



TÍTULO

Estudo da composição química dos óleos essenciais extraídos das folhas da Candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC) MacLeish) como uma fonte alternativa de α -bisabolol.

Fábio Wéliton Jorge Lima¹, Ana Maria Dantas-Barros², Ezequias Pessoa de Siqueira³, David Lee Nelson^{4*}

¹Instituto Federal de Minas, Arcos Minas Gerais; ²Departamento de Produtos Farmacêuticos, Faculdade de Farmácia; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil; ⁴Departamento de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil; ³Centro de Pesquisa René Rachou, Belo Horizonte, MG, Brazil

Resumo

Neste trabalho foi determinada a composição química dos óleos essenciais das folhas da candeia [*Eremanthus erythropappus* (DC) MacLeish] em diferentes etapas de seu desenvolvimento. Os óleos essenciais foram extraídos por hidro destilação, utilizando o aparelho de Clevenger. Eles foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás acoplado ao detector de massa. A elucidação dos constituintes dos óleos foi feita utilizando a biblioteca NIST e o índice de Kovast. Pela cromatografia foi possível identificar os compostos majoritários dos óleos essenciais extraídos das folhas da Candeia: β -cariofileno, germacreno D, δ -candineno.

Introdução

A *Eremanthus erythropappus* (DC) McLeisch (Asteraceae) (*Vanillosmopsis erythopappa* Schultz-Bip), conhecida popularmente como candeia, é uma planta nativa do Brasil cuja população está distribuída predominantemente em várias regiões de Minas Gerais. Ela também pode ser encontrada em alguns países sul-americanos (PÁDUA, 2016). A candeia é uma planta pioneira que se desenvolve em solos rasos e de baixa fertilidade, a sua predominância é entre 600m e 1200m de altitude (SOUSA, 2003). O grande atrativo



econômico da candeia é a exploração do óleo essencial (EO) de seu tronco, rico em alfa-bisabolol (SOUSA, 2003), que é muito utilizado na indústria de cosmético.

Os EOs são também chamados de óleos voláteis ou etéreos. Eles são líquidos aromáticos obtidos a partir de materiais vegetais (brotos, flores, sementes, caule, galhos, cascas, frutos e raízes) que são produzidos e estocados em órgãos especiais das plantas chamados tricomas (NAVARRETE, 2011). Segundo a literatura, os óleos essenciais pertencem as classes dos monoterpenos, sesquiterpenos e seus derivados oxigenados (álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, fenóis, éteres e ésteres).

O OE extraído da candeia é rico em α -bisabol ($> 50\%$). Sua composição também apresentea algumas lactonas tais como constunolide e eremantina (Baker et al, 1972, Bohlmann et al., 1981; Lima et al., 1985; Vichnewski et al., 1989), mas estes compostos, são os seus constituintes minoritários (Braun et al 2003). O α -bisabolol, encontrado no OE extraído do tronco da candeia, é um álcool sesquiterpênico não tóxico que é muito utilizado em fragrâncias e preparação de cosméticos (Madhavan, 1999). O OE extraído das folhas da candeia é rico em β -pineno, germacreno D, α -copaeno, δ -cadineno e β -cariofileno (Sousa et al 2008 b), podendo ser um bom substituto para óleos essenciais ricos nestes compostos.

A composição química, quantitativa e qualitativa, dos OEs é muito influenciada pela idade da planta (Letchano et al 2004), parte da planta da qual são extraídos, lugar de crescimento (tipo de solo, tempo de insolação, altitude e regime climático) e o período de coleta. Outro fator que pode influenciar a composição química do OE extraído da planta é o quimiotipo dos indivíduos (fatores genéticos), que influência nas rotas biosintéticas, que levam a formação de compostos químicos dos OEs e de outras biomoléculas sintetizadas pelas plantas (Martos et al 2011; Brown Junior, 1988; Castro et al., 1999; Castro et al., 2004; Castro et al 2010; Leal et al., 2001).

Os fatores ambientais também podem provocar variação na composição química dos OEs (Tavares et al,2005). Apesar de o tronco da candeia ser muito explorado pela indústria de OE no Brasil, pouco se sabe a respeito da variação da composição química dos OEs extraídos das folhas da Candeia nos diferentes estágios de seu desenvolvimento. Esse trabalho tem como objetivo comparar a composição química dos OEs extraídos das folhas de candeias no Parque Estadual do Rola Moça, localizado na Região Metropolitana de Belo Horizonte, em Minas Gerais.



Experimental

Procedimento de extração do óleo essencial utilizando hidro destilação por arraste a vapor

A *Eremanthus erythropappus* (Candeia) foi coleta no Parque estadual do Rola moça, próximo a cidade de Belo Horizonte MG, nas coordenadas UTM 20027765 de latitude e 43982432 de longitude, com elevação de 1200 m em relação ao nível do mar. Foram coletadas quatro amostras de materiais vegetais de indivíduos com 7,5 cm, 12,5 cm, 17,5 cm e 22,5 cm de diâmetro de tronco, com medidas determinadas à 1,5 m do solo. As folhas foram coletados no mês de julho, período de inverno no hemisfério Sul, entre 7:00 e 10:30 da manhã. Cada amostra foi composta por 10 indivíduos.

Após a coleta, as amostras foram transportadas para o laboratório em sacos de algodão. As folhas passaram por processo de seleção para a eliminação de exemplares com defeito (folhas secas, picadas por insetos e danificadas) e, em seguida, foram lavadas com água destilada. As folhas frescas selecionadas foram picadas manualmente para reduzir o volume e seu óleo essencial foi extraído por hidro destilação, utilizando o aparelho de Clevenger.

Procedimento para análise do óleo essencial utilizando CG/MG

As análises dos óleos essenciais foram realizadas por injeção direta, utilizando micro seringa de líquido no cromatógrafo a gás da Shimadzu Modelo GC-17-A, acoplado ao detector seletivo de massa da Shimadzu QP5050. Foi utilizada uma coluna DB-5 (5% difenil/95% dimetil siloxano), comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e filme de espessura de 0,25 μm ; temperatura inicial 40 $^{\circ}\text{C}$, temperatura final 250 $^{\circ}\text{C}$; rampa de aquecimento 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; temperatura do injetor 250 $^{\circ}\text{C}$; temperatura de interface cromatógrafo detector de massa: 250 $^{\circ}\text{C}$. Foi utilizado Hélio como gás de arraste, com fluxo 1,0 mL/min e split de 1/100.

Os espectros de massa foram obtidos por scanning automático de 5,0 scans s^{-1} , com energia de ionização de 70 eV e faixa de massa 40 – 350 m/z. Os picos cromatográficos foram checados quanto a sua homogeneidade e simetria para aperfeiçoar a resolução. A identificação dos componentes foi baseada na comparação dos índices de retenção (IR) dos picos de CG na coluna DB-5 com uma série de n-alcenos (C8-C28) por interpolação linear. O IR foi comparado



com o obtido na biblioteca NIST. As fragmentações do espectro massa foi confirmado pelo banco de dados do equipamento e da biblioteca NIST.

Resultados

Nas folhas foi constada a presença de monoterpenos, α -pineno, β -pineno e β -mirceno conforme mostrado (Tabela 3). A concentração de α -bisabolol (Tabela 3), o composto majoritário, nos óleos extraídos dos troncos (Sousa et al 2008 a,b) é baixo nas folhas, isso sugere que ele não pode ser utilizado para substituir os óleos extraídos dos troncos que é rico em α -bisabolol. Nos óleos essenciais extraídos das folhas das candeias, coletadas no Parque Estadual do Rola Moca, não foram constatadas as presenças da lactona eramanthin, α -bisabolol óxido A e B e β -bisaboleno conforme mostrado (Tabela 3), esses constituintes são frequentemente encontrados nos óleos essenciais extraídos dos troncos (Sousa et al 2008 a,b). As concentrações dos sesquiterpenos: germacreno D, α -copaeno e β -cariofilleno presente nos óleos essenciais são elevadas (Tabela 3), pois nas folhas são os compostos majoritários.

Tabela 3: Composição química dos óleos essenciais das folhas da candeia, em diversas etapas de seu desenvolvimento, extraído por hidro destilação em aparelho de Clevenger.

Composto químico	IK	7,5 cm (%)	12,5 cm (%)	17,5 cm (%)	22,5 cm (%)
α -pineno	923	1,56	4,59	1,14	0,82
β -pineno	971	9,29	13,65	6,64	5,73
β -mirceno	992	2,77	3,60	2,58	2,30
Oxirano	1009	-	0,92	-	-
(+)-Silvestreno	1032	-	1,01	-	-
cis β -ocimeno	1058	0,56	0,74	-	-
β -linanol	1116	0,78	0,71	0,62	0,49
α - terpineol	1207	-	1,18	1,12	-
α -cubebeno	1352	-	-	-	0,50
α -copaeno	1404	17,17	12,89	10,34	7,46
β -bourbeneno	1412	-	-	0,95	-
β -cubebeno	1417	0,77	0,66	0,84	0,49
β -elemeno	1419	3,59	3,54	3,36	3,85



α -gurjuneno	1435	1,67	1,06	1,71	0,74
β -cariofileno	1445	20,47	15,66	16,18	22,61
α -cariofileno	1451	2,69	2,01	4,82	4,27
Aloaromadreno	1455	-	-	-	0,65
Germacreno D	1501	10,01	7,14	8,69	13,17
β -eudesmeno	1506	1,10	4,00	0,96	0,64
epi-Biciclosesquifelandreno	1510	1,02	0,98	1,10	1,20I
Elixeno	1515	5,28	5,23	6,85	6,33
α -muuroleno	1519	0,99	0,83	1,27	0,72
trans-gamma-cadineno	1531	1,12	1,26	2,15	1,64
δ -cadineno	1540	9,50	7,48	8,76	6,68
1,4-cadinadieno	1547	0,94	0,55	0,87	0,75
Cis- α -bisaboleno	1556,58	-	-	-	0,52
Spatulenol	1578	0,96	1,27	2,01	1,24
Globulol	1584	-	-	0,84	-
T-cadinol	1640	1,53	1,64	2,92	1,93
Muurolol	1650	1,51	2,60	4,64	3,26
α - bisabolol	1675	2,23	3,10	8,06	12,21
Percentagem de compostos identificados	-	97,51	98,3	99,42	99,5

NI Não identificado nesta amostra

Conclusões

Os óleos essenciais extraídos das folhas possuem baixo teor de α -bisabolol, portanto, não pode substituir os óleos essenciais extraídos dos troncos que é rico nesse metabolito secundário. Apesar disso os óleos essenciais extraídos das folhas possuem altos teores de sesquiterpenos β –caryophyllene, Germacreno D, δ -cadinene e α -copaeno, sendo que, o composto majoritário é o β –caryophyllene, um metabolito secundário, rico nos óleos essenciais extraídos da copaíba.

Bibliografia



Baker, P.M.; Fortes, C.C.; Fortes, E.G.; Gazzinelli, G.; Gilbert, B.; Lopes, J.N.C.; Pellegrino, J.; Tomassini, T.C.B.; Vichnewsky, W. Chemoprophylactic agents in schistosomiasis: eremanthine, costunolide, a-cyclocostunolide and bisabolol. *J. Pharm. Pharmacol.* 1972 (25):853-7

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M.. Biological effects of essential oils. *Rev. Food Chem. Toxicol.* 46, 446–475, 2008..

Bohlmann, F.; Zdero, C.; Robison, H.; King, R. Germacranolides from *Piptolepis ericoides* and *Vanillosmopsis* species. *Phytochemistry.* 1981 (20):731-4.

Braun, N. A. Meier, M., Kohlenberg, B., Hammerschmidt, F., J.. Two new bisabolene oil from the stem wood essential oil of *Vanillosmopsis erythoppapa* Shultz-Bip (asteraceae) *J. Essential Oil Res.* 15: 139-42, 2003.

BROWN JÚNIOR, K. S. Engenharia ecológica: novas perspectivas de seleção e manejo de plantas medicinais. *Acta Amazônica*, v. 18, n. 01, p. 291-303, 1988.

Castro, H. G.; et al Crescimento, teor e composição do óleo essencial de *Cymbopogon nardus* (L.). *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 09, n. 04, p. 55-61, 2007.

Castro, H. G. et al Divergência genética entre acessos de mentrasto avaliada por características botânico-agronômicas, moleculares e fitoquímicas. *Revista Ceres*, v. 51, n. 294, p.227-241, 2004 a.

Castro, H. G et al Evaluation of content and composition of the essential oil of *Cymbopogon nardus* (L.) in different harvest times *Revista Ciência Agronômica*, v. 41, n. 2, p. 308-314, 2010 b.

Dewick, P. M., *Medicinal Natural Products – A Biosynthetic Approach.* John Wiley & Sons, **2002**

Leal T. C. A. B. *et al.* Avaliação do efeito da variação estacional e horário de colheita sobre o teor foliar de óleo essencial de capim-cidreira (*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf). *Revista Ceres*, v. 48, n. 278, p. 445-453, 2001.

Letchano w., Ward W., Heard B., Heard D.;Essential Oil of *Valeriana officinalis* L. Cultivars and Their Antimicrobial Activity As Influenced by Harvesting Time under Commercial Organic Cultivation. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52, 3915-3919.



- Lima, P.D.D.B.; Garcia, M.; Rabi, J.A. . Selective extraction of α -Methylene- γ - Lactones. Reinvestigation of *Vanillosmopsis erythropappa*. *J. Nat. Prod.* 1985 (48):986-8.
- Madhavan, B.N., 1999. Final report on the safety assessment of bisabolol. *Int. J. Toxicol.* 18 (Suppl. 3), 33–40.
- Pádua, J. Ap. R. *et alia*. **Spatial genetic structure in natural populations of the overexploited tree *Eremanthus erythropappus* (DC) macleish (Asteraceae). *Biochemical Systematics and Ecology. Biochemi Biochemical Systematic and Ecology*, 66 pp. 307-311. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2016.04.015>.**
- Souza, O.V.S. *et alia*. **Estudo farmacognóstico de galhos de *Vanillosmopsis erythropappa* Schult. Bip. – Asteraceae.** *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 13 pp. 50-53. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2003000300019>
- Sousa O. V., Silvério M. S., Del-Vechio-Vieira G., Matheus F. C., Yamamoto C. H., Alves M. S.; Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the assential oil from *Eremanthus erythropappus* leaves. ***Journal of Pharmacy and Pharmacology***, v.60; 771-7, 2008 a.
- Sousa O. V., Dutra R. C., Yamamoto C. H. & Pimenta D. S.. Estudo comparativo da composição química e da atividade biológica dos óleos essenciais das folhas de *Eremanthus erythropappus* (DC) McLeisch Chemical composition and biological activity of the essential oils. comparative study from *Eremanthus erythropappus* (DC) McLeisch leaves, *Rev. Bras. Farm.*, 89(2): 113-116, 2008b.
- Strobel G., Daisy B. Castillo and Harper J., **Natural Products from Endophytic Microorganisms** *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 257-268
- Tavares E. S., Julião L. S., Lopes D., Bizzo H. R., Lages C. L. S., Leitão S. G., Análise do óleo essencial de folhas de três quimiotipos de *Lippia Alba* (Mill.) N. E. Br. (Verbenaceae) cultivados em condições semelhantes. *Rev. Bras. Farmacogn. Braz J. Pharmacogn.* 15(1) 2005
- Vichnewski, W.; Takahashi, A.M.; Nasi, A .M.T.; Rodrigues, D .C.; Gonçalves, G.; Dias, D. A.; Lopes, J.N.C.; Goedken, V.L.; Gutiérrez, A.B.; Herz, W. Sesquiterpene lactones and other constituents from *Eremanthus seidelii*, *E. goyazensis* and *Vanillosmopsis erythropappa*. *Phytochemistry.* 1989 (28):1441.51.
- Viuda-Martos M., Mohamady M. A., Fernández-Lopez J., Abd ElRazid K. A., Omer E. A., In vitro antioxidant and antibacterial activities of essentials oils obtained from Egyptian aromatic plants *Food Control* 22 (2011) 1715e1722