antas Pereira

Estudo da Quimiodiversidade de Óleos Essenciais em Espécies de *Piper* L. (Piperaceae) da Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Biologia Vegetal, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

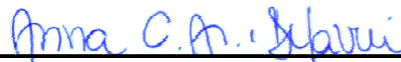
Aprovada em 29 de março de 2022.

Banca examinadora:



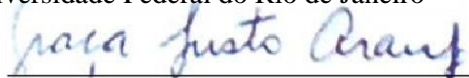
Prof. Dr. Davyson de Lima Moreira (Orientador)

Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes - UERJ



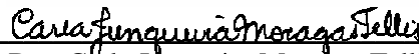
Prof.^a Dra. Anna Carina Antunes e Defaveri (Coorientadora)

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.^a Dra. Maria da Graça Justo Araújo

Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes - UERJ



Prof.^a Dra. Carla Junqueira Moragas Tellis

Fiocruz



Prof.^a Dra. Helena Regina Pinto Lima

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2022

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, **Céres Irany Antas**, por toda sua dedicação, amor e suporte durante toda minha vida, sem você, eu não teria conseguido. Muito obrigado, com muito amor!

Ao meu pai Paulo Márcio da Silva Pereira†, pelo seu carinho e admiração, mesmo à distância.

Ao professor **Dr. Davyson de Lima Moreira**, por todo seu apoio e suas orientações, toda sua paciência comigo e dedicação a todo nosso grupo.

Ao meu querido amigo **Ygor Jessé Ramos**, meu anjo da guarda baiano. Sem você eu com certeza nem estaria aqui. Muito obrigado, meu amigo!

A professora **Dr^a Anna Carina Antunes e Defaveri** por toda a ajuda, carinho, amizade, ensinamentos e paciência comigo. Obrigado por tudo!

A querida **Luciene Amaral**, que tornou possível o início de toda essa jornada. Obrigado!

A **João Carlos** que abriu as portas e me recebeu de braços abertos para que eu pudesse crescer profissionalmente e pessoalmente, sem isso eu não teria iniciado o mestrado.

A **George Azevedo**, por toda sua contribuição e parceria em todo o percurso. Obrigado!

A **Dra. Elsie Guimarães**, por toda sua contribuição nas identificações das espécies coletadas. Obrigado!

A minha querida **Tamires Bastos**, por todo seu amor, carinho e paciência em dias difíceis. Muito obrigado!

Aos meus colegas do **Laboratório de Toxicologia Ambiental** que me auxiliaram nestes anos e um agradecimento especial ao meu colega Rubens Diego de Carvalho Castilho, que me amparou em momentos importantes. Obrigado.

A todos meus familiares que de alguma forma me ajudaram no percurso. Muito obrigado.

As instituições

A **CAPES** pela bolsa, nos tempos que estamos é de extrema importância.

Ao **Centro de Responsabilidade Socioambiental do Jardim Botânico do Rio de Janeiro** pela estrutura e apoio. Obrigado.

A **Farmanguinhos/FIOCRUZ**, pela estrutura e suporte para realização deste trabalho.

A **Marinha do Brasil**, pelo acesso à Marambaia e por todo o suporte para a realização das coletas.

RESUMO

PEREIRA, R. A. **Estudo da Quimiodiversidade de Óleos Essenciais em Espécies de *Piper* L. (Piperaceae) da Marambaia, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.** 2022. 120 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Este estudo teve por objetivo estudar pela primeira vez o padrão de quimiodiversidade a partir da composição química do óleo essencial foliar, em período seco e chuvoso, de dez espécies e duas variedades de *Piper* (*Piper amalago* L.; *Piper amplum* Kunth; *Piper anisum* (Spreng.) Angely; *Piper arboreum* Aubl. var. *arboreum*; *Piper arboreum* var. *hirtelum* Yunck.; *Piper diospyrifolium* Kunth; *Piper divaricatum* G. Mey.; *Piper gaudichaudianum* Kunth; *Piper lepturum* (Kunth) C.DC. var. *lepturum*; *Piper lepturum* var. *angustifolium* (C.DC.) Yunck.; *Piper mollicomum* Kunth e *Piper vicosanum* Yunck.) coletadas na Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro (Brasil). Os óleos essenciais foram obtidos por hidrodestilação de folhas frescas em aparelho de Clevenger modificado. As análises foram feitas por cromatografia em fase gasosa (CG) acoplada à espectrometria de massas e por CG acoplada a detector de ionização por chama (DIC). Análises multivariadas foram realizadas para determinação de agrupamentos em função das substâncias presentes nos óleos essenciais e seus teores percentuais relativos. Foi possível registrar a identificação e quantificação de 129 constituintes; obtivemos teor de OE variando de 0,03 a 0,56% (p/v); foi possível aplicar a análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico, correlacionando a química com a taxonomia. As principais substâncias identificadas nos óleos essenciais foram Linalol, Guaiol, 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno, *iso*-Leptospermona, α -Eudesmol, *E*-Nerolidol, Germacreno D, β -Elemeno, 7-*epi*- α -Selineno, 1,8-Cineol, α -Eudesmol, α -Copaeno, *E*- γ -Bisaboleno, Bicyclogermacreno e β -Bisabolol. Este é o primeiro registro da comparação da composição química de *Piper arboreum* Aubl. var. *arboreum* e *Piper arboreum* var. *hirtelum* Yunck; identificamos pela primeira vez o principal constituinte em *Piper gaudichaudianum*, *Piper amalago*, *Piper divaricatum* e *Piper vicosanum*; arilpropanóides nas folhas de *Piper mollicomum* também é inédito e registramos o *E*-cariofileno como possível padrão de quimiodiversidade para *Piper* na Ilha da Marambaia.

Palavras-chave: Óleo essencial. *Piper*. Piperaceae. Restinga. Sesquiterpenos. Arilpropanóides. Plasticidade fenotípica. Análise quimiométrica. *Trans*-cariofileno.

ABSTRACT

PEREIRA, R. A. **Study of the Chemodiversity of Essential Oils in *Piper* L. (Piperaceae) Species from Marambaia Island, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.** 2022. 120 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

This study aimed to study for the first time the chemodiversity pattern from the chemical composition of the essential oil from leaves, in dry and rainy seasons, of ten species and two varieties of *Piper* (*Piper amalago* L.; *Piper amplum* Kunth; *Piper anisum* (Spreng.) Angely; *Piper arboreum* Aubl. var. *arboreum*; *Piper arboreum* var. *hirtelum* Yunck.; *Piper diospyrifolium* Kunth; *Piper divaricatum* G. Mey.; *Piper gaudichaudianum* Kunth; *Piper lepturum* (Kunth) C. DC. var. *lepturum*; *Piper lepturum* var. *angustifolium* (C.DC.) Yunck.; *Piper mollicomum* Kunth and *Piper vicosanum* Yunck.) collected in Marambaia Island, Rio de Janeiro (Brazil). Essential oils were obtained by hydrodistillation of fresh leaves in a modified Clevenger-type apparatus. The analyzes were performed by gas chromatography (GC) coupled with mass spectrometry and by GC coupled with a flame ionization detector (FID). Multivariate analyzes were performed to determine clusters according to the substances present in the essential oils and their relative percentage contents. It was possible to record the identification and quantification of 129 constituents; we obtained essential oil content ranging from 0.03 to 0.56% (w/v); it was possible to apply principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis, correlating chemistry with taxonomy. The main substances identified in the essential oils were Linalool, Guaiol, 1-butyl-3,4-methylenedioxybenzene, iso-Leptospermone, α -Eudesmol, *E*-Nerolidol, Germacrene D, β -Elemene, 7-*epi*- α -Selinene, 1,8-Cineol, α -Eudesmol, α -Copaene, *E*- γ -Bisabolene, Bicyclogermacrene and β -Bisabolol. This is the first record of comparing the chemical composition of *Piper arboreum* Aubl. var. *arboreum* and *Piper arboreum* var. *hirtelum* Yunck; we identified for the first time the main constituent in *Piper gaudichaudianum*, *Piper amalago*, *Piper divaricatum* and *Piper vicosanum*; arylpropanoids in the leaves of *Piper mollicomum* is also unpublished and we recorded *E*-caryophyllene as a possible chemodiversity pattern for *Piper* on Marambaia Island.

Keywords: Essential Oil. *Piper*. Piperaceae. Restinga. Sesquiterpenes. Arylpropanoids. Phenotypic plasticity. Chemometric analysis. *Trans*-caryophyllene.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	8
1	REVISÃO DA LITERATURA	10
1.1	Mata Atlântica	10
1.2	Ilha da Marambaia	11
1.3	Restinga	14
1.4	Floresta ombrófila	16
1.4.1	<u>Floresta ombrófila densa</u>	16
1.4.1.1	Floresta ombrófila densa submontana.....	16
1.5	Piperaceae	20
1.5.1	<u>Gênero <i>Piper</i> L.</u>	26
1.5.1.1	<i>Piper amalago</i> L.....	27
1.5.1.2	<i>Piper amplum</i> Kunth.....	28
1.5.1.3	<i>Piper anisum</i> (Spreng.) Angely.....	29
1.5.1.4	<i>Piper arboreum</i> Aubl.....	30
1.5.1.5	<i>Piper diospyrifolium</i> Kunth.....	32
1.5.1.6	<i>Piper divaricatum</i> G. Mey.....	33
1.5.1.7	<i>Piper gaudichaudianum</i> Kunth.....	34
1.5.1.8	<i>Piper lepturum</i>	36
1.5.1.9	<i>Piper mollicomum</i> Kunth.....	37
1.5.1.10	<i>Piper vicosanum</i> Yunck.....	38
1.6	Metabolismo vegetal	40
1.6.1	<u>Metabolismo secundário ou especial</u>	40
1.6.2	<u>Óleos essenciais</u>	42
1.6.2.1	Métodos de extração de óleos essenciais.....	43
2	OBJETIVOS	45
2.1	Objetivo geral	45
2.2	Objetivos específicos	46
3	MATERIAL E MÉTODOS	46
3.1	Coleta do material vegetal em campo	46
3.2	Extração de óleo essencial	49

3.3	Análise de óleos essenciais.....	49
3.4	Análise quimiométrica.....	50
4	RESULTADOS.....	51
5	DISCUSSÃO.....	68
	CONCLUSÃO.....	72
	REFERÊNCIAS.....	73
	APÊNDICE – Cromatogramas das análises.....	82

INTRODUÇÃO

A Mata Atlântica é o bioma característico da costa do Brasil, com cerca de 1/5 de área remanescente da extensão originalmente ocupada, em grande parte devido à ações antrópicas, localizada em áreas compreendidas entre as latitudes 3-33°S. Em decorrência desta ampla extensão, desenvolve-se em diferentes condições de solo, relevo e clima. O bioma foi caracterizado como um *hotspot* para a conservação, por elevados índices de riqueza e endemismo onde se encontram espécies ameaçadas de extinção (CÂMARA, 1991; FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, INPE, 2019; HIROTA, 2005; MORELLATO e HADDAD, 2000; MYERS *et al.*, 2000; PEIXOTO *et al.*, 2002; RIBEIRO *et al.*, 2011; SCHWARZ e COELHO, 2019 e STEHMANN *et al.*, 2009).

No Estado do Rio de Janeiro está situada uma das reservas de Mata Atlântica do Sudeste do Brasil, a Ilha da Marambaia, local marcado como área de proteção ambiental, com variados ecossistemas sob forte pressões ecológicas. Dentro destes ecossistemas, a restinga se destaca por representar grande parte da extensão da ilha.

O estudo de espécies do gênero *Piper* L. (Piperaceae) neste no local se torna muito importante, por serem espécies com diversas propriedades medicinais, algumas amplamente utilizadas na medicina popular. Como exemplo tem-se a aplicação de *Piper amalago* L. em problemas cardiovasculares como hipertensão arterial, distúrbios renais, em caso de formação de pedras nos rins, anti-inflamatório, ansiolítico e antiartrítico (DOS SANTOS *et al.*, 2018; NOVAES *et al.*, 2014); *Piper aduncum* L. popularmente empregada como agente antiulcérico, adstringente e diurético; *Piper peltatum* L. usada em casos de queimaduras e como diurético; *Piper marginatum* Jacq. difundida na medicina popular como analgésica, anti-inflamatória e usada para o tratamento de hepatites (PEREIRA *et al.*, 2016); *Piper mollicomum* Kunth usada em rituais religiosos e suas partes vegetativas compõem infusões ou cocções no combate à odontalgias, as folhas da espécie são amplamente empregadas contra problemas do trato digestório, doenças hepáticas, dores nas costas, tônico capilar e como estabilizante de fluxo menstrual abundante, leucorreia. Ainda, índios Pataxós do Estado da Bahia, usam a espécie *Piper anisum* (Spreng.) Angely como anestésica (BATISTA *et al.*, 2020; RAMOS *et al.*, 2020).

Em suma, espécies do gênero *Piper* L. são usadas por diversas comunidades tradicionais brasileiras, em toda extensão territorial, além das já mencionadas, também para tratamento de malária, anemia, dores em geral, contra bactérias e fungos, e para distúrbios

neurológicos (BATISTA *et al.*, 2020).

Vale ainda ressaltar que, embora o número de pesquisas envolvendo a composição de OEs de espécies de *Piper* L. seja relativamente numeroso na literatura, escassos são os estudos envolvendo a análise química e/ou estrutural focando em espécies em regiões de ilhas.

Avaliar os padrões de quimiodiversidade de óleos essenciais (OEs) derivados da plasticidade fenotípica química de plantas em diferentes ambientes pode apoiar significativamente a análise morfológica e compreender diferentes estímulos às respostas ambientais, principalmente, em áreas mais isoladas como a Ilha da Marambaia.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Mata Atlântica

Há aproximadamente 25 anos o bioma Mata Atlântica foi reconhecido pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura-UNESCO como Reserva da Biosfera, título conferido a áreas “de excelência para trabalhos de pesquisa científica, experimentação e demonstração de enfoques para conservação e desenvolvimento sustentável” (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2019).

É a segunda maior floresta ombrófila tropical do continente americano, que estendia-se, originalmente, de forma contínua ao longo da costa brasileira, permeando o Leste paraguaio, Nordeste e porção Sul da Argentina. Historicamente recobria um total de 1,5 milhões de km² com cerca de 92% desta área no Brasil (TABARELLI *et al.*, 2005). Em virtude de sua elevada biodiversidade, índice de degradação e níveis de ameaça foi considerado por especialistas, juntamente com outras 24 regiões do mundo, como um dos 25 *hotspots* mundiais, ou seja, sítios de prioridade para conservação da biodiversidade (ALMEIDA, 2016). Por este motivo é necessário maior elucidação acerca do valor ambiental e socioeconômico da biodiversidade existente na Mata Atlântica por parte dos brasileiros, justamente por constituir um dos maiores patrimônios ecológicos do país. Todavia, o bioma vem sofrendo ações antrópicas variadas, principalmente nos últimos 500 anos, levando à extinção significativa da diversidade biológica endêmica sem que antes haja o conhecimento do potencial ecológico, genético e econômico das espécies (ALMEIDA, 2016).

A Floresta Atlântica está presente em 17 Estados brasileiros, além das áreas internacionais como Argentina, Paraguai e Uruguai. Os remanescentes ocupam uma faixa de aproximadamente 15,2% de sua área original, inclusive neste percentual estão os variados estágios de recuperação florestal - estágio inicial, médio e avançado de regeneração e florestas primárias – campos, restingas, manguezais e outros, mas que ao fim, não passam de 8%, ou seja, 7% de área original do bioma, o que demarca uma perda de cerca de 93% remanescendo aproximadamente 100.000 km² (ALMEIDA, 2016; FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, 2019). Embora profundamente degradada ainda abriga cerca de 8.000 espécies endêmicas entre plantas vasculares, anfíbios, répteis, aves e mamíferos (TABARELLI *et al.*, 2005). Atualmente, a conservação, proteção, regeneração e utilização desse bioma são regidos por Lei Federal nº 11.428 de 22 de dezembro de 2006 (BRASIL, 2006).

O Estado do Rio de Janeiro está integralmente inserido no bioma Mata Atlântica. Essa

vegetação, que corresponde a cerca de 20% da vegetação original, encontra-se protegida por 348 unidades de conservação federais, estaduais e municipais, além de 149 reservas particulares do patrimônio natural (INEA, 2015). Ainda, segundo o INEA (2015), no Rio de Janeiro encontram-se os seguintes ecossistemas de Mata Atlântica: savana, estepe, floresta ombrófila densa, floresta ombrófila mista, floresta estacional semidecidual, refúgio ecológico altomontano e formações pioneiras, dentre as quais estão as áreas com influência fluvial, fluviomarina e marinha.

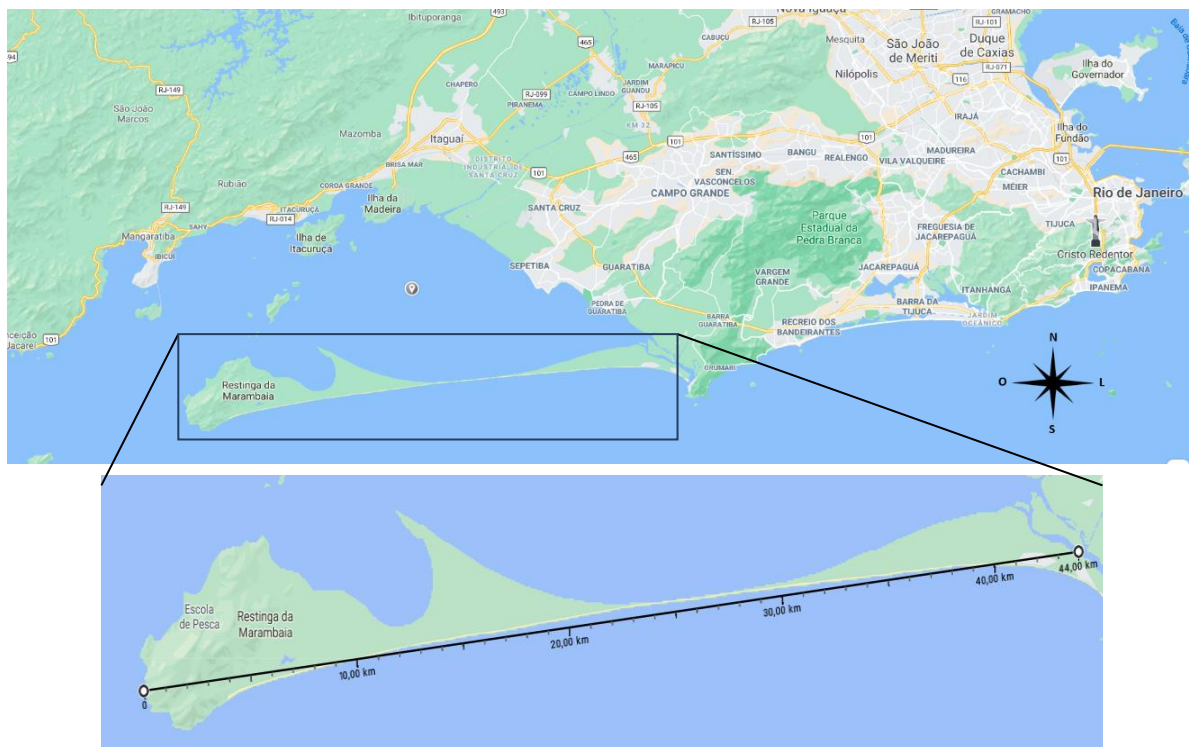
1.2 Ilha da Marambaia

Uma das poucas reservas de Mata Atlântica do Sudeste do Brasil é constituída pela região da Ilha da Marambaia, localizada no Sul do Estado, em uma área com 44 km de extensão, entre o litoral de Guaratiba, no município do Rio de Janeiro, e o município de Mangaratiba entre os meridianos 43°32' e 44°01' W e paralelos 23°01' e 23°06' S (SOUZA, 2005). (figura 1)

A Restinga da Marambaia surge da paleoilha, Ilha da Marambaia, a qual serviu de armadilhas para retenção e depósito de sedimentos arenosos que se deu com a migração lateral de duas restingas, interna e externa, de idades geológicas distintas, em sentido Leste, que foi corroborada devida dinâmica marítima, correntes litorâneas, ação das ondas, transgressão do mar e deposição de sedimentos em fase regressiva (SOUZA, 2005).

A região foi muito importante para o comércio no período colonial brasileiro, e devido à extensa degradação, atualmente possui acesso restrito pela Marinha do Brasil e é classificada como uma área de proteção ambiental. A Ilha da Marambaia é composta por diferentes tipos de ecossistemas, com destaque para a restinga que integra grande parte da área, vegetação que tem sofrido desmatamento ao longo dos anos e apresenta diferentes pressões ecológicas em relação às florestas sazonais e ombrófilas (PEREIRA *et al.*, 1990; FRAGA *et al.*, 2010).

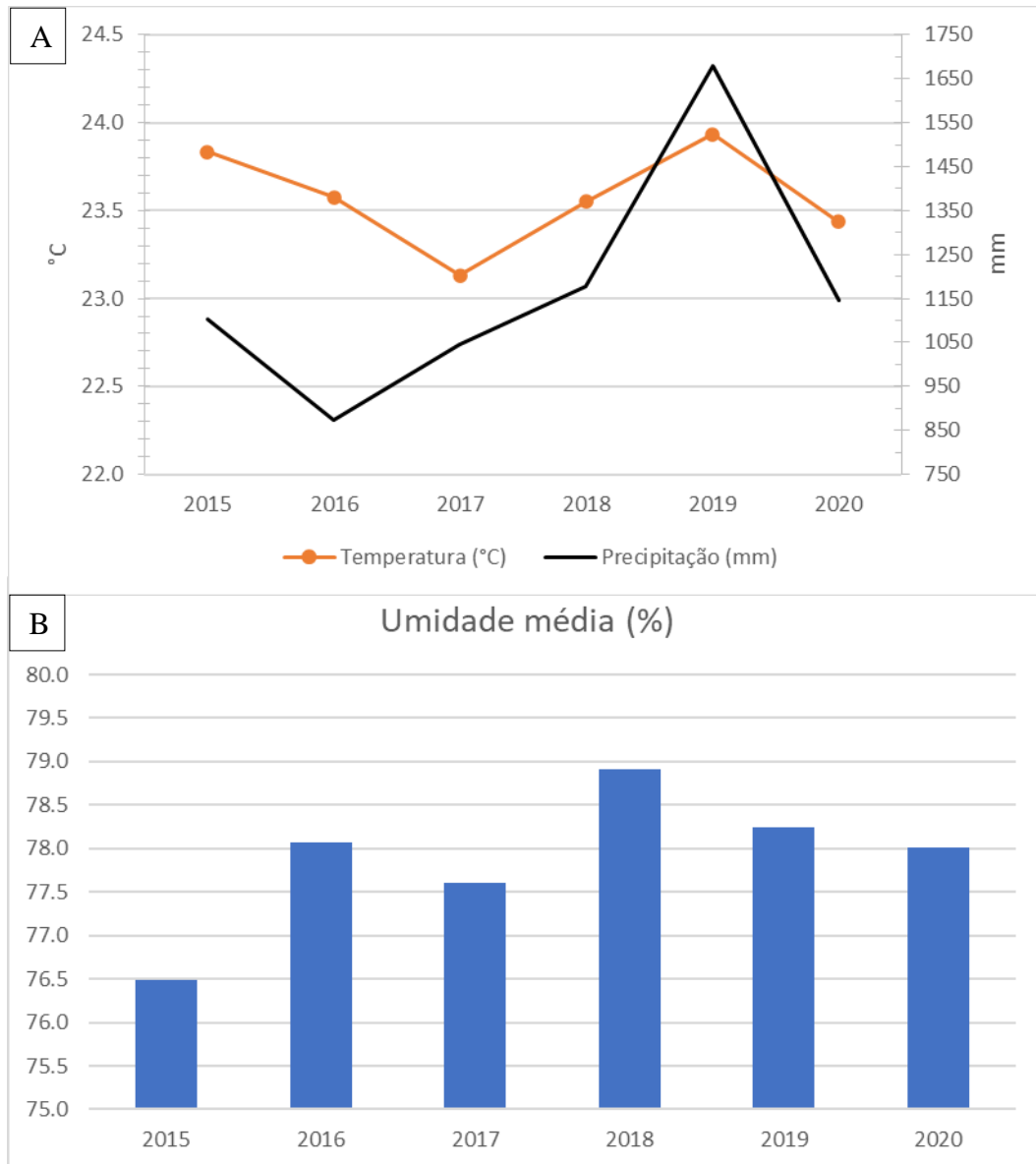
Figura 1 – Região da restinga e Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro, RJ



Fonte: Google Maps, 2021.

A classificação de Köppen (1948) para o clima enquadra-se em Aw – que se refere à clima tropical chuvoso, no qual a temperatura do mês mais frio é superior a 18°C e do mês mais quente é superior a 22°C . Seus períodos de chuvas abundantes ocorrem na estação de verão, com predominância de clima mais seco no inverno, a média de precipitação anual é superior a 1.000 mm. Agosto tem média de temperatura de $20,9^{\circ}$ sendo o mês mais frio do ano e fevereiro $26,8^{\circ}\text{C}$ em média, sendo o mais quente e a dos últimos cinco anos foi superior a 22°C e a máxima superior a 24°C (Gráficos 1A e 1B) Em média a temperatura anual atinge por volta de $23,7^{\circ}\text{C}$, com uma precipitação estimada em 1.239 mm com mínimo em agosto (45,3mm) e máximo em janeiro (164,5 mm) (SOUZA, 2005; INMET, 2021).

Gráfico1A – Médias mensais e diagrama ombrotérmico correspondentes à normal climatológica dos fatores ambientais precipitação (mm), umidade (%) e temperatura média (°C) da região da Marambaia/RJ, no período de janeiro 2015 a dezembro de 2020.1B – Média do percentual de umidade de 2015 a 2020.



Fonte: INMET, 2021.

1.3 Restinga

Restingas são formações vegetais que recobrem as superfícies arenosas ao longo de toda costa, cujo sedimento é de origem quaternária. Este ecossistema é intimamente ligado à Mata Atlântica e sua cobertura original era de cerca de 1.306.000 km², o que representava aproximadamente 15% de todo o território brasileiro. No entanto, atualmente, quase 90% de sua área inicial foram destruídas pelas práticas antrópicas diversas tais como, extração madeireira, criação de aterros para construções civis, criação de estradas e zonas de lazer (SOUZA *et al.*, 2008).

O termo restinga foi visto na literatura pela primeira vez em 1785 e é utilizado por diversos profissionais, biólogos, historiadores, geólogos, botânicos, ecólogos, para designar diferentes elementos. No sentido botânico, vegetação de restinga, representa um conjunto de comunidades vegetais com fisionomias distintas que estão sob forte influência marinha e flúviomarinha distribuídas em mosaico interagindo de forma íntima com áreas de expressiva diversidade ecológica. Por ser geologicamente recente, a restinga, as espécies colonizadoras geralmente são originárias de outros ecossistemas como, Mata Atlântica, Tabuleiros e Caatinga (ASSUMPÇÃO; NASCIMENTO, 2000).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE (2012), a restinga é classificada como vegetação pioneira de influência marinha. Essa terminologia designa as planícies arenosas sedimentares situadas entre as serras da costa brasileira e o oceano, assim como a sua biota (HENRIQUES *et al.*, 1986; ARAUJO; LACERDA, 1987). Essa vegetação justamarítima, que cobre cerca de 80% do litoral brasileiro, está constantemente submetida à influência do mar, dos ventos e da deficiência hídrica e nutricional decorrente do substrato arenoso (HENRIQUES, 1986; RIZZINI, 1979).

Devido sua pobreza edáfica e sua constituição predominantemente arenosa, os mecanismos biológicos para retenção e ciclagem de nutrientes acabam sendo demasiadamente importante para que haja equilíbrio biológico desse ecossistema. E a fauna do solo constitui um fator de suma importância, visto que esses invertebrados heterotróficos possuem ao menos um de seus ciclos de vida submersos no mesmo, com isto, ocorre ciclagem de matéria orgânica, pois há a sustentação de organismos decompositores, o que permite que os vegetais também tenham nutrientes à disposição. A estabilidade deste ecossistema é fruto de interações indissociáveis (SOUZA *et al.*, 2008).

As restingas possuem composição florística complexa e variada. O levantamento florístico realizado por PEREIRA e ARAUJO (2000) mostrou que as famílias com maior

frequência nas restingas do Rio de Janeiro e Espírito Santo são Fabaceae, Myrtaceae, Orchidaceae, Bromeliaceae e Rubiaceae. Outras tantas pesquisas realizadas em restingas fluminenses forneceram resultados semelhantes (ASSUMPÇÃO; NASCIMENTO, 2000; CONDE *et al.*, 2005; DANTAS; LIMA; BOHRER, 2009). Embora não figure entre as famílias de maior representatividade nos ambientes de restinga, Piperaceae, a família selecionada para o desenvolvimento deste estudo, aparece representada por dois de seus gêneros, *Peperomia* Ruiz & Pav. e *Piper* L. nos levantamentos florísticos realizados em áreas de restinga (JABOT, 2021).

Foram descritas 13 formações vegetais na restinga da Marambaia: arbustiva aberta não inundável, arbustiva aberta inundável, arbustiva fechada de cordão arenoso, arbustiva fechada de pós-praia, herbácea aberta de praia, herbácea fechada inundada, herbácea fechada inundável, herbácea fechada de cordão arenoso, complexo florestal inundável, floresta de cordão arenoso, floresta de duna, floresta inundada e floresta inundável (ARAUJO, 2000).

Ainda em se tratando de restinga, semelhante ao bioma que integra, este ecossistema encontra-se degradado e sob forte pressão em função da ocupação humana (ROCHA *et al.*, 2007). Segundo dados da Fundação SOS Mata Atlântica e do INPE (2019), a área atual das formações herbáceas e arbórea no Rio de Janeiro é de apenas 25.029ha e 27.741ha, o que é alarmante visto que as restingas são o habitat de inúmeras espécies endêmicas, raras e ameaçadas de extinção (INEA, 2015). O fato mencionado torna-se ainda mais preocupante ao considerar que somente cerca de 20% das espécies vegetais foram submetidas a algum estudo científico e que 50% das espécies vegetais existentes no Brasil possuam alguma propriedade medicinal (MONT'ALVERNE e ANDRADE, 2011). Some-se a essa realidade a constatação que grande parte das espécies nativas brasileiras com alguma propriedade medicinal não foi estudada adequadamente de forma a permitir a elaboração de monografias completas e atuais (FOGLIO *et al.*, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2011).

1.4 Floresta ombrófila

O termo Floresta Ombrófila antes denominado de Floresta Pluvial, é o ecossistema presente nos biomas Mata Atlântica e Amazônia, caracterizado pela vegetação de folhas largas e perenes e por chuvas abundantes e frequentes. As Florestas Ombrófilas podem ser denominadas entre densa, aberta e mista (IBGE, 2012).

1.4.1 Floresta Ombrófila Densa

Na Floresta Ombrófila Densa praticamente não ocorre período de seca (entre 0 e 60 dias ao ano), a precipitação é alta e bem distribuída durante todo o ano e as temperaturas são elevadas. Diferentes fisionomias podem ser definidas dependendo da faixa altitudinal, são elas: Floresta Ombrófila Densa Aluvial; Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas; Floresta Ombrófila Densa Submontana, Floresta Ombrófila Densa Montana e Floresta Ombrófila Densa Altomontana. Segundo a classificação do manual técnico da vegetação brasileira, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a Ilha da Marambaia é composta por áreas de Restinga e também de Floresta Ombrófila Densa Submontana (IBGE, 2012; SILVA-GONÇALVES, BAUMGRATZ, NUNES-FREITAS, 2014).

1.4.1.1 Floresta Ombrófila Densa Submontana

Esta é a formação florestal dominante na Ilha da Marambaia, encontrada apenas nas encostas, denível do mar para 641 m. É um mosaico de vegetação devido a diferentes tempos de regeneração. Composta por árvores de alturas raramente ultrapassando 30 metros. As áreas mais preservadas estão na parte central da ilha e nas encostas viradas para o mar. Devido ao declínio do terreno, esta formação apresenta estratificação vertical pouco aparente e instabilidade das encostas, provocando deslizamentos constantes. Comumente podemos observar um grande número de clareiras em regeneração (IBGE, 2012; SILVA-GONÇALVES, BAUMGRATZ, NUNES-FREITAS, 2014).

De acordo com nossas observações, as espécies coletadas estão presentes tanto em áreas de Restinga quanto na Floresta Ombrófila Densa Submontana (figuras 2 - 5).

Figura 2– Fotografias do ambiente e solo do local de coleta de *Piper anisum* (Spreng.) Angely.



(a)

Legenda: (a) – Hábito; (b) – Solo.

Fonte: O autor, 2022.

(b)

Figura 3– Fotografias do ambiente e solo do local de coleta de *Piper diospyrifolium* Kunth



(a)

(b)

Legenda: (a) – Sítio de coleta; (b) – Detalhe do solo arenoso
Fonte: O autor, 2022.

Figura 4– Fotografias do ambiente e solo do local de coleta de *Piper lepturum*.



(a)

(b)

Legenda: (a) – Sítio de coleta; (b) – Detalhe do solo

Fonte: O autor, 2022.

Figura 5– Fotografias do ambiente e solo do local de coleta de *Piper gaudichaudianum* Kunth



(a) (b)
 Legenda: (a) – Sítio de coleta; (b) – Detalhe do solo
 Fonte: O autor, 2022.

1.5 Piperaceae

Piperaceae possui distribuição pantropical com aproximadamente 3.600 espécies distribuídas em três subfamílias (Verhuellioideae, Zippelioideae e Piperoidae) e cinco gêneros (*Verhuellia* Miq., *Zippelia* Blume, *Manekia* Trel., *Piper* L. e *Peperomia* Ruiz & Pav.), onde *Piper* L. se destaca por ser o maior gênero dentro da família e está entre os 30 gêneros de Angiospermas mais diversificados no Brasil (MONTEIRO; GUIMARÃES, 2020).

Em relação à taxonomia de Piperaceae, a família pertence à superordem Nymphaeiflorae, ordem Piperales, e é composta por cerca de 3.600-3.700 espécies distribuídas nos gêneros *Manekia* Trel., *Peperomia*, *Piper* (ambos mencionados anteriormente), *Verhuellia* Miq. e *Zippelia* Blume (APGIV, 2016). Seus representantes possuem hábito de erva, trepadeira, arbusto ou árvore de pequeno porte e apresentam distribuição pantropical e cosmopolita, sendo encontrados na América Central e na América do Sul, África, Sul e Sudeste da Ásia e Oceania. No Brasil, os gêneros *Manekia*, *Peperomia* e *Piper* ocorrem de Norte a Sul, com 467 registros (YUNCKER, 1972; GUIMARÃES *et al.*, 1992; TEBBS 1993; JARAMILLO e MANOS 2001; DE QUEIROZ, 2014; CHASE *et al.*,

2016; DE QUEIROZ, 2020; GUIMARÃES *et al.*, 2021).

Como mencionado, espécies de Piperaceae têm despertado o interesse da comunidade científica, devido às propriedades farmacológicas e à decorrência do seu tradicional uso popular. Além das espécies de uso já consagrado e importância comercial *Piper nigrum* L. (pimenta-negra), *Piper methysticum* Forst. (kava-kava) e *Piper hispidinervum* C.DC. (pimenta-longa), diversas outras espécies carecem de estudos fitoquímicos, toxicológicos e até mesmo bromatológicos, uma vez que muitas são utilizadas como condimento e como plantas alimentícias não convencionais (PANCS) (SILVA *et al.*, 2017).

Um reflexo do destacado uso popular de espécies de Piperaceae é a presença abundante de citações da referida família na obra de Pio Corrêa (1974), na qual foram encontradas referências ao uso alimentar e medicinal de 37 espécies pertencentes somente ao gênero *Piper*. Após atualização da nomenclatura científica, o número foi reduzido à quantidade não menos significativa de 34 espécies, das quais 24 são nativas do Brasil (GUIMARÃES *et al.*, 2021; KEW PLANTS OF THE WORLD, 2021). Sob as mais diversas variações dos nomes populares jaborandi, caápeba, nhandi, pariparoba e mático, dentre as citações de espécies de *Piper* na obra de Pio Corrêa (1974), podem ser destacadas indicações de uso de folhas e raízes no tratamento de problemas no sistema digestório, principalmente nos relacionados ao estômago, fígado, vesícula e pâncreas, além do uso como estimulante, tônico, carminativo, antiespasmódico, diurético, antipirético e no tratamento contra mordedura de cobras.

Em relação ao uso popular de espécies de *Piper*, deve-se considerar que diversos autores descrevem a ocorrência de plantas cuja morfologia é muito semelhante, dificultando sobremaneira a identificação até mesmo para especialistas. Os pares *Piper aduncum* L. e *Piper mollicomum* Kunth (figura 6); *Piper anisum* (Spreng.) Angely e *Piper miquelianum* C.DC. (figura 7); *Piper arboreum* Aubl. e *Piper tuberculatum* Jacq. (figura 8); e *Piper dilatatum* Rich. e *Piper gaudichaudianum* Kunth (figura 9) são alguns exemplos de espécies cuja morfologia é muito similar (YUNCKER, 1972; CHRIST, 2016; DE QUEIROZ, 2020). Essa semelhança morfológica entre os táxons com potencial medicinal pode acarretar identificações equivocadas ou até mesmo falsificações, de forma que estudos como a presente pesquisa, que agreguem composição química, são muito importantes para estabelecer critérios para o controle de qualidade farmacognósticos e garantir a utilização segura destas espécies pela população.

Figura 6 – Fotografias de *Piper aduncum* L. em comparação com *Piper mollicomum* Kunth.



Legenda: (a) – Aspecto geral dos ramos de *Piper aduncum* L.; (b) – Aspecto geral dos ramos de *Piper mollicomum* Kunth

Fonte: (a) – DE QUEIROZ, 2020; (b) – O autor, 2022.

Figura 7 – Fotografias de *Piper miquelianum* C. DC. em comparação com *Piper anisum* (Spreng.) Angely



Legenda: (a) – Aspecto geral dos ramos com as inflorescências de *Piper miquelianum* C.DC.; (b) Inflorescências de *Piper miquelianum* C.DC.; (c) – Aspecto geral dos ramos com as inflorescências de *Piper anisum* (Spreng.) Angely; (d) – Inflorescências de *Piper anisum* (Spreng.) Angely

Fonte: (a,b) – ZANOTTI, 2017; (c,d) – O autor, 2022.

Figura 8 – Fotografias de *Piper tuberculatum* Jacq. em comparação com *Piper arboreum* Aubl.



Legenda: (a) – Aspecto geral dos ramos de *Piper tuberculatum* Jacq.; (b) – Aspecto geral dos ramos de *Piper arboreum* Aubl.

Fonte: (a) – DE QUEIROZ, 2020; (b) – O autor, 2022.

Figura 9 – Fotografias de *Piper dilatatum* Rich. em comparação com *Piper gaudichaudianum* Kunth.



Legenda: (a) – Aspecto geral dos ramos de *Piper dilatatum* Rich.; (b) - Aspecto geral dos ramos de *Piper gaudichaudianum* Kunth.

Fonte: (a) – DE QUEIROZ, 2020; (b) – O autor, 2022.

A química de Piperaceae é caracterizada por substâncias derivadas da via biossintética do chiquimato (lignoides e derivados de ácidos cinâmicos), da via biossintética do acetato-mevalonato (terpenos) e de via biossintética mista (flavonoides, cromenos e amidas). No sentido de validar o potencial medicinal decorrente do uso popular, diversos estudos identificaram em espécies de *Piper* os metabólitos secundários que demonstraram relevantes atividades biológicas, dentre as quais podem ser citadas atividades antiparasitária, antimicrobiana e atividade analgésica (MOREIRA *et al.* 1997; MOREIRA *et al.*, 2016; TORRES-SANTOS *et al.*, 1999; PACO *et al.*, 2016). Merece destaque ainda a presença abundante de OEs, misturas complexas constituídas por monoterpenos, sesquiterpenos e arilpropanoides, os quais não raro são os constituintes majoritários da mistura (MOREIRA *et al.*, 2016). Também são numerosos os estudos de análise da composição dos OEs de espécies da família (POTZERNHEIN *et al.*, 2006; SETZER *et al.*, 2008; MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2010; PERIGO *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017). OLIVEIRA (2013) e RAMOS (2018) analisaram os OEs de *Piper aduncum* e compararam seus resultados com a composição

química disponível na literatura. Ambas pesquisas demonstraram uma grande diversidade química decorrente de fatores bióticos e abióticos no local onde a espécie se desenvolve, entre outros fatores. Ramos destacou ainda a ocorrência de um gradiente químico na composição do OE das folhas de *Piper aduncum* de acordo com a latitude do acesso, fato pouco explorado pela comunidade científica. No sentido de aprofundar o estudo da importante questão sobre a composição dos OEs e a ocorrência de plasticidade química, as quais impactam diretamente na investigação ou validação de possíveis atividades biológicas dos OEs, torna-se interessante dar continuidade aos estudos da composição química volátil de espécies desta família. Em se tratando da vegetação da Ilha da Marambaia, com espécies com composição de OEs ainda pouco estudada ou inédita e sob forte pressão de degradação, uma análise como a que o presente trabalho se propõe realizar se torna extremamente relevante.

1.5.1 Gênero *Piper* L.

Piper L. é o gênero com maior número de espécies e estima-se que possua 2.000 registros no mundo, dos quais 289 ocorrem no Brasil. Destas, cerca de 180 espécies estão registradas para o Estado do Rio de Janeiro.

Trata-se de espécies subarborescentes, arbustivas ou arvoretas de caule intumescido e lignificado; com ramos nodosos e eretos. Suas folhas são alternas, membranáceas, catárceas ou papiráceas, pecioladas ou sésseis, às vezes, peltadas; bainha curta ou prolongando-se até a lâmina, aladas ou não; lâmina com forma, tamanho e consistências variadas, com presença ou não de glândulas opacas ou translúcidas; padrão de venação acródomo, broquidródomo, eucamptódromo ou campidódromo. Inflorescência em espiga ou racemos, opostas às folhas ou em umbelas axilares, flexuosas ou eretas; brácteas presentes ou ausentes no pedúnculo; flores bissexuais, diminutas, organizadas em raque sulcada, fimbriada, lisa ou papilosa, franjada, oposta à folha, protegida por bráctea floral de morfologia diversa, pediceladas, variando de glabra a pilosa; ovário elíptico, obovoide, ovoide, tri ou tetragonal, estames 2-6. Fruto tipo drupa, pericarpo delgado, obpiramidal, sulcado-tetragonal, obovoide ou trigonal, liso ou papiloso, estigma 3-4 com estiletos inconspícuos (QUEIROZ; GUIMARÃES, 2020).

Na Ilha da Marambaia são descritas 17 espécies de *Piper*, incluindo *Piper alnoides* Miq., *Piper amalago* L., *Piper amplum* Kunth, *Piper anisum* (Spreng.) Angely, *Piper anostachyum* Yunck., *Piper arboreum*, *Piper caldense* C. DC., *Piper diospyrifolium* Kunth, *Piper divaricatum* G. Mey., *Piper gaudichaudianum*, *Piper hispidum* Sw., *Piper hoffmannseggianum* Roem. & Schult., *Piper juliflorum* Nees & Mart., *Piper lepturum* var.

angustifolium (C. DC.) Yunck., *Piper mollicomum* e *Piper rivinoides* Kunth (GUIMARÃES *et al.*, 2021; JBRJ-JABOT, 2021; RESTINGA NET, 2021). No entanto, este número pode estar subamostrado. Devido às características únicas insulares da área de estudo, espécies de *Piper* nesse nicho podem apresentar novas estratégias de adaptação fisiológica e morfológica para sobrevivência, o que torna este estudo ainda mais relevante. Como modelo usamos o estudo da composição química dos OEs de *Piper* da Ilha da Marambaia.

Os OEs das espécies de *Piper* são reconhecidos por suas propriedades farmacológicas, como atividades antimicrobiana, antioxidante, antiparasitária, diurética e inseticida. Ainda, os OEs de espécies de *Piper* são constituídos, principalmente, por monoterpenos, sesquiterpenos e arilpropanoides (BATISTA *et al.*, 2020; BRAIT, 2015; DA SILVA *et al.*, 2012; DE FERRAZ, *et al.*, 2010; DE MORAIS, *et al.*, 2007; HOFF BRAIT, *et al.*, 2015; MOREIRA *et al.*, 2016; RAMOS *et al.*, 2020).

Abaixo, algumas características dos *Piper* abordados neste estudo.

1.5.1.1 *Piper amalago* L.

Subarbusto, arbusto ou arvoreta, ramos sulcados, cilíndrico-estriados, glabros ou pubescentes. Folhas com pecíolo estriado, canaliculado, glabro a levemente pubescentes; bainha curto-basal, raramente até a posição mediana; lâmina discolor, membranácea, glandulosa, translúcida, oblongo-lanceolada, largo-elíptica ou ovada, base simétrica, inaquilátera obliquamente, raro subcordado-ovada, ápice acuminado, glabra abaxialmente, pubescente nas nervuras da face adaxial; padrão de venação acródromo, nervuras secundárias partes em direção ao ápice. Espiga ereta, com pedúnculo pubescente, raque glabra, brácteas franjadas, peltadas e subtriangulares; ovário com estilete curto ou sésil, estigmas 3. Fruto excerto, ovado-anguloso, glabro e com ápice arredondado ou subagudo (QUEIROZ; GUIMARÃES, 2020). (figura 10)

Esta planta é usada contra problemas cardiovasculares como hipertensão e para o tratamento de distúrbios renais, como cálculos (ACHENBACH *et al.*, 1986; COIMBRA, 1994; PARMAR *et al.*, 1997). Além disso, *Piper amalago* é comumente conhecido no Brasil como “jaborandi” é usado para aliviar a dor no peito e a inflamação (ACHENBACH *et al.*, 1986; DOMÍNGUEZ e ALCORN, 1985; DOMÍNGUEZ *et al.*, 1986; PARMAR *et al.*, 1997). Além disso, o chá das folhas de *P. amalago* é utilizado em tratamento de queimaduras (ALVES *et al.*, 2008). Um estudo neurocomportamental mostrou que o extrato metanólico das

folhas de *P. amalago* atua no sistema nervoso central (SNC), com propriedades ansiogênicas em ratos avaliadas no modelo do modelo de labirinto em cruz elevado que afetam a locomoção e a exploração em este modelo, mas sem induzir toxicidade genética (LOPES *et al.*, 2012).

Figura10 – Fotografias de *Piper amalago* L.



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.2 *Piper amplum* Kunth

Espécie arbustiva, com caule sulcado-cilíndrico. Folhas com pecíolo estriado, canaliculado, bainha basal canaliculada; lâmina de membranácea a papirácea, com glândulas translúcidas, elíptica, ovado-elíptica, ápice agudo, base subcordada a simétrica, raramente assimétrica, glabra na face adaxial, pilosa ou glabrescente na face abaxial, nervuras dispostas até o ápice foliar, apresentando saliências nas nervuras da face adaxial, padrão broquidródoma. Espiga ereta, com pedúnculo; bractéola cuculado-crescente, glabra; estames 4; ovário com estilete inconspícuo, estigmas 3, filiformes. Fruto oblongo, obovoide, subanguloso, glabro, depresso no ápice, estigmas persistentes (GUIMARÃES e MONTEIRO, 2006). (figura 11)

Esta espécie é conhecida popularmente como caabepa, jaborandi, murta ou pariparoba

e ocorre pelo Brasil nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro e Santa Catarina (GUIMARÃES e MONTEIRO, 2006). Estudos demonstraram que seu OE apresenta atividade antifúngica e antimicrobiana. Na medicina popular o OE desta planta é utilizado para distúrbios neurológicos (SOLETTI, 2015).

Figura 11 – Fotografias de *Piper amplum* Kunth



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.3 *Piper anisum* (Spreng.) Angely

Subarbusto com ramos pubescentes e estriados. Folhas com pecíolo estriado e hirto; lâmina lanceolada, ovado-elíptica, base ligeiramente assimétrica, um lado 1-2 mm mais curto em relação ao outro, arredondada-cordada, catárcea, glabra abaxialmente, tomentosa na face adaxial; venação eucamptódroma a broquidódroma. Racemo com raque estriada, hirto, com pedúnculo também hirto e estriado; bractéolas hirtas a glabrescente. Flores com 4 estames; pedicelo hirto ou hispídulo; ovário com estilete inconspícuo ou ausente, estigmas 3, filiforme, eretos ou curvos. Fruto ovoide-tetragonal, glabro ou hirto (GUIMARÃES; MONTEIRO, 2006). (figura 12)

A espécie é popularmente conhecida como falso-jaborandi, João-borandi, anestésia,

tendo sido descrita outrora como *Ottonia anisum* Spreng., todavia por análises filogenéticas o gênero *Ottonia* passou a ser uma seção no gênero *Piper* L. (JARAMILLO; MANOS, 2001; MONTEIRO; GUIMARÃES, 2020). Planta muito utilizada em rituais religiosos em comunidades tradicionais, além de ser bem explorada medicinalmente por índios de diversas partes do Brasil. Seus principais usos são para dores de dente, dores nas costas, contusões, artrite, artrose e para promover anestesia (BATISTA *et al.*, 2020). Os principais metabólitos secundários encontrados nos extratos de *P. anisum* são amidas e aristolactamas, tais como piperovatina, *N*-isolbutil-9-piperonil-nona-2,4-dienamida, aristolactama BII, piperolactama C, stigmatalactama, geniothalactama, aristolactama AII (LÓPEZ *et al.*, 2016).

Figura 12 – Fotografias de *Piper anisum* (Spreng.) Angely



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.4 *Piper arboreum* Aubl.

Espécie arbustiva, com caule cilíndrico, sulcado-estriado, totalmente glabro. Folhas

com pecíolo glabro, com bainha ao longo formando breve ala; lâmina elíptica, lanceolada ou oblongo-elíptica, membranácea, papirácea, base assimétrica, um lado 1-3 cm mais curto em relação ao outro, lado maior agudo, menor obtuso, ápice agudo-acuminado, às vezes falcado, glabra em ambas as faces, margem revoluta, venação eucamptódroma a broquidródroma. Espiga erata, solitárias, com presença de pedúnculo, raque glabra, bráctea floral triangular, subpeltada, fimbriada. Flores com 4 estames; ovário com estilete inconspícuo ou ausente, estigmas 3, filiforme. Frutos oblongos, glabros, achatados lateralmente, com ápice truncado (MONTEIRO; GUIMARÃES, 2020). (figura 13)

Popularmente usada em casos de reumatismo, bronquite, gripe, resfriado, algumas infecções sexualmente transmissíveis e doenças do trato genitourinário. Estudos demonstram o potencial fungicida da espécie *P. arboreum* devida presença de amins pirrolidinas, bem como a alta atividade antioxidante conferida por flavonoides, muito comum na espécie, além da atividade biológica comprovada tripanocida corroborada por alquilaminas pirrolidinas (FIGUEREDO *et al.*, 2014).

Figura 13 – Fotografias de *Piper arboreum* Aubl.



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.5 *Piper diospyrifolium* Kunth

Espécie arbustiva com ramos cilíndrico-estriados, glabrescentes. Folhas com pecíolo estriado, canaliculado, glabro, com bainha longa formando ala contínua até a lâmina; lâmina discolor, catárcea ou papirácea, translúcida a subtranslúcida, com glândulas, ovada, oblongo-ovada, elíptica, base simétrica, raramente assimétrica, quando assimétrica 1-2 mm menor em relação ao outro lado, ápice agudo-acuminado, margem revoluta, eciliada, glabra nas superfícies das faces foliares, mas com nervura principal pubescente na face abaxial; nervuras secundárias segundo até porção do ápice, venação eucamptódroma. Espiga ereta, raque glabra, pedúnculo glabro; bráctea floral triangular-subpeltada ou crescente-cuculada, margem curto franjada, estames 4; ovário com estilete inconspícuo ou ausente, estigmas 3. Fruto oblongo, achatado lateralmente, glabro e depresso apicalmente (QUEIROZ; GUIMARÃES, 2020). (figura 14)

Estudos realizados com as espécies demonstram potencial ação biológica antibacteriana, antifúngica e leishmanicida, no entanto, pouco se sabe sobre os metabólitos secundários presentes na espécie (CARNEIRO *et al.*, 2019). No trabalho realizado por Carneiro e cols. (2019) foram descritos os componentes majoritários do OEde *P. diospyrifolium* que foram *Z*-carpacina (24,30%), pogostol (9,85%), *E*-cariofileno (7,16%), germacreno A (6,87%), germacreno D (5,28%), α -copaeno (4,45%) e germacreno B (3,70%).

Figura 14 – Fotografias de *Piper diospyrifolium* Kunth



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.6 *Piper divaricatum* G. Mey.

Arbusto com caule estriado-cilíndrico, levemente canaliculado, glabros, castanho-glanduloso. Folhas com pecíolo sulcados, cilíndrico, glabro; bainha curto-basal; lâmina discolor, papirácea ou membranácea, translúcido-glandulosa, oblongo-elíptica ou elíptica, base assimétrica, ambos os lados agudos, 2-4 mm mais curto em relação ao outro, ápice agudo-acuminado, margem revoluta, eciliada, glabra em ambas as faces, nervuras atingindo o terço superior foliar não atingindo o ápice, venação eucamptódroma. Espiga ereta, pêndula ou curvada, raque glabra, pedúnculo também glabro, bráctea floral arredondada-triangular-peltada, franjada, glandulosa, pilosa; estames 4; ovário com estilete séssil, estigmas 3. Fruto oblongo, obpirarmidal, anguloso, ápice apiculado, glabro (MONTEIRO; GUIMARÃES, 2020; QUEIROZ; GUIMARÃES, 2020). (figura 15)

Na Colômbia e Antioquia seu extrato etanólico é usado medicinalmente e como inseticida. Os metabólitos 4,5-dioxiaporfina, γ -asarona e 4-hidroxi-2,5-dimetoxialilbenzeno

foram identificados, bem como os voláteis, de exemplares coletados no Ceará, ricos em terpenos tais como α -pineno, β -pineno, linalol, *E*-cariofileno e *E*-murolo-4(14),5-dieno. Estudos de sazonalidade foram realizados com *P. divaricatum* demonstrando alteração na composição do OE, no qual os componentes majoritários para a região de Breves, Pará, foram metileugenol e eugenol (DA SILVA *et al.*, 2010).

Figura 15 – Fotografias de *Piper divaricatum* G. Mey.



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.7 *Piper gaudichaudianum* Kunth

Arbusto com caule cilíndrico-estriado, glabrescente, piloso-pubescente à escabro. Folhas com pecíolo piloso-pubescente ou hirto-pubescente, sulcado-estriado, bainha curto-basal; lâmina discolor, membranácea, translúcido-glandulosa, elíptica, ovado-elíptica, lanceolado-elíptica ou oblongo-lanceolada, base assimétrica, aguda a obtusa, um lado diferindo 2-4 mm em relação ao outro, ápice agudo a longo acuminado, face adaxial hispido-escabra, áspera ao toque, tricomas ao longo da nervura principal da face abaxial geralmente adpressas dispostos desorganizadamente, margem plana, ciliada, venação eucamptódroma. Espiga curva, apiculada com raque glabra, pedúnculo adpresso-piloso, bráctea floral

arredondada a triangular, peltada, franjada, glandulosa, esparso-pilosa, estames 4, com estilete inconspícuo ou ausente, 3 estigmas. Fruto oblongo, ápice arredondado, hirtelo a glabrescente glabro (MONTEIRO; GUIMARÃES, 2020; QUEIROZ; GUIMARÃES, 2020). (figura 16)

Largamente usada na medicina popular nas áreas de Mata Atlântica como anti-inflamatório e para alívio de dores de dente. Conhecida popularmente como laborandi, jaborandi, pariparoba e paripaioba, ocorre largamente na Mata Atlântica brasileira, do Norte ao Sul do país, alcançando a Argentina e Paraguai (PÉRES *et al.*, 2009). Metodologias de extração utilizando etanol e éter demonstram extratos ricos em derivados do ácido benzóico e cromenos. Alguns estudos associam as atividades biológicas da espécie *P. gaudichaudianum*, principalmente, devido ao conteúdo de terpenos, ácidos insaturados, fitosteróis e vitamina E. O exemplar tem sido apontado como potencial antifúngico e larvicida (PÉRES *et al.*, 2009).

Figura 16 – Fotografias de *Piper gaudichaudianum* Kunth



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.8 *Piper lepturum*

Arbusto com caule estriado, glabro. Folhas com pecíolo canaliculado, bainha curto-basal, não alada; lâmina lanceolada ou ovado-lanceolada, membranácea, ápice agudo-acuminado, às vezes falcado, margem levemente repanda, base assimétrica, arredondada a subcordada, um lado mais curto 1-2 mm em relação ao outro, glabra na face adaxial, tomentosa nas nervuras principal e secundária da face abaxial, venação eucamptódroma a broquidródoma, nervuras dispostas acima da base atingindo o terço superior ou alcançando o ápice. Espigas eretas, pedúnculo glabro, bráctea floral peltada, triangular, glabra. Flores com 4 estames; ovário com estilete inconspícuo ou ausente, estigmas 3, filiforme. Fruto trigonal (OKANO-DE CARVALHO; ALVES, 1999). (figura 17)

O óleo essencial de *P. lepturum* var. *lepturum* foi caracterizado pela presença de um total de 94,17% de sesquiterpenos. Os componentes majoritários foram β -guaieno (29,96%), germacreno B (23,76%), α -guaieno (10,91%), β -elemeno (5,55%) e γ -elemeno (4,21%). O mesmo trabalho demonstrou importante variação entre as substâncias voláteis entre as variedades *Piper lepturum* var. *lepturum* – demonstradas acima – e *Piper lepturum* var. *angustifolium* dos quais os majoritários foram identificados como β -bisaboleno (17,72%), β -cariofileno (9,67%), germacreno D (9,43%), α -selineno (6,90%) e germacreno B (6,85%) (PEREIRA *et al.*, 2016).

Figura 17 – Fotografias de *Piper lepturum*



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.9 *Piper mollicomum* Kunth

Arbusto com ramo sulcado, cilíndrico, viloso a pubescente. Folhas com pecíolo pubescente a viloso, cilíndrico-estriado, bainha curto-basal; lâmina discolor, membranácea, translúcido-glandulosa, oblongo-elíptica, oblongo-lanceolada, base assimétrica, obtusa, arredondada, um lado diferindo do outro 1,5-4 mm, ápice agudo a acuminado, face adaxial pilosa a escabra, áspera ao toque, abaxial vilosa, tricomas não adpressos na nervura principal, sedosos ao tato, padrão de venação eucamptódromo. Espiga curva, raque glabra, pedúnculo pubescente a viloso, bráctea floral arredondada a subtriangular, peltada, franjada em toda margem. Frutos oblongos, lateralmente achatados, ápice truncado a depresso pubescente, glandulosos, glabrescentes, estigmas 3, sésseis (MONTEIRO; GUIMARÃES, 2020; QUEIROZ; GUIMARÃES, 2020). (figura 18)

Espécie muito utilizada medicinalmente por nativos Sulamericanos, em rituais e em aplicações aromáticas. Popularmente chamada de jaborandi-manso, falso-jaborandi, pariparoba e rabo-de-galo. Comumente usada em problemas do trato digestório, para fluxos

intensos de menstruação, dores de dente e anestésias em geral (RAMOS *et al.*, 2020). As partes aéreas da espécie também são empregadas para problemas pulmonares por inalações; seus ramos são usados como fumo em cerimônias ritualísticas de matriz africana. Os extratos são apontados como biologicamente ativos para motilidade gastrointestinal, antifúngico, antibacteriano, antinocepcivo e anticancerígeno. Diversos metabólitos secundários já foram elucidados para a espécie tais como flavonoides, chalconas, cromenos, aristolactamas, amidas, cumarinas e derivados do ácido benzóico (RAMOS *et al.*, 2020).

Figura 18 – Fotografias de *Piper mollicomum* Kunth



Fonte: O autor, 2022.

1.5.1.10 *Piper vicosanum* Yunck.

Arbusto com caule estriado-canaliculado. Folhas com pecíolo glabro, canaliculado, bainha curto-basal; lâmina elíptica, membranácea, ápice agudo, base assimétrica; venação eucamptódroma a broquidródoma, nervuras secundárias iniciando na base, disposta até o ápice ou atingindo um pouco acima da porção mediana. Espiga erata, pedúnculo glabro, bráctea floral peltada, triangular, fimbriada. Flores com 4 estames; ovário com estilete

inconspícuo ou ausente, estigmas 3, filiforme. Fruto oblongo, lateralmente comprimido, côncavo no ápice (DA SILVA, 2013). (figura 19)

O número de estudos acerca das atividades biológicas da espécie é escasso. A primeira coleta da espécie ocorreu na região da mata mineira em 1930. Dos estudos realizados com OE dessa planta, foram identificados limoneno (45,5%), α -pineno (5,1%), piperitona (3,4%), *E*-cariofileno (1,4%), α -selineno (3,2%), δ -cadineno (2,2%), espatunelol (0,3%), óxido de cariofileno (0,4%), β -pineno (0,2%) e vestígios de linalol e germacreno D (BRAIT, 2015).

Estudos conduzidos por Brait (2015) demonstraram atividades anti-inflamatória e antibacteriana.

Figura 19 – Fotografias de *Piper vicosanum* Yunck.



Fonte: O autor, 2022.

1.6 Metabolismo vegetal

O metabolismo das plantas é definido como o complexo de eventos físicos e químicos que ocorrem continuamente nas células vegetais. A presença de enzimas específicas (catalisadores), direcionam estas reações pelas vias de produção chamadas de rotas metabólicas, participando da produção de substâncias orgânicas (metabólitos) (GOTTLIEB *et al.*, 1996; GOTTLIEB *et al.*, 2012; SIMÕES *et al.*, 2016; WENG *et al.*, 2012).

Para a melhor compreensão, o metabolismo vegetal foi definido e dividido em dois tipos: I- Metabolismo primário ou basal: compreende todas as vias metabólicas que são essenciais para a sobrevivência e reprodução da planta, com a produção de macromoléculas como carboidratos, proteínas e lipídios; II - Metabolismo secundário ou especial: produz substâncias que auxiliam o crescimento e desenvolvimento das plantas. (GOTTLIEB *et al.*, 1996; GOTTLIEB *et al.*, 2012; SIMÕES *et al.*, 2016).

1.6.1 Metabolismo secundário ou especial

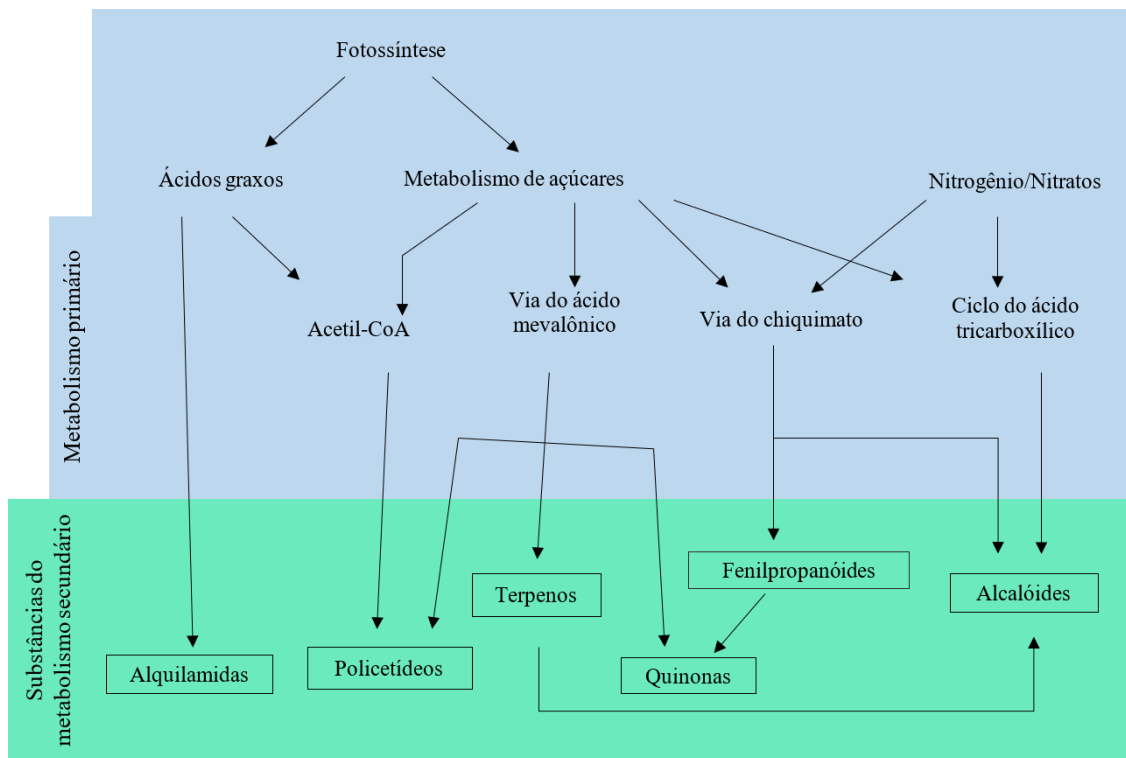
Os metabólitos especiais geralmente permeiam interações ecológicas, que podem produzir uma vantagem seletiva para o organismo, aumentando sua capacidade de sobrevivência ou reprodução. Frequentemente, são específicos de um determinado táxon e podem ser dispensáveis em muitas condições. Os metabólitos especiais podem ser essenciais para a sobrevivência e reprodução. Eles são produzidos principalmente em condições controladas para uma finalidade específica, como defesa contra patógenos e herbívoros, maior tolerância a estresses abióticos, atração de insetos e animais para fertilização e/ ou dispersão de sementes ou repelência de fitófagos indesejados. Esses metabólitos são produzidos em interação com o metabolismo primário, por diversas rotas biossintéticas, como as vias dos ácidos aminados, do chiquimato, dos policetideos, do ácido mevalônico, metileritriol fosfato e vias mistas. Estas substâncias têm suas origens a partir da glicólise, do ciclo das Pentoses Fosfato e do ciclo de Krebs, que são fontes de vários açúcares e ácidos carboxílicos (DEWICK, 2002; SIMÕES *et al.*, 2016).

Diversas classes de substâncias são obtidas por essas rotas metabólicas, entre elas estão os alcaloides, lignanas/neolignanas, cumarinas, flavonoides, taninos condensados e hidrolisáveis, antraquinonas, ácidos orgânicos, policetideos, terpenóides, esteroides, entre outros (DEWICK, 2002; SIMÕES *et al.*, 2016). A biossíntese da maioria dos metabólitos secundários, geralmente, ocorre em estágios específicos durante o desenvolvimento da planta em tecidos específicos. Dependendo da parte da planta em estudo, composições químicas

totalmente diferentes podem ser obtidas (ABBAS *et al.*, 2017; YU; UTSUMI, 2009; DEWICK, 2002). (Gráfico 2)

Produtos do metabolismo de açúcares e do nitrogênio formam as estruturas básicas das três classes principais, os terpenóides (isoprenoides), alcaloides e fenilpropanoides, mas também os policetideos, quinonas e glicosídeos cianogênicos (DEWICK, 2002; SIMÕES *et al.*, 2016).

Gráfico2 – Principais rotas e relações biossintéticas entre o metabolismo primário e especial.



Fonte: Adaptado de Simões *et al.*, 2016, f.153.

1.6.2 Óleos essenciais

O interesse por plantas aromáticas e medicinais cresce continuamente, devido aumento da demanda e ao interesse dos consumidores por essas plantas para aplicações medicinais, culinárias e outras antropogênicas. À medida que os consumidores estão cada vez mais informados sobre questões de saúde, alimentação e nutrição, eles também estão percebendo o potencial e os benefícios das plantas aromáticas e medicinais e seus metabólitos. Existem muitos metabólitos secundários produzidos por essas plantas, sendo que os OEs estão entre eles. Os componentes individuais presentes nos OEs têm aplicações valiosas em vários campos, como agricultura, meio ambiente e saúde humana. São, também, encontrados como complementos eficazes para constituintes sintéticos que são usados na indústria química (HASHEMI *et al.*, 2017; SIMÕES *et al.*, 2016).

Um OE pode conter mais do que 200 componentes, sendo que essas misturas são formadas, principalmente por derivados fenilpropanoídicos e/ou terpenos. Eles podem ser categorizados em duas classes: Fração volátil, que tem entre 90–95% do peso total do OE, podendo conter arilpropanoides, monoterpênicos, sesquiterpenos e seus derivados oxigenados. Álcool alifático, ésteres e aldeídos também podem estar presentes na fração volátil; e resíduo não volátil: o resíduo não volátil compreende de 1 a 10% do OE total em peso. Ele pode conter ácidos graxos, hidrocarbonetos, esteroides, ceras, e até mesmo flavonoides e carotenoides. Os OEs possuem volatilidade, característica físico-química que os diferenciam de óleos fixos, que são misturas de lipídeos e, em sua maioria, são obtidos de sementes (SIMÕES *et al.*, 2016).

Os OEs apresentam diversas funções ecológicas, como a interação entre plantas, defesa contra outras plantas, defesa contra parasitas (fungos e bactérias), herbivoria, atração de dispersores de sementes e polinizadores, interação com feromônios, proteção contra estresses ambientais, bem como no processo de atração de inimigos naturais dos herbívoros (ABBAS *et al.*, 2017).

As plantas são diretamente influenciadas pelo ambiente, respondendo de forma direta na composição química dos OEs. Por exemplo, os vegetais respondem aos estímulos externos sempre com finalidade de sobrevivência, por modificações morfológicas ou fisiológicas como respostas imediatas (GOTTLIEB *et al.*, 2012; GOTTLIEB; KAPLAN; BORIN, 1996; LOAIZA; CÉSPEDES, 2007; GOBBO-NETO; LOPES, 2007).

1.6.2.1 Métodos de extração de óleos essenciais

Existem diversos métodos para a obtenção de óleos essenciais, sendo que a escolha depende da finalidade e do capital disponível. A maceração é um dos métodos simples de extração, mas na verdade, produz mais óleo infundido do que OE. Nessa técnica, o material vegetal é embebido no óleo vegetal e, em seguida, aquecido e coado em um ponto em que o produto produzido pode ser usado para a finalidade de massagem (PIMENTEL, 2014).

Outro método é a prensagem a frio, uma técnica usada para a extração de OE de cascas cítricas como limão e laranja. Este método envolve a simples prensagem da casca, seguida da separação das cascas da fruta, corte e prensagem. Como resultado, é produzida uma mistura aquosa que contém OE e líquido presente no material de origem. Eles são separados uns dos outros usando um método apropriado, como destilação. A desvantagem é que os OEs produzidos a partir desse método têm vida útil curta em comparação com os obtidos por outros métodos (DA SILVA *et al.*, 2012).

Na extração com solvente, o OE é extraído do material vegetal usando um solvente adequado. Geralmente, os hidrocarbonetos são adicionados como solvente ao material vegetal para a extração de OEs. Após a adição de solvente ao material vegetal, a solução produzida é filtrada e, em seguida, concentrada pelo processo de destilação. O OE é extraído do concentrado pela adição de álcool puro que é então evaporado e o OE é obtido. A desvantagem de usar esse método é que os resíduos de solventes podem causar alergias (FILIPPIS, 2001; PIMENTEL, 2014).

Enfleurage é o método tradicional e intensivo de extração de OEs das flores. Nesse processo, a gordura é colocada em camadas sobre a pétala da flor para fins de extração. Após a absorção dos OEs das pétalas pela gordura, que pode durar dias, o álcool é utilizado para a separação e extração dos OEs. Ao final do processo, o OE puro é coletado por meio da evaporação do álcool. Este é um processo utilizado para obtenção de fragrâncias de perfumes (PIMENTEL, 2014).

A técnica mais usada para se extrair o OE de tecidos vegetais mais resistentes a turbo destilação. Neste processo, o material vegetal é mergulhado na água e, em seguida, o vapor circula pelo material vegetal e pela mistura de água. Ao longo do processo, a mesma água é reciclada pelo material vegetal (PÉRINO *et al.*, 2019).

A extração com fluidos supercríticos é um método que consiste em uma tecnologia moderna. Os processos usam o CO₂ como fluido supercrítico que extrai os OEs dos materiais vegetais. Neste processo o CO₂ é resfriado e depois bombeado a uma pressão de 1000 psi

através do material vegetal. O CO₂ nesta condição é condensado em um líquido. No processo de extração com CO₂ supercrítico (SCO₂), este é aquecido a uma temperatura de 87°F e a uma pressão de 8.000 psi e bombeado através de materiais vegetais. Nessas condições, o CO₂ é comparado a névoa ou vapor denso. A pressão do meio de reação é liberada, o que resulta na remoção do CO₂ na forma gasosa, deixando o OE puro. Os OEs obtidos por meio desse processo contêm uma essência mais próxima da essência do material vegetal original, porém, trata-se de um processo de custo muito elevado (FERREIRA *et al.*, 1999; FILIPPIS, 2001; PIMENTEL, 2014).

Um dos métodos mais antigos e comumente utilizados para obtenção de OEs é a hidrodestilação. Neste tipo de extração, o material vegetal é colocado em um balão volumétrico com água destilada, que é aquecida até ebulição, que gera vapor e extrai os OEs de organelas onde estão armazenados. Os vapores são condensados em um tubo resfriado e armazenados continuamente até que a extração tenha fim (geralmente, 2 horas). Vários extratores podem ser empregados, sendo o mais comum conhecido como Clevenger. Ao final do processo, obtém-se uma mistura de OE e água (hidrolato) ou OE separado da fase aquosa. No primeiro caso, o OE deve ser separado do hidrolato por partição líquido-líquido e no segundo, o OE deve ser seco com um agente dessecante (ARAMRUEANG, ASAVASANTI; KHANUNTHONG, 2019; CASSEL *et al.* 2009; GOLMAKANI; REZAEI, 2008; SIMÕES *et al.*, 2016).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o padrão de quimiodiversidade, a partir da composição química dos óleos essenciais foliares de dez espécies e duas variedades de *Piper* dos indivíduos ocorrentes na Ilha de Marambaia.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar coletas, em período mais seco e mais chuvoso, de folhas de dez espécies e duas variedades de *Piper* na Ilha de Marambaia;
- Elucidar a composição química dos óleos essenciais dos espécimes em estudo;
- Analisar a composição química dos óleos essenciais nos períodos seco e chuvoso para verificar possíveis padrões de variação fenotípica química.
- Avaliar a similaridade química das espécies nas distintas Seções.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta do material vegetal em campo

Folhas de dez espécies e duas variedades de *Piper* foram coletadas em diferentes áreas da Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro, Brasil (figuras 20,21 e 22).

Os espécimes foram coletados durante um período mais seco, em 2 e 3 de novembro de 2019, e durante um período mais chuvoso/úmido, em 8 e 9 de fevereiro de 2020. A botânica especialista em Piperaceae Dra. Elsie Franklin Guimarães identificou as plantas que foram depositadas no Herbário da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (HRJ), Rio de Janeiro, Brasil. A localização na ilha e os vouchers de amostra são mostrados na tabela 1.

Figura 20 – Imagem de satélite da Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro/RJ.



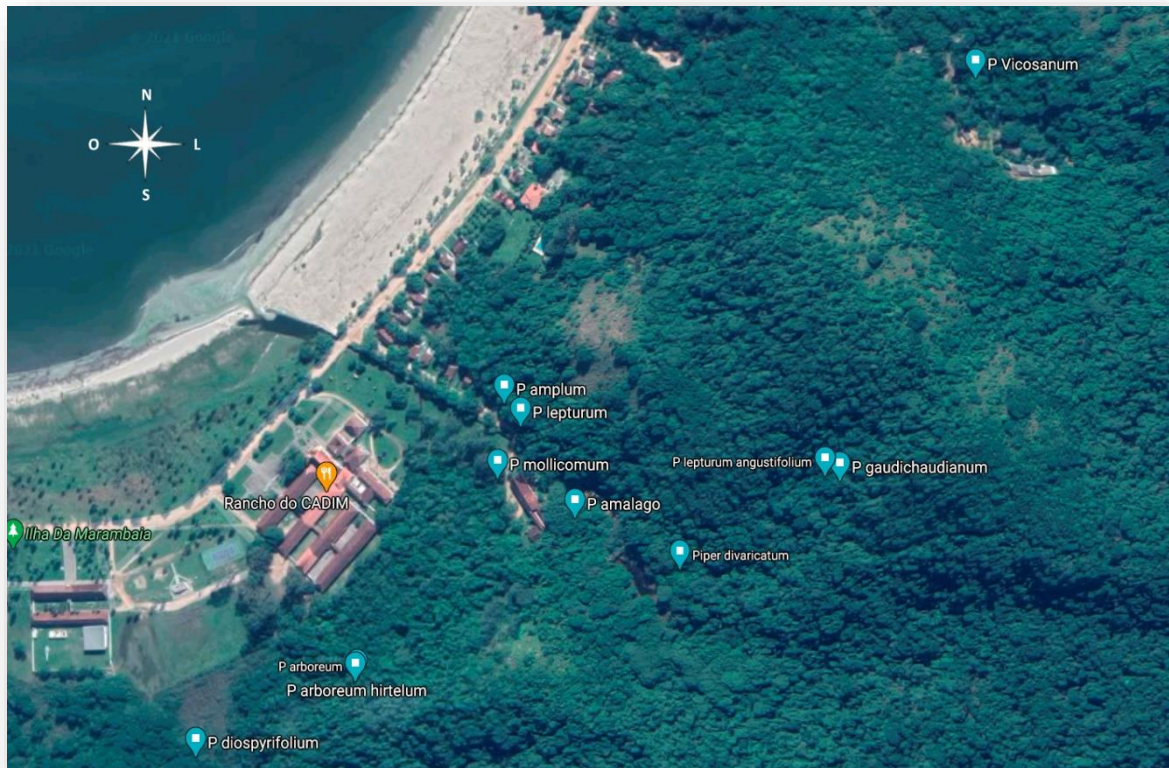
Fonte: Google Maps, 2021.

Figura 21 – Imagens de satélite aproximadas da área de coleta na Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro/RJ, com os locais das espécies coletadas.



Fonte: Adaptado de GOOGLE MAPS, 2021.

Figura 22 – Imagens de satélite em 2D da área de coleta na Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro/RJ, com os locais das espécies coletadas.



Fonte: Adaptado de GOOGLE MAPS, 2021.

Tabela 1 – Localização e voucher (código de identificação) das dez espécies e duas variedades de *Piper* coletadas na Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro, Brasil.

Código	Espécies	Latitude e Longitude	Voucher
PAL	<i>Piper amalago</i> L.	23°03'37.8"S 43°58'49.4"W	HRJ 13428
PAP	<i>Piper amplum</i> Kunth	23°03'34.2"S 43°58'52.0"W	HRJ 13429
PAN	<i>Piper anisum</i> (Spreng.) Angely	23°03'47.3"S 43°59'00.1"W	HRJ 13430
PAA	<i>Piper arboreum</i> Aubl. Var. <i>arboreum</i>	23°03'43.0"S 43°58'57.3"W	HRJ 13431
PAH	<i>Piper arboreum</i> var. <i>hirtelum</i> Yunck	23°03'42.9"S 43°58'57.2"W	HRJ 13432
PDP	<i>Piper diospyrifolium</i> Kunth	23°03'45.4"S 43°59'03.0"W	HRJ 13434
PDV	<i>Piper divaricatum</i> G. Mey.	23°03'39.4"S 43°58'45.7"W	HRJ 13435
PG	<i>Piper gaudichaudianum</i> Kunth	23°03'36.5"S 43°58'40.3"W	HRJ 13436
PLA	<i>Piper lepturum</i> var. <i>angustifolium</i> (C.DC.) Yunck.	23°03'36.4"S 43°58'40.8"W	HRJ 13437
PLL	<i>Piper lepturum</i> (Kunth) C.DC. var. <i>lepturum</i>	23°03'34.9"S 43°58'51.4"W	HRJ 13438
PM	<i>Piper mollicomum</i> Kunth	23°03'36.6"S 43°58'52.2"W	HRJ 13439
PV	<i>Piper vicosanum</i> Yunck.	23°03'23.9"S 43°58'35.2"W	HRJ 13440

3.2 Extração de óleo essencial

As extrações de óleos essenciais de *P. amalago* L.; *P. amplum* Kunth; *P. anisum* (Spreng.) Angely; *P. arboreum* Aubl. var. *arboreum*; *P. arboreum* var. *hirtelum* Yunck.; *P. diospyrifolium* Kunth; *P. divaricatum* G. Mey.; *P. gaudichaudianum* Kunth; *P. lepturum* (Kunth) C.DC. var. *lepturum*; *P. lepturum* var. *angustifolium* (C.DC.) Yunck.; *P. mollicomum* Kunth e *P. vicosanum* Yunck. foram realizadas por hidrodestilação por 2 h em aparelho do tipo Clevenger modificado, conforme Wasicky (1963). Cerca de 150 g das folhas frescas foram pesadas, cominuídas manualmente, com auxílio de uma tesoura, e inseridas em balão de vidro de 2 L contendo 700 ml água destilada. Após finalização do processo, os óleos essenciais puros foram separados da fase aquosa, submetidos à secagem com sulfato de sódio anidro e armazenados em frascos escuros âmbar fechados, em freezer a -20 °C até o momento das análises. Os rendimentos foram calculados pela razão do volume em ml de óleo e o peso em g do material vegetal fresco utilizado na extração, multiplicado por 100, para expressar em teor porcentual. Os óleos essenciais que não se separaram dos hidrolatos foram extraídos com clorofórmio P.A. (Tedia, Brasil) em funil de separação e acondicionados conforme descrito acima para análise posterior.

3.3 Análise de óleos essenciais

Os OEs das folhas frescas foram inicialmente diluídos em diclorometano (1 mcg/ ml) e posteriormente submetidos à análise por cromatografia em fase gasosa (CG) acoplada a detector de ionização de chama (CG-FID) e por CG acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

A análise por CG-DIC foi realizada usando cromatógrafo HP-Agilent 6890, equipado com coluna analítica capilar HP-5MS (30 mx 0,25 mm i.d. x 0,25 µm de espessura de filme), programação de temperatura de 60 °C a 240 °C, com aumento de 3 °C/ min, usando hidrogênio como gás de arraste a uma taxa de fluxo constante de 1,0 ml/ min. As soluções das amostras foram injetadas a 1 µL, sem divisão de fluxo, com temperatura do injetor de 270 °C. Os tempos de retenção (tR) foram medidos em min sem nenhuma correção. O conteúdo percentual relativo de cada constituinte na mistura foi obtido diretamente da análise CG-DIC(OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A análise por CG-EM foi realizada utilizando cromatógrafo HP Agilent CG 6890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent MS 5973N, com energia de ionização de 70

eV, em modo positivo, coluna analítica capilar HP-5MS (30 mx 0,25 mm i.d. x 0,25 µm espessura de filme), programação de temperatura de 60 °C a 240 °C, com aumento de 3 °C/min, usando hélio (99,99%) como gás de arraste a uma taxa de fluxo constante de 1,0 ml/min., e faixa de varredura de massas de m/z 40-600 unidade de massa atômica. As Solução de OEs foram injetadas a 1 µL, sem divisão de fluxo, com temperatura do injetor de 270 °C (DE QUEIROZ, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Os índices de retenção (IR) foram calculados usando dados obtidos do CG-DIC a partir de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C₈-C₂₈, Sigma-Aldrich, Brasil) realizados na mesma coluna e condições de análise para os OEs por CG-DIC (VAN DEN DOOL; DEC. KRATZ, 1963). A identificação dos constituintes foi feita por comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros das bases de dados dos equipamentos (WILEY7n; NIST), e com os achados nos registros da literatura. A comparação dos IR calculados com aqueles da literatura foi utilizada para auxiliar na identificação (ADAMS, ROBERT, 2017). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.4 Análise quimiométrica

Os dados relativos à composição química dos OEs foram analisados por meio de variância. A análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica (HCA) foram feitas para avaliar a variância entre as diferentes unidades taxonômicas operacionais (UTO) das composições químicas dos OE de cada espécie (RAMOS *et al.*, 2020). Os resultados foram processados no programa STATISTICA versão 10 (StartSoft Inc., Tulsa, EUA). Para construção de gráficos de PCA e HCA foram utilizados os valores de porcentagem (% área) transformados para arco seno da raiz de p , extraído dos dados obtidos por CG-DIC, convertidos em uma matriz (SADGROVE *et al.*, 2020; LEGENDRE P.; LEGENDRE L., 1998).

Análises estatísticas também foram realizadas para examinar inter-relações da variabilidade: I - Composição química entre os táxons; II –Variação climática (umidade, temperatura e precipitação) (Gráfico1, Introdução).

4 RESULTADOS

Os constituintes identificados, índices de retenção, rendimentos dos OEs e teor percentual relativo das dez espécies e duas variedades de *Piper* são mostrados nas tabelas 2 e 3. As figuras de 30 a 53 (Apêndice) apresentam os cromatogramas das análises realizadas para as espécies estudadas. A figura 23 apresenta as estruturas químicas dos principais constituintes identificados.

As espécies analisadas apresentaram teor de OE variando de 0,03 a 0,56% (p/ v) (Tabela 3). *Piper mollicomum* (PM) e *Piper gaudichaudianum* (PG) apresentaram os maiores percentuais de rendimento de OEs (0,56% e 0,20% para o período seco; 0,40% e 0,15% para o período chuvoso, respectivamente).

Análise por CG-EM e CG-DIC possibilitou a identificação e quantificação de 129 constituintes (Tabela 3). *Piper diospyrifolium* (PDP), *Piper divaricatum* (PDV), *Piper arboreum* var. *hirtelum* (PAH) e *Piper mollicomum* (PM) apresentaram os maiores números de substâncias, variando de 43 a 85 constituintes, enquanto outras espécies variaram de 6 a 40.

Os OEs de *Piper* da Ilha da Marambaia foram caracterizados por elevado teor percentual relativo de sesquiterpenos (18,32 - 98,24%), principalmente os não oxigenados (18,08 - 96,83%). Exceção para *Piper anisum* (PAN) que apresentou teores elevados de arilpropanoides (58,36 e 53,03%). Qualitativamente, os monoterpenos não oxigenados α -pineno; sesquiterpenos não oxigenados bicicloelemeno, α -copaeno, β -elemeno, α -humuleno, germacreno D e *E*-cariofileno, bem como sesquiterpenos oxigenados espatulenol e óxido de cariofileno foram registrados na maioria das espécies de *Piper*.

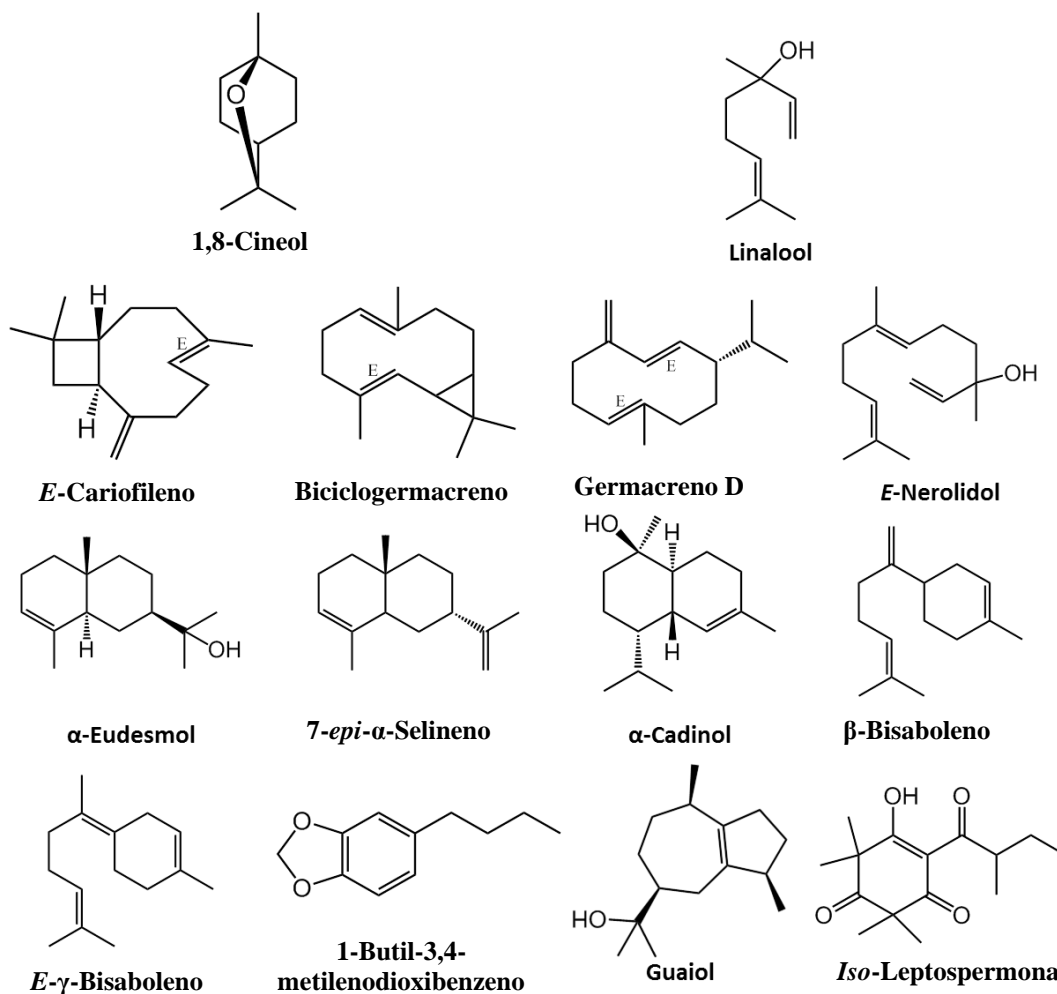
Piper arboreum var. *arboreum* (PAA) e *Piper arboreum* var. *hirtelum* (PAH) mostrou concordância na presença do principal sesquiterpeno bicíclico *E*-cariofileno (13,71% e 13,22% no período seco; 14,45% e 12,60% no período chuvoso, respectivamente; $p > 5\%$). Estas duas variedades demonstraram discordância na porcentagem relativa de biciclogermacreno no período seco (PAA - 18,50% e PAH - 5,32%) e diferença menor no período chuvoso (PAA - 6,74% e PAH - 3,59%). Também demonstraram discordância no percentual relativo de α -cadinol (PAA - 2,40% no período seco; 2,48% no período chuvoso e PAH - 8,89% no período seco; 9,51% no período chuvoso).

Constituintes ^b	IR calc	IR lit	Per ^c	Área percentual relativa %											
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV
Biciclogermacreno	1497	1500	S	18,5	5,3	6,6					8,2	9,5	17,7		
			C	6,7			5,8				8,8				
<i>E, E</i> - α -Farneseno	1504	1505	S												
			C										8,2		
β -Bisaboleno	1508	1505	S												6,81
			C									7,3			
δ -Cadineno	1520	1523	S		6,1						6,20				
			C		6,0						7,7				5,0
7- <i>epi</i> - α -Selineno	1521	1522	S									29,5			
			C												
<i>trans</i> - γ -Bisaboleno	1527	1531	S										17,3	38,7	
			C									22,2		20,6	
Elemol	1552	1549	S			8,4									
			C			9,8									
<i>E</i> -Nerolidol	1562	1563	S	5,8	6,8					10,0					20,5
			C		8,5					10,2					21,8
Espatulenol	1578	1579	S												
			C											10,7	
Guaiol	1600	1600	S			13,2									
			C			15,3									
<i>Iso</i> -leptospermona	1612	1622	S						26,4						5,4
			C						33,4						
1- <i>epi</i> -Cubenol	1630	1628	S												
			C	6,2											
α -Eudesmol	1658	1653	S						11,6						17,4
			C						12,0						
α -Cadinol	1658	1654	S		8,9										
			C		9,5						7,2				

Constituintes ^b	IR calc	IR lit	Per ^c	Área percentual relativa %												
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV	
<i>allo</i> -Himachalol	1669	1662	S				6,2									
			C				8,3									
<i>epi</i> - β -Bisabolol	1672	1671	S													
			C											10,5		
β -Bisabolol	1674	1675	S												9,5	
			C									10,3				

Legenda: ^aAcima de 5%. ^bTodos os constituintes foram identificados por EM e IR de acordo com experimental. ^cConstituintes listados em ordem de eluição. R_{calc} = Índice de retenção calculado (coluna HP-5MS); R_{lit} = índice de retenção da literatura (ADAMS, ROBERT, 2017); Principais constituintes em negrito. ^ePeríodo da coleta: S = Seco, C = Chuvoso. ^dIdentificado de acordo com Shinoda e Shiga (1970); ^eIdentificado de acordo com Moreira *et al.* (1997); * talvez um constituinte contaminante de solvente; ** possível marcador químico para as espécies coletadas na região; PAA – *P. arboreum* var. *arboreum*; PAH – *P. arboreum* var. *hirtelum*; PAL – *P. amalago*; PAN – *P. anisum*; PAP – *P. amplum*; PDP – *P. diospyrifolium*; PDV – *P. divaricatum*; PG – *P. gaudichaudianum*; PLA – *P. lepturum* var. *angustifolium*; PLL – *P. lepturum* var. *lepturum*; PM – *P. mollicomum*; PV – *P. vicosanum*.

Figura 23 –Principais constituintes identificados nos óleos essenciais de 10 espécies e 2 variedades de *Piper* da Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro, Brasil.



O OE de *Piper amalago* (PAL) apresentou como constituinte majoritário o monoterpeno acíclico oxigenado linalol, no período seco (S) – 17,8%; no período chuvoso (C) – 8,8%, bem como o sesquiterpeno bicíclico oxigenado guaiol (S – 13,2%; C – 15,3%); *P. anisum* (PAN) apresentou um constituinte bastante incomum em OEs, o derivado arilbutanoide 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno (S – 58,4%;C – 53%), previamente descrito para esta planta por Moreira *et al.* (1997); *P. amplum* (PAP) registrou a tricetona cíclica Isoleptospermona (S – 26,5%; C – 33,4%) e α -eudesmol (S – 11,6%; C – 12%) como majoritários; O OE de *P. dyospirifolium* mostrou-se rico em *E*-nerolidol (S – 10%; C – 10,2%), germacreno D (S – 9,7%;C – 11,9%) e β -elemeno (S – 9,5%; C – 11%); *P. divaricatum* apresentou o sesquiterpeno monocíclico germacreno D (S – 24,7%;C – 26,5%) como majoritário do OE; o OE de *P. gaudichaudianum* é marcado pela presença de 7-*epi*- α -selineno (S – 29,5%) e *E*- γ -bisaboleno (C – 22,2%); o de *P. mollicomum* pelo monoterpeno

oxigenado 1,8-cineol (S – 15%; C – 14,9%) e pelo sesquiterpeno oxigenado *E*-Nerolidol (S – 20,5%; C – 21,8%); e *P. vicosanum* (PV) pelos sesquiterpenos germacreno D (S – 3,8%; C – 39,5%) α -eudesmol (S – 17,4%) e α -copaeno (S – 12,3%; C – 6,6%).

P. lepturum var. *angustifolium* (PLA) e *P. lepturum* var. *lepturum* (PLL) apresentaram elevada porcentagem relativa de *E*- γ -bisaboleno (S – 17,3% e 38,7%, respectivamente), além do sesquiterpeno *E*-cariofileno com porcentagens elevadas para PLA (S – 22,5%; C – 86,0%). Há registro de diferença dos constituintes voláteis dessas duas variedades no tocante a presença de biciclogermacreno para PLA (S – 17,7%) e β -bisabolol para PLL (S – 9,5%; C – 10,4%).

As análises possibilitaram, ainda, a constatação do registro único de algumas substâncias para essas espécies congêneres, por exemplo, *allo*-himachalol e α -*epi*-7-*epi*-5-eudesmol em PAL; valenceno em PAP; 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno, α -terpineno, α -felandreno e γ -muuroleno em PAN; neointermedeol e α -calacoreno em PDP; rosifoliol e α -cadineno em PDV; 7-*epi*- α -selineno e α -amorfeno em PG; *epi*- β -bisabolol e β -sesquifelandreno em PLA; α -curcumeno e α -*cis*-bergamoteno em PLL; dilapiol, ledol e α -terpineol em PM e viridifloreno em PV.

Com base no perfil químico da composição majoritária (> 5%) dos OEs das 10 espécies e 2 variedades de *Piper* da Ilha da Marambaia, foi possível aplicar a análise quimiométrica conforme mostrado no mapa térmico nas figuras 24 a e 24 b, análise de componentes principais (PCA) nas figuras 25 e 26 e análise de agrupamento hierárquico nas figuras 27 e 28.

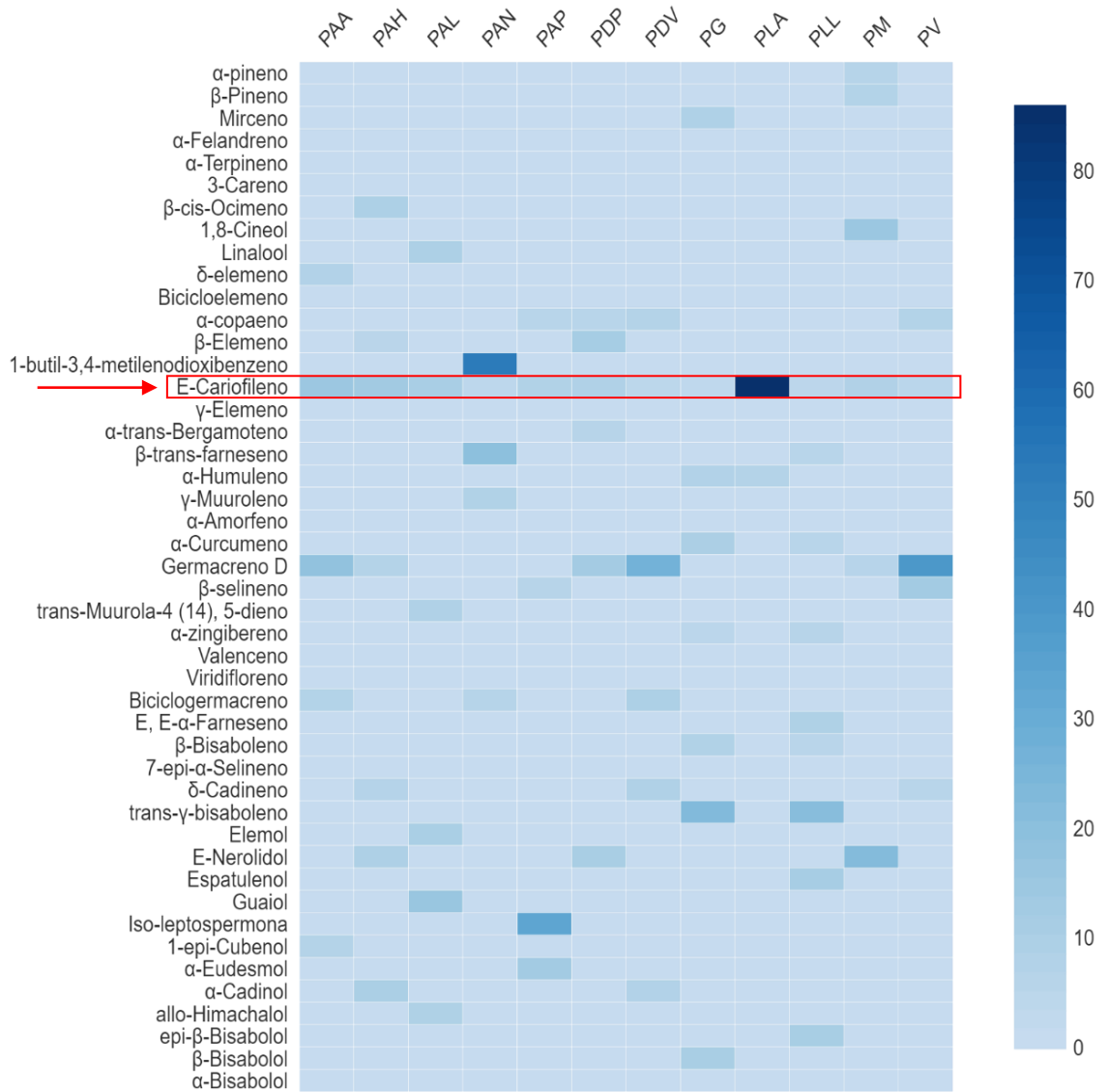
Nas figuras 24 a e 24 b é possível definir um padrão de quimiodiversidade para o gênero *Piper* da Ilha da Marambaia com base na presença em todas as amostras do sesquiterpeno não oxigenado *E*-cariofileno (1,2 – 86,0%), como a predominância de constituintes do precursor pirofosfato de farnesila (que dá origem aos sesquiterpenos). A espécie com menor porcentagem relativa de sesquiterpenos (1,2%) no OE foi *P. anisum*, sendo seus principais constituintes produzidos a partir da via biossintética do chiquimato. Na proporção da produção de terpenos neste OE, o constituinte 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno tem teor percentual relevante.

Os constituintes Germacreno D e biciclogermacreno também são produzidos por quase todas as espécies, embora com percentuais mais baixos. Esta notação aponta para avaliações em diferentes escalas de tempo (sazonais e circadianas) para entender as tendências biossintéticas para a formação de cátions humulila que leva à formação de *E*-cariofileno ou germacrila que dá origem ao Germacreno D e ao Biciclogermacreno.

Figura 24 a e b – Mapa térmico (*Two-Way Joining*) gerado com base no perfil químico das amostras de óleo essencial de 10 amostras e 2 variedades de *Piper*, coletadas no período seco e chuvoso, na Ilha de Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro, Brasil. PAA - *P. arboreum* var. *arboreum*; PAH - *P. arboreum* var. *hirtelum*; PAL - *P. amalago*; PAN - *P. anisum*; PAP- *P. amplum*; PDP- *P. diospyrifolium*; PDV- *P. divaricatum*; PG - *P. gaudichaudianum*; PLA - *P. lepturum* var. *angustifolium*; PLL - *P. lepturum* var. *lepturum*; PM - *P. mollicomum*; PV - *P. vicosanum*.



Legenda: (a) – Período seco



(b)

Legenda: (b) – Período chuvoso

Figuras 25 e 26 – Gráfico *Triplot* de análise de componentes principais com base no perfil químico de amostras de 10 amostras e 2 variedades de *Piper*, coletadas no período seco (S) e chuvoso (C), na Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro (Brasil), e correlacionado com a classificação taxonômica de Callejas (1986). PAA – *P. arboreum* var. *arboreum*; PAH – *P. arboreum* var. *hirtelum*; PAL – *P. amalago*; PAN – *P. anisum*; PAP- *P. amplum*; PDP- *P. diospyrifolium*; PDV- *P. divaricatum*; PG – *P. gaudichaudianum*; PLA – *P. lepturum* var. *angustifolium*; PLL – *P. lepturum* var. *lepturum*; PM – *P. mollicomum*; PV - *P. vicosanum*.

Figura 25 - Período seco.

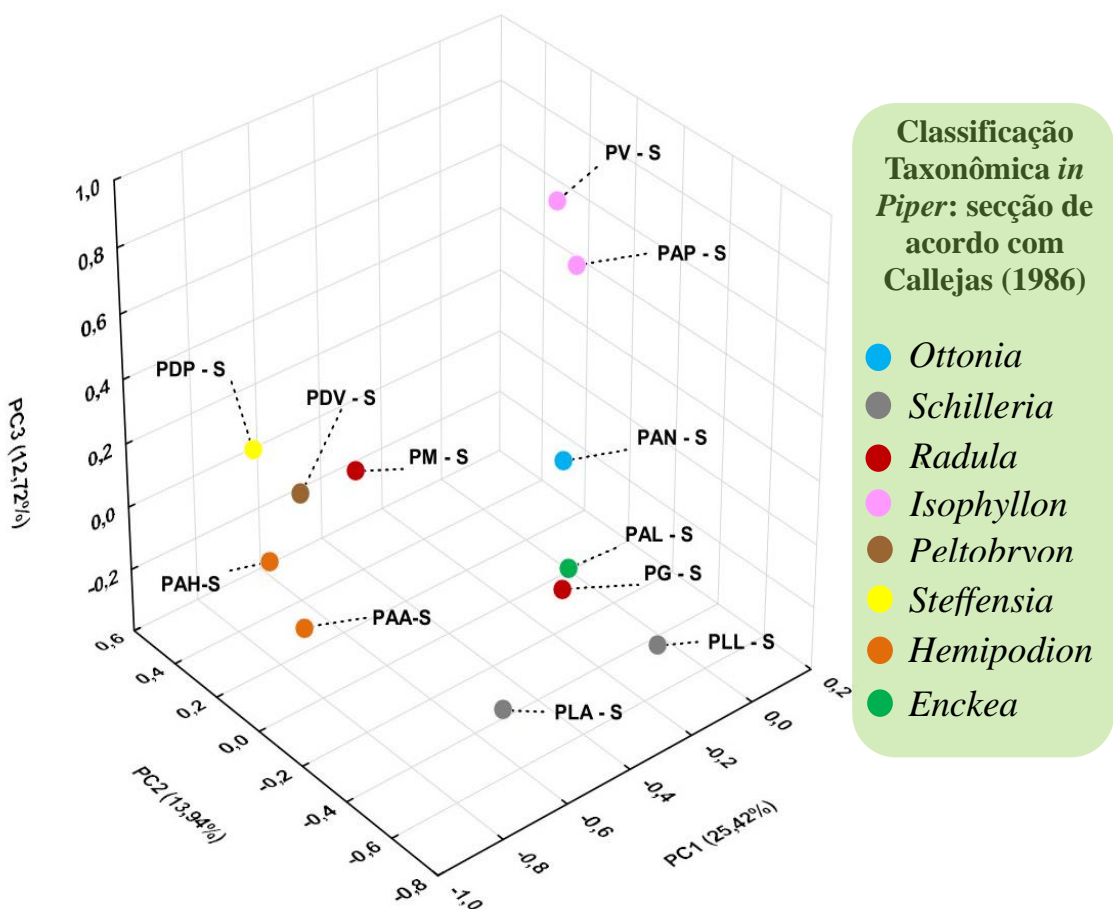
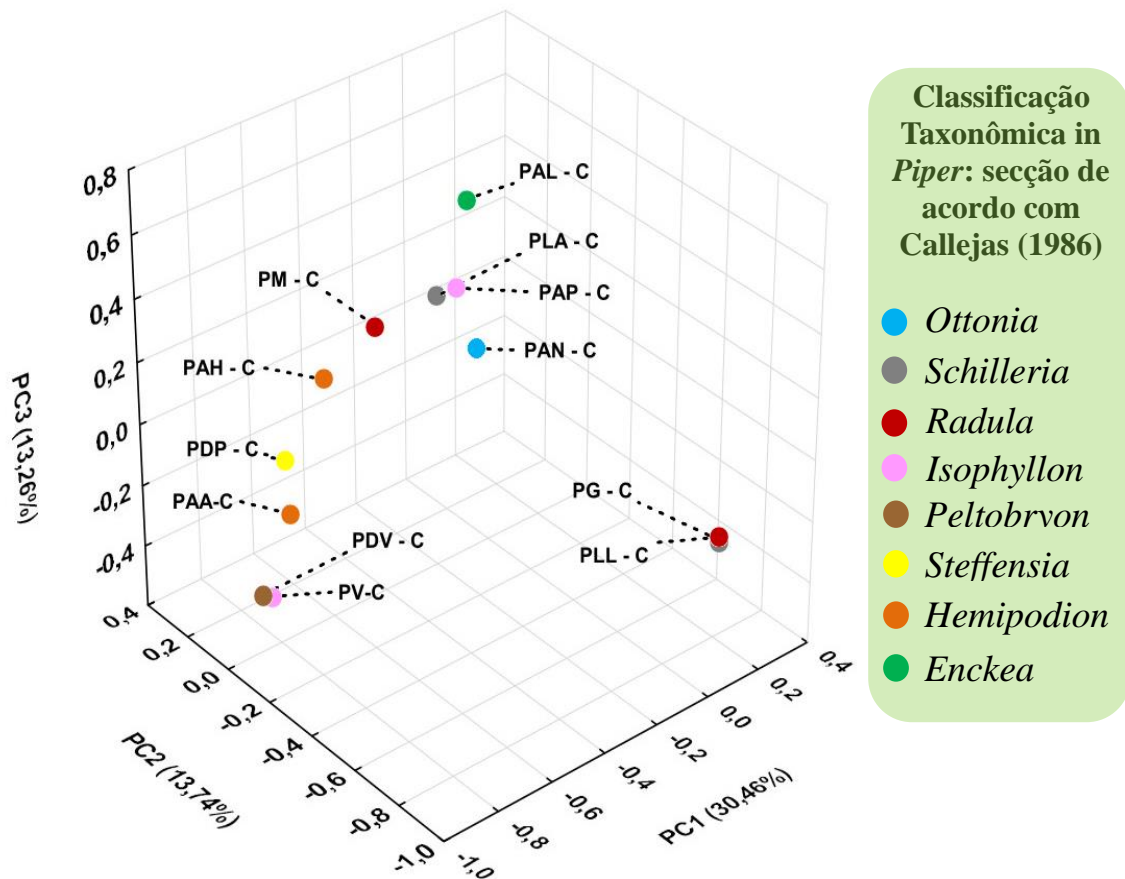


Figura 26 - Período chuvoso



É possível observar pela variância, a diversidade química apresentada nos OEs de *Piper* da Ilha da Marambaia. No período seco, no PC1, as cargas negativas de *E*-cariofileno (-6,23), biciclogermacreno (-4,21) e germacreno D (-4,19) exerceram maior força para a separação das espécies. No entanto, PV e PAN registraram cargas positivas em PC1 impulsionadas pela carga positiva de *iso*-leptospermona (+0,737) e 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno (+1,75), respectivamente. As separações em PC2 são justificadas pelas cargas negativas de *E*-nerolidol (-3,03) e germacreno D (-3,00) e cargas positivas de *E*- γ -bisaboleno (+3,80) e linalol (+1,59). Em PC3, as cargas positivas e negativas que justificam as separações são principalmente *iso*-leptospermona (+3,66), α -eudesmol (+3,78), *E*- γ -bisaboleno (-1,61) e 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno (-1,49). Dito isso, nota-se que o PC1 separou os membros da seção taxonômica *Isophyllon* (PAP e PV); O PC2 separou os

membros (PG e PM) da seção taxonômica *Radula* e aproximou o PM do PDP, que pertencem à seção taxonômica *Steffensia*. No entanto, os três primeiros componentes não foram suficientes para separar as variedades de *P. lepturum* (PLA e PLL) (figura 25). No período chuvoso, no PC1, as cargas negativas de germacreno D (-4,80), *E*-cariofileno (-3,47) e *E*-nerolidol (-1,53) exerceram maior força para a separação das espécies. PG e PLL registraram cargas positivas em PC1 impulsionadas pela carga positiva de *trans*- γ -bisaboleno (+0,90). As separações em PC2 são justificadas pelas cargas negativas de *trans*- γ -bisaboleno (-4,90), *E*-cariofileno (-2,56), α -curcumeno (-1,36) e β -bisaboleno (-1,06) e cargas positivas de 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno (1,17) e *iso*-leptospermona (0,72). Em PC3, as principais cargas negativas que justificam as separações são germacreno D (-3,66), *trans*- γ -bisaboleno (-1,68) e biciclogermacreno (-0,83); e positivas são *E*-cariofileno (3,97), guaiol (1,57) e *E*-nerolidol (1,47) (figura 26). Pode-se notar que o PC1 separou novamente os membros da seção taxonômica *Isophyllon* (PAP e PV), assim como o PC3, justificado pelo alto teor percentual relativo de germacreno D em PV. PC1 separou a seção taxonômica *Radula* (PG e PM), principalmente devido ao elevado teor percentual de *E*-nerolidol em PM e por PC2 pelo componente majoritário *trans*- γ -bisaboleno em PG. O PC1 e PC2 separaram os membros da seção taxonômica *Schilleria* (PLA e PLL), justificado pelos componentes majoritários *E*-cariofileno e *trans*- γ -bisaboleno. O PC3 por sua vez separou a seção taxonômica *Hemipodion* (PAA e PAH).

Figuras 27 e 28 – Gráfico (*Cluster*) de análise de agrupamento com base no perfil químico de amostras de 12 óleos essenciais de *Piper* coletadas no período seco (S) e chuvoso (C), na Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro (Brasil), e correlacionado com a classificação taxonômica de Callejas (1986). PAA – *P. arboreum* var. *arboreum*; PAH – *P. arboreum* var. *hirtelum*; PAL – *P. amalago*; PAN – *P. anisum*; PAP- *P. amplum*; PDP- *P. diospyrifolium*; PDV- *P. divaricatum*; PG – *P. gaudichaudianum*; PLA – *P. lepturum* var. *angustifolium*; PLL – *P. lepturum* var. *lepturum*; PM – *P. mollicomum*; PV - *P. vicosanum*.

Figura 27 – Período seco

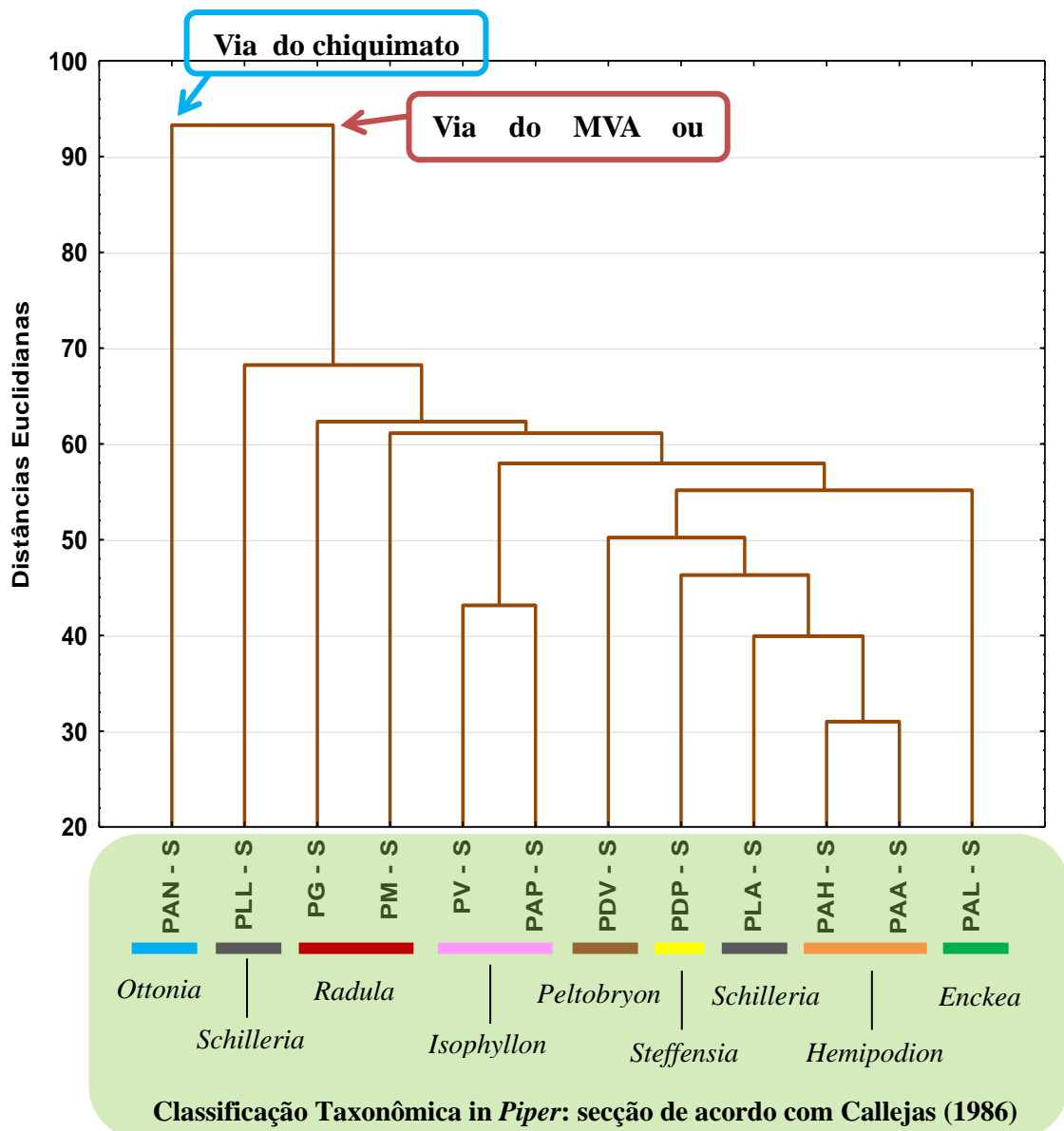
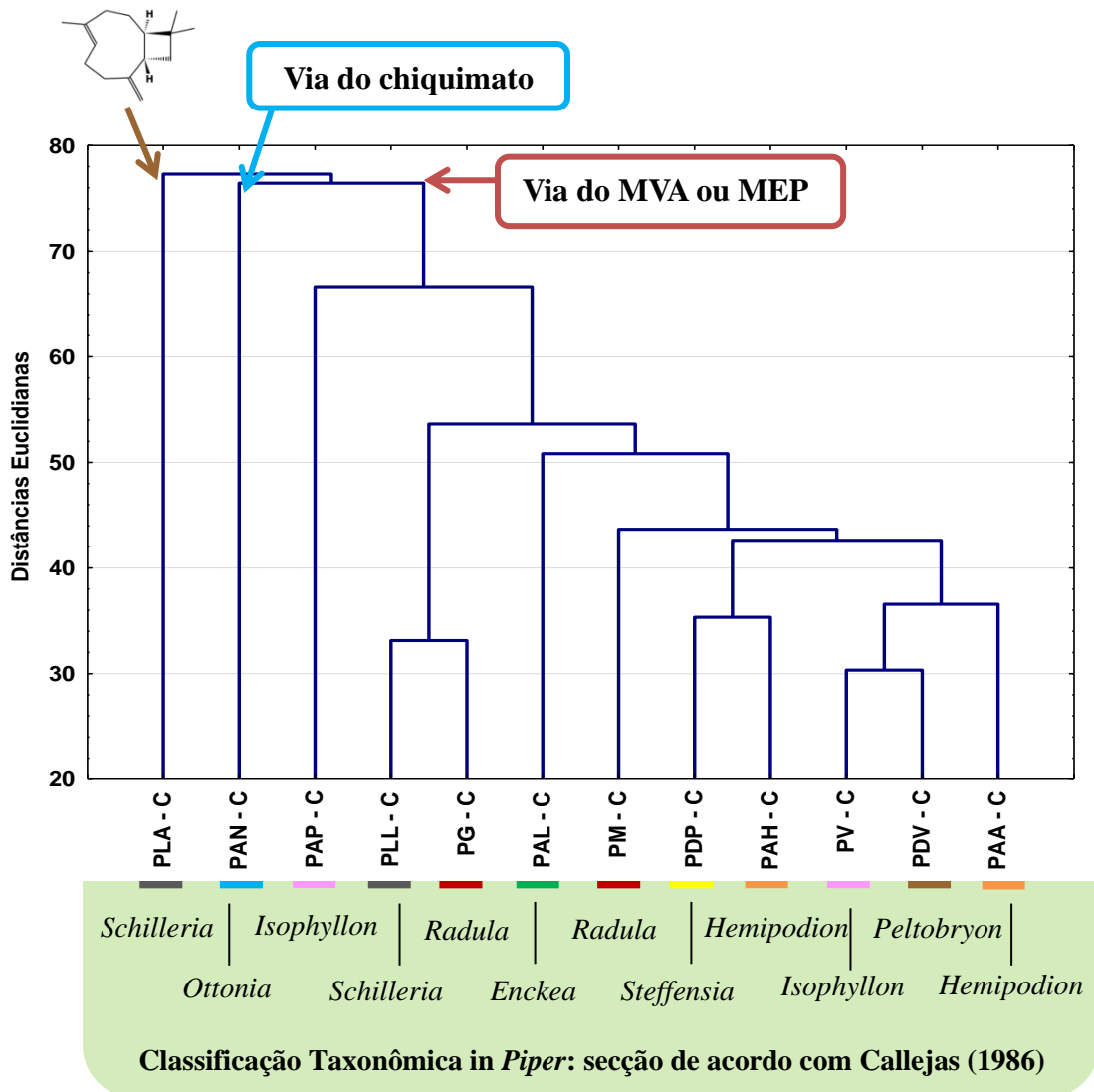


Figura 28 –Período chuvoso



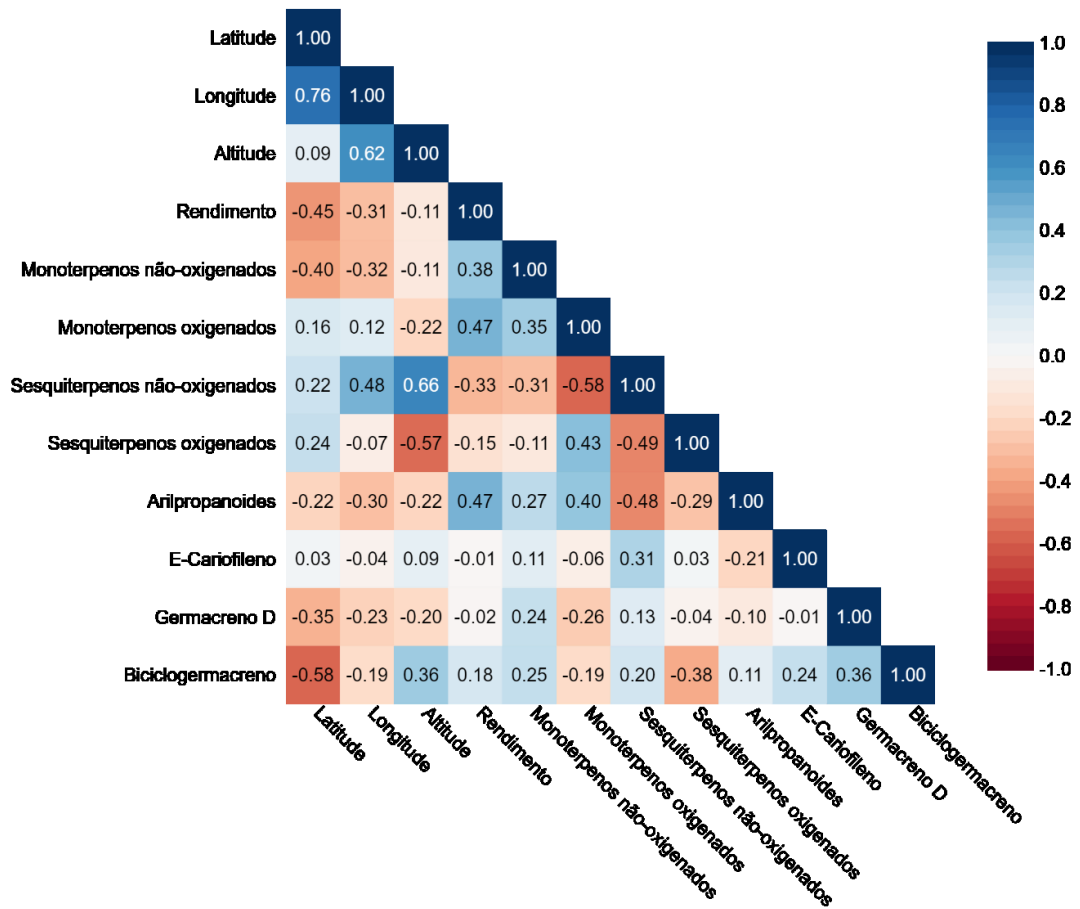
Os resultados obtidos nas figuras 27 e 28 (*Cluster*) foram correlacionados com as classificações taxonômicas baseadas na morfologia proposta por (QUIJANO-ABRIL *et al.*, 2006; CALLEJAS, 1986). A análise de componentes principais foi construída em eixo tridimensional para melhor suportar o conjunto de dados com uma variância total de 52,08% (figura 27) e 57,46% (figura 28). No período seco (figura 27), no gráfico (*cluster*) gerado por UPGMA utilizando as distâncias euclidianas, é possível observar, da esquerda para a direita, que em distâncias maiores, houve separação das amostras que expressam a diferença da predominância dos diferentes constituintes da via biossintética nos OE. Foi possível registrar que em PAN, pertencente a seção *Ottonia*, houve predomínio do constituinte produzido a

partir da via do chiquimato (1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno), o mesmo foi registrado para o período chuvoso (figura 28). As demais espécies apresentaram produção, principalmente, dos constituintes formados a partir das vias do mevalonato (MVA) ou 2-C-metileritritol 4-fosfato (MEP). Ao contrário dos resultados do PCA, o distanciamento completo das espécies de PLL e PLA da seção taxonômica *Schilleria* foi observado. O OE de PLL apresentou percentuais exclusivamente elevados de *E*- β -farneseno e β -bisabolol nas comparações com as demais amostras, porém, essa espécie e sua variedade apresentam uma composição rica em derivados do cátion bisabolila.

Da mesma forma, na seção *Schilleria*, diferente apenas pela menor distância euclidiana, os membros da seção *Radula* foram separados, com o OE de PG rico em 7-*epi*- α -selineno e PM rico em 1,8-cineol. O alto teor percentual de α -eudesmol dos representantes da seção *Isophyllon* pode indicar a ocorrência de um marcador químico, embora as espécies PAP e PV também sejam ricas em *iso*-leptospermona e α -copaeno, respectivamente. As amostras PDV, PDP, PLA, PAH e PAA mostraram-se ricas em germacreno D, que levou à separação de PAL, rico em linalol e guaiol. Semelhante a PLA e PLL, a convergência química na composição dos OEs impossibilitou a separação das variedades PAH e PAA.

Foram observadas algumas possíveis correlações na produção dos OEs pelos espécimens utilizando o coeficiente de correlação (figura 29). Este pode ser positivo (diretamente proporcional) ou negativo (inversamente proporcional), assimilando valores quantitativos que sugerem que a relação entre duas ou mais variáveis é forte, moderado ou fraco, como 0,00 a 0,19 (muito fraco); 0,20 a 0,39 (fraco); 0,40 a 0,69 (moderado); 0,70 a 0,89 (forte); 0,90 a 1,00 (muito forte). Observamos que houve uma influência da altitude em sesquiterpenos não-oxigenados (0,66) e inversamente em sesquiterpenos oxigenados (-0,57), assim como a latitude mostrou uma possível influência na produção biossintética do biciclogermacreno.

Figura 29 – Matriz de correlação entre as variáveis, com base no perfil químico de amostras de 12 óleos essenciais de *Piper* coletadas no período seco (S) e chuvoso (C), na Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro (Brasil), considerando latitude, longitude, altitude, rendimento, monoterpenos não-oxigenados e oxigenados, sesquiterpenos não-oxigenados e oxigenados, arilpropanoides, além de também *E*-cariofileno, germacreno D e biciclogermacreno.



5 DISCUSSÃO

Os resultados demonstraram que os valores de rendimento dos OEs são elevados em relação a outras espécies comerciais, como a camomila (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschter, Asteraceae). Porém, em comparação com os rendimentos encontrados para outras espécies de *Piper*, foi menor em sua maioria (NAVICKIENE *et al.*, 2006; DE BF FERRAZ *et al.*, 2010; SIMEONE *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016; SCHINDLER; DA SILVA; HEINZMANN, 2018; RAMOS *et al.*, 2020). Sabe-se que diversos fatores interferem na produção qualitativa e quantitativa dos OEs.

Uma questão primordial sobre a adaptação das plantas que ainda permanece aberta é se as mudanças fenotípicas têm explicação na plasticidade química, mudança *epi*-genética ou uma combinação de ambas. Essas mudanças estão associadas ao genótipo da espécie que, ao longo do processo evolutivo, ocorrem diversas adaptações, possibilitando maiores variações nos teores de OE, devido às interações com fatores bióticos e edafoclimáticos, como ritmos sazonais, modulações circadianas, disponibilidade de água, nutrição, poluição do ar, radiação, temperatura, entre outros (NALEPA; De CARVALHO, 2007; PITAREVIC *et al.*, 1984; SCHWOB *et al.*, 2004; GOBBO-NETO; LOPES, 2007).

A faixa em que ocorrem as variações de temperatura é um dos fatores que mais influenciam no desenvolvimento da espécie, afetando a produção de metabólitos secundários. A degradação dos OEs depende de vários fatores químicos e edáficos que influenciam tanto a possibilidade de oxidação desse quanto o curso da reação. Portanto, fatores externos, como temperatura, luz, e a acessibilidade ao oxigênio atmosférico deve ser considerado. Além disso, a composição do OE, estruturas dos constituintes e a presença de impurezas também podem influenciar a estabilidade.

A temperatura ambiente influencia a estabilidade do OE em vários aspectos, geralmente, as reações químicas aceleram com o aumento do calor. Por exemplo, aumento de temperatura de 10°C aproximadamente dobra as taxas de reação química, conseqüentemente, tanto a autooxidação quanto a decomposição dos hidroperóxidos avança com o aumento da temperatura. Temperaturas mais baixas favorecem a solubilidade do oxigênio em líquidos, que por sua vez, pode afetar negativamente a estabilidade do OE (TUREK; STINTZING, 2013). Portanto a formação de OE, em geral, pode aumentar em altas temperaturas, embora dias muito quentes podem levar a uma perda excessiva desses metabólitos. Além disso, o

estresse hídrico e os solos salinos, típicos de restingas e ilhas, costumam ter consequências significativas sobre os rendimentos qualitativos e quantitativos de metabólitos secundários nas plantas. Existem vários exemplos de que essas condições geralmente levam a um aumento na produção de diferentes tipos de metabólitos secundários (PITAREVIC *et al.*, 1984; SCHWOB *et al.*, 2004; GOBBO-NETO; LOPES, 2007).

A Ilha da Marambaia possui clima tropical chuvoso, com temperaturas do ar na região típicas de áreas costeiras tropicais (GONÇALVES; NETTESHEIM; CONDE, 2018). As temperaturas médias mensais são mais elevadas em relação às florestas úmidas densas e estacionárias. Em novembro, quando as plantas foram coletadas, a temperatura média foi registrada em 25,5°C (INMET, 2021). Esses fatores podem estar relacionados aos baixos rendimentos de OEs encontrados nas espécies de *Piper* da Ilha da Marambaia.

Muitos dos constituintes identificados são utilizados na indústria farmacêutica e cosmética, apresentando resultados e aplicações promissores. O *E*-cariofileno é um importante componente antioxidante de diversos OEs (GHELARDINI, *et al.*, 2001; ORMEÑO, *et al.*, 2008). O constituinte α -pineno, comum em vários OEs, é usado na fabricação de inseticidas e solventes; α -terpineno apresenta ação antimicrobiana e antifúngica (SIBANDA *et al.*, 2004). O derivado arilbutanoide 1-butil-3,4-metilenodioxibenzeno, principal constituinte do OE de *P. anisum*, possui atividade larvicida (BATISTA *et al.*, 2020), e o linalol é amplamente utilizado na indústria de alimentos e cosméticos, conhecido por suas propriedades antimicrobianas e antiparasitárias (LETIZIA *et al.*, 2003; VILLAMIZAR *et al.*, 2017).

No período chuvoso (figura 28), não houve concordância entre os grupos nas mesmas seções. Algumas hipóteses podem ser consideradas, como o fato de algumas estarem sem frutos neste período, pois todas as coletas tinham frutos no período seco (primavera). As espécies PAN, PLA, PLL, PM e PV estavam com frutos, o que pode ajudar a explicar a menor variação. A plasticidade de PG e PM podem ser explicadas por sua ocorrência abrangente em quase todo o país (JBRJ-JABOT, 2021). Espécies com maior ocorrência tendem a ter uma maior adaptabilidade e por consequência maior plasticidade química (SANTAMARÍA, 2003; SULTAN, 1995; RAMOS *et al.*, 2020). A presença majoritária de *trans*- γ -bisaboleno e β -bisabolol no OE de PG, germacreno D em PV, e *E*-cariofileno em PLA, podem ter aumentado a discordância destas espécies quando comparadas ao período seco. A diferença de concentração de germacreno D, biciclogermacreno e *E*-nerolidol podem ter contribuído para a separação das espécies PAA e PAH.

Pela primeira vez foi identificado como majoritário o sesquiterpeno 7-*epi*- α -selineno

no OE de PG (ANDRADE *et al.*, 1998; DE MORAIS *et al.*, 2007; PÉRES *et al.*, 2009; MORANDIM *et al.*, 2010; SPEROTTO *et al.*, 2013; BERNUCI *et al.*, 2016; PERIGO *et al.*, 2016); linalol e guaiol em PAL (POTZERNHEIM *et al.*, 2006; SETZER *et al.*, 2008; DE BERRAZ *et al.*, 2010; MORANDIM *et al.*, 2010; DA SILVA MOTA *et al.*, 2013; PERIGO *et al.*, 2016); germacreno D em PDV (DE ALMEIDA *et al.*, 2009) e α -eudesmol em PV (MESQUITA *et al.*, 2006; HOFF BRAIT *et al.*, 2015). No entanto, os achados em relação aos majoritários para PAN, PDP, PLA, PLL e PM foram semelhantes aos da literatura (DUARTE *et al.*, 2007; MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2010; VIEIRA *et al.*, 2011; STEFNIA *et al.*, 2014; BERNUCI *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2016; PERIGO *et al.*, 2016; BATISTA *et al.*, 2020; RAMOS *et al.*, 2020). Ressaltamos que pela primeira vez é descrita a presença de arilpropanoides no OE das folhas de PM. Dados publicados por nosso grupo demonstraram a presença dessas substâncias apenas nas inflorescências e infrutescências de amostras coletadas na Floresta da Tijuca da cidade do Rio de Janeiro (RAMOS *et al.*, 2020).

Destacamos, ainda, a presença majoritária de *iso-leptospermona* nos OEs do gênero *Piper*, para as espécies PAL e PV. Este constituinte ocorre naturalmente em OE em espécies de angiospermas basais (CHRISTOPH; KUBECZKA; STAHL-BISKUP, 1999; COSTA *et al.*, 2017). A hipótese é que a biossíntese dessa substância pode estar relacionada ao processo de convergência química nas histórias evolutivas das espécies PAL e PV, que são próximas morfologicamente e pertencem à mesma seção taxonômica (*Isophyllon*).

Alguns autores observam a importância da plasticidade fenotípica química como ferramenta para elucidar relações filogenéticas, principalmente, a partir de descrições da matriz de produtos naturais de um determinado táxon, e as utilizam para uma caracterização fenética de clados (grupo de espécies originados de um ancestral em comum), com base em OEs (ZIDORN, 2019; EVERGETIS; HAROUTOUNIAN, 2020; SADGROVE *et al.*, 2020; NIKOLIĆ *et al.*, 2021). Existem grandes dificuldades em determinar metabólitos secundários como marcadores. Em muitos estudos, a mistura de constituintes pode apresentar concordância química e divergência em relação aos grupos taxonômicos. Sabe-se que essas mudanças se devem às diferentes pressões e adaptações aos fatores abióticos e bióticos adquiridos ao longo da evolução das espécies em seu ambiente (SADGROVE *et al.*, 2020). Isso poderia justificar, em geral, a manutenção da produção química por algumas vias biossintéticas para variedades de *P. arboreum* (PAH e PAA), bem como para *P. lepturum* (PLL e PLA). Segundo Machado e colaboradores (MACHADO *et al.*, 2015) as espécies de *Piper* são difíceis de definir, pois são muito semelhantes em sua morfologia externa, dificultando sua identificação. O surgimento de variações dentro do táxon torna este desafio

ainda mais difícil. Pereira *et al.* (PEREIRA *et al.*, 2016) tentaram diferenciar as variedades PLL e PLA pela constituição química do OE coletados na cidade do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil). Os autores observaram que a variedade PLL apresentou maior porcentagem de α -guaiano e PLA de β -bisaboleno. Esse fato não foi confirmado por nossos estudos na Ilha da Marambaia, onde foi descrita a conservação de precursores. Sugerimos uma abordagem químico-ecológica mais detalhada para a diferenciação dessas variedades e enfatizamos que foi possível, por meio de análises anatômicas e histoquímicas, diferenciar essas variedades por Pereira e colaboradores (MACHADO *et al.*, 2015).

Nossos resultados permitem maior esclarecimento sobre a plasticidade química apresentada na seção *Ottonia* (PAN), e os derivados de chiquimato identificados no OE podem ser marcadores químicos interessantes para a avaliação e identificação de espécies dessa seção de *Piper*. Acreditamos que avaliações mais aprofundadas em torno da compreensão da plasticidade fenotípica química com espécies nesta área devem ser realizadas em diferentes escalas espaciais e temporais para confirmar esta hipótese.

A presença do *E*-cariofileno registrado em todas as espécies e variedades de *Piper* pode ser importante no processo de comunicação química do gênero na Ilha da Marambaia, já que em todas as espécies coletadas, o constituinte estava presente de forma expressiva no OE. Este fato pode indicar algum fator específico da região para a biossíntese do *E*-cariofileno nestas espécies congêneres. Ressaltamos também a presença majoritária do *E*-cariofileno em *Piper lepturum* var. *angustifolium* no período chuvoso (86%), resultado ainda não descrito na literatura. Sabe-se que decifrar padrões de quimiodiversidade é um desafio atual nos estudos de ecologia química, pois estes existem e são importantes para a manutenção e sobrevivência das espécies em seu ambiente natural. Kessler e Kalske descrevem que quanto mais comum, ou mais aparente, uma espécie é em sua comunidade, menos ruído deve impactar seus sistemas de comunicação (KESSLER; KALSKE, 2018). Além disso, a força da seleção natural na comunicação química por antagonistas deve aumentar quanto mais dominante uma espécie se torna. Para melhor entendimento, o *E*-cariofileno juntamente com limoneno, linalol e arilpropanoides representam cerca de 50-70% das emissões florais de todos os estudos, servindo como um indicador para definir o *E*-cariofileno como marcador das espécies desse estudo (KNUDSEN *et al.*, 2006; KESSLER; KALSKE, 2018). Porém, um estudo futuro sobre sazonalidade da área será importante para permitir uma análise mais confiável sobre o marcador das espécies de *Piper* da restinga da Ilha da Marambaia. Esse estudo sazonal foi proposto inicialmente no projeto, no entanto, não foi realizado em função da Pandemia de SARS-COVID-2.

CONCLUSÃO

Esta Dissertação apresenta pela primeira vez um estudo da composição química volátil de espécies congêneres de Piperaceae na Ilha da Marambaia. A partir dos resultados foi possível elaborar considerações importantes sobre a plasticidade fenotípica química das espécies estudadas, ainda que tenha sido possível o estudo em apenas dois períodos do ano. Apresentamos resultados que podem auxiliar na compreensão da quimiodiversidade, pois o entendimento da plasticidade fenotípica química do gênero *Piper* L. em área insular quando comparado a estudos realizados em outros ecossistemas é de grande relevância. Vinte constituintes monoterpênicos e 96 sesquiterpênicos foram identificados, demonstrando uma importante diversidade química. Este é também o primeiro estudo que compara a composição química dos OEs das folhas de variedades de *P. arboreum*. Além disso, até o momento deste estudo, registramos a identificação inédita do principal constituinte em *P. gaudichaudianum*, *P. amalago*, *P. divaricatum* e *P. viscosanum*, além do ineditismo na concentração de *E*-cariofileno para *P. lepturum angustifolium*, e descrevermos a existência de arilpropanoides pela primeira vez no OE das folhas de *P. mollicomum*. O constituinte *E*-cariofileno foi registrado como um possível marcador químico para compreensão da quimiodiversidade de *Piper* na Ilha da Marambaia. Correlações importantes entre seções e a composição química de óleos essenciais foram alcançadas para espécies de *Piper*, trazendo alguma luz para características quimiotaxonômicas em Piperaceae, ainda que em táxons inferiores.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, F. *et al.* Volatile terpenoids: multiple functions, biosynthesis, modulation and manipulation by genetic engineering. **Planta**, v. 246, n. 5, p. 803-816, 2017.
- ACHENBACH, H. *et al.* Constituents of Tropical Medicinal Plants, IXX1 GC/MS-Investigations of the constituents of *Piper amalago*-30 new amides of the Piperine-Type. **Planta Medica**, v. 52, n. 1, p. 12-18, 1986.
- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by Gas Chromatography / Mass Spectrometry**, 5^a ed. Allured Publishing Corporation, 2017.
- ALMEIDA, D. S. DE. **Recuperação ambiental Mata Atlântica**. Ilhéus: Editus, 2016.
- ANDRADE, E. H. A. *et al.* Essential oils of *Piper gaudichaudianum* Kunth and *P. regnellii* (Miq.) C.DC. **Journal of Essential Oil Research**, v. 10, n. 4, p. 465-467, 1998.
- ARAMRUEANG, N.; ASAVASANTI, S.; KHANUNTHONG, A. Leafy vegetables. In: Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products. **Academic Press**, p. 245-272, 2019.
- ARAÚJO, D. S. D. **Análise florística e fitogeográfica das restingas do Estado do Rio de Janeiro**. 2000. 176 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2000.
- ARAÚJO, D. S. D.; LACERDA, L. D. A natureza das restingas. **Ciência hoje**, v. 6, n. 33, p. 42-48, 1987.
- ASSUMPÇÃO, J.; NASCIMENTO, M. T. Estrutura e composição florística de quatro formações vegetais de restinga no complexo lagunar Grussaí/Iquipari, São João da Barra, RJ, Brasil. **Acta Botânica Brasílica**, v. 14, n. 3, p. 301-315, 2000.
- BATISTA, D. *et al.* *Piper anisum* as a promising new source of bioactive metabolites. **Chemical Papers**, v. 74, n. 5, p. 1505-1515, 2020.
- BERNUCI, K. Z. *et al.* Evaluation of chemical composition and antileishmanial and antituberculosis activities of essential oils of *Piper* species. **Molecules**, v. 21, n. 12, p. 1698, 2016.
- BRAIT, D. R. H. **Avaliação da toxicidade e das atividades antimicrobiana e anti-inflamatória do óleo essencial das folhas de *Piper vicosanum***. Dourados: Universidade Federal da Grande Dourados, 2015.
- BRASIL. **Lei nº 11.428 de 22 de dezembro de 2006**. Disponível em: < <http://www.planalto.gov.br>> Acesso em: 1 julho 2019.
- CALLEJAS, R. **Taxonomic revision of *Piper* subgenus *Otonia* (Piperaceae) (South America)**. 1986. 512 f. Tese de Doutorado. City University of New York, 1986.
- CÂMARA, I. D. G. **Plano de ação para a Mata Atlântica**. n. 4, p. 40, 1991.
- CARNEIRO, J. N. P. *et al.* *Piper diospyrifolium* Kunth.: Chemical analysis and antimicrobial (intrinsic and combined) activities. **Microbial Pathogenesis**, v. 136, p. 103700, 2019.
- CASSEL, E. *et al.* Steam distillation modeling for essential oil extraction process. **Industrial crops**

and products, v. 29, n. 1, p. 171-176, 2009.

CHASE, M. W. *et al.* An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG IV. **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 181, n. 1, p. 1-20, 2016.

CHRIST, J. A. **Diversidade morfológica e molecular em *Piper* (Piperaceae) em um fragmento do Floresta Atlântica**. 2016. 100 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento). Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2016.

CHRISTOPH, F.; KUBECZKA, K. H.; STAHL-BISKUP, E. The composition of commercial manuka oils from New Zealand. **Journal of Essential Oil Research**, v. 11, n. 6, p. 705-710, 1999.

COIMBRA, RAUL. Manual de fitoterapia. In: **Manual de fitoterapia**, p. 335-335, 1994.

CONDE, M. M. S. *et al.* Aspectos Florísticos e vegetacionais da Marambaia, Rio de Janeiro, Brasil. In: MENEZES, L. F. T. *et al.* (Eds). **História Natural da Marambaia**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2005.

COSTA, A. A. *et al.* Repellent and larvicidal activity of the essential oil from *Eucalyptus nitens* against *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus* (Diptera: Culicidae). **Journal of Medical Entomology**, v. 54, n. 3, p. 670-676, 2017.

DA SILVA MOTA, J. *et al.* Identification of the volatile compounds of leaf, flower, root and stem oils of *Piper amalago* (Piperaceae). **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, v. 16, n. 1, p. 11-16, 2013.

DA SILVA, A. V. **Fenologia de *Piper gaudichaudianum* Kunth e *Piper vicosanum* Yunck. (Piperaceae) em fragmento de Floresta Atlântica, com enfoque na biologia floral de *Piper vicosanum***. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2013.

DA SILVA, J. K. R. *et al.* Essential Oil Composition, Antioxidant Capacity and Antifungal Activity of *Piper divaricatum*. **Natural Product Communications**, v. 5, n. 3, p. 477-480, 2010.

DA SILVA, N. K. *et al.* Obtenção e caracterização de óleo de semente de romã (*Punica granatum*) por prensagem a frio. In: Embrapa Agroindústria de Alimentos-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. Anais... São Paulo: **Associação Brasileira de Engenharia Química**, p. 9989-9995, 2012.

DANTAS, H. G. R.; LIMA, H. C.; BOHRER, C. B. A. Mapeamento da vegetação e da paisagem do município de Armação dos Búzios, Rio de Janeiro, Brasil. **Rodriguésia**, v. 60, n. 1, p. 25-38, 2009.

DE BF FERRAZ, A. *et al.* Acaricidal activity and chemical composition of the essential oil from three *Piper* species. **Parasitology Research**, v. 107, n. 1, p. 243-248, 2010.

DE MORAIS, S. M. *et al.* Chemical composition and larvicidal activity of essential oils from *Piper* species. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 35, n. 10, p. 670-675, 2007.

DE QUEIROZ, G. A.; GUIMARÃES, E. F. *Piper* L. (Piperaceae) do Leste Metropolitano, RJ, Brasil. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 11, p. 93597-93634, 2020.

DE QUEIROZ, G. A.; GUIMARÃES, E. F.; DE BARROS, A. A. M. O gênero *Peperomia* Ruiz & Pav. (Piperaceae) na Serra da Tiririca, Rio de Janeiro, Brasil. **Acta Biológica Catarinense**, v. 1, n. 2, p. 5-14, 2014.

DEWICK, P. M. **Medicinal natural products: a biosynthetic approach**. Chichester and Sussex: John Wiley & Sons LT, UK. 2002.

DOMÍNGUEZ, X. A.; ALCORN, J. B. Screening of medicinal plants used by Huastec Mayans of northeastern Mexico. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 13, n. 2, p. 139-156, 1985.

- DOS SANTOS, A. L. *et al.* Chemical characterization of *Piper amalago* (Piperaceae) essential oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with rapid-scanning quadrupole mass spectrometry (GC×GC/qMS) and their antilithiasic activity and acute toxicity. **Phytochemical Analysis**, v. 29, n. 5, p. 432–445, 2018.
- DUARTE, M. C. T. *et al.* Activity of essential oils from Brazilian medicinal plants on *Escherichia coli*. **Journal of ethnopharmacology**, v. 111, n. 2, p. 197-201, 2007.
- EVERGETIS, E.; HAROUTOUNIAN, S. A. Volatile systematics: A novel biochemical interpretation of essential oil compounds enhances their chemophenetic significance. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 92, p. 104087, 2020.
- FERNÁNDEZ-ÁLVAREZ, M. *et al.* The photochemical behaviour of five household pyrethroid insecticides and a synergist as studied by photo-solid-phase microextraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 5, p. 1235-1247, 2007.
- FERREIRA, S. R. S. *et al.* Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 3, p. 235-245, 1999.
- FIGUEREDO, F. G. *et al.* Avaliação das potenciais atividades tripanocida e antileishmania do extrato de folhas de *Piper arboreum* (Piperaceae) e de suas frações. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, n. 1, p. 149–154, 2014.
- FILIPPIS, F. M. **Extração com CO₂ supercrítico de óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho: experimentos e modelagem.** 2001.
- FOGLIO, M. A. *et al.* Plantas medicinais como fonte de recursos terapêuticos: um modelo multidisciplinar. **Construindo a história dos produtos naturais**, v. 7, p. 1-8, 2006.
- FRAGA, M. E.; PEREIRA, M. G.; SOUZA, F. A. Micobiota do solo de uma área de duna na Restinga da Marambaia, Rio de Janeiro, RJ. **Floresta e Ambiente**, v. 17, n. 1, p. 30–36, 2010.
- FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA e INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS-INPE. **Atlas dos remanescentes florestais da Mata Atlântica período 2017-2018.** São Paulo: Fundação SOS Mata Atlântica, 2019.
- GHELARDINI, C. *et al.* Local anaesthetic activity of β -caryophyllene. **II Farmaco**, v. 56, n. 5-7, p. 387-389, 2001.
- GIEHL, E. L. H. **Flora digital do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, 2021.** Disponível em: <<http://floradigital.ufsc.br>> Acesso em 30 mar. 2021.
- GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 374, 2007.
- GOLMAKANI, M. T.; REZAEI, K. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. **Food Chemistry**, v. 109, n. 4, p. 925–930, 2008.
- GONÇALVES, N. B.; NETTESHEIM, F. C.; CONDE, M. M. S. Tree community variation in a tropical continental island according to slope aspect and human interference. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, n. 1, p. 17–30, 2018.
- GOOGLE MAPS **Mapa da Ilha da Marambaia.** Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/@-23.0495887,-43.8203044,11.13z?hl=pt-BR>> Acesso em: 05 mar. 2021.
- GOTTLIEB, O. R.; BORIN, M. R. M. B. Químico-biologia quantitativa: um novo paradigma? **Química Nova**, v. 35, n. 11, p. 2105-2114, 2012.

GOTTLIEB, O. R.; KAPLAN, M. A. C.; BORIN, M. R. M. B. Biodiversidade, um enfoque químico-biológico do funcionamento da natureza. **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 1996.

GUIMARÃES, E. F. *et al.* Estudos taxonômico e farmacológico e bioensaios de *Piper lhotzkyanum* Kunth (Piperaceae), uma espécie ocorrente em Minas Gerais. **Daphne**, v. 2, n. 3, p. 10-13, 1992.

GUIMARÃES, E. F.; MONTEIRO, D. Piperaceae na Reserva Biológica do Poço das Antas, Silva Jardim, Rio de Janeiro, Brasil. **Rodriguésia**, v. 57, n. 3, p. 567–587, 2006.

GUIMARÃES, E. F.; QUEIROZ, G. A.; MEDEIROS, E. V. S. S. 2020. *Piper* in **Flora do Brasil 2020**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB12735>>. Acesso em: 05 abr. 2021

HASHEMI, S. M. B.; KHANEGHAH, A. M.; SOUZA-SANT'ANA, A. **Essential Oils in Food Processing: Chemistry, Safety and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

HENRIQUES, R. P. B.; ARAÚJO, D. S. D.; HAY, J. D. Descrição e classificação dos tipos de vegetação da restinga de Carapebus, Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 9, p. 173-189, 1986.

HIROTA, M. M. Monitoramento da cobertura da Mata Atlântica. In: GALINDO-LEAL C.; CÂMARA I. G. (Eds.). **Mata Atlântica: biodiversidade, ameaças e perspectivas**. São Paulo: Fundação SOS Mata Atlântica, 2005.

HOFF BRAIT, D. R. *et al.* Toxicological analysis and anti-inflammatory effects of essential oil from *Piper vicosanum* leaves. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 73, n. 3, p. 699–705, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA-IBGE. **Manual técnico da vegetação brasileira**. Rio de Janeiro: IBGE, 2012.

INSTITUTO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – INEA. Atlas das unidades de conservação do estado do Rio de Janeiro. **Metalivros**, Rio de Janeiro, 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA DO BRASIL – INMET. **Normais Climatológicas (1961/1990)**. Brasília - DF, 1992. Disponível em: <<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A602>>. Acesso em: 10/02/2021.

JARAMILLO, M. A.; MANOS, P. S. Phylogeny and patterns of floral diversity in the genus *Piper* (Piperaceae). **American Journal of Botany**, v. 88, n. 4, p. 706-716, 2001.

JBRJ-JABOT – Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro – **Banco de Dados da Flora Brasileira**. Disponível em <<http://jabot.jbrj.gov.br/>>. Acesso em 10 fev. 2021.

KESSLER, A.; KALSKE, A. Plant secondary metabolite diversity and species interactions. **Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics**, v. 49, n. 1, p. 115-138, 2018.

KEW PLANTS OF THE WORLD *Piper*. Disponível em <<http://www.plantsoftheworldonline.org/?q=Piper>>. Acesso em 10 fev. 2021.

KNUDSEN, J. T. *et al.* Diversity and distribution of floral scent. **The botanical review**, v. 72, n. 1, p. 1-120, 2006.

KÖEPPEN, W. **Climatologia**. Ed. Fundo de Cultura Econômica, México, 1948.

LEGENDRE P.; LEGENDRE L. Numerical ecology: developments in environmental modelling. **Developments in Environmental Modelling**, v. 20, n. 1, 1998.

LETIZIA, C. S. *et al.* Fragrance material review on linalool. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 7, p. 943-964, 2003.

LOAIZA, J. C.; CÉSPEDES, C. L. Compuestos volátiles de plantas. Origen, emisión, efectos, análisis y aplicaciones al agro. **Revista Fitotecnia Mexicana**, v. 30, n. 4, p. 1-17, 2007.

LÓPEZ, K. S. E. *et al.* Local anesthetic activity from extracts, fractions and pure compounds from the roots of *Ottonia anisum* Spreng. (Piperaceae). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 88, n. 4, p. 2229–2237, 2016.

MACHADO, N. S. D. O. *et al.* Comparative anatomy of the leaves of *Piper lepturum* (Kunth) C. DC. var. *lepturum* and *Piper lepturum* var. *angustifolium* (C. DC.) Yunck. **Hoehnea**, v. 42, n. 1, p. 1-8, 2015.

MESQUITA, J. M. O. *et al.* Essential oil constituents of *Piper vicosanum* Yunker from the Brazilian Atlantic forest. **Journal of Essential Oil Research**, v. 18, n. 4, p. 392-395, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. **Reserva da Biosfera**. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>> Acesso em: 1 julho 2019.

MONT'ALVERNE, T. F., ANDRADE, D. A. **Constituição e garantia de direitos**. v. 4, n. 1, p. 1-14, 2011.

MONTEIRO, D.; GUIMARÃES, E. F. Piperaceae do nordeste brasileiro II: estado de Alagoas. **Rodriguésia**, v. 71, n. e30122018, p. 1–27, 2020.

MORANDIM, A. D. *et al.* Composition and screening of antifungal activity against *Cladosporium sphaerospermum* and *Cladosporium cladosporioides* of essential oils of leaves and fruits of *Piper* species. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 37, p. 6135-6139, 2010.

MORANDIM-GIANNETTI, A. A. *et al.* Composition and antifungal activity against *Candida albicans*, *Candida parapsilosis*, *Candida krusei* and *Cryptococcus neoformans* of essential oils from leaves of *Piper* and *Peperomia* species. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 4, n. 17, p. 1810-1814, 2010.

MOREIRA, D. L. *et al.* Bioactive Neolignans from the Leaves of *Piper rivinoides* Kunth (Piperaceae). **Records of Natural Products**, v. 10, n. 4, p. 472, 2016.

MOREIRA, D. L.; KAPLAN, M. A. C.; GUIMARÃES, E. F. 1-Butyl-3, 4-methylenedioxybenzene as the major constituent of essential oil from *Ottonia anisum* Sprengel (Piperaceae). **Journal of Essential Oil Research**, v. 9, n. 5., p. 565-568, 1997.

MORELLATO, L. P.; HADDAD C. F. B. Introduction: The Brazilian Atlantic Forest. **Biotropica**, v. 32, n. 4b, p. 786-792, 2000.

MYERS, N. *et al.* Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, v. 403, n. 6772, p. 853-858, 2000.

NALEPA, T.; DE CARVALHO, R. I. N. Produção de biomassa e rendimento de óleo essencial em camomila cultivada com diferentes doses de cama-de-aviário. **Scientia Agraria**, v. 8, n. 2, p. 161-167, 2007.

NAVICKIENE, H. M. D. *et al.* Composition and Antifungal Activity of Essential Oil From. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 467–470, 2006.

NIKOLIĆ, J. S. *et al.* Needle volatiles as chemophenetic markers in differentiation of natural populations of *Abies alba*, *A. x borisii-regis*, and *A. cephalonica*. **Phytochemistry**, v. 183, p. 112612, 2021.

NOVAES, A. D. S. *et al.* Diuretic and antilithiasic activities of ethanolic extract from *Piper amalago* (Piperaceae). **Phytomedicine**, v. 21, n. 4, p. 523–528, 2014.

OKANO-DE CARVALHO, R. M.; ALVES, S. A. M. Piperaceae C. Agardh da estação experimental

- Mata do Paraíso, Viçosa, MG. **Acta Botânica Brasílica**, v. 12, n. 3, p. 497–513, 1999.
- OLIVEIRA, G. L. *et al.* Growth study and essential oil analysis of *Piper aduncum* from two sites of Cerrado biome of Minas Gerais State, Brazil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 23, p. 743–753, 2013.
- ORMEÑO, E. *et al.* Production and diversity of volatile terpenes from plants on calcareous and siliceous soils: effect of soil nutrients. **Journal of chemical ecology**, v. 34, n. 9, p. 1219–1229, 2008.
- PACO, K., *et al.* Determinación del efecto cicatrizante de *Piper aduncum* (matico) en fibroblastos humanos. **Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública**, v. 33, p. 438–447, 2016.
- PARMAR, V. S. *et al.* Phytochemistry of the genus *Piper*. **Phytochemistry**, v. 46, n. 4, p. 597–673, 1997.
- PEIXOTO, A. L. *et al.* Caracterização da Mata Atlântica. In: SYLVESTRE L. S., ROSA M. M. T. (Orgs.). **Manual metodológico para estudos botânicos na Mata Atlântica**. Rio de Janeiro: EDUR, 2002.
- PEREIRA, F. G. *et al.* Composition of the essential oils from leaves of *Piper lepturum* Kunth (C.DC.) var. *lepturum* and *Piper lepturum* var. *angustifolium* (Miq.) Yunck. from Brazil. **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas**, v. 15, n. 2, p. 88–93, 2016.
- PEREIRA, M. G.; MENEZES, L. F. T. D.; SCHULTZ, N. Aporte e decomposição da serapilheira na Floresta Atlântica, Ilha da Marambaia, Mangaratiba, RJ. **Ciência Florestal**, n. 18, p. 443, 2008.
- PEREIRA, O. B.; ARAÚJO, D. S. D. Análise florística das restingas dos estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro. **Ecologia de restingas e lagoas costeiras**. Macaé, NUPEN / UFRJ: p. 25–63. In: ESTEVES, F. A.; LACERDA, L. D. (eds.). 2000.
- PÉRES, V. F. *et al.* Chemical composition and cytotoxic, mutagenic and genotoxic activities of the essential oil from *Piper gaudichaudianum* Kunth leaves. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, n. 9, p. 2389–2395, set. 2009.
- PERIGO, C. V. *et al.* The chemical composition and antibacterial activity of eleven *Piper* species from distinct rainforest areas in Southeastern Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 528–539, 2016.
- PÉRINO, S. *et al.* Downscaling of industrial turbo-distillation to laboratory turbo-clevenger for extraction of essential oils. Application of concepts of green analytical chemistry. **Molecules**, v. 24, n. 15, p. 2734, 2019.
- PIMENTEL, R. *et al.* **Produção, composição química e atividade antifúngica de óleos essenciais de espécies arbóreas da família Lauraceae**. 2015.
- PIO CORRÊA, M. Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas. **Ministério da Agricultura**: Rio de Janeiro, 1974.
- PITAREVIĆ, I. *et al.* Seasonal variation of essential oil yield and composition of dalmatian sage, *Salvia officinalis*. **Journal of Natural Products**, v. 47, n. 3, p. 409–412, 1984.
- POTZERNHEIM, M. *et al.* Chemical characterization of seven *Piper* species (Piperaceae) from Federal District, Brazil, based on volatile oil constituents. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.8, n. esp., p. 10–12, 2006.
- QUEIROZ, G. A. DE; GUIMARÃES, E. F. *Piper* L. (Piperaceae) Do Leste Metropolitano, RJ, Brasil / *Piper* L. (Piperaceae) From Eastern Metropolitan, RJ, Brazil. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 11, p. 93597–93634, 2020.
- QUIJANO-ABRIL, M. A.; CALLEJAS-POSADA, R.; MIRANDA-ESQUIVEL, D. R. Areas of

endemism and distribution patterns for Neotropical *Piper* species (Piperaceae). **Journal of Biogeography**, v. 33, n. 7, p. 1266–1278, 2006.

RAMOS, Y. J. *et al.* Chemical composition of the essential oils of circadian rhythm and of different vegetative parts from *Piper mollicomum* Kunth-A medicinal plant from Brazil. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 92, p. 104116, 2020.

RAMOS, Y. J. **Identificação de possíveis quimiotipos de *Piper aduncum* L. e *Piper mollicomum* Kunth (Piperaceae) com base no estudo dos componentes químicos de óleos essenciais.** 2018. 258f. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal). Rio de Janeiro: Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2018.

RESTINGA NET. ***Piper* L.** Disponível em: <<http://www.restinga.net/default.asp>>. Acesso em 12 fev. 2021.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, n. 1, p. 1-37, 1997.

RIBEIRO, M. C. *et al.* The Brazilian Atlantic Forest: a shrinking biodiversity hotspot. In: ZACHOS F. E.; HABEL J. C. **Biodiversity hotspots**. Springer-Verlag: Alemanha, 2011.

RIZZINI, C. T. **Tratado de Fitogeografia do Brasil – Aspectos sociológicos e florísticos.** USP Editora: São Paulo, 1979.

ROCHA, C. F. D. *et al.* The remnants of restinga habitats in the Brazilian Atlantic Forest of Rio de Janeiro state, Brazil: Habitat loss and risk of disappearance **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, n. 2, p. 263-273, 2007.

SADGROVE, N. J. *et al.* GC–MS ‘chemophenetics’ on Australian pink-flowered Phebalium (Rutaceae) using herbarium leaf material demonstrates phenetic agreement with putative new species. **Phytochemistry Letters**, v. 38, p. 112–120, 2020.

SANTAMARÍA, L. *et al.* Plant performance across latitude: the role of plasticity and local adaptation in an aquatic plant. **Ecology**, v. 84, n. 9, p. 2454-2461, 2003.

SCHINDLER, B.; DA SILVA, D. T.; HEINZMANN, B. M. Efeito da sazonalidade sobre o rendimento do óleo essencial de *Piper gaudichaudianum* Kunth. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 1, p. 263–273, 2018.

SCHWARZ, M. L.; COELHO, I. As representações sobre a biodiversidade de Mata Atlântica nos relatos de viajantes e estudiosos do século XIX. **História** (São Paulo) v. 38, p. 1-20, 2019.

SCHWOB, I. *et al.* Changes in essential oil composition in Saint John, S Wort (*Hypericum perforatum* L.) aerial parts during its phenological cycle. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 32, n. 8, p. 735-745, 2004.

SETZER, W. N. *et al.* Chemical compositions and biological activities of leaf essential oils of twelve species of *Piper* from Monteverde, Costa Rica. **Natural Product Communications**, v. 3, n. 8, p. 1367-1374, 2008.

SHINODA, N.; SHIGA, M.; NISHIMURA, K. Constituents of yuzu (*Citrus junos*) oil. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 234-242, 1970.

SIBANDA, S. *et al.* Composition and bioactivity of the leaf essential oil of *Heteropyxis dehniae* from Zimbabwe. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 92, n. 1, p. 107-111, 2004.

SILVA-GONÇALVES, K. C.; BAUMGRATZ, J. F. A.; NUNES-FREITAS, A. F. Melastomataceae in a continental Atlantic Forest Island from southeastern Brazil. **Phytotaxa**, v. 183, n. 2, p. 61-92, 2014.

SILVA, J. K. *et al.* Essential oils from neotropical *Piper* species and their biological activities. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 12, p. 2571, 2017.

SIMEONE, M. L. F. *et al.* Chemical composition of essential oils from ripe and unripe fruits of *Piper amalago* L. var. *medium* (Jacq.) Yunck and *Piper hispidum* Sw. **Journal of Essential Oil Research**, v. 23, n. 5, p. 54–58, 2011.

SIMÕES, C. M. O. *et al.* **Farmacognosia: do produto natural ao medicamento**. Porto Alegre: Artmed Editora, p. 486, 2016.

SOLETTI, A. G. **Efeitos da sazonalidade sobre a composição química, potencial antimicrobiano, citotóxico e mutagênico dos óleos essenciais e frações diclorometano e acetato de etila de *Piper amplum* e *Piper cernuum***. Itajaí; 2015. Tese de Doutorado [Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas] - Universidade do Vale do Itajaí, UNIVALI, 2015.

SOUZA, M. DA C. **Myrtaceae Juss. da restinga da Marambaia RJ-Brasil**. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Botânica Tropical, 2005.

SOUZA, R. C. *et al.* Estrutura da comunidade da fauna edáfica em fragmentos florestais na restinga da Marambaia, RJ. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias - Brazilian Journal of Agricultural Sciences**, v. 3, n. 1, p. 49–57, 2008.

SPEROTTO, A. R. M. *et al.* Cytotoxic mechanism of *Piper gaudichaudianum* Kunth essential oil and its major compound nerolidol. **Food and Chemical Toxicology**, v. 57, p. 57-68, 2013.

STEFNIA, P. S. *et al.* Chemical composition and antinociceptive activity of the essential oil of *Piper mollicomum* and *Piper rivinoides*. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 8, n. 22, p. 788–793, 2014.

STEHMANN, J. R. *et al.* Gimnospermas e Angiospermas. In: STEHMANN J. R. *et al.* (Eds). **Plantas da Floresta Atlântica**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2009.

SULTAN, S. E. Phenotypic plasticity and plant adaptation. **Acta botânica neerlandica**, v. 44, n. 4, p. 363-383, 1995.

TABARELLI, M. *et al.* Desafios e oportunidades para a conservação da biodiversidade na Mata Atlântica brasileira. **Megadiversidade**, v. 1, n. 1, p. 132–138, 2005.

TEBBS, M. C. Piperaceae. In: KUBITZKI, K. *et al.* **Flowering Plants Dicotyledons - The Families and Genera of Vascular Plants**, v. 2. Berlin: Springer, 1993.

TORRES-SANTOS, E. C. *et al.* Selective effect of 2', 6'-dihydroxy-4'-methoxychalcone isolated from *Piper aduncum* on *Leishmania amazonensis*. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 43, n. 5, p. 1234-1241, 1999.

TUREK, C.; STINTZING, F. C. Stability of essential oils: a review. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 12, n. 1, p. 40-53, 2013.

VAN DEN DOOL, H.; DEC. KRATZ, P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 11, n. C, p. 463–471, 1963.

VIEIRA, S. C. *et al.* Antifungal activity of *Piper diospyrifolium* Kunth (Piperaceae) essential oil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 42, n. 3, p. 1001-1006, 2011.

VILLAMIZAR, L. H.; *et al.* Linalool, a *Piper aduncum* essential oil component, has selective activity against *Trypanosoma cruzi* trypomastigote forms at 4° C. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 112, n. 2, p. 131-139, 2017.

WANKE, S. *et al.* Phylogeny of the genus *Peperomia* (Piperaceae) inferred from the trnK/matK region (cpDNA). **Plant Biology**, v. 8, n. 1, p. 93-102, 2006.

WASICKY, R. Uma modificação do aparelho de Clevenger para extração de óleos essenciais. **Revista Faculdade de Farmácia e Bioquímica**, v. 1, p. 77, 1963.

WENG, J. K.; PHILIPPE, R. N.; NOEL, J. P. The rise of chemodiversity in plants. **Science**, v.336, n. 6089, p. 1667-1670, 2012.

YU, F.; UTSUMI, R. Diversity, regulation, and genetic manipulation of plant mono-and sesquiterpenoid biosynthesis. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 66, n. 18, p. 3043-3052, 2009.

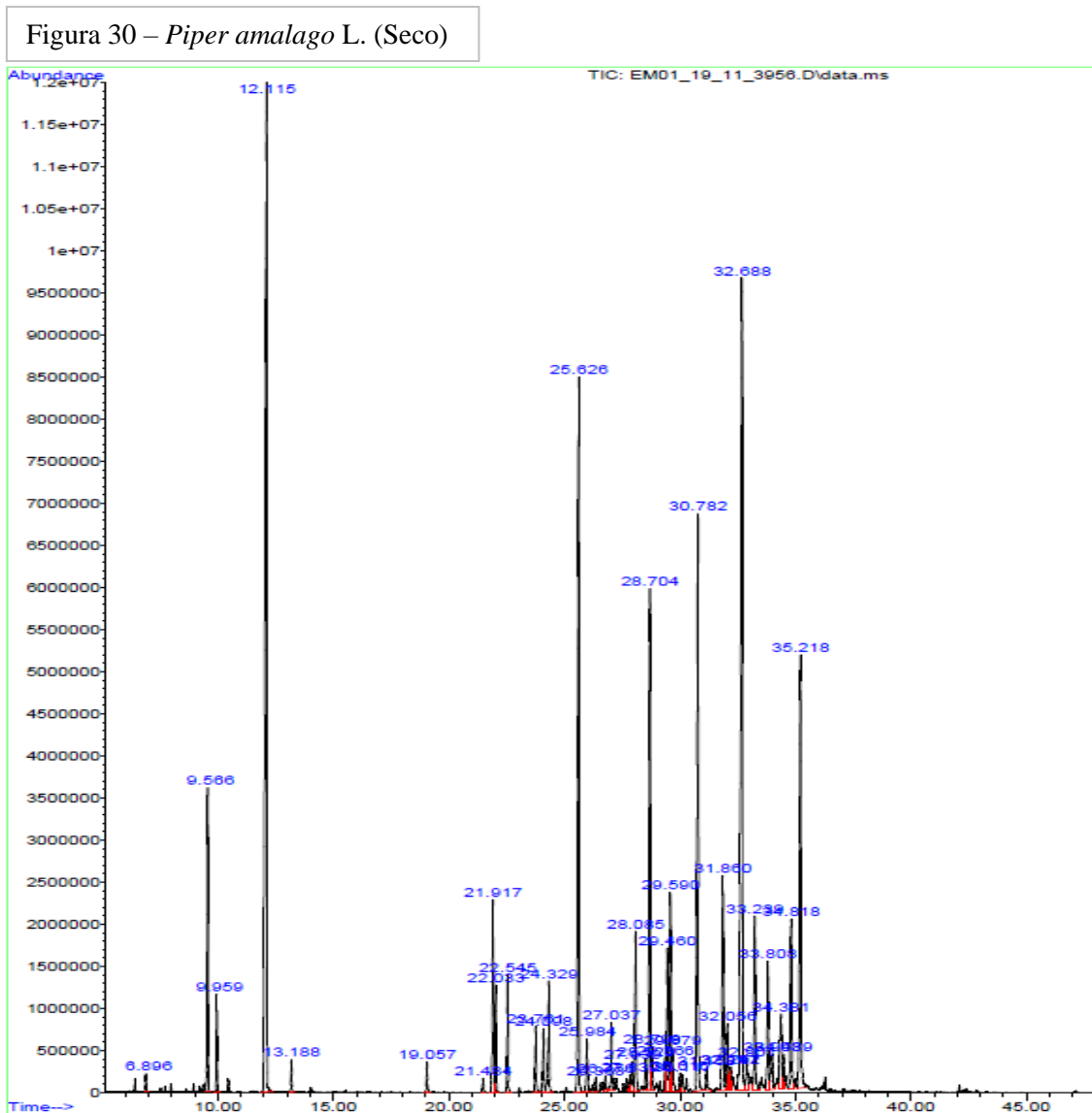
YUNKER, T. G. The Piperaceae of Brazil. **Hoehnea**, v. 2, n. 19, p. 19-366, 1972.

ZIDORN, C. Plant chemophenetics – A new term for plant chemosystematics/plant chemotaxonomy in the macro-molecular era. **Phytochemistry**, v. 163, p. 147-148, 2019.

ZANOTTI, C. A.; KELLER, H. A. Nuevo registro y novedades taxonómicas de *Piper miquelianum* (Piperaceae, secc. Ottonia) para la Flora Argentina. **Bonplandia**, v. 26, n. 1, p. 51-56, 2017.

APÊNDICE – Cromatogramas das análises

Figuras 30 a 53 – Cromatogramas dos óleos essenciais das folhas de 10 espécies de *Piper* e 2 variedades, coletadas no período seco e chuvoso, na Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro, Brasil.



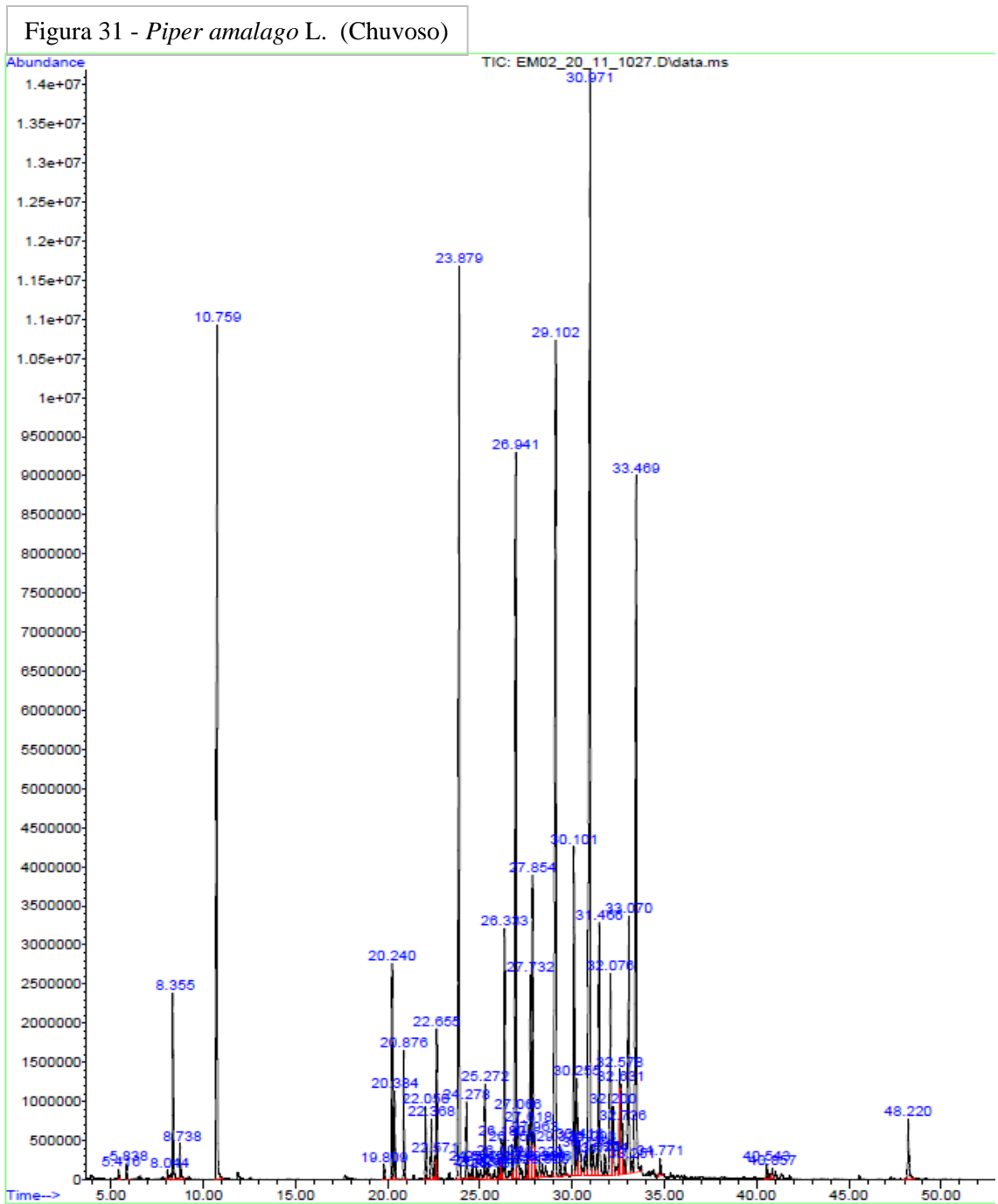


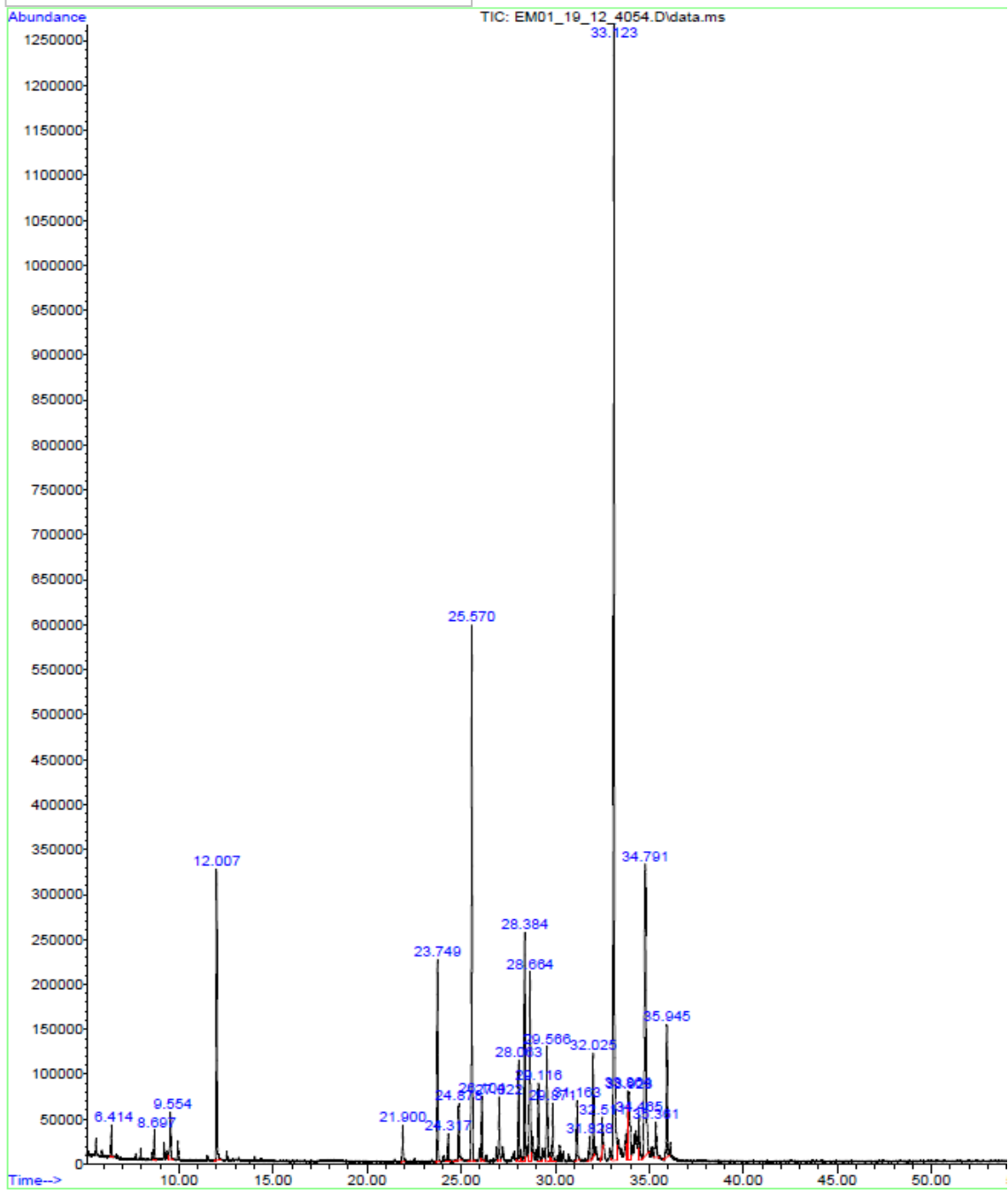
Figura 32 – *Piper amplum* Kunth (Seco)

Figura 33 – *Piper amplum* Kunth (Chuvoso)

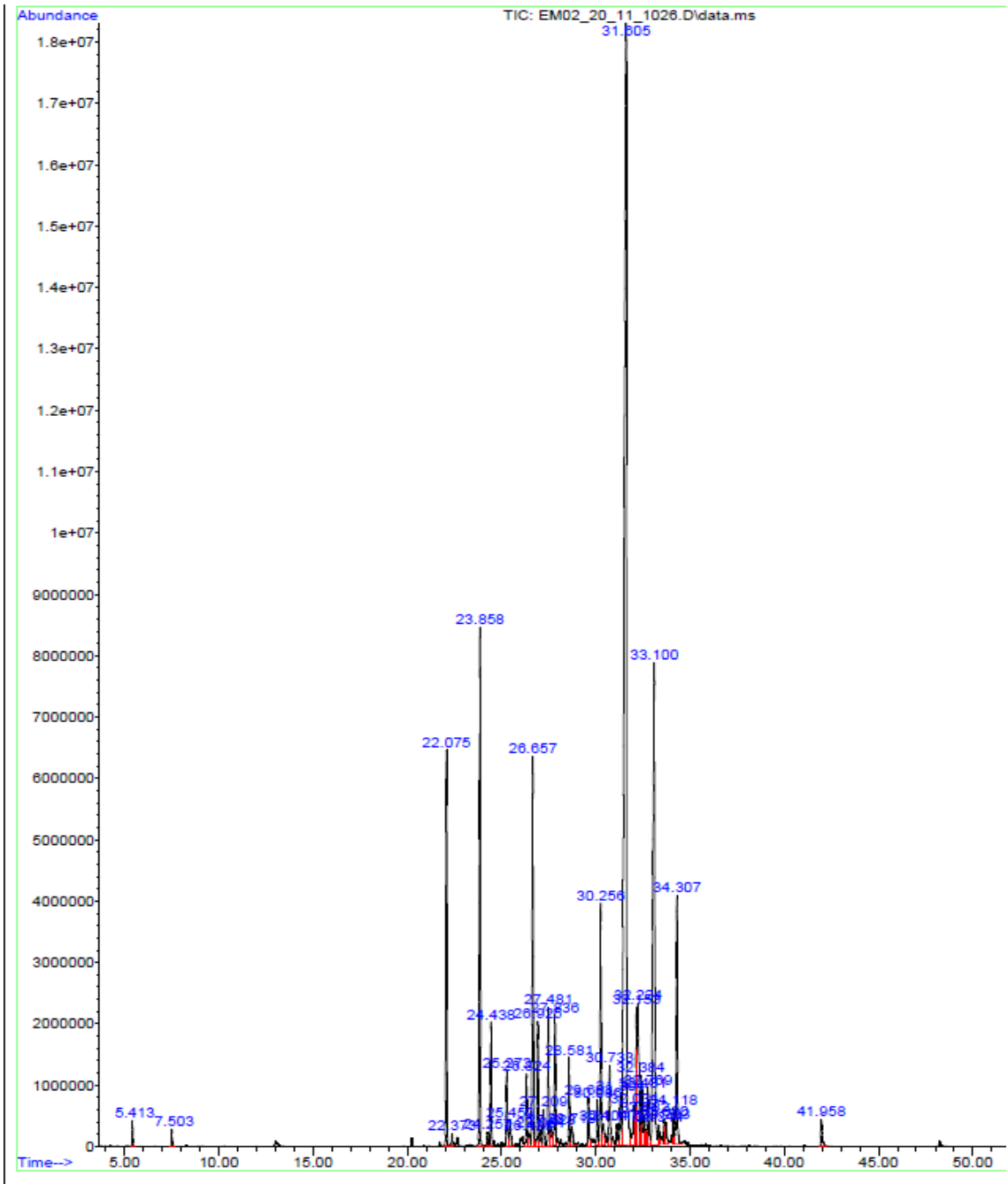


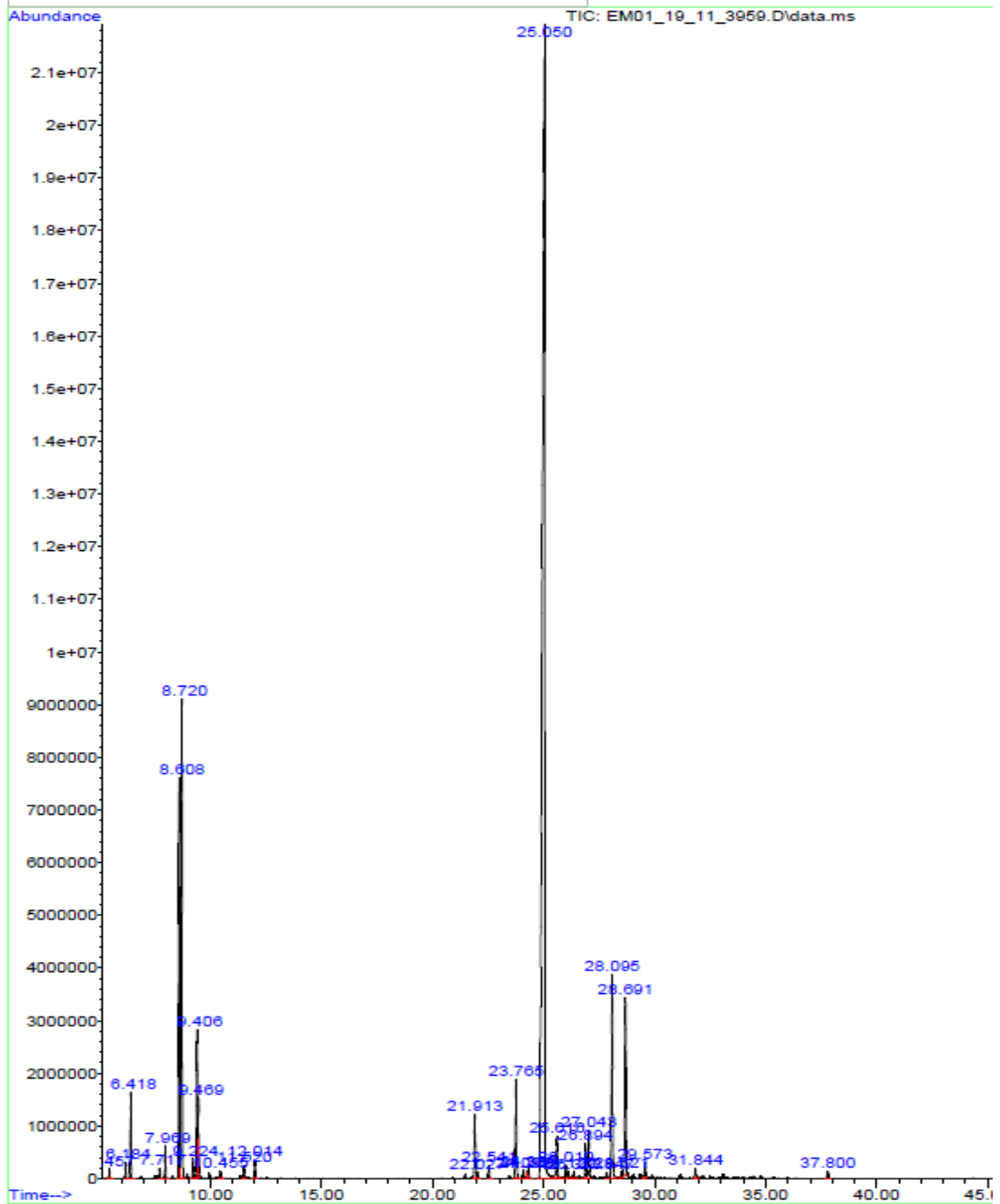
Figura 34 – *Piper anisum* (Spreng.) Angely (Seco)

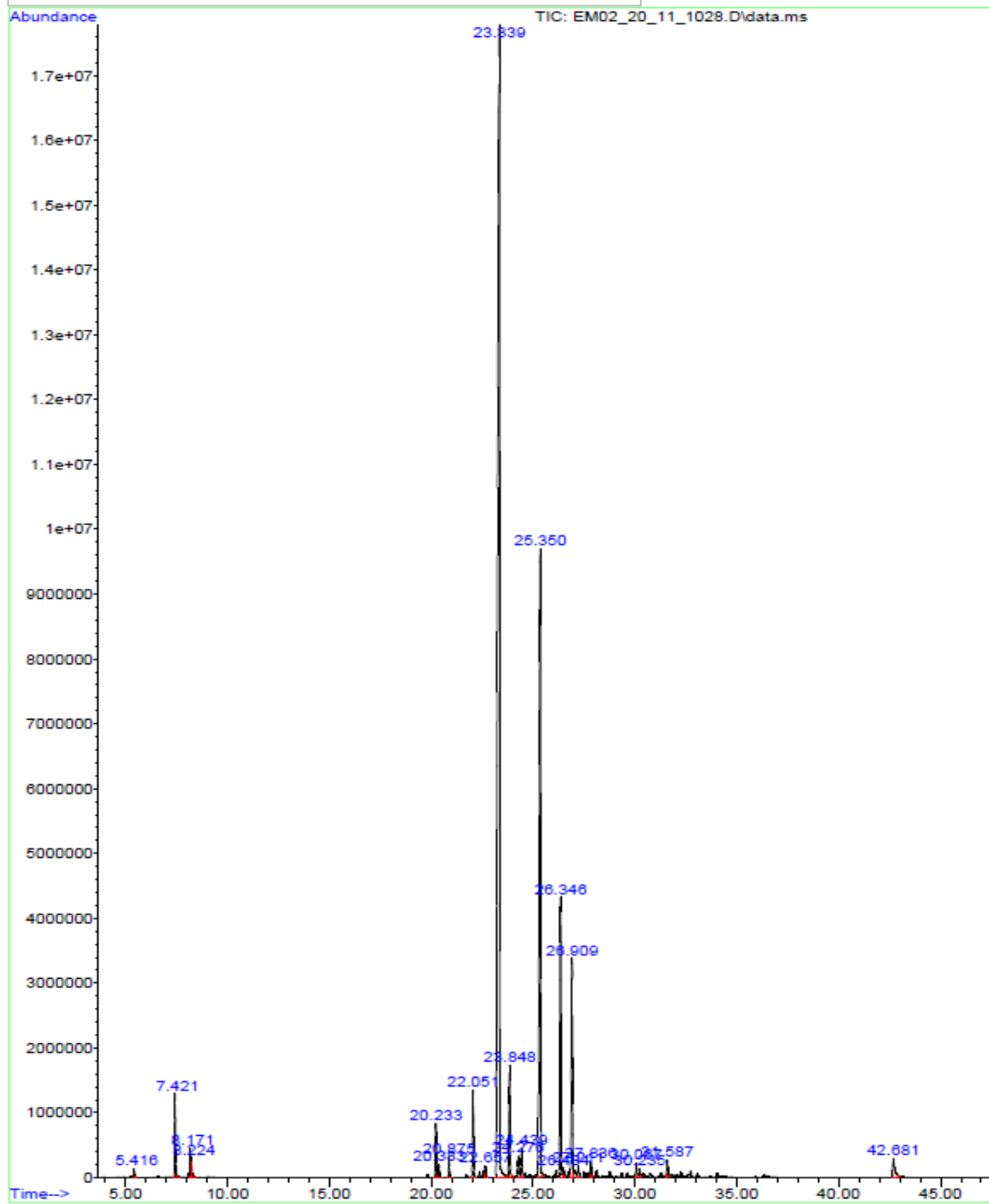
Figura 35 – *Piper anisum* (Spreng.) Angely (Chuvoso)

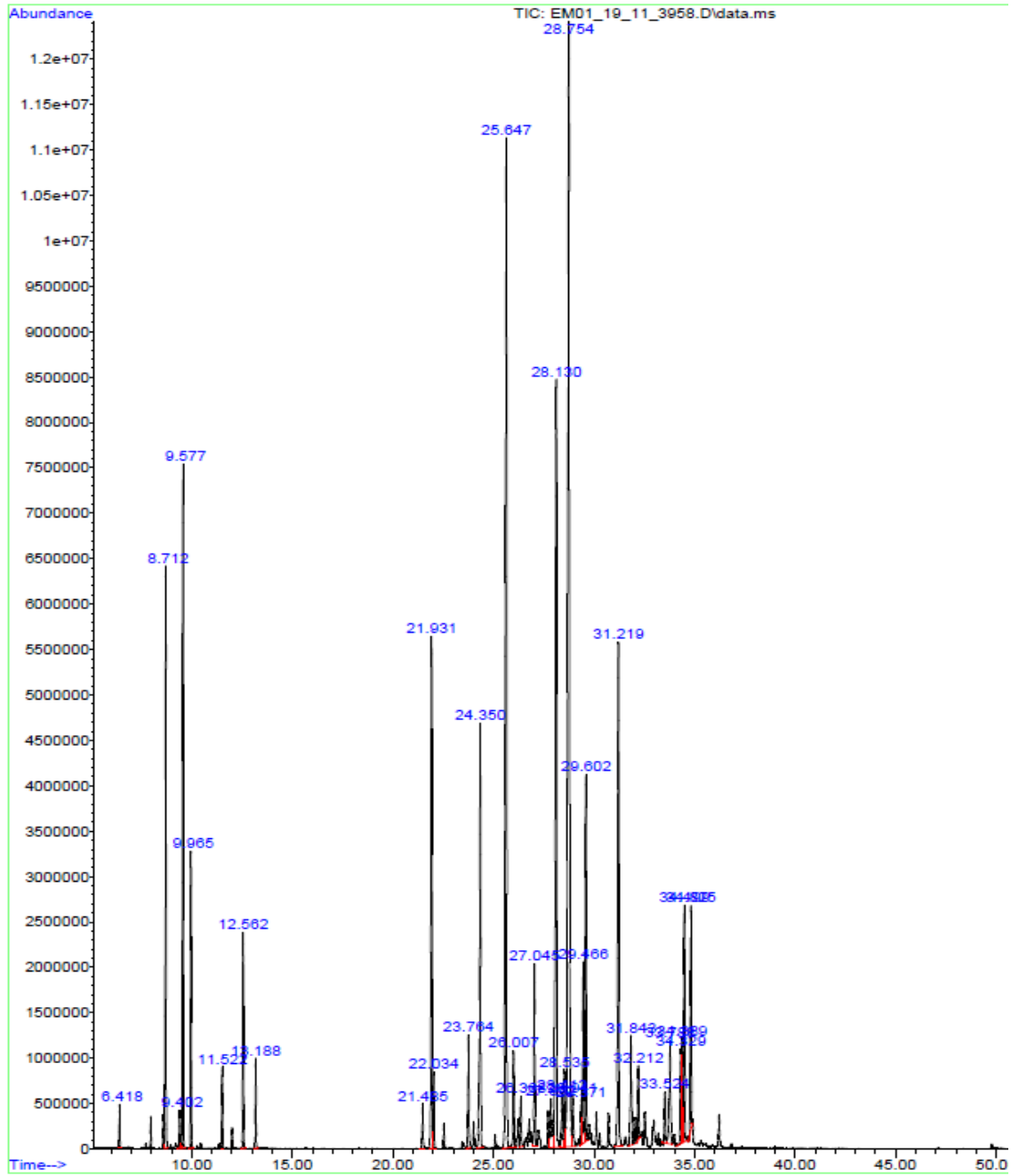
Figura 36 – *Piper arboreum* Aubl. var. *arboreum* (Seco)

Figura 37 – *Piper arboreum* Aubl. var. *arboreum* (Chuvoso)

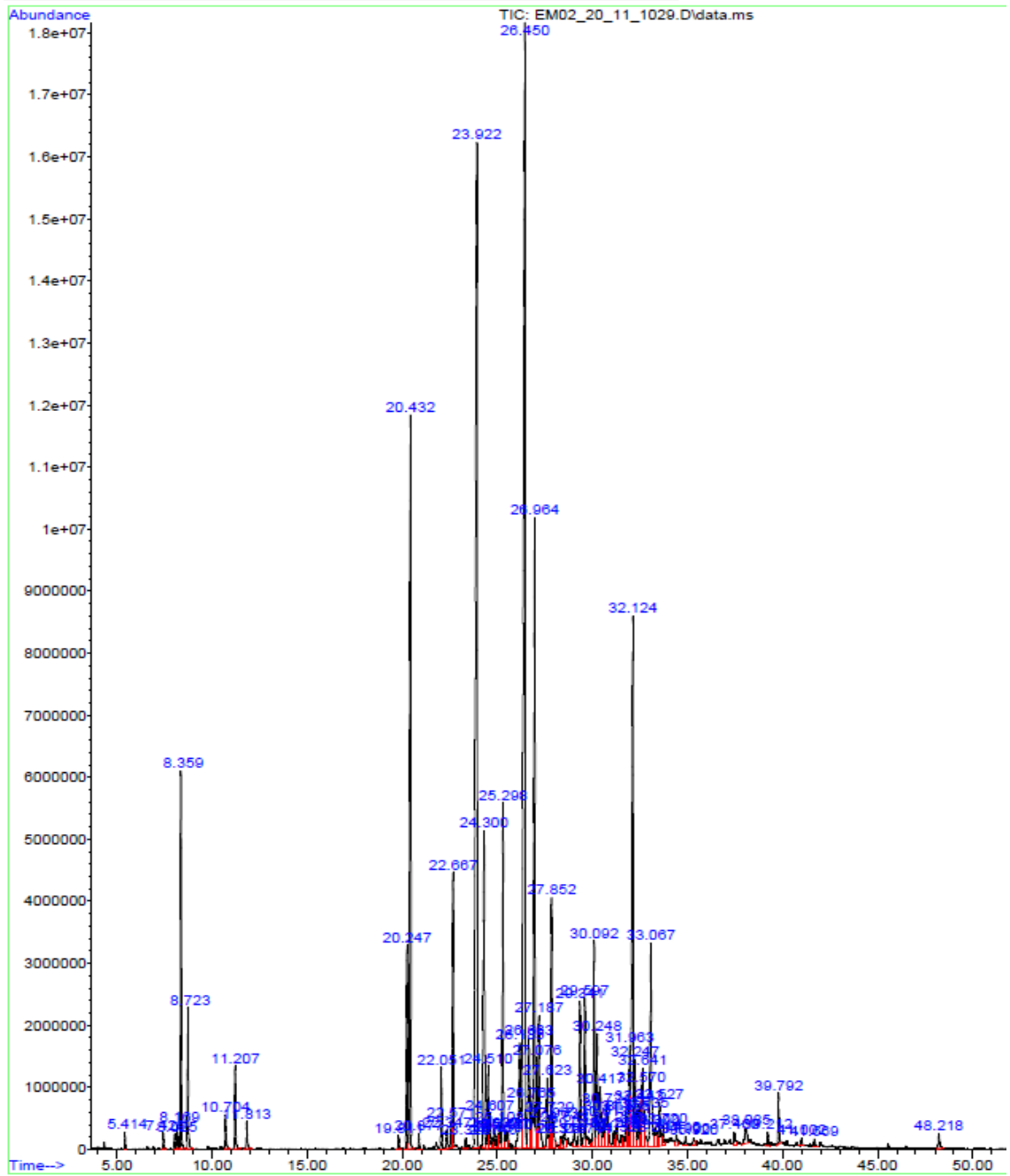


Figura 38 – *Piper arboreum* var. *hirtelum* Yunck (Seco)

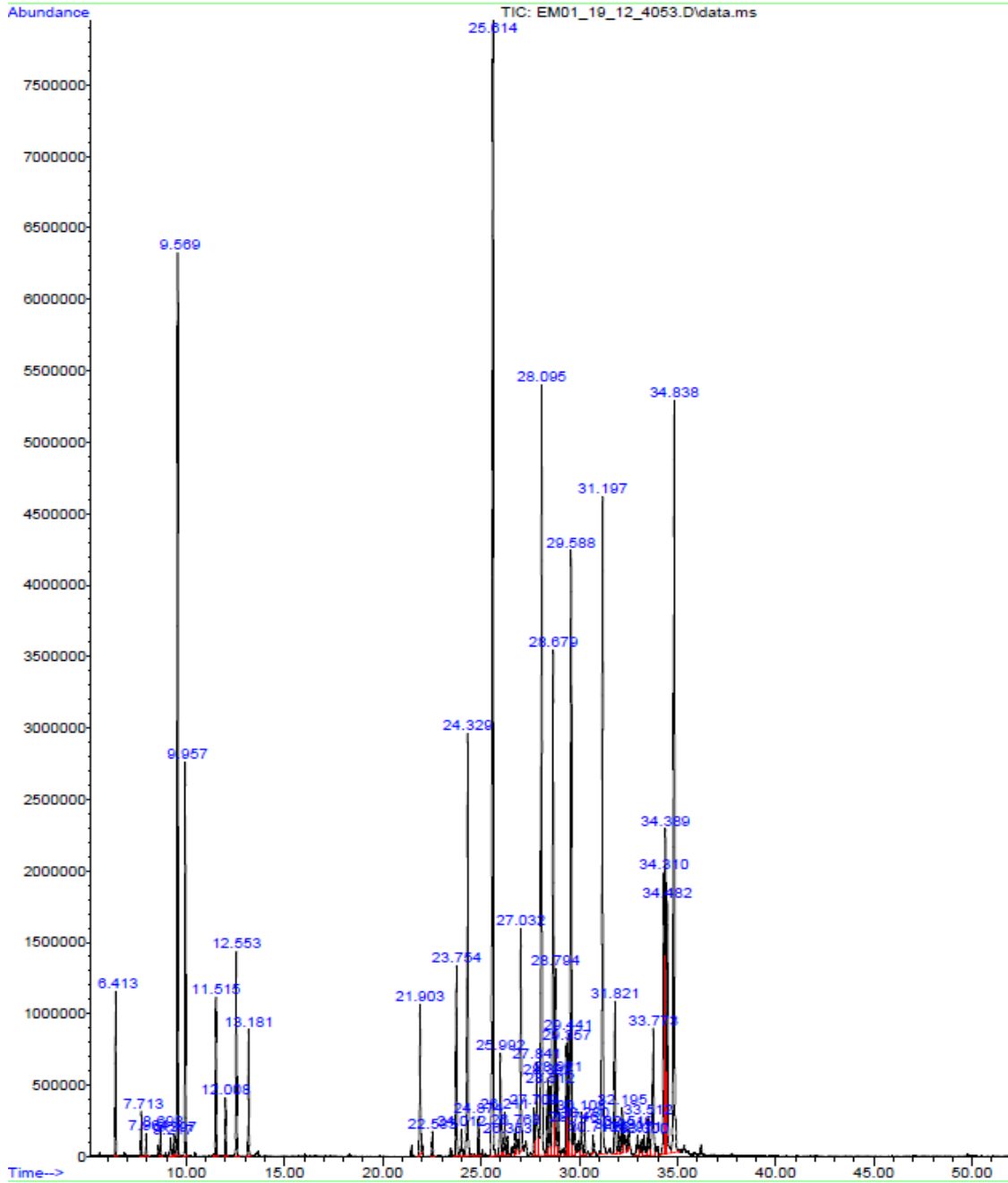


Figura 39 – *Piper arboreum* var. *hirtelum* Yunck (Chuvoso)

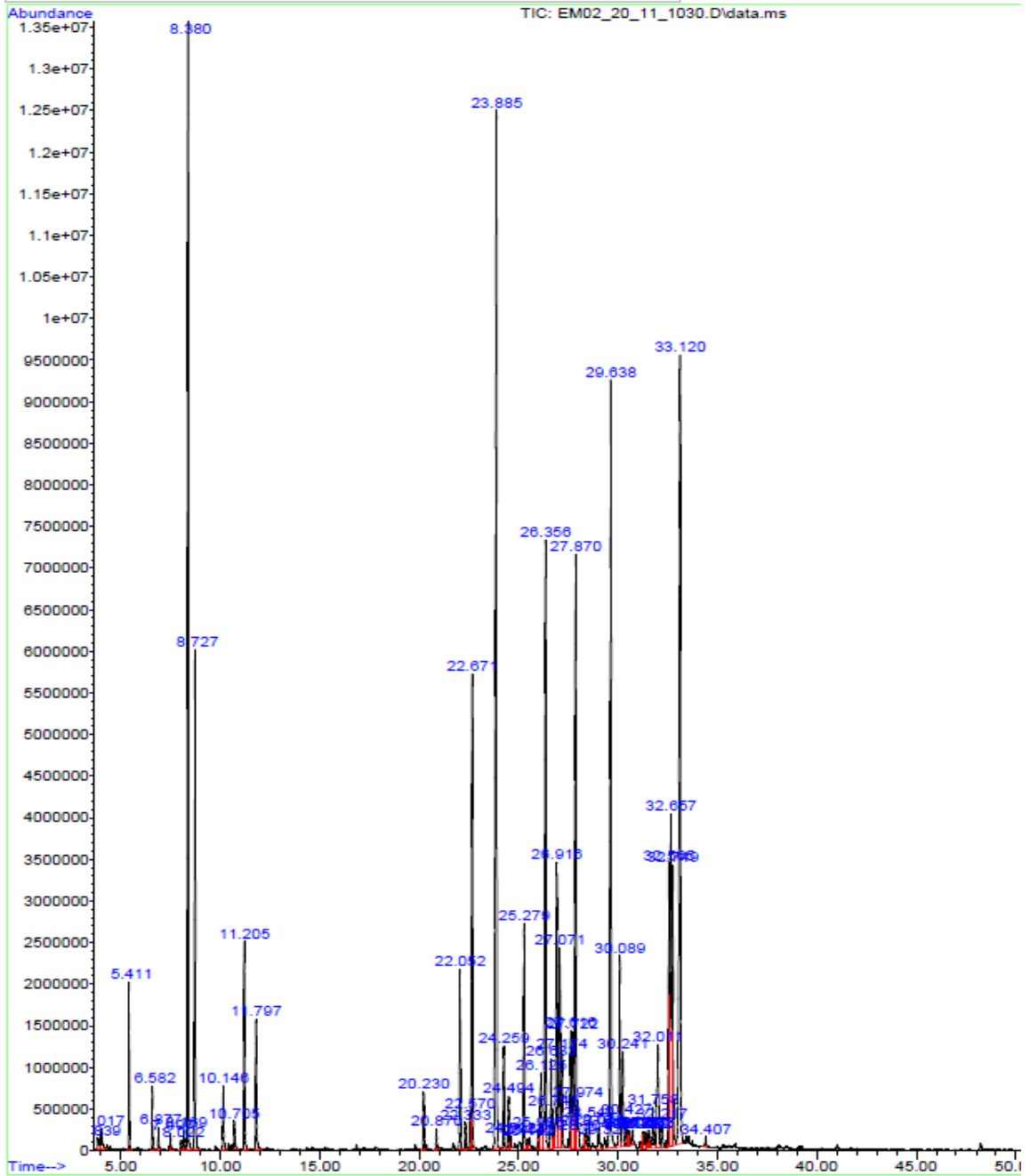


Figura 40 – *Piper diospyrifolium* Kunth (Seco)

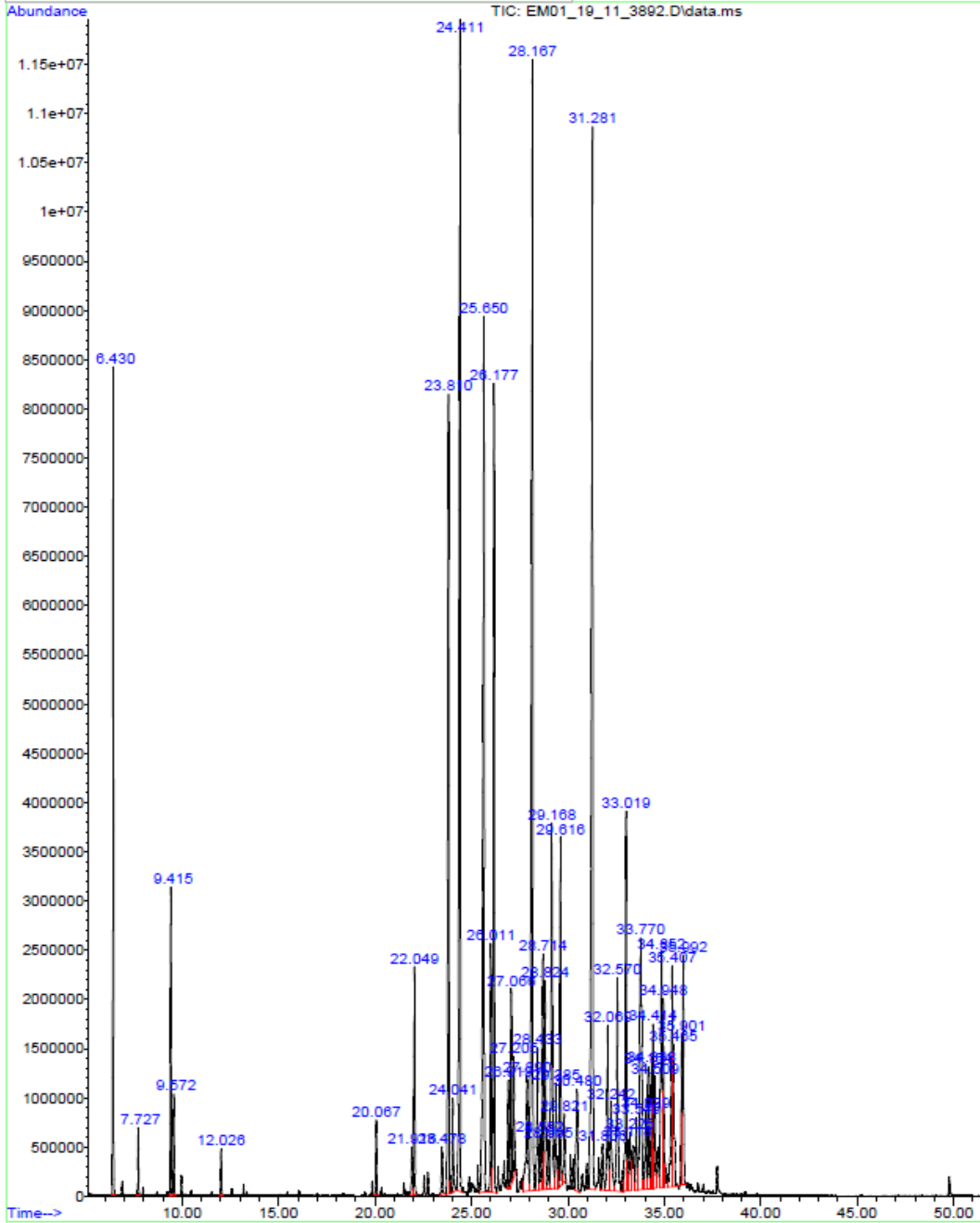
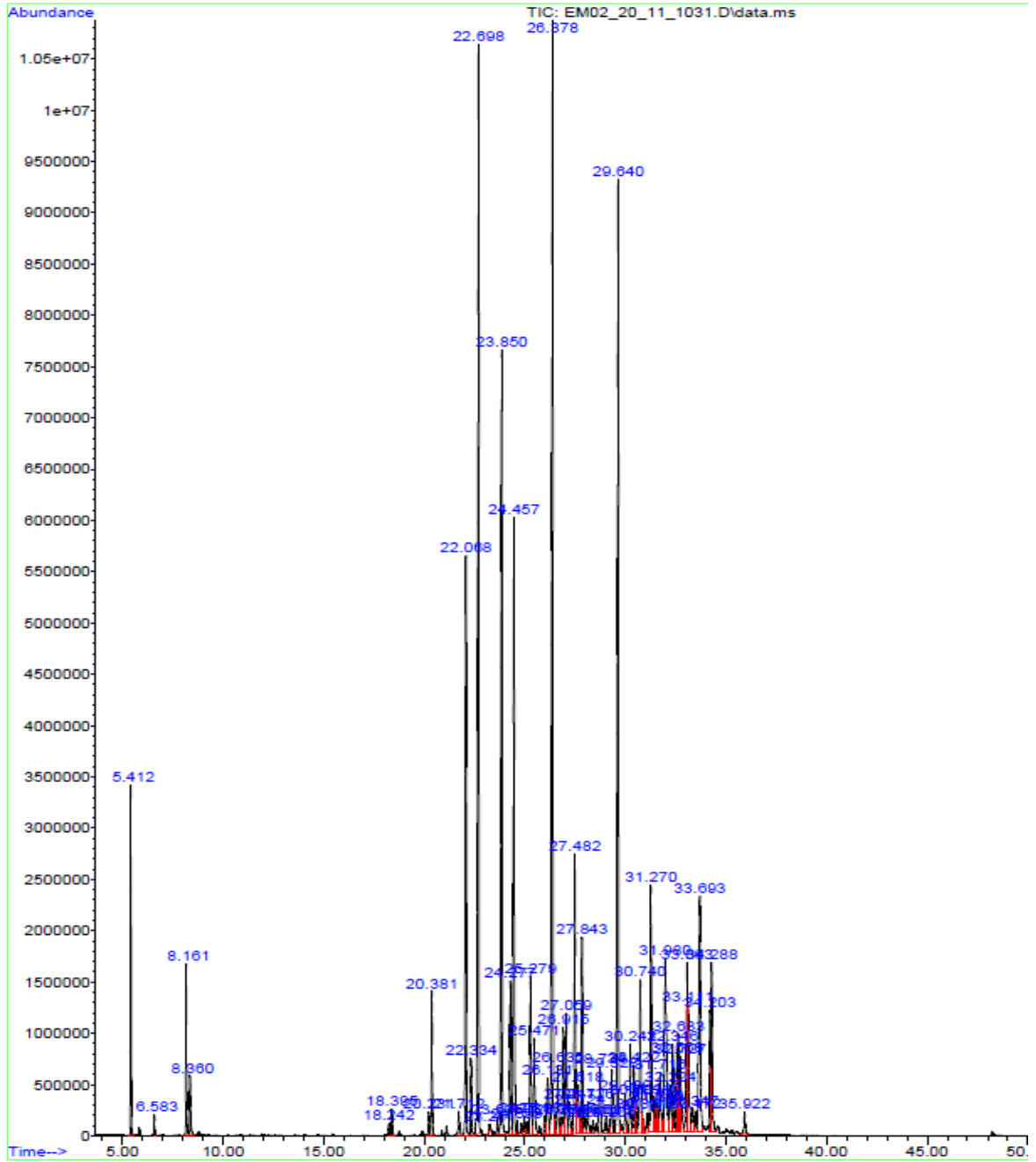


Figura 41 – *Piper diospyrifolium* Kunth



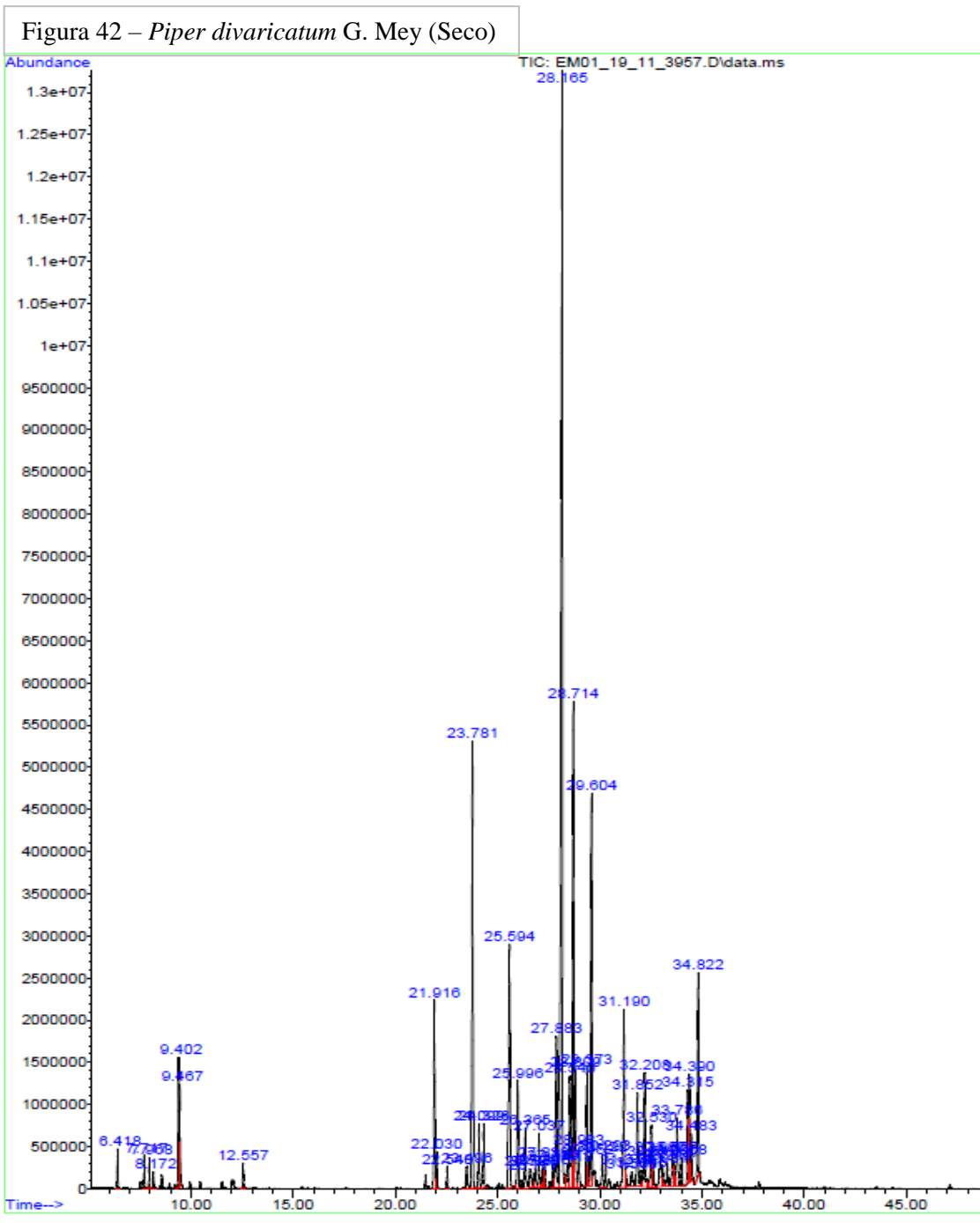
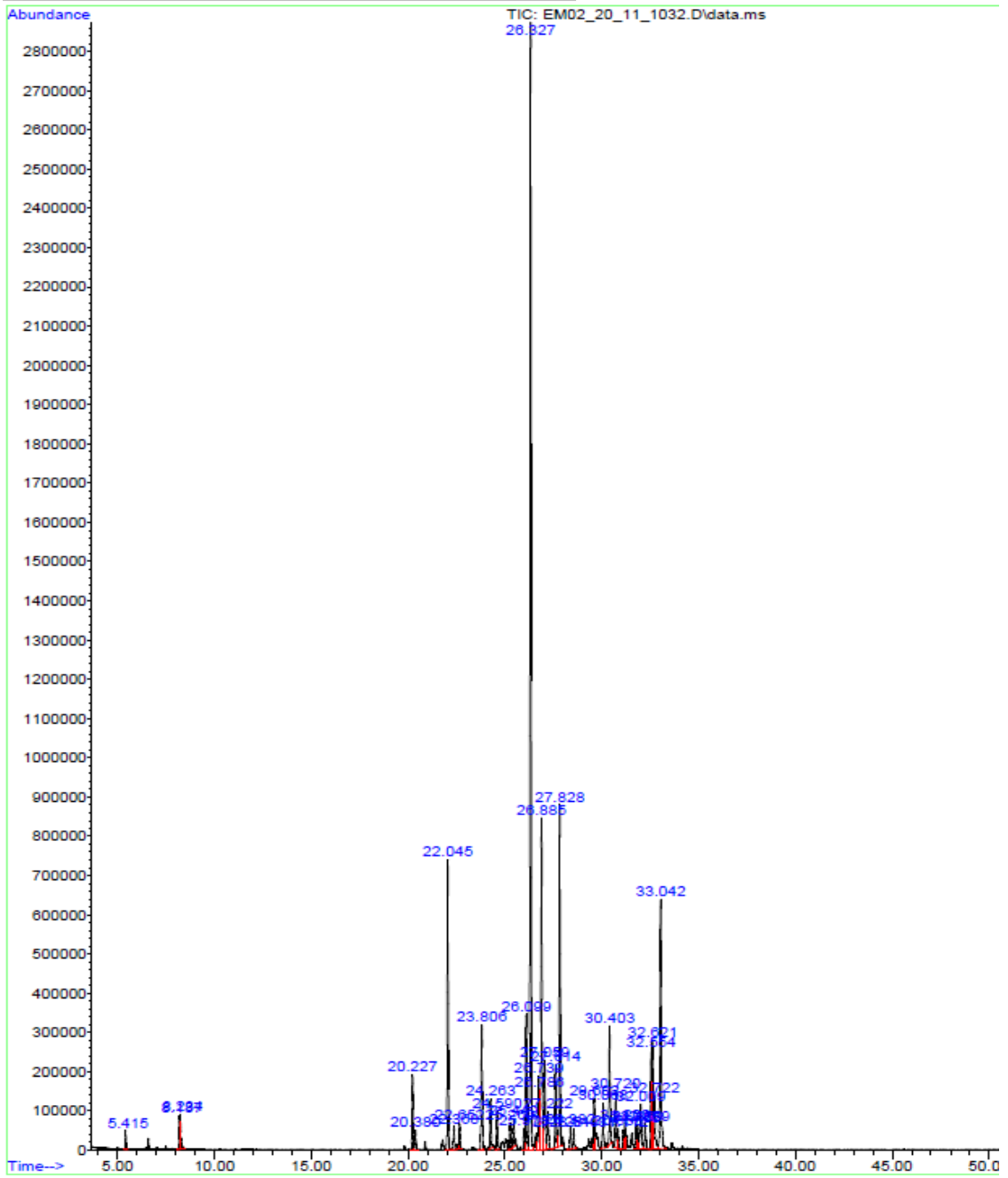


Figura 43 – *Piper divaricatum* G. Mey (Chuvoso)



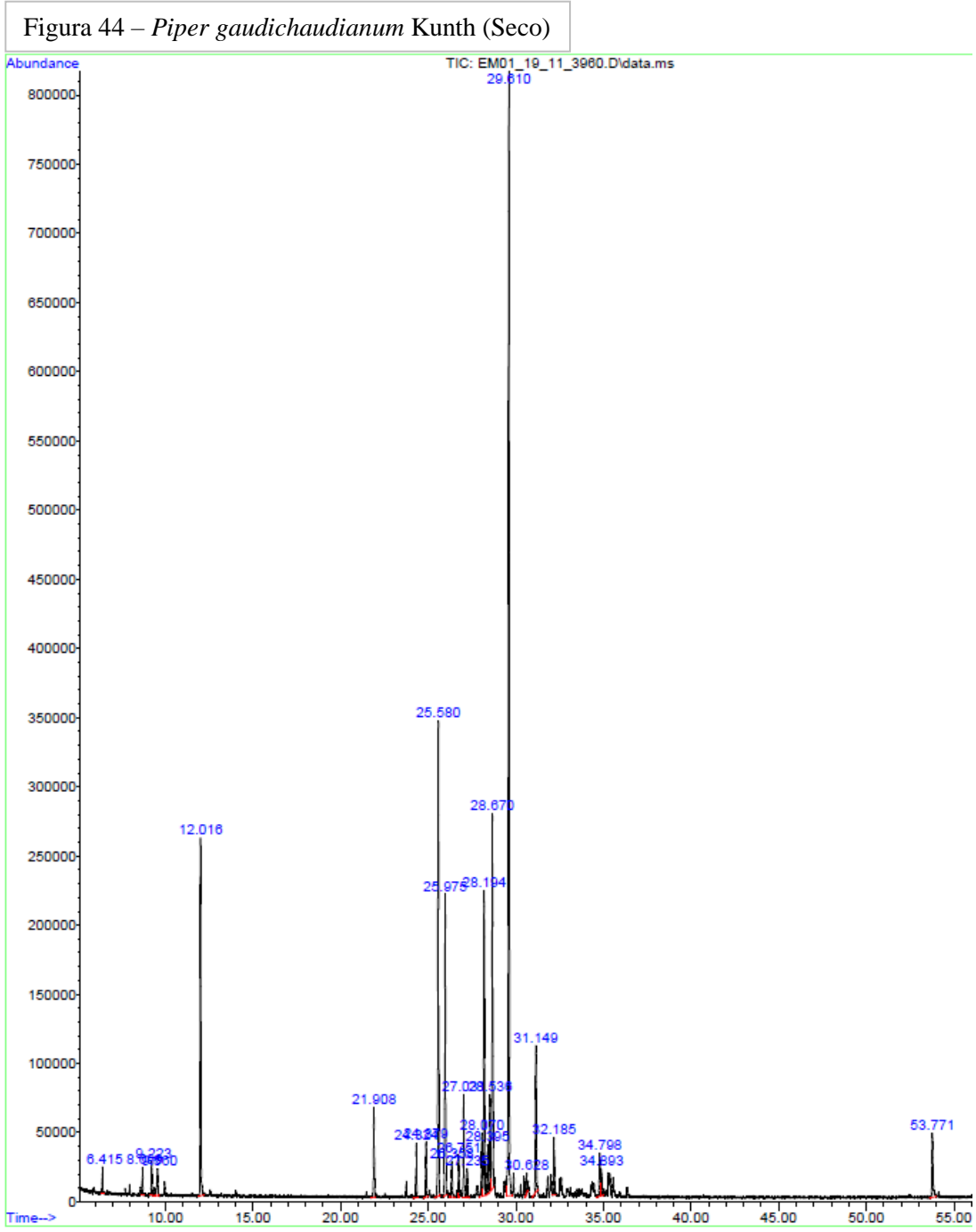


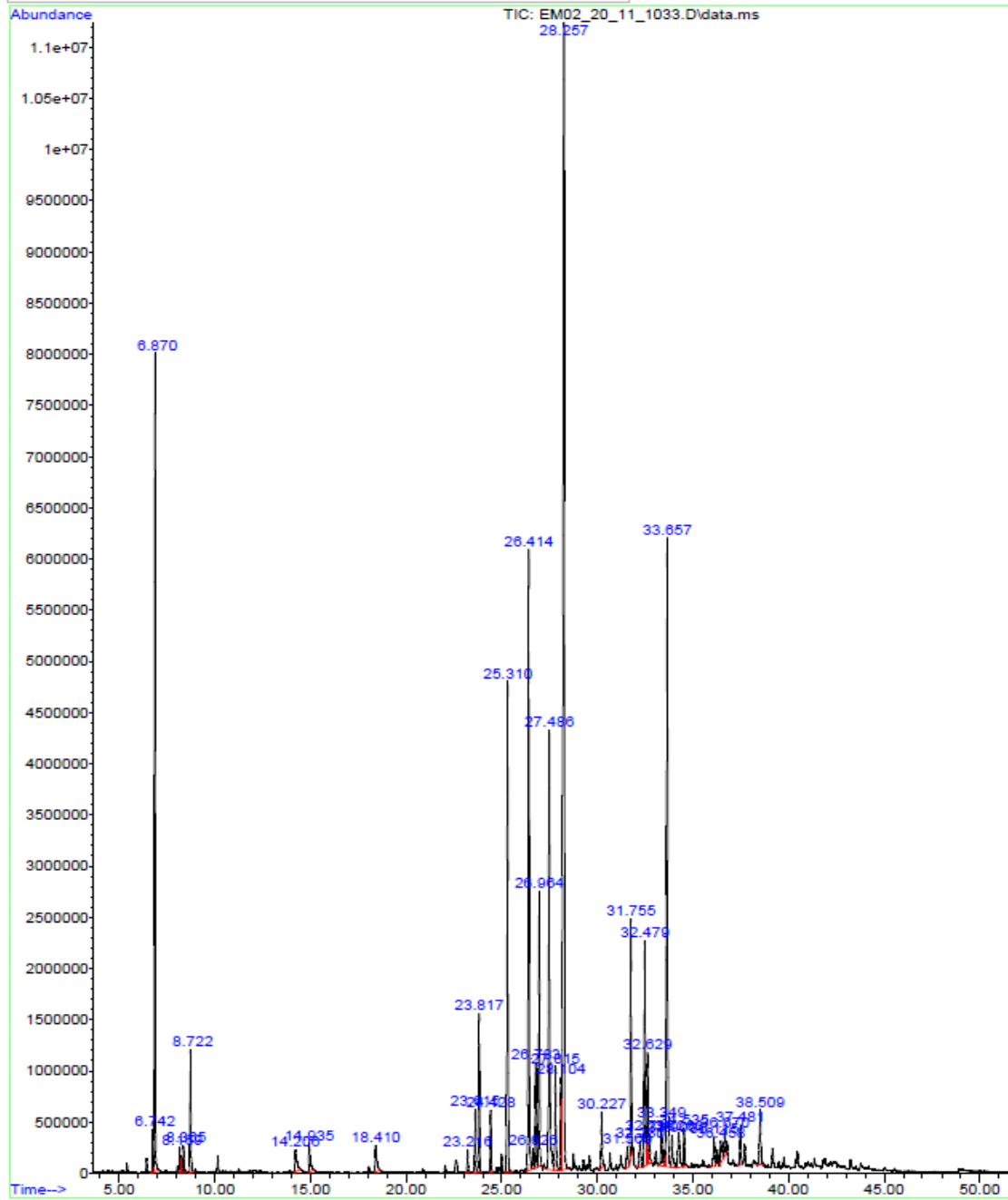
Figura 45 – *Piper gaudichaudianum* Kunth (Chuvoso)

Figura 46 – *Piper lepturum* var. *angustifolium* (C.DC.) Yunck (Seco)

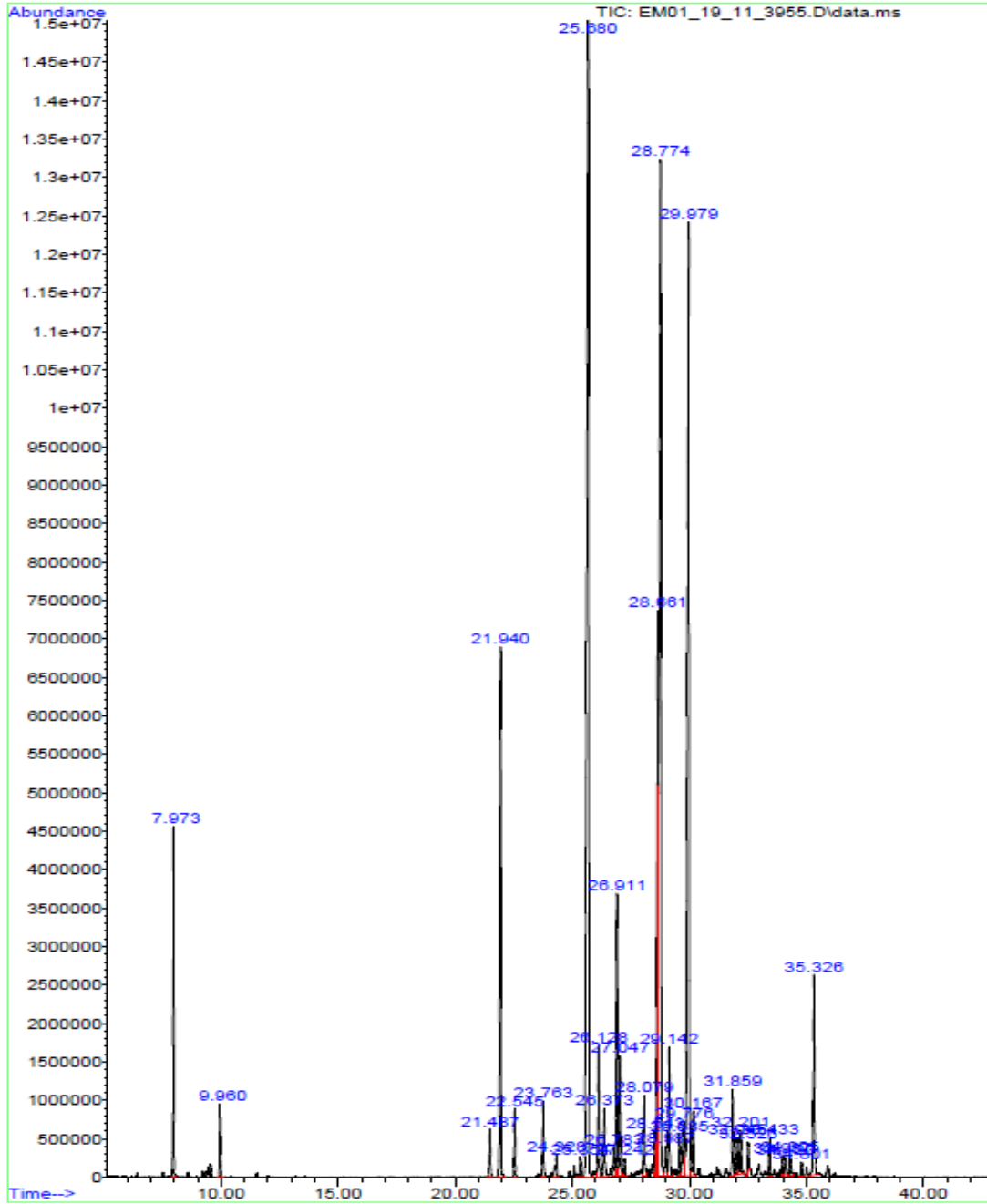


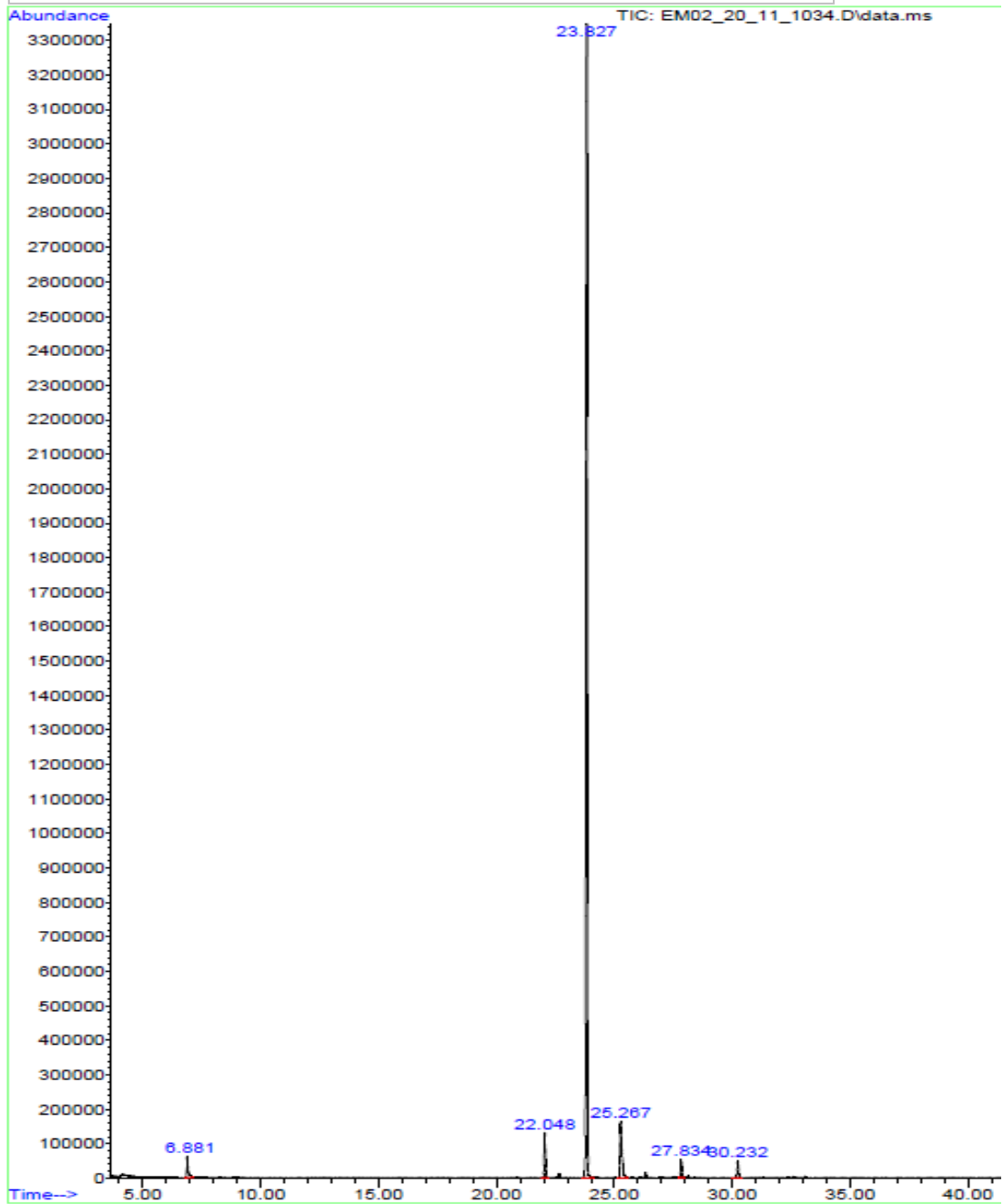
Figura 47 – *Piper lepturum* var. *angustifolium* (C.DC.) Yunck (Chuvoso)

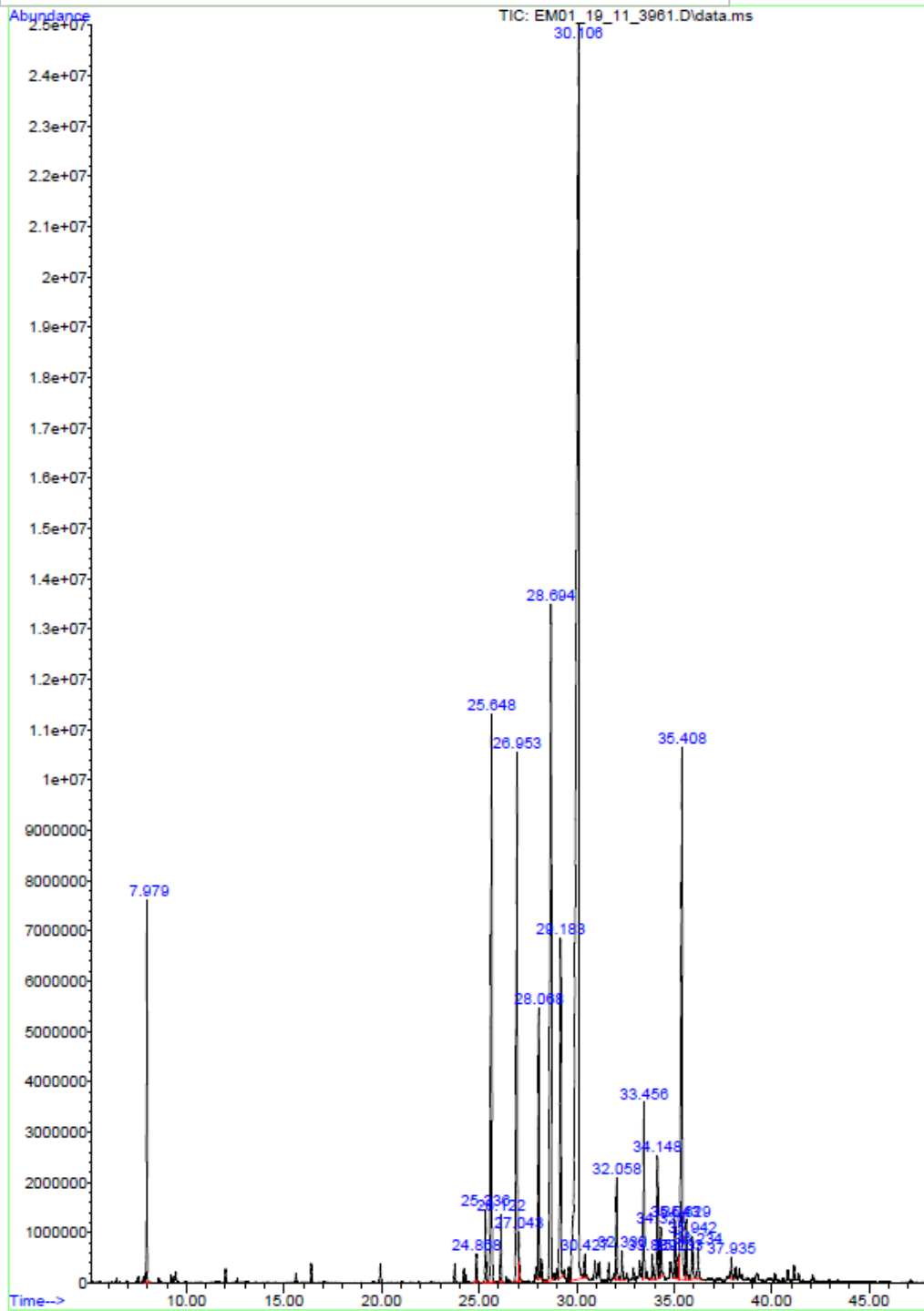
Figura 48 – *Piper lepturum* (Kunth) C.DC. var. *lepturum* (Seco)

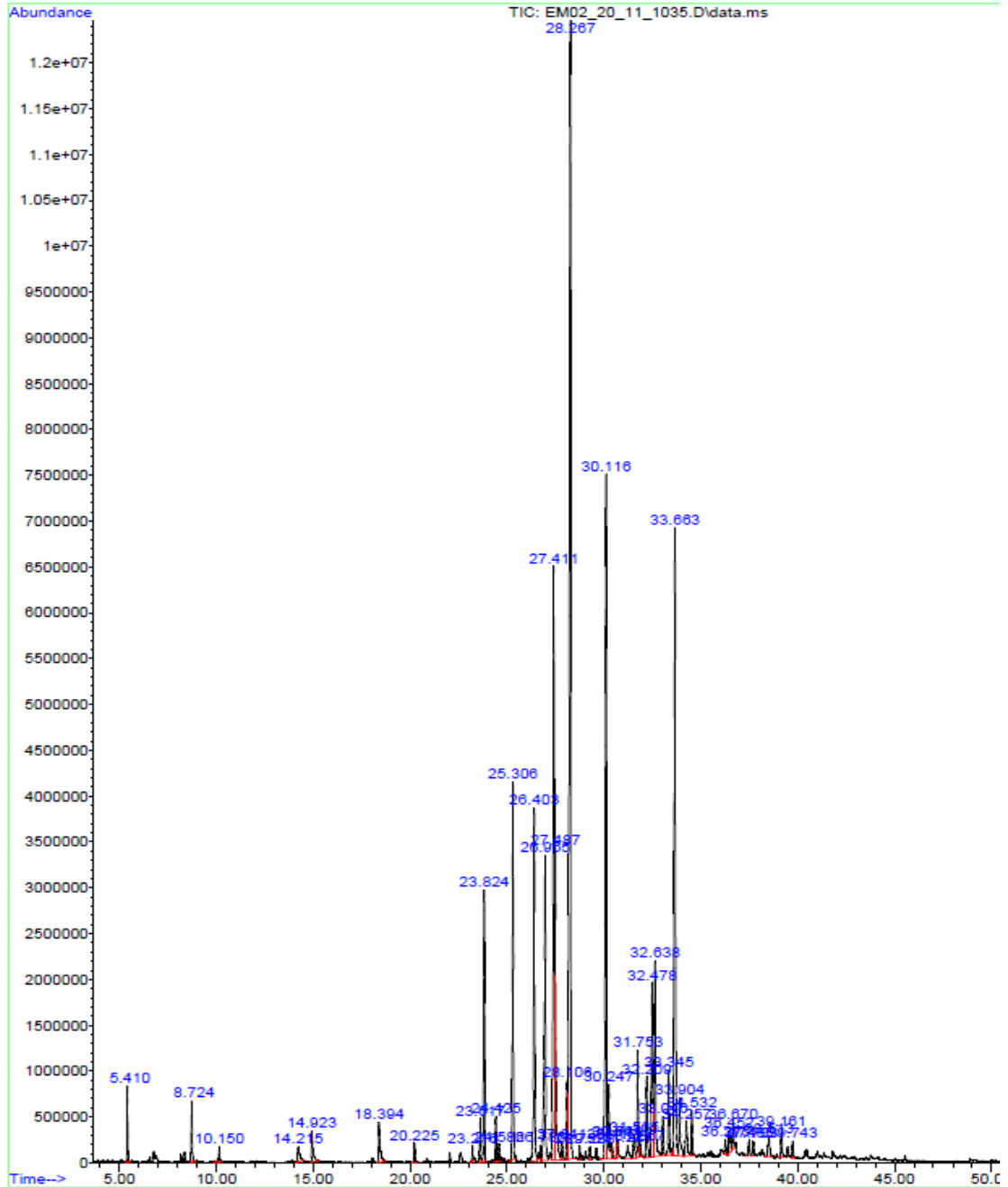
Figura 49 – *Piper lepturum* (Kunth) C.DC. var. *lepturum* (Chuvoso)

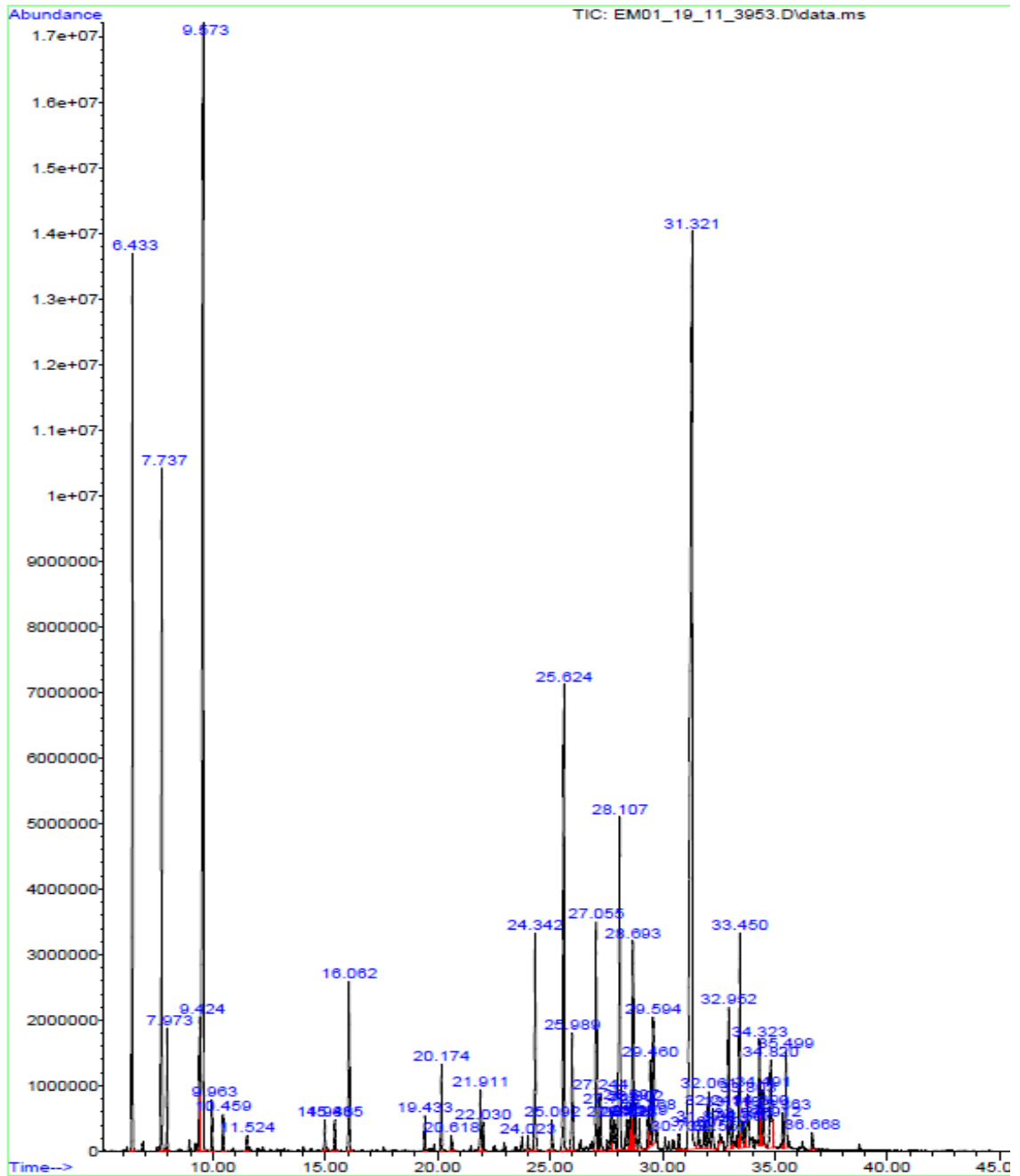
Figura 50 – *Piper mollicomum* Kunth (Seco)

Figura 51 – *Piper mollicomum* Kunth (Chuvoso)

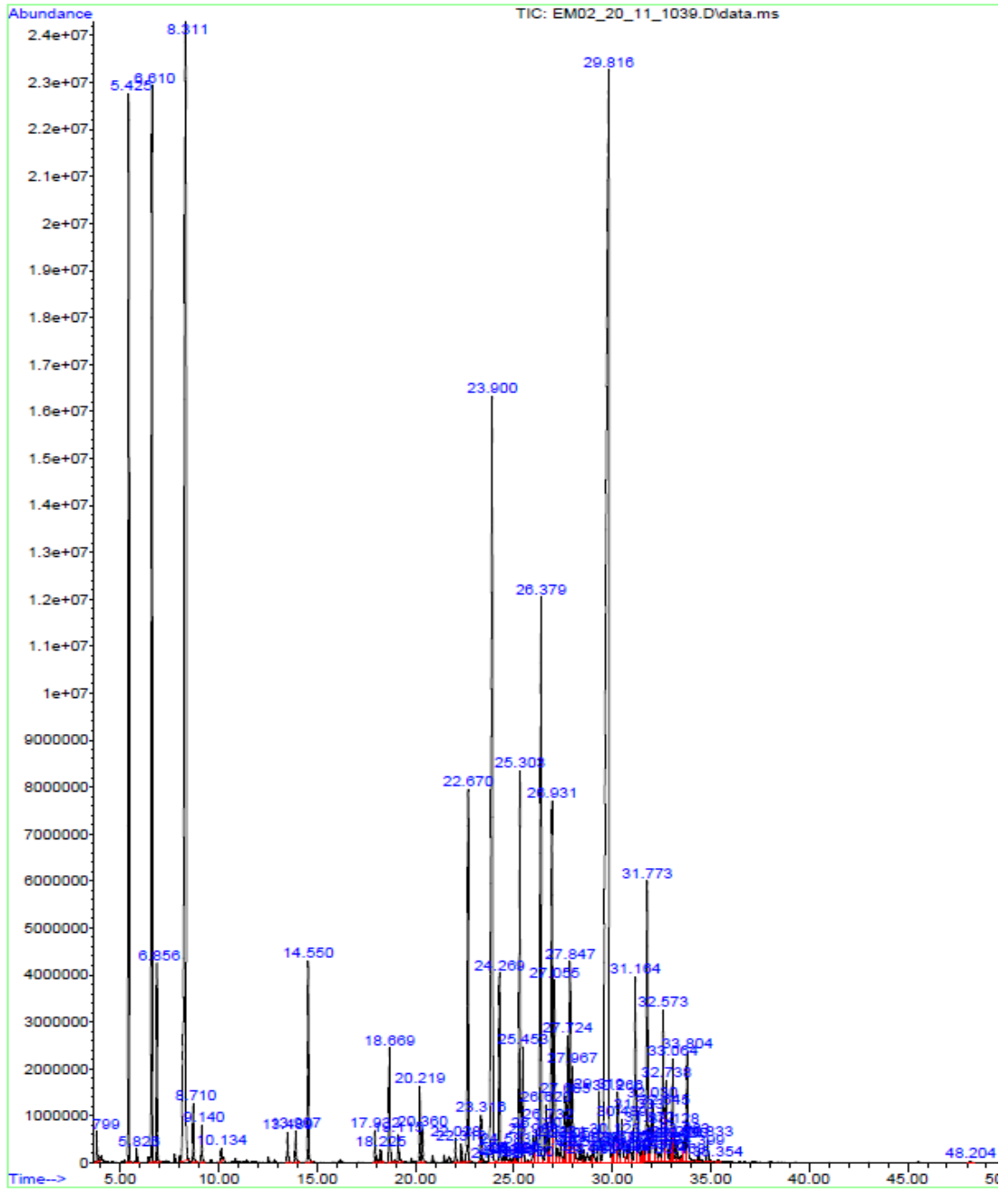


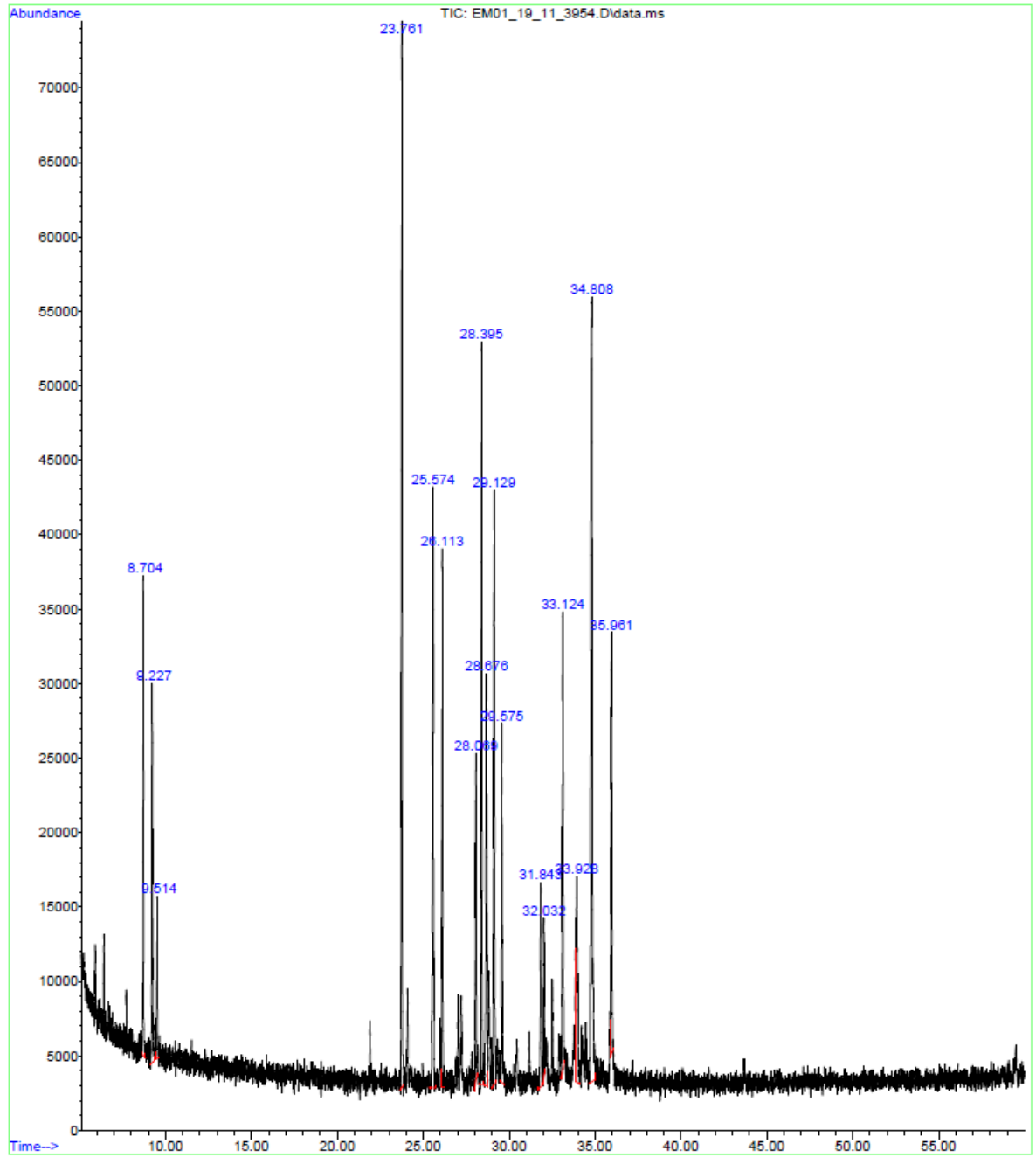
Figura 52 – *Piper vicosanum* Yunck (Seco)

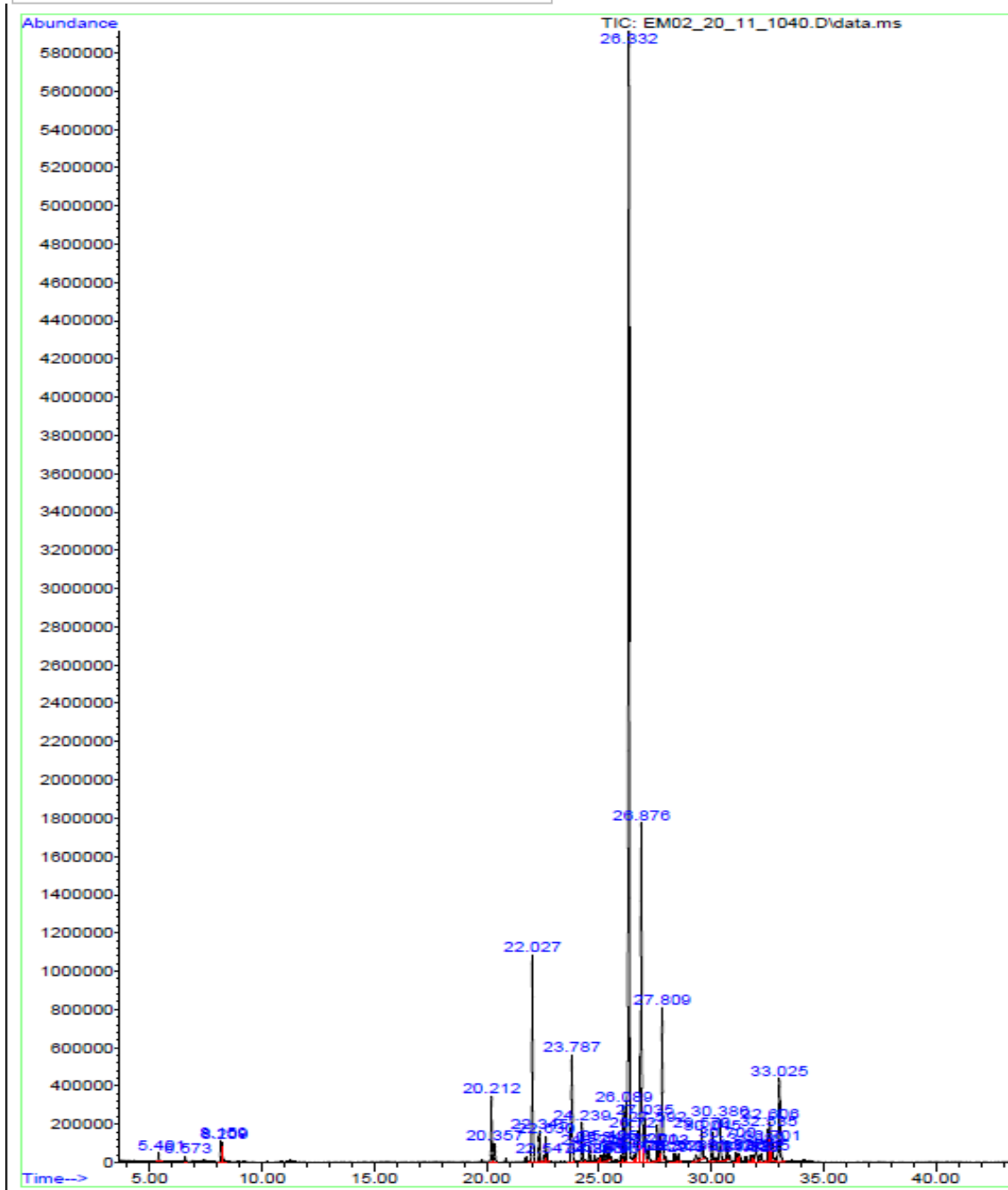
Figura 53 – *Piper vicosanum* Yunck (Chuvoso)

Tabela 3 – Constituintes químicos totais dos óleos essenciais das folhas de 10 espécies de *Piper* e 2 variedades, coletadas no período seco e chuvoso, na Ilha da Marambaia, Mangaratiba, Rio de Janeiro, Brasil.

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)												
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV	
Nonano	900	900	S				0,13									
			C	0,09												
α -Tujeno	930	930	S				0,23									
			C													
α -Pineno	938	939	S	0,29	1,02		1,3	0,46	3,56	0,39	0,42				7,67	
			C		0,94	0,06	0,13	0,21	1,84	0,27			0,61	5,62	0,19	
Canfeno	956	954	S			0,14										
			C			0,09										
β -Pineno	982	979	S		0,38		0,17		0,29	0,34					6,38	
			C		0,39					0,12					6,74	0,13
6-Metil-5-hepten-2-ona	983	981	S													
			C								0,45					
Mirceno	990	990	S		0,15		0,53			0,31		3,04	3,27	0,94		
			C		0,15							8,1	1,76		0,86	
α -Felandreno	1006	1002	S				7,53									
			C				1,57									
3-Careno	1013	1011	S	4,57	0,19			0,52			0,53					4,52
			C	0,11	0,12			0,17								
α -Terpineno	1013	1017	S				8,32									
			C													
<i>o</i> -Cimeno	1028	1026	S		0,16		0,35				0,64					3,78
			C		0,08	0,08										
Limoneno	1033	1029	S	0,3	0,18		2,62		1,47	1,5					1,78	
			C	0,2	0,16					1,12	0,47					

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)											
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV
2-Undecano	1291	1294	S												0,87
			C												0,72
Bicicloelemeno ^b	1333	1330	S	5,28	1,3	2,29	1,4	0,74	0,32	2,69	1,99	6,96		0,67	
			C	1,73	0,49	1,85	1,28		1,16	1,6				0,22	2,01
δ -Elemeno	1335	1338	S	0,72		1,15	0,14		1,32	0,53					
			C	6,98		0,75	0,34			0,5				0,61	
α -Cubebeno	1350	1351	S		0,22	1,29	0,28			0,3		0,79			
			C		0,2	1,1	0,5			6,42					
Ciclosativeno	1372	1371	S						0,42						
			C						0,3						
α -Ylangeno	1372	1375	S							0,48					
			C												
α -Copaeno	1378	1376	S	1,11	1,74	0,73	2,18	4,3	5,43	6,86		0,91		12,34	
			C	0,71	1,59	0,62	2,12	5,16	4,97			3,27		6,63	
β -Bourboneno	1386	1388	S			0,77	0,18			0,94					
			C			0,56				0,55				1,02	
β -Cubebeno	1389	1388	S				0,15								
			C			0,17								0,18	
β -Elemeno	1390	1390	S	4,8	4,37	1,49	0,22	0,65	9,51	1,18	1,28	0,43		2,48	
			C	2,39	4,4	1,32			11,04	0,63				2,68	0,86
Sesquithujeno	1403	1405	S										0,33		
			C							0,91					
1- <i>iso</i> -Butil-3,4-metilenodioxibenzeno ^c	1403		S		0,38			1,37		1,4					
			C												
1-Butil-3,4-metilenodioxibenzeno ^d	1408		S				58,36								
			C				53,03								

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)												
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV	
α -Gurjuneno	1409	1409	S													0,36
			C													
α - <i>cis</i> -Bergamoteno	1415	1412	S													0,82
			C													
β -Ylangeno	1416	1420	S										0,28			
			C													
<i>E</i> -Cariofileno	1421	1419	S	13,71	13,22	9,88	1,2	11,87	7,64	5,1	11,73	22,45	8,77	6,25	7,6	
			C	14,45	12,6	10,14	3,14	7,48	7,93	3,41	2,36	85,98	3,58	7,62	4,17	
β -Gurjuneno	1431	1433	S		1,01		0,37									
			C		0,97		0,59									1,55
γ -Elemeno	1432	1436	S	1,05		0,68			1,7	1,83	6,99					1,42
			C	3,43		0,73				1,52	1,3					
α - <i>trans</i> -Bergamoteno	1435	1434	S				0,18	1,38	5,52				1,7	0,76		6,18
			C				0,71	1,53	5,37			0,88		0,58		
α -Guaiano	1431	1437	S													
			C	0,75	0,47											
Aromandendreno	1441	1441	S	0,52	0,18	0,16	0,15			1,00	0,9	0,95				
			C		0,11	0,13				0,93						
<i>trans</i> -Muuro-la-3,5-dieno	1451	1453	S		0,25	0,18				0,23	0,98					
			C			0,12										
β - <i>trans</i> -farneseno	1454	1456	S				0,77		0,71			3,6	7,73			
			C				19,18						5,05			
α -Humuleno	1458	1454	S	1,86	2,06	0,79	1,08	1,37	1,19	0,85	2,5	1,54			2,68	
			C	3,13	2,1	0,88		1,17	1,77	0,58	7,12	6,28			3,03	0,56
Óxido de cabreúva B	1462	1464	S							0,82						
			C							1,04						

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)											
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV
Aloaromadendreno	1463	1460	S							0,5	0,66	0,24		0,7	
			C				0,46		0,63					0,79	0,57
<i>trans</i> -Cadina-1-(6,4)-dieno	1474	1476	S		0,49						0,43			0,54	
			C						0,68	0,5				0,28	0,22
γ -Muuroleno	1477	1479	S	0,82	1,25	0,2	0,16		1,39	3,12					
			C	1,64	1,06	2,28	7,31			3,31				0,38	2,09
<i>cis</i> -4,10-epóxi-Amorfano	1480	1479	S			0,37									
			C												
α -Curcumeno	1483	1480	S										3,36		
			C								9,34			5,15	
Germacreno D	1483	1481	S	9,63	8,32	1,99	4,92	2,27	9,73	24,7	1,57	1,12		4,28	3,76
			C	17,69	6,43			1,01	11,9	26,48					5,18
α -Amorfeno	1486	1481	S								7,5				
			C												1,71
<i>cis</i> -Eudesma-6,11-dieno	1489	1487	S												
			C											0,33	
β -Selineno	1490	1490	S	0,64	0,76			5,12	1,03	0,35	1,2			0,43	8,9
			C	1,31	0,86			5,45	0,72	1,92	1,58				
<i>trans</i> -Muurolo-4 (14), 5-dieno	1493	1493	S	0,98	0,73	0,37			0,42	2,47	2,69	0,66		0,32	
			C	0,49	0,45	7,65				0,88					3,08
β - <i>cis</i> -Guaieno	1493	1493	S				0,14								
			C												
2-Tridecanona	1495	1496	S											0,5	
			C												1,24
α -Zingibereno	1496	1493	S									7,34	11,1		
			C								4,01			5,26	

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)											
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV
7- <i>epi</i> - α -Selineno	1521	1522	S									29,48			
			C									1,72			
β -Sesquifelandreno	1526	1522	S										0,99		
			C								1,48		1,08		
<i>trans</i> - γ -Bisaboleno	1527	1531	S					1,29	0,45				17,32	38,65	
			C									22,22		20,61	
<i>trans</i> -cadinina-1,4-dieno	1535	1534	S		0,39	0,2					0,51		0,88		
			C		0,2						0,54				0,31
Flavesona	1534	1545	S												
			C					1,15							
α -Cadineno	1539	1538	S								0,49				
			C		0,29						0,46				
<i>cis</i> - α -Bisaboleno	1543	1536	S											0,28	
			C												
α -Calacoreno	1544	1545	S							0,94					
			C							0,81					
Elemol	1552	1549	S		0,17	8,41									
			C		0,29	9,81									
Germacreno B	1561	1561	S			0,37					3,92				
			C	1,38					0,61					0,52	
<i>E</i> -Nerolidol	1562	1563	S	5,78	6,83			1,41	10,00	3,09				20,54	
			C	1,35	8,45			0,73	10,21	1,37				21,78	0,99
Palustrol	1573	1568	S											0,26	
			C						0,42						1,03
Cariolan-8-ol	1578	1572	S						0,39						
			C												
Espatulenol	1578	1579	S	1,31	1,55	3,15	0,24	0,57		1,64		1,14		0,42	2,41
			C	1,97	1,92	3,06	0,38	0,69	0,9	1,13				10,7	0,64

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)											
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV
Óxido de cariofileno	1583	1583	S		0,24	0,9		2,37	1,34	0,29		0,51	1,37	0,72	1,65
			C	1,2	0,97	1,00	3,52	0,7				1,41	1,22		
Thujopsan-2- α -ol	1588	1587	S	0,79	0,49	0,29			0,99	1,99			0,36	0,53	
			C	0,73	0,28		1,24	0,33	2,85						0,62
Globulol	1595	1590	S		0,17			0,62	1,9	1,2					
			C	0,39	0,14				1,6	1,38				0,47	
Viridiflorol	1596	1592	S											0,1	
			C				0,41							0,19	
Guaiol	1600	1600	S			13,22				0,46					
			C			15,32				0,56					
Ledol	1607	1602	S											1,81	
			C				0,86							1,47	
Rosifoliol	1608	1600	S							0,79					
			C							0,76					
Khusimone	1609	1604	S						2,86	0,35					
			C						2,61						
Iso-Leptospermona	1612	1622	S					26,44							5,43
			C					33,38							
Epóxido de humuleno II	1612	1608	S						0,36				2,28	0,45	
			C								3,49		1,54	0,38	
α - <i>epi</i> -7- <i>epi</i> -5-Eudesmol	1615	1607	S			2,2									
			C			2,47									
Dilapiol	1621	1620	S											2,68	
			C											2,29	
di- <i>epi</i> -1,10-Cubenol	1623	1619	S	0,49						0,61					
			C	0,93						0,63					
<i>epi</i> -Cedrol	1624	1618	S						0,57						
			C						0,74						

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)											
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV
1- <i>epi</i> -Cubenol	1630	1628	S	1,57	1,8					1,26				0,78	
			C	6,24	1,51			1,02		1,59				0,8	
<i>trans</i> -Isolongifolanona	1631	1626	S			1,76				3,09					
			C			2,28				2,81					
Eremoligenol	1632	1631	S			0,77		1,48							
			C	0,78		0,95		1,93					1,26		
Muuro-la-4,10(14)-dien-1- β -ol	1633	1630	S												
			C	0,52											
γ -Eudesmol	1634	1632	S					2,43						3,52	
			C					2,69							
<i>cis</i> -Cadin-4-en-7-ol	1637	1636	S						0,63	0,49					
			C						0,65	0,66					
Gossonorol	1640	1637	S									0,23	1,53		
			C									3,55		3,03	
Cariofila-4-(12),8(13)-dien-5 α -ol	1641	1640	S						0,84						
			C						0,87						
<i>epi</i> - α -Cadinol	1645	1640	S	1,14	3,02				0,83	1,49		0,36	0,74	1,34	
			C	0,54	2,83	1,12		0,46	0,69	2,26			3,24	1,15	1,44
<i>epi</i> - α -Muurolol	1647	1642	S	1,13	3,28				1,1	1,68				0,32	
			C	0,73	3,25	0,77			0,9	2,69	1,89				
α -Muurolol	1647	1646	S	2,46	2,51	1,53		1,2	0,72	0,68				0,63	
			C	0,44	2,64			1,07	0,71	1,58				0,63	
Cubenol	1650	1646	S			0,44									
			C											3,45	
α -Eudesmol	1658	1653	S					11,57						17,35	
			C					12,04							
α -Cadinol	1658	1654	S	2,4	8,89	2,78			2,09	3,39	1,32	0,21		1,5	
			C	2,48	9,51	3,52			1,89	7,15			0,58	0,86	

Constituintes ^a	IR calc	IR lit	Per	Área relativa do pico (%)												
				PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV	
Selin-11-en-4- α -ol	1659	1658	S C					0,35								
Neointermedeol	1662	1660	S C						1,32					1,25		
14-Hidroxi- <i>cis</i> -cariofileno	1665	1666	S C					0,36								
<i>allo</i> -Himachalol	1669	1662	S C			6,15										
<i>epi</i> - β -Bisabolol	1672	1671	S C									2,84				
β -Bisabolol	1674	1675	S C						2,05				9,49			
Apiol	1677	1678	S C												1,14	
<i>epi</i> - α -Bisabolol	1687	1684	S C						0,98				0,81			
α -Bisabolol	1688	1685	S C					3,12	1,45							4,79
Eudesm-11-en-4- α , 6- α -diol	1808	1802	S C									1,10				

Período Seco

Monoterpenos não-oxigenados (%)				14,34	13,76	4,10	22,71	2,05	5,78	3,66	2,41	3,72	3,27	17,64	8,30
Monoterpenos oxigenados (%)				0,00	0,43	17,79	0,33	5,43	0,23	0,00	7,43	0,00	0,00	16,78	1,43
Sesquiterpenos não-oxigenados (%)				64,55	51,37	32,38	18,08	38,78	57,17	73,23	82,85	88,41	76,53	26,23	55,10
Sesquiterpenos oxigenados (%)				18,92	30,09	43,68	0,24	51,21	34,33	19,79	1,32	5,29	16,58	30,35	35,15
Arilpropanoides (%)				0,00	0,38	0,00	58,36	1,37	0,00	0,00	1,4	0,00	0,00	3,82	0,00
Outros constituintes (%)				1,75	1,58	0,32	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,37	0,00
Total de constituintes no OE (%)				99,56	97,61	98,27	99,85	98,84	97,51	96,68	95,41	97,42	96,38	96,19	99,98

Rendimento (%)	0,09	0,12	0,14	0,11	0,07	0,09	0,06	0,20	0,07	0,04	0,56	0,03
Período Chuvoso	PAA	PAH	PAL	PAN	PAP	PDP	PDV	PG	PLA	PLL	PM	PV
Monoterpenos não-oxigenados (%)	3,62	15,63	1,75	1,70	0,38	3,52	1,61	9,80	1,76	1,27	13,77	1,45
Monoterpenos oxigenados (%)	0,00	0,26	8,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62	0,00	0,61	16,12	0,00
Sesquiterpenos não-oxigenados (%)	67,99	45,71	32,87	41,45	28,14	56,69	72,23	58,96	96,83	54,83	27,86	83,85
Sesquiterpenos oxigenados (%)	18,59	32,89	50,51	0,38	64,44	34,07	24,95	21,35	1,41	35,77	29,31	9,48
Arilpropanoides (%)	0,00	0,00	0,00	53,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,00
Outros constituintes (%)	0,70	1,52	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00	1,02	0,00	0,36	5,02	0,00
Total de constituintes no OE (%)	90,9	96,01	93,90	96,56	94,84	94,28	98,79	91,75	100,00	92,84	93,00	94,78
Rendimento (%)	0,13	0,09	0,10	0,13	0,06	0,14	0,07	0,15	0,09	0,08	0,40	0,08

Legenda: ^aAcima de 5%. ^bTodos os constituintes foram identificados por EM e IR de acordo com experimental. ^cConstituintes listados em ordem de eluição. R_{calc} = Índice de retenção calculado (coluna HP-5MS); R_{lit} = índice de retenção da literatura (ADAMS, ROBERT, 2017). ^dPeríodo da coleta: S = Seco (02 e 03/11/2019), C = Chuvoso (08 e 09/02/2020). ^eIdentificado por Shinoda e Shiga (1970); ^fIdentificado por Moreira *et al.* (1997); * talvez um constituinte contaminante de solvente; ** possível marcador químico para as espécies coletadas na região; PAA – *P. arboreum* var. *arboreum*; PAH – *P. arboreum* var. *hirtelum*; PAL – *P. amalago*; PAN – *P. anisum*; PAP – *P. amplum*; PDP – *P. diospyrifolium*; PDV – *P. divaricatum*; PG – *P. gaudichaudianum*; PLA – *P. lepturum* var. *angustifolium*; PLL – *P. lepturum* var. *lepturum*; PM – *P. mollicomum*; PV – *P. vicosanum*.

ANEXO - Artigo publicado na Revista Virtual de Química - <https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210067>

6

RVQ Revista Virtual de Química

^a Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia, Pós-graduação em Biologia Vegetal, Maracanã, CEP 20550-013, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

^b Departamento de Produtos Naturais, Farmanguinhos, Fundação Oswaldo Cruz, Manguinhos, CEP 21041-250, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

^c Centro de Responsabilidade Socioambiental do Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro, Jardim Botânico, CEP 22460-030, Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^d Diretoria de Pesquisa do Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro, Jardim Botânico, CEP 22460-030, Rio de Janeiro-RJ, Brazil

*E-mail: davysonmoreira@hotmail.com

Recebido: 22 de Março de 2021

Aceito: 22 de Março de 2021


Publicado online: 6 de Outubro de 2021

Article

<https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210067>

Chemodiversity of Essential Oils in *Piper* L. (Piperaceae) Species from Marambaia Island, Rio de Janeiro-RJ, Brazil

Quimodiversidade de Óleos Essenciais em Espécies de Piper L. (Piperaceae) da Restinga da Ilha da Marambaia, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

Rudá Antas Pereira,^a Ygor Jessé Ramos,^{a,b,c} George Azevedo de Queiroz,^c Elsie Franklin Guimaraes,^d Anna Carina Antunes e Defaveri,^c Davyson de Lima Moreira^{a,b,*} 

This study aimed to determine the pattern of chemodiversity from the chemical composition of the leaf essential oil (EO) of ten species and two varieties of *Piper* (*Piper amalago* L.; *P. amplum* Kunth; *P. anisum* (Spreng.) Angely; *P. arboreum* Aubl. var. *arboreum*; *P. arboreum* var. *hirtelum* Yunck.; *P. diospyrifolium* Kunth; *P. divaricatum* G. Mey.; *P. gaudichaudianum* Kunth; *P. lepturum* (Kunth) C.DC. var. *lepturum*; *P. lepturum* var. *angustifolium* (C.DC.) Yunck.; *P. mollicomum* Kunth and *P. vicosanum* Yunck.) collected in the Marambaia Island, Rio de Janeiro (Brazil). The main compounds identified in the EO were Linalool, Guaiol, 1-Butyl-3,4-methylenedioxybenzene, *iso*-Leptospermon, α -Eudesmol, *trans*-Nerolidol, Germacrene D, β -Elemene, 7-*epi*- α -Selinene, 1,8-Cineole, α -Eudesmol, α -Copaene, *trans*- γ -Bisabolene, Bicylogermacrene and β -Bisabolol. In the chemometric analysis performed, it was possible to find correlations between the taxonomic characteristics of the genus *Piper* and the chemical composition of EO. In addition to registering *trans*-Caryophyllene as chemodiversity standard for this genus in this region. It is also the first study to compare the chemical composition of *Piper arboreum* Aubl. var. *arboreum* and *Piper arboreum* var. *hirtelum* Yunck.

Keywords: Piper, Essential Oil, monoterpenes, sesquiterpenes, Chemodiversity