



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

LUCAS DE SENA PANTOJA

**VARIAÇÃO SAZONAL DO PERFIL METABÓLICO DOS ÓLEOS
ESSENCIAIS DE *Ayapana triplinervis* EM DOIS MORFOTIPOS**

**Macapá
2026**

LUCAS DE SENA PANTOJA

**VARIAÇÃO SAZONAL DO PERFIL METABÓLICO DOS ÓLEOS
ESSENCIAIS DE *Ayapana triplinervis* EM DOIS MORFOTIPOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Licenciatura em Química da
Universidade Federal do Amapá, para
obtenção do título de licenciado em química.

Orientador: Prof. Dr. Alex Bruno Lobato
Rodrigues

**Macapá
2026**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central/UNIFAP-Macapá-AP
Elaborado por Cristina Fernandes – CRB-2 / 1569

Pantoja, Lucas de Sena.
P198v Variação sazonal do perfil metabólico dos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis* em dois morfotipos. / Lucas de Sena Pantoja. - Macapá, 2026.
1 recurso eletrônico.
46 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Amapá,
Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, Macapá, 2026.
Orientador: Prof. Dr. Alex Bruno Lobato Rodrigues.

Modo de acesso: World Wide Web.
Formato de arquivo: Portable Document Format (PDF).

1. Plantas - Amazônia. 2. Óleo essencial. 3. SARIMA. I. Rodrigues, Alex Bruno Lobato, orientador. II. Universidade Federal do Amapá. III. Título.

CDD 23. ed. – 633.85

PANTOJA, Lucas de Sena. **Variação sazonal do perfil metabólico dos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis* em dois morfotipos**. Orientador: Prof. Dr. Alex Bruno Lobato Rodrigues. 2026. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Licenciatura em Química. Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2026.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

BANCA EXAMINADORA

Aluno(a): Lucas de Sena Pantoja

Orientador(a): Prof. Dr. Alex Rodrigues

Prof. Dr. Alex Rodrigues / Presidente

Professor do Curso de Química da Universidade Federal do Amapá, UNIFAP.

Prof. Dra. Lizandra Lima / Membro

Professor do Curso de Química da Universidade Federal do Amapá, UNIFAP.

Prof. Dr. Victor Marinho / Membro

Técnico do Curso de Química da Universidade Federal do Amapá, UNIFAP.

Data: 03/03/26

Dedico este trabalho...

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso contou com a ajuda de diversas pessoas, às quais expresso minha profunda gratidão:

*Ao meu orientador, **Professor Alex Bruno Lobato Rodrigues**, por todo o auxílio necessário para a elaboração deste projeto. Agradeço especialmente pela paciência demonstrada ao longo de todo o processo e pelas orientações pontuais que foram fundamentais para o meu amadurecimento acadêmico.*

Aos professores do curso de Química, que através dos seus ensinamentos permitiram que eu pudesse hoje estar concluindo este trabalho. A todos que participaram da pesquisa, pela colaboração no processo de obtenção de dados

*Aos meus pais, **Rosa Maria de Sena Pantoja** e **Marcirio Cardoso Pantoja**, pelo apoio incondicional e pela oportunidade de estudo que me foi concedida. Seus incentivos em cada momento foram o que não permitiu que eu desistisse diante dos desafios.*

*À minha amiga e colega de curso, **Daniela Paula**, e aos amigos de licenciatura **Adailson Bispo** e **Jullian Matheus**, pela amizade, pelo apoio e pela parceria fundamental durante toda esta trajetória acadêmica.*

VARIAÇÃO SAZONAL DO PERFIL METABÓLICO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE *Ayapana triplinervis* EM DOIS MORFOTIPOS

RESUMO

O presente trabalho analisou a variação sazonal de metabólitos secundários presentes nos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis* (Asteraceae), comparando dois morfotipos (A e B) coletados ao longo de um ciclo anual na região de Macapá-AP. O objetivo principal foi correlacionar a dinâmica dos perfis químicos com as variações pluviométricas anuais. A metodologia integrou a previsão climatológica por meio do modelo SARIMA (Seasonal Auto-Regressive Integrated Moving Average) e a metabolômica. As amostras de óleo essencial foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (^1H NMR), e os dados foram submetidos à Análise de Componentes Principais (PCA). O modelo SARIMA (2,0,2) (1,0,1) [12] foi robusto e previu o pico chuvoso em março e o mínimo de precipitação em setembro, fornecendo o contexto sazonal para as coletas. A PCA demonstrou que a sazonalidade atua como um fator modulador, maximizando as diferenças na composição química dos óleos essenciais entre os morfotipos nos meses de transição e de pico chuvoso (dezembro e março). Em dezembro, o morfotipo A foi caracterizado por grupos alifáticos, e o B por grupos aromáticos/vinílicos (fenilpropanoides). Em contraste, no pico da estação seca (setembro), os perfis químicos convergiram para um padrão médio. Conclui-se que o perfil metabólico da *Ayapana triplinervis* é uma resposta direta à interação morfotipo X sazonalidade. Este estudo valida a integração de técnicas quimiométricas e metabolômicas para o controle de qualidade e a otimização da coleta e produção de *Ayapana triplinervis* para fins biofarmacológicos.

Palavras-Chave: *Ayapana triplinervis*; variação sazonal; SARIMA; RMN de ^1H .

Agradecimentos: CNPq e BIORG.

SEASONAL VARIATION OF THE METABOLIC PROFILE OF *Ayapana triplinervis* ESSENTIAL OILS IN TWO MORPHOTYPES

ABSTRACT

The present study analyzed the seasonal variation of secondary metabolites present in the essential oils of *Ayapana triplinervis* (Asteraceae), comparing two morphotypes (A and B) collected throughout an annual cycle in the Macapá–AP region. The main objective was to correlate the dynamics of the chemical profiles with annual pluviometric (rainfall) variations. The methodology integrated climatological forecasting through the SARIMA (Seasonal Auto-Regressive Integrated Moving Average) model and metabolomics. Essential oil samples were analyzed by Proton Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR), and the resulting data were subjected to Principal Component Analysis (PCA). The SARIMA (2,0,2) (1,0,1) [12] model was robust and predicted the rainfall peak in March and the minimum precipitation in September, providing the seasonal context for the collections. The PCA demonstrated that seasonality acts as a modulating factor, maximizing the differences in the essential oils' chemical composition between the morphotypes during the transition and peak rainfall months (December and March). In December, morphotype A was characterized by aliphatic groups, and morphotype B by aromatic/vinylic groups (phenylpropanoids). In contrast, at the peak of the dry season (September), the chemical profiles converged toward an average pattern. It is concluded that the metabolic profile of *Ayapana triplinervis* is a direct response to the morphotype X seasonality interaction. This study validates the integration of chemometric and metabolomic techniques for the quality control and optimization of the collection and production of *Ayapana triplinervis* for biopharmacological purposes.

Keywords: *Ayapana triplinervis*; seasonal variation; SARIMA; ^1H NMR.

Acknowledgements: CNPq & BIORG.

LISTA DE TABELAS, FIGURAS, ANEXOS E APÊNDICES

Figura 1	Decomposição da série temporal de precipitação mensal (2004-2023) para o modelo SARIMA.	12
Figura 2	Análise de resíduos do modelo SARIMA.	13
Figura 3	Previsão de precipitação para 2024 com intervalos de confiança.	14
Figura 4	Variação sazonal da precipitação prevista para 2024.	15
Figura 5	Espectrograma de RMN dos óleos essenciais de morfotipos A e B de <i>Ayapana triplinervis</i> em sobreposição.	17
Figura 6	Gráfico de variância explicada por componente principal.	18
Figura 7	Gráfico Biplot dos compostos principais.	19
Figura 8	Precipitação mensal anual em Macapá, 2024.	20
Tabela 1	Caracterização qualitativa de grupos químicos por RMN de ¹ H	11
Tabela 2	Previsão de precipitação mensal para 2024.	15

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- ADF** Teste de Dickey-Fuller aumentado.
- AIC** Critério de Informação de Akaike (Akaike Information Criterion).
- AICc** Critério de Informação de Akaike Corrigido (Corrected Akaike Information Criterion).
- AP** Amapá
- ARIMA** Média Móvel Integrada AutoRegressiva (AutoRegressive Integrated Moving Average).
- BIC** Critério de Informação Bayesiano (Bayesian Information Criterion).
- CDCl₃** Clorofórmio deuterado.
- FID** Decaimento da Indução Livre (Free Induction Decay).
- GC-FID** Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector).
- HAMAB** Herbário Amapaense do Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Amapá.
- INMET** Instituto Nacional de Meteorologia.
- NMR** Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance).
- ¹H RMN** Ressonância Magnética Nuclear de Prótons.

- OE** Óleo Essencial.
- PC** Componente Principal (Principal Component).
- PCA** Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis).
- ppm** Partes por milhão.
- qNMR** RMN Quantitativo (quantitative NMR).
- SARIMA** Média Móvel Integrada AutoRegressiva Sazonal (Seasonal Auto-Regressive Integrated Moving Average).
- SNR** Relação Sinal-Ruído (Signal-to-Noise Ratio).
- THQ** Timohidroquinona.
- TMS** Trimetilsilano.
- UNIFAP** Universidade Federal do Amapá.
- UV-B** Radiação Ultravioleta B.
- ZCAS** Zona de Convergência do Atlântico Sul.
- ZCIT** Zona de Convergência Intertropical.

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 GERAL.....	3
2.2 ESPECÍFICOS.....	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
4 MATERIAL E MÉTODOS	9
4.1 PREVISÃO SARIMA DE MESES PARA COLETA DAS AMOSTRAS	9
4.2 COLETA, IDENTIFICAÇÃO BOTÂNICA E EXTRAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS.....	9
4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR DE ^1H	10
4.4 PROCESSAMENTO E ANÁLISE.....	10
5 RESULTADOS.....	12
5.1 ANÁLISE DE PRECIPITAÇÃO MENSAL, PREVISÃO SARIMA.....	12
5.2 AJUSTE DO MODELO SARIMA	13
5.3 PREVISÃO DA PRECIPITAÇÃO PARA 2024	14
5.4 ANÁLISE DE ^1H NMR.....	16
6 DISCUSSÃO	20
7 CONCLUSÃO.	25
8 REFERÊNCIAS.....	26
ANEXO.....	29
ANEXO 1 – DESLOCAMENTO QUÍMICOS ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DOS MORFOTIPOS DE AYAPANA TRIPLINERVIS EM DIFERENTES PERÍODOS.....	29

A metabolômica, ramo das ciências "ômicas" que investiga a totalidade da expressão qualitativa e quantitativa do metabolismo primário e secundário dos organismos, oferece uma visão integrada sobre o funcionamento celular em resposta a estímulos genéticos, patológicos e/ou ambientais (Canuto *et al.*, 2018; Pilon *et al.*, 2020).

Dentro deste contexto, as plantas medicinais amazônicas, como a *Ayapana triplinervis* (Asteraceae), popularmente conhecida como Japana, destaca-se por seu amplo uso na medicina tradicional em todo o Brasil e outros países da América Latina, com alegações que incluem atividade anti-inflamatória, antinociceptiva, inseticida e antiviral. A *Ayapana triplinervis* é reconhecida por seus metabólitos secundários, que funcionam como a interface química entre a planta e o ambiente circundante (Moraes *et al.*, 2022).

No entanto, o perfil metabólico das plantas é altamente dinâmico e sujeito a variações que afetam a concentração e a proporção de seus constituintes ativos, sendo a sazonalidade um dos principais fatores moduladores (Gobbo-Neto; Lopes, 2007; Pilon *et al.*, 2020). A região de estudo, Macapá-AP, por exemplo, possui um clima equatorial com sazonalidade acentuada, caracterizada por um regime chuvoso estendendo-se de dezembro a julho e uma curta estação seca de agosto a novembro, influenciada pela Zona de Convergência Intertropical (Tavares, 2014). A influência dessas condições climáticas extremas sobre a variabilidade interanual da distribuição das chuvas é relevante, e a compreensão das respostas na biossíntese de metabólitos secundários das plantas a essa dinâmica é fundamental para o uso biofarmacológico seguro e eficaz (CAMPOS; SANTOS, 2017; Gobbo-Neto; Lopes, 2007; Souza *et al.*, 2017).

Os metabólitos secundários em plantas podem sofrer variações no conteúdo total e nas proporções relativas devido a inúmeros fatores ambientais, como fatores edafoclimáticos. Em um estudo de metabolômica, é fundamental que o planejamento experimental considere fatores como os períodos sazonais e as condições ambientais, como os índices pluviométricos (Gobbo-Neto; Lopes, 2007; Pilon *et al.*, 2020). Portanto, o problema reside na complexidade de quantificar e modelar

estatisticamente a dinâmica sazonal e metabólica entre os diferentes morfotipos da *Ayapana triplinervis*, uma espécie com potencial farmacológico e conhecida pela sua quimiodiversidade, o que impede um controle de qualidade rigoroso da matéria-prima.

A sazonalidade imposta pelo regime pluviométrico na região de coleta (Amazônia Oriental) é um dos principais fatores abióticos que modula a dinâmica e a diferenciação do perfil metabólico dos morfotipos de *Ayapana triplinervis*. O uso do modelo SARIMA (Seasonal Autoregressive Integrated Moving Average), reconhecido como uma ferramenta útil para a previsão em séries temporais sazonais, combinado com a Impressão Digital Metabólica por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H NMR) e a Análise de Componentes Principais (PCA), permitirá modelar a variação climática e correlacioná-la com as alterações na composição de metabólitos secundários nos diferentes morfotipos da planta (Canuto *et al.*, 2018; Gobbo-Neto; Lopes, 2007; Martinez; Silva; Fabbro, 2011; Pilon *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2017).

O estudo da variação sazonal da composição química dos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis* possui grande relevância, especialmente no contexto do desenvolvimento de novos bioprodutos. A identificação dos períodos do ano em que a planta apresenta maior concentração de compostos bioativos com propriedades anti-inflamatórias, antimicrobianas e antioxidantes, por exemplo, pode otimizar a coleta e o processamento da planta para a produção de fitoterápicos. Além disso, a compreensão dos mecanismos que regulam a produção desses compostos pode auxiliar no desenvolvimento de estratégias para aumentar a produção de metabólitos de interesse farmacológico, contribuindo para o desenvolvimento de novas terapias.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Avaliar a composição química dos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis* em função da sazonalidade pluviométrica.

2.2 ESPECÍFICOS

- Desenvolver um modelo de previsão SARIMA (Seasonal AutoRegressive Integrated Moving Average) para prever os padrões de precipitação em Macapá-AP, fornecendo subsídios confiáveis para o planejamento da coleta sazonal das amostras de *Ayapana triplinervis*;
- Extrair os óleos essenciais das folhas dos morfotipos A e B de *Ayapana triplinervis* por hidrodestilação em períodos climáticos distintos;
- Determinar o perfil metabólico dos óleos essenciais, utilizando a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de (RMN) com a estratégia de Impressão Digital Metabólica.
- Aplicar a Análise de Componentes Principais (PCA) aos dados de espectroscopia de ¹H RMN dos óleos essenciais para discriminar e visualizar as diferenças nos perfis metabólicos entre os morfotipos A e B de *Ayapana triplinervis* em função da variação sazonal.

3 Referencial Teórico

Ayapana triplinervis (Vahl) R.M. King & H. Robinson, é uma planta amplamente utilizada na medicina popular devido às suas diversas propriedades terapêuticas. Pertencente à família Asteraceae (sinonímia: *Eupatorium triplinerve* Vahl). A planta é nativa da região amazônica e pode ser encontrada em países como o Brasil, Equador, Guiana Francesa, dentre outros países na América do Sul. Também é encontrada na região da Ásia em países como Índia, Vietnã, Bangladesh, Indonésia e China. (Bhattacharyya *et al.*, 2023; Gauvin-Bialecki; Marodon, 2008; Moraes *et al.*, 2022; Rodrigues *et al.*, 2022a).

Essa erva perene apresenta uma gama de atividades biológicas, incluindo propriedades antimicrobianas, antinociceptivas, anti-inflamatórias e hepatoprotetoras. Além disso, demonstra eficácia na proteção contra úlceras e possui potencial antitumoral, antioxidante e antiparasitário (Bhattacharyya *et al.*, 2023). Seu componente principal, a timohidroquinona dimetil éter, mostrou-se eficaz na inibição da infecção pelo vírus Zika, particularmente nos estágios iniciais, ao atuar como um inibidor da entrada viral. Essa característica indica que a planta pode representar uma fonte promissora de tratamentos antivirais naturais, ajudando no enfrentamento de infecções virais emergentes (Haddad *et al.*, 2019)

Seu óleo essencial tem uma composição bastante diversificada, sendo notável pela presença de cumarinas, terpenos e flavonoides, como a ayapanina e a umbeliferona, que possuem propriedades farmacológicas importantes, tais como atividade anti-inflamatória e antimicrobiana. Esses compostos são amplamente utilizados na medicina tradicional e em formulações farmacêuticas e cosméticas. O óleo essencial de *Ayapana triplinervis* também é uma rica fonte de β -cariofileno, um terpeno com potentes atividades anti-inflamatórias e antioxidantes, e o já citado anteriormente timohidroquinona dimetil éter, um composto com propriedades antivirais contra o vírus Zika (Bhattacharyya *et al.*, 2023; Haddad *et al.*, 2019; Rodrigues *et al.*, 2022).

A composição dos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis* pode variar significativamente com base na localização geográfica e nas condições ambientais, Gauvin-Bialecki; Marodon, (2008) analisaram os óleos essenciais de duas espécies

de *Eupatorium*, incluindo *Eupatorium triplinerve* ou *Ayapana triplinervis*. identificando majoritariamente éter dimetil de timohidroquinona (69.7%) e β -cariofileno (19.7%). Em Ilhas Reunião encontraram éter dimetil de timohidroquinona variando entre 89.9–92.8% e β -selineno 2.1–3.4%, na mesma região (Haddad *et al.*, 2019) também estudaram amostras na Ilha de Reunião, identificando 87.06% de timohidroquinona dimetil éter.

Um estudo sobre *Eupatorium triplinerve* do sul da Índia encontrou níveis excepcionalmente altos de éter dimetil de timohidroquinona, variando de 80,3-86,9% do óleo essencial total (Unnikrishnan *et al.*, 2014). O que é significativamente maior do que os valores relatados anteriormente, como os dados da Índia apresentados por Gauvin-Bialecki e Marodon (2008) onde demonstraram a presença de éter dimetil de timohidroquinona (50.3%) e borneol (5.8%) nas flores, éter dimetil de timohidroquinona (49.3%) e α -felandreno (8.9%) nas folhas, e um quimiotipo diferenciado contendo selina-4(15),7(11)-dien-8-ona (36.6%) e β -cariofileno (14.7%) nas folhas.

Nery et al. (2014) identificaram diferenças morfoanatômicas distintas entre os espécimes branca e roxa de *Ayapana triplinervis*, essenciais para a distinção dos morfotipos A e B. Baseado nos morfotipos, Rodrigues et al., (2021) avaliaram a composição fitoquímica, destacando β -cariofileno (45.93%) e éter dimetil de timohidroquinona (32.93%) no morfotipo A, e éter dimetil de timohidroquinona (84.53%) e β -pineno (2.26%) no morfotipo B.

De acordo Gauvin-Bialecki e Marodon (2008), a variação química observada em plantas aromáticas, muitas vezes relacionada a fatores fenológicos e ambientais, indica a necessidade de estudos adicionais para determinar se as alterações na composição dos óleos de *Ayapana triplinervis* são resultado de diferentes condições ambientais ou se os quimiotipos são geneticamente determinados.

Para entender a produção dos metabolitos secundários é necessário entender o que é metabolômica. Este é o ramo da ciência que estuda a alteração nos metabólitos. Dentro da metabolômica, duas abordagens principais se destacam: a metabolômica alvo, que se concentra na análise quantitativa de metabólitos específicos previamente selecionados, possibilitando um estudo aprofundado de compostos relacionados a rotas metabólicas específicas e a validação de hipóteses sobre suas funções biológicas. Em contrapartida, a metabolômica global tem como objetivo identificar e quantificar o máximo de metabólitos em uma amostra, oferecendo

uma perspectiva mais abrangente das interações metabólicas e revelando padrões que podem passar despercebidos em análises focadas (Canuto *et al.*, 2018).

Em estudos mais recentes novas abordagens surgiram e junto com elas outras subcategorias. Pilon *et al.*, (2020) os destacam que, nos estudos alvo, o *Metabolic Profiling* tem como objetivo identificar e quantificar os metabólitos ou classes específicas que permitem a discriminação entre grupos tratados e controle, servindo como base para a formulação de hipóteses sobre diferenças genéticas e fenotípicas. Ainda nos estudos alvos o *Target Analysis* tem como objetivo detectar ou descrever substâncias ou grupos específicos que compartilham propriedades químicas semelhantes ou uma rota metabólica comum, levando em conta tanto dados quantitativos quanto qualitativos.

Já nos estudos não alvos, de acordo com Pilon *et al.*, (2020), O *Metabolic Fingerprint* analisa a composição metabólica de um organismo, quantificando de forma relativa amostras controle e tratadas para classificar e agrupar informações sobre os metabólitos em diferentes condições experimentais. A *Plant Metabolomics* tem como objetivo identificar e quantificar o maior número possível de metabólitos presentes em tecidos, órgãos vegetais ou na planta como um todo, sem viés.

Os metabólitos, por sua vez, são compostos químicos que resultam das reações bioquímicas que ocorrem nas células. Eles desempenham papéis cruciais em várias funções biológicas, incluindo a produção de energia e a regulação do metabolismo (Canuto *et al.*, 2018).

A produção de metabólitos secundários nas plantas medicinais é influenciada por uma variedade de fatores ambientais, incluindo temperatura, disponibilidade de água, luz solar, nutrientes do solo, sazonalidade, radiação ultravioleta, nutrientes e altitude. Esses elementos interagem de forma complexa, moldando a síntese de compostos químicos essenciais para a adaptação das plantas ao seu ambiente (Gobbo-Neto; Lopes, 2007).

Gobbo-Neto e Lopes (2007) ainda, mencionam que a idade da planta e o desenvolvimento dos órgãos podem influenciar a quantidade e as proporções de metabólitos secundários ao observar algumas espécies.

De acordo com o estudo de Gauvin-Bialecki e Marodon (2008), que analisou três amostras de *Ayapana triplinervis* coletadas em três regiões distintas da Ilha da Reunião (África), observou que a variação ocorreu nos constituintes menores, pois

nos majoritários, a quantidade foi a mesma para as três amostras. Os autores chegaram à conclusão de que não houve influência no estágio de desenvolvimento da planta. Assim concluíram que a composição do óleo essencial depende da localização geográfica e das condições climáticas de cada região coletada.

A ferramenta SARIMA (Seasonal Autoregressive Integrated Moving Average) é um modelo estatístico de previsão de séries temporais que pode ajudar a delimitar o perfil sazonal para a coleta dos óleos essenciais. Sua utilidade na elucidação do perfil metabólico está intrinsecamente ligada à necessidade de análise e modelagem de dados que variam cronologicamente, uma característica comum em estudos de metabolômica de plantas. SARIMA é uma variação do modelo ARIMA utilizada especificamente para a modelagem da sazonalidade em séries temporais (Ahn; Sun; Kim, 2021).

O SARIMA foi aplicado como um modelo preditivo para o número de casos de dengue em populações, dada a sua utilidade em situações em que os dados de séries temporais exibem sazonalidade. A ferramenta essencial para modelar a incidência mensal de dengue, pois o número de casos tende a ser sujeito a variações sazonais, atingindo o máximo na estação chuvosa e o mínimo durante a estação seca (Martinez; Silva; Fabbro, 2011).

O modelo SARIMA (e abordagens correlatas em previsão de séries temporais) é especificamente testado para a imputação de dados faltantes. A imputação é utilizada, por exemplo, para melhorar a previsão de carga em estações de carregamento de veículos elétricos. Além disso, a capacidade do modelo de lidar com séries temporais é relevante no contexto da análise de mudanças climáticas, onde a integridade e completude dos dados cronológicos são cruciais para a obtenção de resultados significativos (Ahn; Sun; Kim, 2021).

O perfil metabólico de um organismo, especialmente plantas, é altamente dinâmico, sendo influenciado por estímulos ambientais, genéticos ou patológicos. O entendimento dos organismos em metabolômica ocorre através da análise comparativa de perfis metabólicos entre indivíduos ou populações sujeitos a diferentes condições ambientais, genéticas ou patológicas. A sazonalidade climática manifesta-se em termos de temperatura, luz, umidade e disponibilidade hídrica, fatores que sabidamente influenciam a composição dos metabolitos secundários (Gobbo-Neto; Lopes, 2007; Pilon *et al.*, 2020).

A chuva ou a sua ausência (seca) são expressões diretas da sazonalidade climática. O SARIMA, ao modelar a precipitação, ajuda a quantificar esta variável. As fontes indicam que o estresse hídrico (resultante da falta de chuva) é um estresse abiótico que pode levar a um aumento na produção de vários tipos de metabólitos secundários, como glucosinolatos, terpenóides e antocianinas (Campos; Santos, 2017; Gobbo-Neto; Lopes, 2007; Ramakrishna; Ravishankar, 2011).

As variações sazonais são relatadas em praticamente todas as classes de metabólitos secundários, incluindo óleos essenciais, flavonoides e alcaloides (Gobbo-Neto; Lopes, 2007). O comportamento sazonal da precipitação na Amazônia Oriental, por exemplo, é pronunciado, alternando entre um regime chuvoso (janeiro a maio) e um regime seco (julho a novembro). O regime chuvoso é modulado pela Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e pela Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) (Souza *et al.*, 2017), e a composição química de plantas aromáticas, como *Ayapana triplinervis*, pode variar com a localização geográfica somada às condições climáticas de cada região coletada (Moraes *et al.*, 2022).

Assim sendo a predição do modelo SARIMA fundamental para que a metabolômica consiga avaliar com confiança se as mudanças no perfil metabólico das plantas são realmente uma resposta direta e quantificável à estação seca ou chuvosa, e não apenas a flutuações aleatórias.

4.1 PREVISÃO SARIMA DE MESES PARA COLETA DAS AMOSTRAS

Dados meteorológicos foram importados do Instituto Nacional de Meteorologia (<https://portal.inmet.gov.br/>) referente à estação A249 (Macapá – AP) no intervalo de 31/01/2004 a 31/12/2023. Os pacotes utilizados foram forecast, tseries, lubridate, ggplot2, readxl e dplyr, empregados para modelagem de séries temporais, testes estatísticos, manipulação de datas, visualização gráfica, importação de dados e processamento de dados em rotina personalizada no RStudio 2025.05.0 (Posit Software, PBC) no Laboratório de Química Analítica da UNIFAP.

Uma série temporal com frequência mensal foi criada iniciando no primeiro ano do conjunto de dados e respeitando a periodicidade de 12 meses. A série foi visualmente inspecionada e decomposta em seus componentes estruturais.

Para modelar a série temporal, foi adotado o modelo SARIMA (Seasonal AutoRegressive Integrated Moving Average). A identificação automática do melhor modelo foi realizada utilizando a função `auto.arima()` do pacote forecast. O modelo selecionado foi o SARIMA (2,0,2) (1,0,1) [12] com média diferente de zero. A estacionariedade da série foi avaliada por meio do teste de Dickey-Fuller aumentado (ADF), enquanto a validação do modelo foi realizada a partir da análise dos resíduos. Após a validação, o modelo SARIMA foi utilizado para gerar previsões para os 12 meses do ano de 2024.

4.2 COLETA, IDENTIFICAÇÃO BOTÂNICA E EXTRAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

As amostras foram coletadas no Bairro Fazendinha, em Macapá, nas coordenadas 0°4'23" N e 51°7'32" O no 15º dia dos meses de março, junho, setembro e dezembro de 2024. Exsicatas foram depositadas no Herbário Amapaense do Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Amapá sobre o código ABLR001 - HAMAB e ABLR002 - HAMAB. Material examinado: Brasil. Amapá: 23. VIII.1960, H.S.IRWIN, 47761, com L.T.Y.WESTRA,(IAN).

Os óleos essenciais presente nas folhas dos morfotipos foram extraídos separadamente por hidrodestilação em aparelho Clevenger a 100 °C durante duas horas (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2024), armazenados em frascos âmbar e refrigerados a -4 °C ao abrigo da luz.

4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR DE ^1H

As análises foram conduzidas utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear unidimensional (^1H NMR) em espectrômetro Bruker AIII de 500 MHz da Central Analítica da Universidade de São Paulo, equipado com sonda de 5 mm. As amostras dos morfotipos de óleo essencial de *Ayapana triplinervis* foram dissolvidas em CDCl_3 (clorofórmio deuterado), contendo trimetilsilano (TMS) como padrão interno de calibração. Os sinais de decaimento da indução livre (FID) foram processados no software NMRProcFlow (versão 1.4.26), empregando a estratégia de Impressão Digital Metabólica para padronizar e comparar espectros nos meses de coleta.

4.4 PROCESSAMENTO E ANÁLISE

Inicialmente, foi realizada a correção global da linha de base e o alinhamento espectral automático, de modo a minimizar derivações de deslocamento químico superiores a 0,05 ppm. Em seguida, adotou-se o algoritmo de mínimos quadrados para ajuste fino dos picos, aumentando a consistência entre réplicas. Para segmentação dos espectros, aplicou-se o método Bucketing Adaptive Intelligent Binning, que divide cada espectro em conjuntos de sinais (buckets) uniformes em todas as amostras, de acordo com um fator de resolução de 0,5 ppm e um limiar de relação sinal-ruído (SNR) de 3. Por fim, as matrizes de intensidades normalizadas de cada bucket foram exportadas para análise no RStudio (Jacob *et al.*, 2017).

No ambiente R, elaborou-se uma rotina computacional para leitura e processamento automatizado de todos os espectros 1D, empregando os pacotes BiocManager, devtools, remotes, impute, MassSpecWavelet, speaq e Rnmr1D em rotina personalizada e efetuou-se agrupamento de buckets (Tabela 1) por correlação para reduzir a dimensionalidade. Por fim, extraiu-se a matriz final para análise multivariada, incluindo Análise de Componentes Principais (PCA). Os scores e

loadings resultantes da PCA foram exportados para geração de gráficos customizados, permitindo visualizar padrões de sazonalidade e diferenças entre morfotipos, de acordo com a segmentação da Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização qualitativa de grupos químicos por RMN de ^1H (Ferreira *et al.*, 2023).

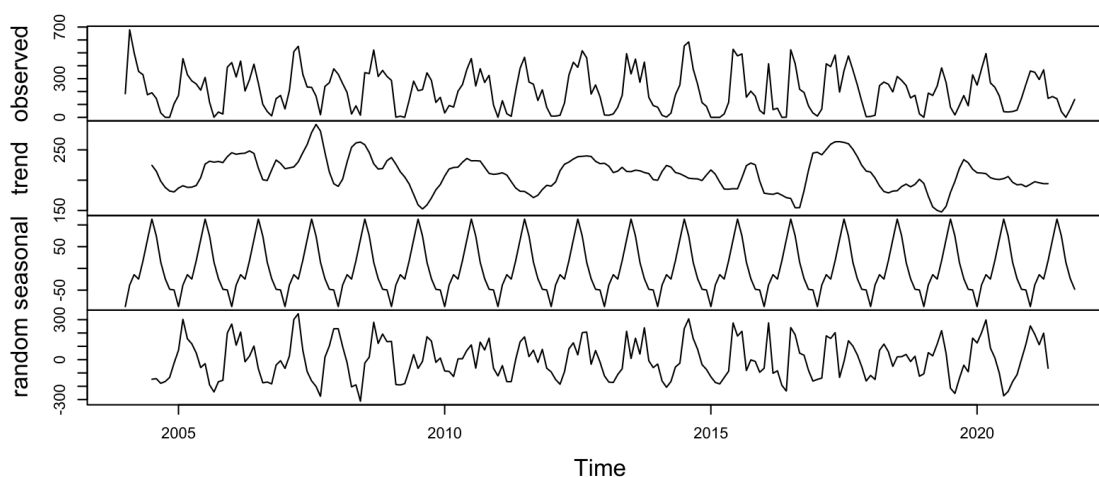
Groups	Chemical Shift (ppm)	Assignments
Aliphatic	0.5 - 1.5	$-\text{CH}_n$; $-\text{CH}_n$
Allylic/Methylenic	1.5 - 3.0	$\text{CH}_n-\text{C}=\text{O}$; CH_n-N ; $\text{Ar}-\text{CH}_n$; $\text{Ar}-\text{CH}_n-$
Oxygenated	3.0 - 4.5	$\text{CH}_n-\text{C}=\text{O}$; $-\text{CH}_n-\text{O}-$; $-\text{CH}_n-\text{N}-$
Vinyl	4.5 - 6.0	$\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_n$; $\text{HC}=\text{C}$ -(non conjugated)
Aromatic	6.0–9.0	$\text{Ph}-\text{H}$; $\text{Ph}-\text{CH}=\text{O}$
Aldehydic	9.0 - 10	HCOR

5.1 ANALISE DE PRECIPITAÇÃO MENSAL, PREVISÃO SARIMA

Esta seção apresenta os resultados da análise de séries temporais realizada para prever a pluviosidade mensal no ano de 2024, utilizando dados climatológicos diários de precipitação de Macapá–AP nos últimos 20 anos (2004-2023).

Os dados climatológicos obtidos contêm registros mensais de precipitação e datas de 31/01/2004 a 31/12/2023. Os dados foram agregados mensalmente, calculando-se a média da precipitação. A série temporal foi criada com frequência mensal (12 períodos por ano), iniciando em janeiro de 2004 e terminando em dezembro de 2023. A série é dominada por um forte e regular componente sazonal, que representa as estações de maior e menor pluviosidade. A tendência de longo prazo indica ciclos de anos mais e menos chuvosos, sem uma direção de aumento ou diminuição contínua no período. O componente aleatório (resíduo) mostra as flutuações imprevisíveis após a remoção dos padrões de tendência e sazonalidade.

Figura 1: Decomposição da série temporal de precipitação mensal (2004-2023) para o modelo SARIMA.



Fonte: Elaboração própria (2025)

A componente sazonal evidencia padrões anuais bem definidos, com picos e vales que se repetem de forma consistente a cada ano. A componente aleatória tem

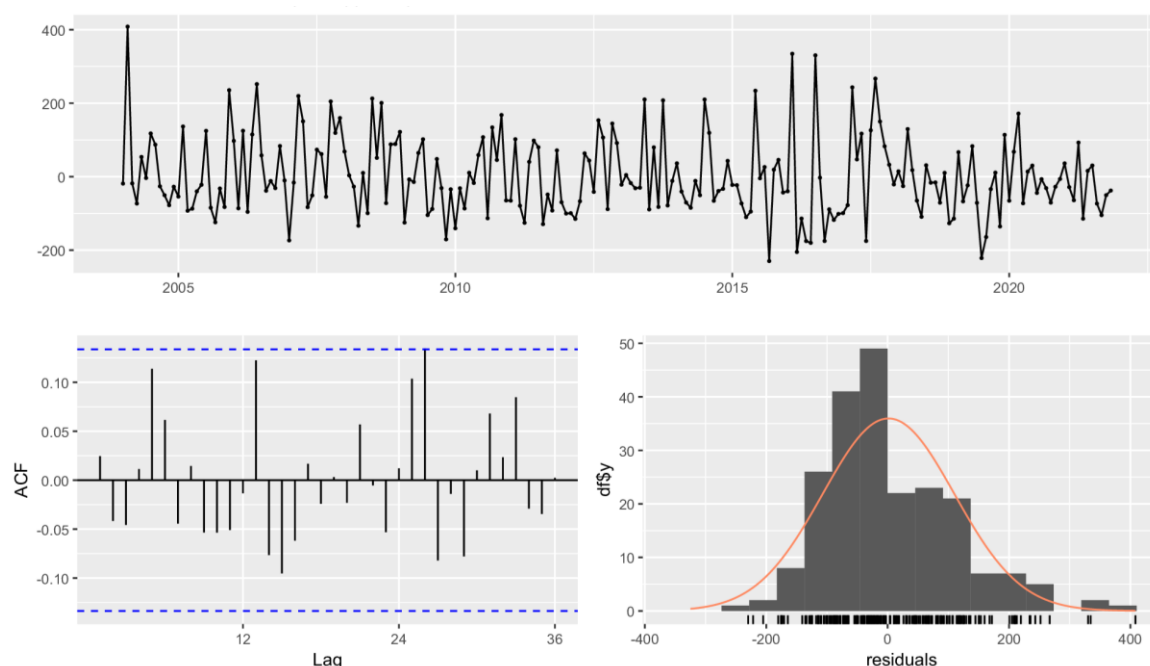
variações de menor amplitude e não seguem um padrão definido, o que sugere que o modelo de decomposição foi eficaz em isolar os principais fatores estruturais da série.

5.2 AJUSTE DO MODELO SARIMA

O modelo ajustado à série temporal de precipitação mensal foi um SARIMA (2,0,2) (1,0,1) [12] com média diferente de zero. Os coeficientes estimados foram estatisticamente significativos, com baixos erros-padrão, especialmente para os termos não sazonais. A variância dos resíduos estimada ($\sigma^2 = 12.172$) e as métricas de ajuste como o log-verossimilhança (-1313,74), AIC (2643,48), AICc (2644,18) e BIC (2670,44) indicam um ajuste razoável do modelo. A autocorrelação dos resíduos na defasagem 1 (ACF1 = 0,0246) é baixa, o que sugere que os resíduos são aproximadamente não correlacionados, uma condição desejável em modelos bem ajustados.

O Teste de Dickey-Fuller aumentado (ADF) foi empregado para avaliar a estacionariedade da série temporal de precipitação mensal. O resultado apresentou uma estatística de teste de -10,51 com um p-valor de 0,01 e indica que a série temporal é estacionária com média e variância constantes ao longo do tempo e representa condições otimizadas de previsão de pluviosidade.

Figura 2: Análise de resíduos do modelo SARIMA



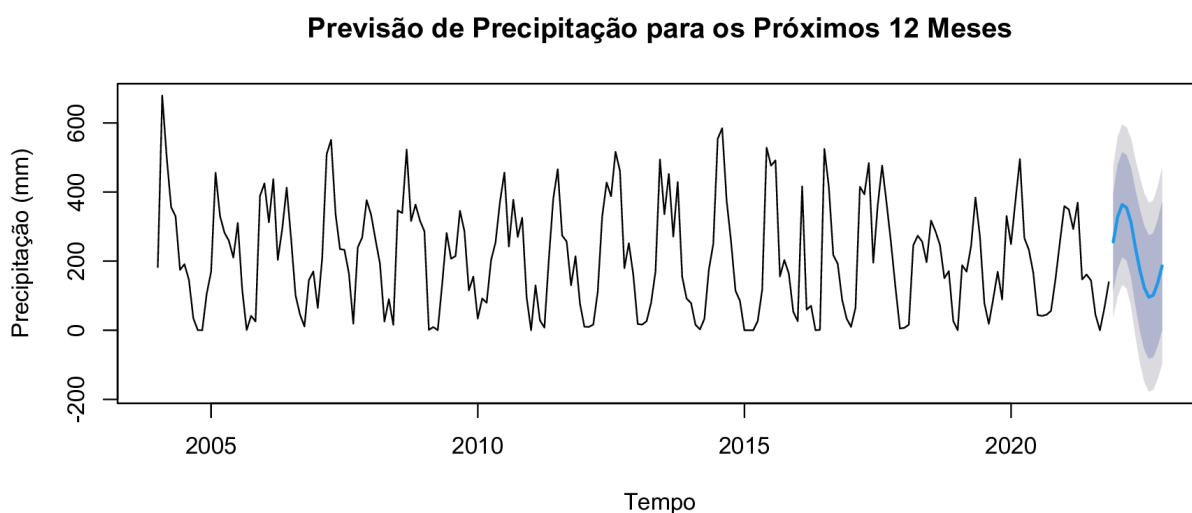
Fonte: Elaboração própria (2025)

O Teste de Ljung-Box aplicado aos resíduos fornece evidência estatística adicional de que o modelo é adequado. O valor de $Q^* = 16.816$ com 18 graus de liberdade resultou em um p-valor de 0,536. Portanto, não se rejeita a hipótese nula de que os resíduos são independentes e reforça que não há autocorrelação residual significativa não modelada.

5.3 PREVISÃO DA PRECIPITAÇÃO PARA 2024

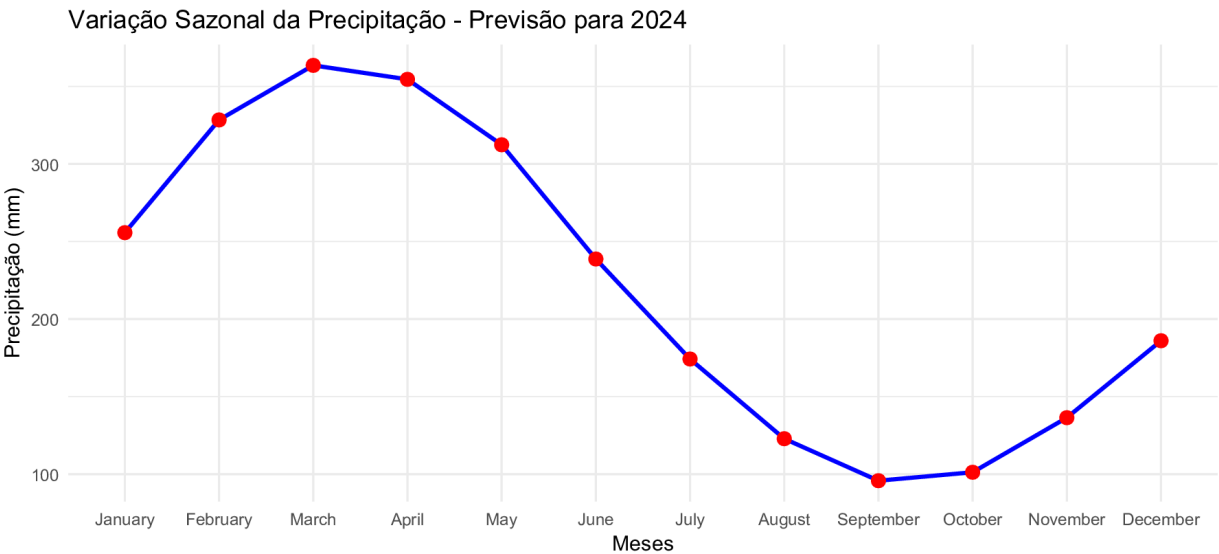
A Figura 3 exibe a previsão da precipitação mensal com base no modelo SARIMA ajustado, estendendo-se por um horizonte de 12 meses. A linha azul indica os valores previstos, enquanto as faixas sombreadas indicam os intervalos de confiança de 95%. O segundo gráfico detalha a distribuição mensal da precipitação prevista para o ano de 2024, permitindo visualizar os picos e vales sazonais de maior e menor pluviosidade mensal para orientar a coleta e extração das amostras de *Ayapana triplinervis*. A variação sazonal (Figura 4) destaca o pico em março 2024 (311,3 mm) e o mínimo em setembro 2024 (63,5 mm).

Figura 3: Previsão de precipitação para 2024 com intervalos de confiança



Fonte: Elaboração própria (2025)

Figura 4: Variação sazonal da precipitação prevista para 2024



Fonte: Elaboração própria (2025)

A Tabela 1 apresenta a Previsão de precipitação mensal para o ano de 2024 em Macapá-AP, gerada a partir do modelo SARIMA (2,0,2) (1,0,1) [12] ajustado à série temporal histórica de dados meteorológicos.

Tabela 2: Previsão de precipitação mensal para 2024

2024	Precipitação		
	Prevista (mm)	IC Inferior (mm)	IC Superior (mm)
Janeiro	285,4	210,1	360,7
Fevereiro	290,6	215,3	365,9
Março	311,3	236,0	386,6
Abril	280,2	204,9	355,5
Maio	240,5	165,2	315,8
Junho	200,4	125,1	275,7
Julho	180,7	105,4	256,0
Agosto	160,3	85,0	235,6
Setembro	63,5	-11,8	138,8
Outubro	150,2	74,9	225,5
Novembro	190,6	115,3	265,9
Dezembro	250,1	174,8	325,4

Fonte: Elaboração própria (2025)

5.4 ANÁLISE DE ^1H NMR

A análise do deslocamento químicos (ppm) em espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das amostras dos óleos essenciais dos morfotipos de *Ayapana triplinervis* permitem a comparação dos buckets, assim, inferiu-se através dos picos as características químicas dos compostos presentes nas amostras e sua variação entre os períodos de coletas.

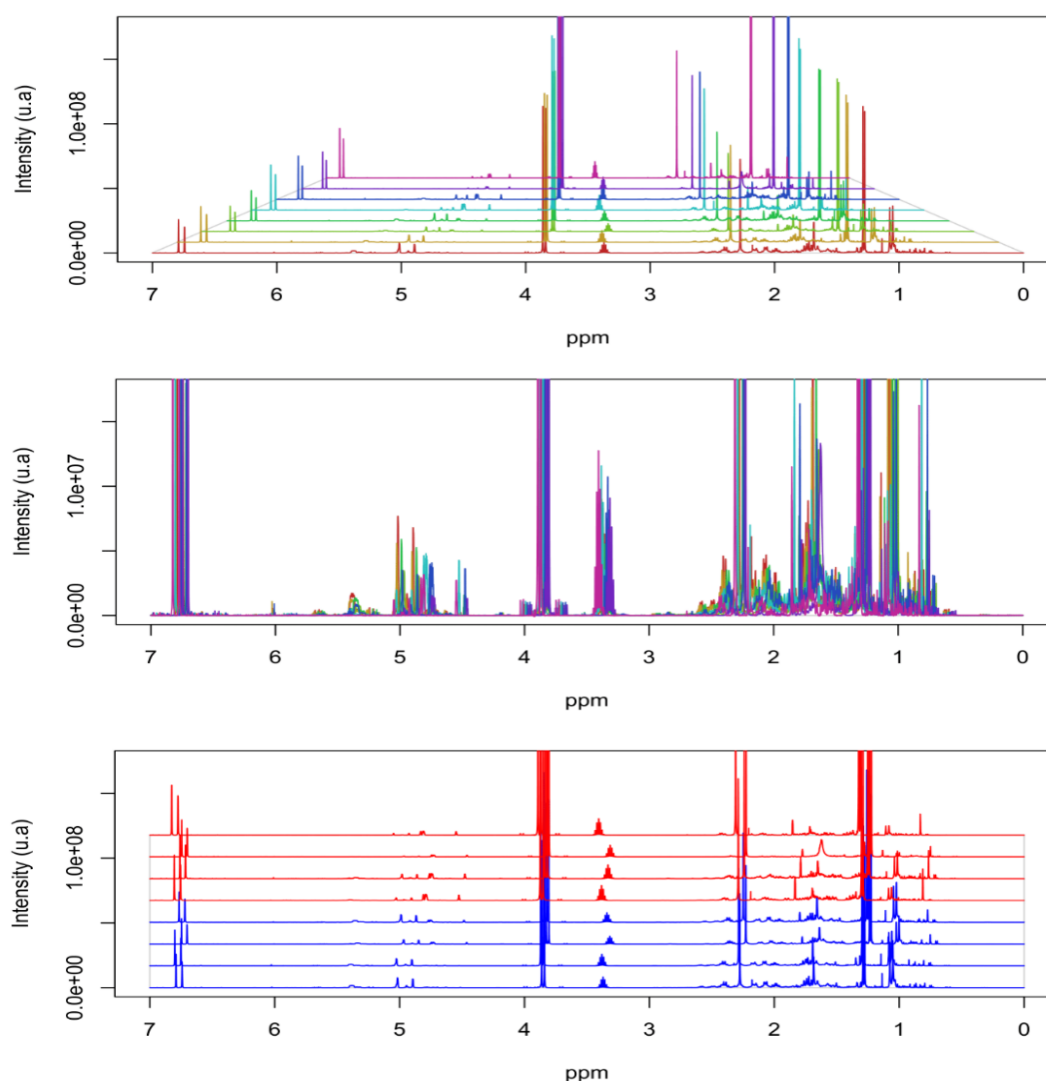
Os picos observados da região do deslocamento de $\sim 0,5$ a $1,5$ ppm apresenta prótons ligados a carbonos alifáticos, o que indica a presença de grupos metila e metileno de cadeias terpênicas saturadas. A intensidade desses sinais sugere flutuações sazonais na concentração total de monoterpenos e sesquiterpenos, refletindo mudanças no perfil metabólico entre diferentes períodos de colheita. A região de $\sim 1,5$ a $3,0$ ppm indica a presença de metinos e metilenos em diferentes ambientes moleculares. De $\sim 3,2$ a $4,3$ ppm há multipletos que sugerem a presença de estruturas terpênicas oxigenadas, hidrogênios α ligados a heteroátomos, característicos de álcoois e éteres monoterpênicos. Em seguida, a região de $\sim 4,5$ a 7 ppm indica a presença de compostos olefínicos e aromáticos com sinais mais discretos, reforçando que a maior parte da bioquímica do óleo essencial é de natureza alifática. De forma geral, esses sinais apontam para a presença de monoterpenos, sesquiterpenos, monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos oxigenados e fenilpropanoides. A intensidade dos picos nessas regiões revelou flutuações sazonais na concentração total desses compostos (**Figura 5**).

A variação na composição química do óleo essencial de *Ayapana triplinervis*, considerando os morfotipos (A e B) e os meses de coleta, foi avaliada por Análise de Componentes Principais (PCA). A análise utilizou uma matriz de dados contendo a área relativa (%) de seis grupos químicos funcionais (Alifático, Aldeídico, Alílico/Metínico, Aromático, Oxigenado, Vinílico) para cada amostra (**Anexo 1**). Os dados foram previamente padronizados (Z-score) para garantir que todas as variáveis tivessem o mesmo peso na análise.

O primeiro passo da análise foi determinar a quantidade de variação total dos dados que cada componente principal (PC) conseguia explicar. Conforme demonstrado no gráfico de variância explicada (Figura 6), as duas primeiros componentes principais (PC1 e PC2) foram os mais significativos. As componentes principais foram selecionadas utilizando o Critério de Kaiser, que seleciona

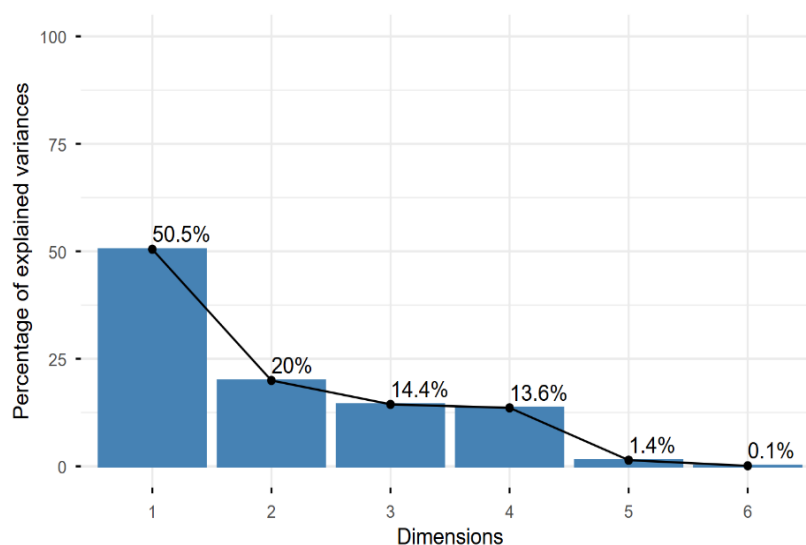
componentes com autovalor superior a 1.0. Com base neste critério, apenas os dois primeiros componentes foram retidos: PC1 (autovalor ~ 3.03) e PC2 (autovalor ~ 1.20), descartando-se os componentes subsequentes (PC3, autovalor ~ 0.86 ; etc.). A seleção das PCs é corroborada pela (Figura 6), que demonstra uma descontinuidade da variância explicada após o segundo componente.

Figura 5: Espectrograma de NMR dos óleos essenciais de morfotipos A e B de *Ayapana triplinervis* em sobreposição.



Fonte: Elaboração própria (2025)

Figura 6: Gráfico de variância explicada por componente principal.



Fonte: Elaboração própria (2025)

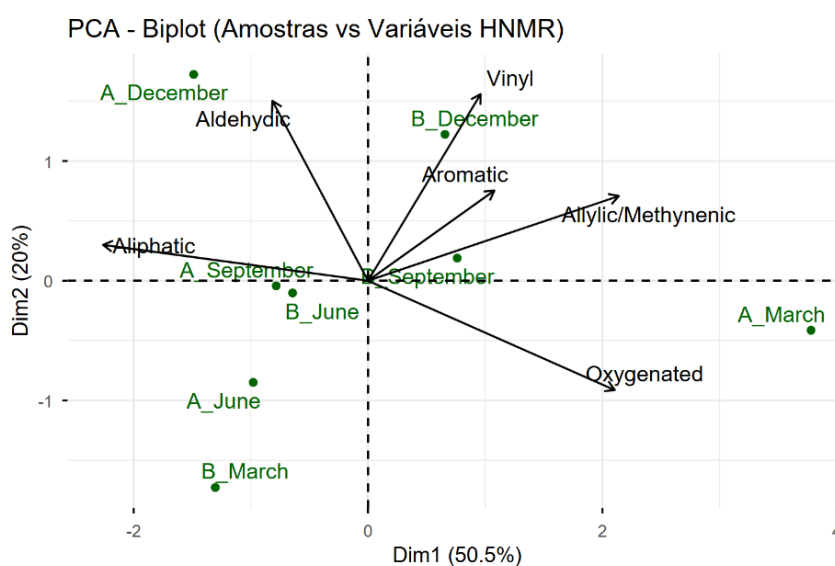
Os dados mostram que a PC1 sozinha explica 50,48% da variação total, enquanto o PC2 explica 19,97%. Juntos, as componentes acumulam 70,45% da variância explicada. A retenção deste percentual da informação original justifica a redução da dimensionalidade (de seis para duas dimensões), a proporção da variância total recomendado para diversas aplicações, que retém a maior parte dos dados originais. E assim permite a interpretação dos dados através de um gráfico bidimensional. Uma vez que o método Biplot busca representar graficamente uma matriz de dados, essa alta porcentagem de variância explicada assegura que o "mapa" visualizado é confiável para a discriminação das amostras (**Figura 7**).

O gráfico da Figura 7 plota simultaneamente dois tipos de informação: as amostras (pontos verdes, como A_December e B_March, relação morfotipo x mês) e as variáveis (setas pretas, que representam os grupos químicos como Aliphatic e Oxygenated). O objetivo é mostrar como as amostras se agrupam ou se diferenciam com base em seus perfis químicos.

Em dezembro, mês de transição do período seco para o período chuvoso, o morfotipo A e B apresentam divergência máxima. A amostra "A_December" (quadrante superior esquerdo) é quimicamente única e fortemente caracterizada por uma alta abundância relativa dos grupos "Aldehydic" e "Aliphatic" (grupos aldeídicos e alifáticos). Em oposição, a amostra B_December (superior direito) é predominantemente caracterizada pelos grupos "Vinyl" e "Aromatic" (grupos

aromáticos, vinílico). Em março a amostra “A_March” (inferior direito) é unicamente definida pela alta presença de compostos do grupo “Oxygenated” (Oxigenado). As amostras coletadas durante o período de transição e menor pluviosidade (junho e setembro) se agrupam próximas ao centro do Biplot. As amostras (A_June, B_June, A_September e B_September) estão localizadas perto da origem (0,0).

Figura 7: Gráfico Biplot dos compostos principais.



Fonte: Elaboração própria (2025)

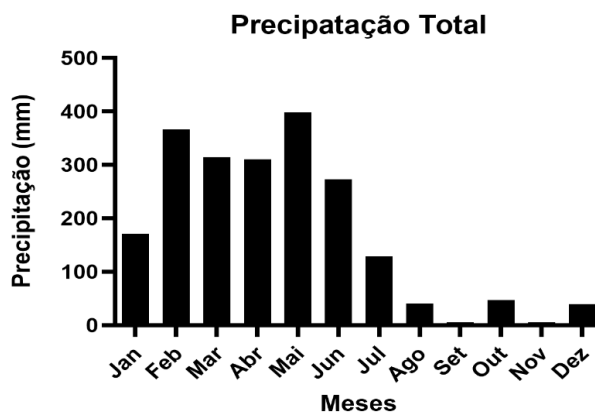
Este agrupamento central sugere que, durante o período de transição para o seco e o período seco, as diferenças químicas entre os morfotipos A e B desaparecem ou diminuem drasticamente. Ambos parecem convergir para um perfil químico médio, sem a produção extrema de um grupo químico específico.

Em resumo, os meses de março (pico chuvoso) e dezembro (transição) apresentaram a máxima divergência química entre os morfotipos, que se posicionaram em quadrantes opostos, em setembro é o pico da estação seca, conforme previsto pelo seu modelo SARIMA (mínimo de 63,5 mm de chuva), os morfotipos estão agrupados no centro do gráfico e indicam similaridade na composição química dos óleos essenciais.

O estudo da variação do perfil metabólico dos óleos essenciais em *Ayapana triplinervis* requer uma compreensão dos fatores ambientais, sendo a precipitação pluviométrica uma das variáveis mais importantes no clima amazônico. O uso de um modelo de Séries Temporais (como o SARIMA) se justifica por sua capacidade de analisar dados arranjados em ordem cronológica e de modelar padrões sazonais, típicos da precipitação na região de Macapá. Amazônia exibe uma ampla variabilidade nas escalas temporal e espacial, caracterizada por máximos de precipitação no verão e outono (regime chuvoso, geralmente no primeiro semestre) e mínimos no inverno e primavera (regime seco, geralmente no segundo semestre) (Ahn; Sun; Kim, 2021; Souza et al., 2017).

O modelo SARIMA (2,0,2) (1,0,1) [12] foi capaz de capturar a estrutura sazonal e as dependências temporais da série de precipitação mensal. Seus coeficientes, baixo erro residual e ausência de autocorrelação significativa nos resíduos indicam que o modelo é adequado para fins de previsão e análise inferencial da série temporal. A precipitação mais alta é esperada nos meses de março e abril, caracterizando o período mais chuvoso do ano. Esses meses coincidem com o auge da estação úmida em muitas regiões tropicais e subtropicais. Por outro lado, os meses mais secos são setembro e outubro que caracteriza o ápice da estação seca (Salati; Marques, 1984). O SARIMA previu adequadamente os dados, quando comparado a pluviosidade média mensal em 2024 do Instituto Nacional de Meteorologia.

Figura 8: Precipitação mensal anual em Macapá, 2024.



Fonte: INMET (2025).

A Amazônia exibe uma ampla variabilidade nas escalas temporal e espacial, caracterizada por máximos de precipitação no primeiro semestre e mínimos segundo semestre do ano. A climatologia revela um clima equatorial bastante sazonal, em Macapá, o período chuvoso se estende de dezembro a julho, concentrando aproximadamente 90% do total anual de precipitação. O Outono é o período mais chuvoso no Amapá, com a intensificação e generalização do volume de precipitação. O principal sistema indutor de chuva é a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), cujo eixo atinge sua posição climatológica mais austral em março, coincidindo com o pico da estação chuvosa na Amazônia Oriental, o que também coincide com o pico previsto pelo modelo SARIMA (311,3 mm). A primavera é a estação que apresenta os mínimos de chuva climatológica no Amapá (regime seco, de agosto a novembro). A escassez de chuvas nos meses secos resulta em déficit de umidade no solo (Souza *et al.*, 2017; Tavares, 2014).

O SARIMA, ao permitir a previsão e a identificação dos extremos desses regimes, fornece o contexto ambiental necessário para correlacionar o estímulo sazonal (chuva/seca) com a resposta metabólica (perfil do óleo essencial).

Em um estudo realizado em Campinas, São Paulo, Brasil, o modelo SARIMA (2,1,2) (1,1,1)₁₂ foi o que melhor se ajustou a previsão de dados epidemiológicos, demonstrando que o número de casos de dengue em um mês específico pode ser estimado pelo número de casos ocorridos em um, dois e doze meses antes. Os resultados indicaram que os modelos SARIMA são ferramentas úteis para o monitoramento da incidência da dengue e são capazes de representar com relativa precisão o número de casos em um ano subsequente à série utilizada para o ajuste (Martinez; Silva; Fabbro, 2011)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H NMR) demonstrou ser uma ferramenta analítica robusta para a investigação direta da sazonalidade do óleo essencial de *Ayapana triplinervis*. A análise dos deslocamentos químicos nas amostras revelou um perfil bioquímico majoritariamente formado por terpenoide. A alta intensidade dos sinais na região alifática (0,5 a 1,5 ppm), correspondente a prótons de metila e metileno de cadeias saturadas, confirma a predominância de monoterpenos e sesquiterpenos. Além disso, a presença de multipletos na faixa de 3,2 a 4,3 ppm aponta para a ocorrência de estruturas terpênicas oxigenadas, como álcoois e éteres monoterpênicos. Embora os sinais na região de

baixo campo 4,5 a 7,0 ppm, indicativos de compostos olefínicos e aromáticos (fenilpropanoides), sejam mais discretos, sua detecção em alguns espectros é crucial para a caracterização completa do quimiotipo, servindo como uma assinatura química de componentes minoritários (Mahanta *et al.*, 2020).

A análise ^1H NMR de diferentes períodos de coleta revelou flutuações sazonais na concentração total de monoterpenos e sesquiterpenos, evidenciadas pela variação na intensidade dos picos (integrais) nas regiões alifáticas e oxigenadas. Este achado é consistente com a variabilidade química documentada em outras espécies de plantas aromáticas. No caso da *Curcuma caesia*, observou-se que a abundância de marcadores, como a germacrona, pode ser indetectável em um lote e abundante em outro. De forma análoga, a variação na intensidade dos *buckets* em *Ayapana triplinervis* sugere que fatores ambientais e fenológicos influenciam diretamente a via biossintética dos terpenos, resultando em diferentes quimiotipos ao longo do ano (Mahanta *et al.*, 2020).

Estudos com α -pineno, demonstram que a metodologia de RMN Quantitativo (qNMR) apresenta desvios-padrão menores que 1% e o menor valor de Repetibilidade e Reprodutibilidade em comparação com o GC-FID. Essa precisão e confiabilidade estatística suportam a decisão de usar a intensidade de *buckets* em *Ayapana triplinervis* como um parâmetro quantitativo capaz de reproduzir as flutuações sazonais (Cerceanu *et al.*, 2016).

Os dois estudos comparados oferecem uma validação completa para o uso do RMN na quantificação de sazonal de óleos essenciais. O estudo *Curcuma caesia* confirmou a capacidade de analisar sesquiterpenoides termolábeis, enquanto o de α -pineno válida a precisão do ^1H NMR na quantificação de monoterpenos majoritários em óleos como os de *eucalyptus* e *pimenta rosa*. Para o óleo de *Ayapana triplinervis*, onde a RMN indicou variações tanto em monoterpenos quanto em sesquiterpenos, a união dessas validações sugere que o ^1H NMR aliada à ferramentas estatísticas é uma metodologia robusta para um controle de qualidade abrangente, monitorando o espectro completo das classes de terpenos e fenilpropanoides que ditam as propriedades do óleo essencial.

A PCA converte dados multidimensionais complexos em um plano com dimensões reduzidas, permitindo a visualização da variação e das tendências. O estudo demonstrou que os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2) retiveram 70,45% da variância total, justificando a análise bidimensional quadrantes

que revelam os períodos em que as condições climáticas extremas ou de transição maximizam as diferenças entre os morfotipos, destacando a influência da sazonalidade no perfil metabólico (Pilon *et al.*, 2020).

A dominância de prótons com características alifáticas no Morfotipo A em dezembro, um mês de transição entre o período de menor para o período de maior pluviosidade, sugere uma resposta metabólica específica do morfotipo A ao estresse ambiental, imposto por um período de seca que antecede o início das chuvas. A exposição à seca e a outros estressores abióticos como a salinidade, pode ocasionar reações comuns nas plantas, como a desidratação celular e o estresse osmótico. Sabe-se que as concentrações de vários produtos vegetais secundários, essenciais para a defesa da planta e para superar as condições de estresse, dependem fortemente das condições de cultivo (Ramakrishna; Ravishankar, 2011). Nesse contexto, a manutenção de um alto teor de constituintes alifáticos em dezembro pode refletir uma estratégia metabólica específica do Morfotipo A para otimizar a alocação de carbono para a produção de compostos protetores em resposta aos sinais de estresse abiótico residual (Ramakrishna; Ravishankar, 2011).

O Morfotipo B, no mesmo período de dezembro (transição para chuvoso), está alocado no quadrante oposto, sendo dominado por compostos Aromáticos e Vinílicos. Esta divergência é notável, pois reforça que o efeito da interação Morfotipo x Sazonalidade é máximo neste ponto. A predominância de aromáticos pode estar ligada ao Éter Dimetil Timohidroquinona (THQ), um derivado aromático que é o componente majoritário conhecido do OE de *Ayapana triplinervis* coletada no Brasil (Moraes *et al.*, 2022). A separação sugere que, na transição para a estação chuvosa, o Morfotipo B prioriza a síntese de compostos aromáticos.

Os fenilpropanóides (compostos aromáticos encontrados nos óleos essenciais) funcionam como protetores solares químicos da planta e são tipicamente acumulados em tecidos superficiais (como a epiderme). A principal função desses metabólitos é absorver e/ou dissipar a energia solar, especialmente a radiação UV-B, dificultando a danificação dos tecidos internos. Além dessa função de filtro, esses compostos também contribuem como antioxidantes e sequestradores de radicais livres, oferecendo defesa adicional contra o estresse oxidativo induzido pela radiação (Gobbo-Neto; Lopes, 2007).

O aumento da produção desses metabólitos é uma resposta adaptativa ao estresse abiótico sazonal da microrregião da Amazônia amapaense e indica uma

correlação positiva bem estabelecida já relatada na literatura científica entre a intensidade da radiação solar e a produção de compostos com esqueleto benzênico, como fenilpropanoides, fenólicos, como flavonoides e antocianinas. A irradiação com luz UV pode estimular o acúmulo de pigmentos de triagem UV. A expressão gênica das enzimas na rota biossintética dos fenilpropanoides (como a fenilalanina amônia-liase), responsáveis pela síntese desses metabólitos "protetores solares", é induzida pela luz, ligando o sinal ambiental (radiação) diretamente ao aumento da produção dos compostos protetores. Essa indução pela radiação UV-B foi observada, por exemplo, no aumento de flavonoides em cevada e na concentração de flavonóis no abeto norueguês (*Picea abies*) (Gobbo-Neto; Lopes, 2007; Ramakrishna; Ravishankar, 2011).

Embora o estresse hídrico possa levar ao aumento na produção de metabólitos secundários em algumas espécies, para *Ayapana triplinervis*, o pico de seca em setembro não resultou em um perfil químico extremo ou único que diferenciasse os morfotipos, mas sim em uma convergência de perfis. Isso contrasta com o resultado de dezembro, que, apesar de ser um mês de transição, gerou a máxima divergência (Gobbo-Neto; Lopes, 2007).

Os resultados da PCA demonstram que a sazonalidade provocada pelo regime pluviométrico é um fator modulador que exacerba (dezembro) ou suprime (setembro) as diferenças entre os morfotipos A e B. A variação sazonal nos perfis químicos (flutuação na concentração de monoterpenos, sesquiterpenos oxigenados e fenilpropanoides) é uma resposta à interação morfotipos x sazonalidade, confirmando a relevância dos estudos climatológicos para o controle de qualidade de plantas medicinais. A literatura sugere que alterações no teor de metabólitos secundários podem ser causadas por fatores como a sazonalidade, e que a composição do OE de *Ayapana triplinervis* depende da localização geográfica somada às condições climáticas. A PCA oferece a prova visual de que, para os morfotipos A e B, os perfis são mais distintos quando submetidos às transições climáticas (Gobbo-Neto; Lopes, 2007).

7 CONCLUSÃO.

O presente estudo teve como objetivo analisar a variação sazonal dos metabólitos secundários dos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis* em dois morfotipos. Por meio da aplicação do modelo preditivo SARIMA para precipitação pluviométrica em Macapá-AP e da análise metabolômica por ^1H NMR, foi possível correlacionar as variações climáticas com a resposta metabólica da planta. A principal conclusão é que a sazonalidade atua como um fator modulador que exacerba ou suprime as diferenças entre os morfotipos A e B, com a máxima divergência química ocorrendo nos meses de transição climática (dezembro) e de pico chuvoso (março). Em contraste, durante o pico da estação seca (setembro), os morfotipos convergiram para um perfil químico médio.

O modelo SARIMA (2,0,2) (1,0,1) [12] demonstrou ser robusto para descrever e prever a precipitação mensal em Macapá ao longo de quase 20 anos. A decomposição aditiva evidenciou uma sazonalidade, com picos em março/abril e mínimos em setembro/outubro. A abordagem metabólica baseada em ^1H NMR revelou que a sazonalidade é o principal fator que determina o perfil químico dos óleos essenciais de *Ayapana triplinervis*. A PCA explicou 70,45 % da variância total em duas componentes: PC1 (50,48 %) enquanto PC2 (19,97 %) e reduzem a dimensionalidade para monitorar a produção de metabólitos nos diferentes morfotipos e estações. Esse painel de biomarcadores abre caminho para estudos de fenologia, controle de qualidade de óleos essenciais e diferenciação taxonômica de morfotipos de *Ayapana triplinervis*

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira**. 7. ed. Brasília: ANVISA, 2024. vol. 1

AHN, Hyun; SUN, Kyunghee; KIM, Kwanghoon Pio. Comparison of missing data imputation methods in time series forecasting. **Computers, Materials and Continua**, [s. l.], vol. 70, nº 1, p. 767–779, 2021. Disponível em: Acesso em: 4 out. 2024.

BHATTACHARYYA, Moulik *et al.* Ayapana triplinervis: An updated review of traditional uses, phytochemistry, and pharmacological activities. **Pharmacological Research - Natural Products**, [s. l.], vol. 1, p. 100002, 2023. Disponível em: Acesso em: 15 set. 2024.

CAMPOS, Thamiris Luisa de Oliveira Brandão; SANTOS, Ana Paula Paes. Frequências dos eventos extremos de seca e chuva na Amazônia utilizando diferentes bancos de dados de precipitação. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [s. l.], vol. v. 10, n. 2, p. 468–478, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Sergio-Santos-4/publication/317323711_Frequency_of_extreme_dry_and_rain_events_in_Amazon_using_different_precipitation_data_bases/links/5947f64da6fdcc706359fc13/Frequency-of-extreme-dry-and-rain-events-in-Amazon-using-different-precipitation-data-bases.pdf. Acesso em: 14 nov. 2025.

CANUTO, Gisele A B *et al.* METABOLÔMICA: DEFINIÇÕES, ESTADO-DA-ARTE E APLICAÇÕES REPRESENTATIVAS. **Quim. Nova**, [s. l.], vol. 41, nº 1, p. 75–91, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170134>. Acesso em: 19 set. 2024.

CERCEAU, Cristiane I. *et al.* An optimized and validated ¹H NMR method for the quantification of α -pinene in essential oils. **Talanta**, [s. l.], vol. 150, p. 97–103, 2016. Disponível em: Acesso em: 9 nov. 2025.

FERREIRA, A.M. *et al.* Trichoderma asperellum Extract Isolated from Brazil Nuts (Bertholletia excelsa BONPL): In Vivo and In Silico Studies on Melanogenesis in Zebrafish. **Microorganisms** **2023**, Vol. 11, Page 1089, [s. l.], vol. 11, nº 4, p. 1089, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-2607/11/4/1089/htm>. Acesso em: 19 nov. 2025.

GAUVIN-BIALECKI, Anne; MARODON, Claude. Essential oil of Ayapana triplinervis from Reunion Island: A good natural source of thymohydroquinone dimethyl ether. **Biochemical Systematics and Ecology**, [s. l.], vol. 36, nº 11, p. 853–858, 2008. Disponível em: Acesso em: 12 set. 2024.

GOBBO-NETO, Leonardo; LOPES, Norberto P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química Nova**, [s. l.], vol. 30, nº

2, p. 374–381, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/gn5mhqcFHSbXXgTKNLJTS9t/>. Acesso em: 19 set. 2024.

HADDAD, Juliano G. *et al.* Ayapana triplinervis Essential Oil and Its Main Component Thymohydroquinone Dimethyl Ether Inhibit Zika Virus at Doses Devoid of Toxicity in Zebrafish. **Molecules** **2019**, Vol. **24**, Page **3447**, [s. l.], vol. 24, nº 19, p. 3447, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/19/3447/htm>. Acesso em: 12 set. 2024.

JACOB, D. *et al.* NMRProcFlow: a graphical and interactive tool dedicated to 1D spectra processing for NMR-based metabolomics. **Metabolomics**, [s. l.], vol. 13, nº 4, 2017. Disponível em: Acesso em: 10 nov. 2025.

MAHANTA, Bhaskar Protim *et al.* A ¹H-NMR spectroscopic method for the analysis of thermolabile chemical markers from the essential oil of black turmeric (Curcuma caesia) rhizome: application in post-harvest analysis. **Phytochemical Analysis**, [s. l.], vol. 31, nº 1, p. 28–36, 2020. Disponível em: Acesso em: 9 nov. 2025.

MARTINEZ, Edson Zangiacomi; SILVA, Elisângela Aparecida Soares da; FABBRO, Amaury Lelis dal. A SARIMA forecasting model to predict the number of cases of dengue in Campinas, State of São Paulo, Brazil. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, [s. l.], vol. 44, nº 4, p. 436–440, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rsbmt/a/wQt5dCYymC9nvYVzfRMjgpJ/>. Acesso em: 4 out. 2024.

MORAES, Cleiane Santana Pinheiro de *et al.* Traditional, Phytochemical and Biological Studies of Ayapana triplinervis (Vahl) R.M. King & H. Robinson: State of art. **Research, Society and Development**, [s. l.], vol. 11, nº 6, p. e6411628648, 2022. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/28648>.

NERY, M. I.S. *et al.* Morfoanatomia do eixo vegetativo aéreo de Ayapana triplinervis (Vahl) R.M. King & H. Rob. (Asteraceae). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, [s. l.], vol. 16, nº 1, p. 62–70, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbpm/a/6FyzPpDz5DqjYJyK7Tm9HH/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 19 set. 2024.

PILON, Alan C *et al.* METABOLÔMICA DE PLANTAS: MÉTODOS E DESAFIOS. **Quim. Nova**, [s. l.], vol. 43, nº 3, p. 329–354, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170499>. Acesso em: 19 set. 2024.

RAMAKRISHNA, Akula; RAVISHANKAR, Gokare Aswathanarayana. Influence of abiotic stress signals on secondary metabolites in plants. **Plant Signaling & Behavior**, [s. l.], vol. 6, nº 11, p. 1720–1731, 2011. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.4161/psb.6.11.17613>. Acesso em: 17 set. 2024.

RODRIGUES, Alex Bruno Lobato *et al.* Development of nano-emulsions based on Ayapana triplinervis essential oil for the control of Aedes aegypti larvae. **PLOS ONE**, [s. l.], vol. 16, nº 7, p. e0254225, 2021. Disponível em:

<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0254225>. Acesso em: 19 set. 2024.

RODRIGUES, Alex Bruno Lobato *et al.* Ethnopharmacological Use, Secondary Metabolites and Biological Activity of Ayapana triplinervis (VAHL) R. M. King and H. Rob.: A Systematic Review. **Pharmacognosy Reviews**, [s. l.], vol. 16, nº 32, p. 70–73, 2022a. Disponível em: Acesso em: 20 set. 2024.

RODRIGUES, Alex Bruno Lobato *et al.* In silico and in vivo study of adulticidal activity from Ayapana triplinervis essential oils nano-emulsion against Aedes aegypti. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], vol. 15, nº 9, p. 104033, 2022b. Disponível em: Acesso em: 4 out. 2024.

SALATI, Eneas; MARQUES, José. Climatology of the Amazon region. **The Amazon: limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin**, [s. l.], p. 85–126, 1984. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-6542-3_4. Acesso em: 27 set. 2025.

SOUZA, Everaldo Barreiros De *et al.* PADRÕES CLIMATOLÓGICOS E TENDÊNCIAS DA PRECIPITAÇÃO NOS REGIMES CHUVOSO E SECO DA AMAZÔNIA ORIENTAL. **Revista Brasileira de Climatologia**, [s. l.], vol. 21, 2017. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/revistaabclima/article/view/41232>. Acesso em: 27 set. 2025.

TAVARES, João Paulo Nardin. Características da climatologia de Macapá-AP. **seer.ufu.br**, [s. l.], 2014. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/article/download/26031/14965/107583>. Acesso em: 22 set. 2025.

UNNIKRISHNAN, Prakash Kumar *et al.* Study on Eupatorium triplinerve Vahl from South India, A Rich Source for Thymohydroquinone dimethylether and its Antimicrobial Activity. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, [s. l.], vol. 17, nº 4, p. 652–657, 2014. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0972060X.2014.914000>. Acesso em: 19 set. 2024.

ANEXO 1 – DESLOCAMENTO QUÍMICOS ^1H NMR (500 MHZ, CDCl_3) DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DOS MORFOTIPOS DE AYAPANA TRIPLINERVIS EM DIFERENTES PERÍODOS.

Morphotype	Month	δ (ppm)	Group	Area (%)
A	December	10.0775	Aldehydic	0.140209071
A	December	7.9491	Aromatic	0.072962156
A	December	7.9352	Aromatic	0.080930809
A	December	7.9324	Aromatic	0.074867151
A	December	7.6991	Aromatic	0.017049102
A	December	7.6843	Aromatic	0.042261793
A	December	7.6695	Aromatic	0.034577729
A	December	7.5869	Aromatic	0.073750017
A	December	7.5727	Aromatic	0.038746044
A	December	6.79	Aromatic	3.302942223
A	December	6.7419	Aromatic	2.55070258
A	December	5.3966	Vinyl	0.195413465
A	December	5.3876	Vinyl	0.219680402
A	December	5.3775	Vinyl	0.216587861
A	December	5.3682	Vinyl	0.196426626
A	December	5.0172	Vinyl	0.980504062
A	December	4.8948	Vinyl	0.869576212
A	December	4.0027	Oxygenated	0.108525399
A	December	3.9808	Oxygenated	0.102748216
A	December	3.9522	Oxygenated	0.046158783
A	December	3.8625	Oxygenated	14.51668174
A	December	3.8405	Oxygenated	14.32525141
A	December	3.7168	Oxygenated	0.092824291
A	December	3.6948	Oxygenated	0.097040933
A	December	3.3986	Oxygenated	0.306138963
A	December	3.3847	Oxygenated	0.783054334
A	December	3.3709	Oxygenated	1.059635254
A	December	3.357	Oxygenated	0.800488386
A	December	3.3432	Oxygenated	0.315952555
A	December	2.405	Allylic/Methylenic	0.584914773
A	December	2.2764	Allylic/Methylenic	9.268879267
A	December	1.7401	Allylic/Methylenic	0.912299152
A	December	1.7231	Allylic/Methylenic	1.131623818

A	December	1.7027	Allylic/Methylenic	0.765514521
A	December	1.684	Allylic/Methylenic	3.035746446
A	December	1.2898	Aliphatic	14.50155672
A	December	1.2759	Aliphatic	14.00506019
A	December	1.1371	Aliphatic	1.407486585
A	December	1.0741	Aliphatic	4.47506117
A	December	1.0505	Aliphatic	4.652050179
A	December	0.9134	Aliphatic	0.358898046
A	December	0.8795	Aliphatic	0.269860891
A	December	0.8662	Aliphatic	0.43285003
A	December	0.8327	Aliphatic	0.317848633
A	December	0.795	Aliphatic	0.447050174
A	December	0.7549	Aliphatic	0.210441358
A	December	0.7418	Aliphatic	0.235805069
A	December	0.6278	Aliphatic	0.052614327
A	December	0.6149	Aliphatic	0.053448118
A	December	0.593	Aliphatic	0.059318502
A	June	6.7995	Aromatic	3.870602359
A	June	6.7508	Aromatic	3.003151938
A	June	5.0262	Vinyl	0.790309209
A	June	4.9033	Vinyl	0.702024973
A	June	3.8705	Oxygenated	16.32911682
A	June	3.848	Oxygenated	15.94046192
A	June	3.4081	Oxygenated	0.378838171
A	June	3.3943	Oxygenated	0.945819754
A	June	3.3805	Oxygenated	1.255272035
A	June	3.3666	Oxygenated	0.946042572
A	June	3.3528	Oxygenated	0.37328628
A	June	2.2857	Allylic/Methylenic	10.61822999
A	June	1.6935	Allylic/Methylenic	2.476543777
A	June	1.2993	Aliphatic	15.83041021
A	June	1.2854	Aliphatic	15.15935758
A	June	1.1457	Aliphatic	1.277022369
A	June	1.0831	Aliphatic	3.634308032
A	June	1.0593	Aliphatic	3.696221434
A	June	0.9223	Aliphatic	0.636601079
A	June	0.873	Aliphatic	0.40671036
A	June	0.8035	Aliphatic	0.561964708
A	June	0.7626	Aliphatic	0.299494434
A	June	0.7497	Aliphatic	0.33660347
A	March	6.7461	Aromatic	3.801261664
A	March	6.7024	Aromatic	2.903980304
A	March	5.3407	Vinyl	0.155488181

A	March	5.3311	Vinyl	0.153580106
A	March	4.968	Vinyl	0.668758996
A	March	4.8488	Vinyl	0.593892619
A	March	4.7497	Vinyl	0.197349466
A	March	4.7477	Vinyl	0.24736064
A	March	4.7457	Vinyl	0.258059556
A	March	4.7353	Vinyl	0.24773217
A	March	4.7316	Vinyl	0.269072959
A	March	4.727	Vinyl	0.237868134
A	March	4.7233	Vinyl	0.234235382
A	March	4.4645	Oxygenated	0.22120774
A	March	4.461	Oxygenated	0.223194642
A	March	3.8261	Oxygenated	21.04814976
A	March	3.8056	Oxygenated	21.50012441
A	March	3.3445	Oxygenated	0.334870669
A	March	3.3307	Oxygenated	0.868130236
A	March	3.3168	Oxygenated	1.191959295
A	March	3.303	Oxygenated	0.898574856
A	March	3.2892	Oxygenated	0.356662539
A	March	2.372	Allylic/Methylenic	0.449794248
A	March	2.3566	Allylic/Methylenic	0.503471067
A	March	2.3378	Allylic/Methylenic	0.378612931
A	March	2.2276	Allylic/Methylenic	11.72707043
A	March	2.0353	Allylic/Methylenic	0.497143083
A	March	2.029	Allylic/Methylenic	0.408633759
A	March	2.021	Allylic/Methylenic	0.475563495
A	March	2.0145	Allylic/Methylenic	0.453467137
A	March	1.7785	Allylic/Methylenic	0.863495485
A	March	1.7767	Allylic/Methylenic	1.113789047
A	March	1.7748	Allylic/Methylenic	0.891116102
A	March	1.693	Allylic/Methylenic	0.894756678
A	March	1.6902	Allylic/Methylenic	0.985512664
A	March	1.6721	Allylic/Methylenic	0.885676225
A	March	1.6386	Allylic/Methylenic	2.49095634
A	March	1.2806	Aliphatic	2.21235605
A	March	1.1356	Aliphatic	0.580076079
A	March	1.0235	Aliphatic	3.284605205
A	March	1.0011	Aliphatic	4.144023862
A	March	0.8199	Aliphatic	0.674481674
A	March	0.7515	Aliphatic	1.422621336
A	March	0.7084	Aliphatic	0.477011891
A	March	0.6954	Aliphatic	0.480622231
A	September	6.7652	Aromatic	3.029157785

A	September	6.7197	Aromatic	2.321565802
A	September	4.9893	Vinyl	0.764428195
A	September	4.9188	Vinyl	0.177981081
A	September	4.8685	Vinyl	0.680305303
A	September	4.7716	Vinyl	0.183775008
A	September	4.7695	Vinyl	0.220425502
A	September	4.7675	Vinyl	0.22908316
A	September	4.756	Vinyl	0.230847693
A	September	4.7523	Vinyl	0.244871888
A	September	4.7476	Vinyl	0.206608108
A	September	4.7439	Vinyl	0.200652348
A	September	4.4866	Oxygenated	0.199837806
A	September	4.4832	Oxygenated	0.197566471
A	September	3.8416	Oxygenated	14.9465508
A	September	3.8204	Oxygenated	15.02978149
A	September	3.3677	Oxygenated	0.277000948
A	September	3.3538	Oxygenated	0.710524864
A	September	3.34	Oxygenated	0.963503321
A	September	3.3261	Oxygenated	0.723251508
A	September	3.3123	Oxygenated	0.287428125
A	September	2.3778	Oxygenated	0.454080048
A	September	2.36	Allylic/Methylenic	0.449149611
A	September	2.2487	Allylic/Methylenic	8.912690841
A	September	2.0548	Allylic/Methylenic	0.470965773
A	September	2.0492	Allylic/Methylenic	0.466820613
A	September	2.0398	Allylic/Methylenic	0.481028007
A	September	2.0341	Allylic/Methylenic	0.49936732
A	September	1.798	Allylic/Methylenic	0.802525803
A	September	1.7961	Allylic/Methylenic	0.994098476
A	September	1.7942	Allylic/Methylenic	0.786783823
A	September	1.6594	Allylic/Methylenic	2.525422253
A	September	1.2606	Aliphatic	15.21807631
A	September	1.2467	Aliphatic	15.09718049
A	September	1.1096	Aliphatic	1.176285384
A	September	1.0453	Aliphatic	3.61703029
A	September	1.0222	Aliphatic	4.001209019
A	September	0.7726	Aliphatic	1.239232198
B	December	6.8035	Aromatic	3.932479042
B	December	6.755	Aromatic	3.100935338
B	December	5.0285	Vinyl	0.218654698
B	December	4.9061	Vinyl	0.216472677
B	December	4.8139	Vinyl	0.290178748
B	December	4.812	Vinyl	0.429841335

B	December	4.81	Vinyl	0.514642571
B	December	4.808	Vinyl	0.51689187
B	December	4.7978	Vinyl	0.205826369
B	December	4.7946	Vinyl	0.491868263
B	December	4.7909	Vinyl	0.534146143
B	December	4.7866	Vinyl	0.514184287
B	December	4.7829	Vinyl	0.480849069
B	December	4.7795	Vinyl	0.319956642
B	December	4.7764	Vinyl	0.117483567
B	December	4.5306	Oxygenated	0.193695892
B	December	4.5272	Oxygenated	0.476488152
B	December	4.5237	Oxygenated	0.470971099
B	December	4.5202	Oxygenated	0.190413506
B	December	3.875	Oxygenated	15.2171517
B	December	3.8523	Oxygenated	14.94162431
B	December	3.4107	Oxygenated	0.37997412
B	December	3.3969	Oxygenated	0.963167451
B	December	3.383	Oxygenated	1.299294713
B	December	3.3692	Oxygenated	0.980059474
B	December	3.3553	Oxygenated	0.392825296
B	December	2.289	Allylic/Methylenic	10.58078422
B	December	2.1888	Allylic/Methylenic	0.781845007
B	December	1.8355	Allylic/Methylenic	1.722528477
B	December	1.8337	Allylic/Methylenic	2.051737328
B	December	1.6965	Allylic/Methylenic	1.082297177
B	December	1.6902	Allylic/Methylenic	0.826853318
B	December	1.3697	Aliphatic	0.49130235
B	December	1.3459	Aliphatic	0.761038898
B	December	1.3023	Aliphatic	14.93929035
B	December	1.2884	Aliphatic	14.00839815
B	December	1.0852	Aliphatic	1.072068804
B	December	1.0613	Aliphatic	1.124353892
B	December	0.8111	Aliphatic	2.719375246
B	June	6.7591	Aromatic	3.206332606
B	June	6.7142	Aromatic	2.463784095
B	June	6.0099	Vinyl	0.082751279
B	June	5.3541	Vinyl	0.083041903
B	June	4.9818	Vinyl	0.337114307
B	June	4.8618	Vinyl	0.307568906
B	June	4.7638	Vinyl	0.322334595
B	June	4.7618	Vinyl	0.380051991
B	June	4.7598	Vinyl	0.379304041
B	June	4.7579	Vinyl	0.261554856

B	June	4.7486	Vinyl	0.371268861
B	June	4.745	Vinyl	0.387253802
B	June	4.7404	Vinyl	0.351622313
B	June	4.7367	Vinyl	0.338639869
B	June	4.4787	Oxygenated	0.349763726
B	June	4.4753	Oxygenated	0.336889422
B	June	3.8369	Oxygenated	16.19437177
B	June	3.8158	Oxygenated	16.06411135
B	June	3.3595	Oxygenated	0.30547588
B	June	3.3456	Oxygenated	0.757155532
B	June	3.3318	Oxygenated	1.01620448
B	June	3.3179	Oxygenated	0.75380361
B	June	3.3041	Oxygenated	0.289794635
B	June	2.2416	Allylic/Methylenic	9.657244402
B	June	1.7913	Allylic/Methylenic	1.355307142
B	June	1.7894	Allylic/Methylenic	1.561384175
B	June	1.6531	Allylic/Methylenic	1.344736393
B	June	1.2529	Aliphatic	16.6921294
B	June	1.239	Aliphatic	15.7825638
B	June	1.1022	Aliphatic	0.460499098
B	June	1.0376	Aliphatic	1.633311395
B	June	1.0146	Aliphatic	1.951467735
B	June	0.8323	Aliphatic	0.337947296
B	June	0.765	Aliphatic	2.020977937
B	June	0.7208	Aliphatic	0.237378395
B	June	0.7078	Aliphatic	0.227693683
B	March	6.7444	Aromatic	3.03814258
B	March	6.7009	Aromatic	2.341208806
B	March	4.966	Vinyl	0.059424605
B	March	4.8447	Vinyl	0.054909198
B	March	4.7476	Vinyl	0.130304122
B	March	4.7455	Vinyl	0.162642436
B	March	4.7436	Vinyl	0.163116463
B	March	4.7333	Vinyl	0.143621344
B	March	4.7295	Vinyl	0.155256018
B	March	4.725	Vinyl	0.145851988
B	March	4.7213	Vinyl	0.144427041
B	March	4.4623	Oxygenated	0.136112838
B	March	4.4588	Oxygenated	0.138608245
B	March	3.8245	Oxygenated	16.77955324
B	March	3.804	Oxygenated	17.12599179
B	March	3.3421	Oxygenated	0.271968818
B	March	3.3282	Oxygenated	0.70171039

B	March	3.3144	Oxygenated	0.960484977
B	March	3.3005	Oxygenated	0.723843327
B	March	3.2867	Oxygenated	0.288659144
B	March	2.2254	Allylic/Methylenic	9.316374311
B	March	1.7747	Allylic/Methylenic	0.633333709
B	March	1.7728	Allylic/Methylenic	0.493760962
B	March	1.6239	Allylic/Methylenic	1.426446219
B	March	1.2363	Aliphatic	17.96624803
B	March	1.2224	Aliphatic	17.59821222
B	March	1.1331	Aliphatic	0.561434031
B	March	1.0212	Aliphatic	0.314480992
B	March	0.9989	Aliphatic	0.369675009
B	March	0.7493	Aliphatic	0.863197684
B	September	6.8245	Aromatic	4.444217406
B	September	6.7747	Aromatic	3.512363228
B	September	5.0497	Vinyl	0.167232012
B	September	4.9266	Vinyl	0.153467835
B	September	4.8339	Vinyl	0.277030458
B	September	4.8319	Vinyl	0.337225744
B	September	4.8299	Vinyl	0.33768991
B	September	4.8154	Vinyl	0.3299886
B	September	4.8116	Vinyl	0.366308673
B	September	4.8077	Vinyl	0.366851567
B	September	4.8041	Vinyl	0.318918042
B	September	4.549	Oxygenated	0.313700505
B	September	4.5455	Oxygenated	0.313763118
B	September	4.033	Oxygenated	0.132568289
B	September	4.0096	Oxygenated	0.139631053
B	September	3.893	Oxygenated	16.17483549
B	September	3.8695	Oxygenated	15.6890949
B	September	3.7471	Oxygenated	0.140302003
B	September	3.7236	Oxygenated	0.142676493
B	September	3.4337	Oxygenated	0.432777248
B	September	3.4199	Oxygenated	1.104631346
B	September	3.4061	Oxygenated	1.473208287
B	September	3.3922	Oxygenated	1.128661646
B	September	3.3783	Oxygenated	0.457075442
B	September	2.3107	Allylic/Methylenic	11.41362665
B	September	2.2041	Allylic/Methylenic	0.637475944
B	September	1.856	Allylic/Methylenic	1.098829674
B	September	1.854	Allylic/Methylenic	1.350586126
B	September	1.8521	Allylic/Methylenic	1.050526999
B	September	1.7159	Allylic/Methylenic	0.817981686

B	September	1.7093	Allylic/Methylenic	0.547256401
B	September	1.3247	Aliphatic	15.83351981
B	September	1.3108	Aliphatic	15.01003895
B	September	1.1065	Aliphatic	0.840140766
B	September	1.0821	Aliphatic	0.85790465
B	September	0.8314	Aliphatic	1.885654933