

ÓLEOS VOLÁTEIS DE ESPÉCIES DE *Myrcia* NATIVAS DO RIO GRANDE DO SUL

Renata P. Limberger, Marcos Sobral e Amélia T. Henriques*

Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga 2752, 90610-000 Porto Alegre - RS

Chantal Menut e Jean-Marie Bessi re

Laboratoire de Chimie Organique-Physique, Universit  de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc 34053 Montpellier Cedex 5, France

Recebido em 11/12/03; aceito em 15/6/04; publicado na web em 8/10/04

ESSENTIAL OILS FROM *Myrcia* SPECIES NATIVE TO RIO GRANDE DO SUL. Essential oils from *M. richardiana*, *M. arborescens*, *M. selloi*, *M. oligantha*, *M. rostrata*, *M. lajeana*, *M. oblecta*, *M. pubipetala* and *M. hatschbachii* were obtained by hydrodistillation and analyzed by GC and GC/MS. Sixty-seven compounds have been identified ranging from 90-99% of the oil contents. All analyzed species were rich in cyclic sesquiterpenes (66-99%), mainly those from the cadinane, caryophyllane and germacrene cyclization pathway, among them β -caryophyllene, germacrene D, bicyclogermacrene, δ -cadinene, spathulenol, caryophyllene oxide, globulol and α -cadinol. The acyclic sesquiterpene series was well represented by *M. lajeana* (32.1%), with 25,3% of (E)-nerolidyl acetate.

Keywords: *Myrcia*; essential oil; Myrtaceae.

INTRODUÇÃO

A família Myrtaceae compreende cerca de 140 g neros, com aproximadamente 3.000 espécies divididas em 2 subfamílias, Myrtoideae e Leptospermoideae¹. No Brasil, todos os representantes nativos pertencem à subfamília Myrtoideae, a qual é constituída de apenas de uma tribo, Myrteae, que se divide em três subtribos, Eugeniinae, Myrciinae e Myrtinae¹. O g nero *Myrcia* DC. pertence à subtribo Myrciinae e é um dos maiores g neros americanos de Myrtaceae, com mais de 300 espécies distribuídas do México até o sul do Brasil, sendo 17 dessas espécies encontradas no Rio Grande do Sul².

Algumas espécies de *Myrcia* são utilizadas na medicina popular³, destacando-se *M. multiflora* (Lam.) DC. (pedra-ume-ca ), utilizada como hipoglicemiante na forma de infuso ou decocto⁴. Estudos farmacológicos demonstraram atividade de extratos de folhas de *M. fallax* (Rich.) DC. frente a células cancerígenas tipo KB⁵ e atividade antidiabética de mirciatricina I e mirciafenona B, isoladas de folhas de *M. multiflora*, associada   inibi o da atividade das enzimas aldose redutase e alfa-glicosidase⁶.

Estudos químicos anteriores descreveram a presença de β -amirina e eucaliptina, em folhas de *M. citrifolia* (Aubl.) Urb.⁷; flavanonas (mirciatricina I e II), acetofenas (mirciafenonas A e B) e flavonóis (mirciatricina, mearnsitrina, quercitrina, desmantina-1 e guaiajaverina), em folhas de *M. multiflora*⁶. Fra es apolares de espécies deste g nero foram também investigadas. Gottlieb e colaboradores⁸ descreveram a composi o do óleo volátil de *M. cuprea* (O. Berg) Kiaersk., caracterizando a presença de (E)-nerolidol. Henriques e colaboradores⁹ analisaram a composi o química do óleo volátil de folhas de *M. acuminatissima* O. Berg, *M. bombycina* (O. Berg) Kiaersk., *M. fallax*, *M. glabra* (O. Berg) D. Legrand e *M. multiflora*, identificando como produtos majoritários linalol, pinenos, germacrene D, β -cariofileno, α -bisabolol e selinenos. Zoghbi e co-

laboradores¹⁰ analisaram os óleos voláteis de partes aéreas de *M. bracteata* (Rich.) DC., *M. cuprea* e *M. sylvatica* (G. Mey.) DC. e relataram a presença de mirceno, (E)-nerolidol, (E)- β -farneseno, espatulenol, β -cariofileno, germacrene D, selin-11-em-4- α -ol e *cis*-calameneno, como os componentes mais representativos para as diversas espécies.

Como parte de projeto de investiga o sistemática de óleos voláteis de espécies da família Myrtaceae¹¹, este trabalho contempla a análise química dos óleos obtidos por hidrodestila o de folhas frescas de *M. richardiana* (O. Berg) Kiaersk., *M. arborescens* O. Berg, *M. selloi* (Spreng.) N. Silveira, *M. oligantha* O. Berg, *M. rostrata* DC., *M. lajeana* D. Legrand, *M. oblecta* (O. Berg) Kiaersk., *M. pubipetala* Miq e *M. hatschbachii* D. Legrand, coletadas de popula es nativas em diferentes localidades do Rio Grande do Sul.

PARTE EXPERIMENTAL

Material vegetal

Folhas de *Myrcia richardiana*, *M. arborescens*, *M. selloi*, *M. oligantha*, *M. rostrata*, *M. lajeana*, *M. oblecta*, *M. pubipetala* e *M. hatschbachii* foram coletadas de popula es nativas no Rio Grande do Sul. Todas as espécies foram obtidas de um mesmo indivíduo entre os meses de novembro e janeiro, na fase estéril, com exce o de *M. rostrata*, em fase de frutifica o. Os exemplares das espécies foram identificados por M. Sobral e depositados no Herbário do Departamento de Botânica da UFRGS (ICN). O local de coleta e os números de registro no herbário são apresentados na Tabela 1.

Obten o do óleo volátil

O  leo volátil foi obtido a partir das folhas frescas, reduzidas com o auxílio de triturador mecânico e submetidas à hidrodestila o em processo contínuo com aparelho Clevenger, durante 5 h. O cálculo de rendimento foi realizado através da rela o do volume de óleo volátil recolhido do aparelho de Clevenger com a massa de material vegetal utilizada na extra o¹².

*e-mail: amelia@farmacia.ufrgs.br

Tabela 1. Dados de coleta e rendimento percentual em óleo volátil de folhas das espécies de *Myrcia* analisadas

Espécie	Local de coleta	ICN	Rendimento (%)
<i>M. arborescens</i>	Morrinhos do Sul – RS	8170	0,2
<i>M. hatschbachii</i>	Muitos Capões – RS	8132	0,1
<i>M. lajeana</i>	Cambará do Sul – RS	8365	0,3
<i>M. obtecta</i>	Cambará do Sul – RS	8346	0,1
<i>M. oligantha</i>	Cambará do Sul – RS	8348	0,1
<i>M. pubipetala</i>	Dom Pedro de Alcântara – RS	8933	0,1
<i>M. rostrata</i>	Cambará do Sul – RS	8366	0,2
<i>M. selloi</i>	Caçapava do Sul – RS	8790	0,5
<i>M. richardiana</i>	Morrinhos do Sul – RS	8170	0,1

Análise química

Para a análise química, os óleos voláteis foram diluídos na razão de 2:100 (V/V) em éter etílico. As soluções obtidas foram submetidas inicialmente à cromatografia gasosa capilar equipada com detector de ionização de chamas (CG/DIC) para análise quantitativa de seus constituintes e, posteriormente, à cromatografia gasosa capilar acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), para a análise qualitativa.

Para a análise quantitativa utilizou-se um cromatógrafo gasoso GC-17A (Shimadzu) equipado com coluna Durabond-DB5 (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm). A programação de temperatura foi de 60 a 300 °C a 3 °C/min, temperatura do injetor de 220 °C e temperatura do detector de 250 °C. Hélio foi utilizado como gás de arraste, a uma pressão de 80 Kpa e velocidade linear de 1 ml/min. A quantificação foi obtida por integração eletrônica, pela técnica de normalização.

A análise qualitativa foi realizada utilizando-se o mesmo equipamento, nas mesmas condições, porém acoplado a um espectrômetro de massas GCMS - QP5000 (Shimadzu). A ionização foi obtida pela técnica de impacto eletrônico, com energia de 70 eV. A caracterização dos constituintes foi baseada no índice de retenção linear (Índice de Kováts) calculado em relação aos tempos de retenção de uma série homóloga de *n*-alcanos e no padrão de fragmentação observado nos espectros de massas, por comparação destes com amostras autênticas ou dados obtidos na literatura^{11,13}, com espectroscopia própria (Limberg.lib) e com espectroscopia NIST62.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os rendimentos dos óleos voláteis obtidos variaram entre 0,1 e 0,5% (Tabela 1). Foram identificados 67 constituintes, representando de 90,0 a 99,9% do conteúdo total dos óleos voláteis. A quantidade relativa de cada constituinte está apresentada na Tabela 2.

Todas espécies demonstraram predominância de sesquiterpenos, principalmente da série cíclica. A fração monoterpêica foi melhor representada em *M. obtecta* (16,2%), com predominância de pinenos (8,0%).

As principais vias de ciclização observadas, classificadas conforme descrito em Limberger e colaboradores¹⁴, foram as do cadinano (de 7,2 a 63,1%), germacrano (de 4,6 a 64,3%) e cariofilano (de 3,9 a 39,9%), como ilustrado na Figura 1. A rota do bisabolano foi marcante apenas em *M. obtecta* (34,0%), caracterizada pela presença de ar-curcumeno (19,0%), e a série acíclica, em *M. lajeana* (32,1%), com predominância de acetato de (E)-nerolidila (25,3%). A fração monoterpêica foi mais expressiva em *M. obtecta* (16,2%), sendo α -pineno (7,2%) o produto majoritário.

Das substâncias do grupo cadinano, os principais constituintes

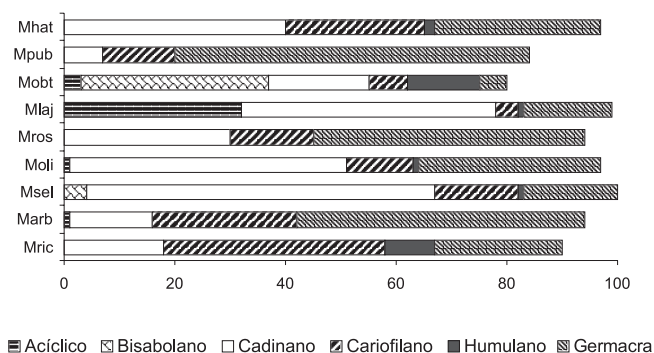


Figura 1. Distribuição dos constituintes dos óleos voláteis de espécies de *Myrcia* de acordo com a via de ciclização de sesquiterpenos. Mric = *M. richardiana*; Marb = *M. arborescens*; Msel = *M. selloi*; M. oli = *M. oligantha*; Mros = *M. rostrata*; Mlaj = *M. lajeana*; Mobt = *M. obtecta*; Mpub = *M. pubipetala*; Mhat = *M. hatschbachii*

identificados foram germacreno D (23,4% em *M. lajeana*), δ -cadineno (17,9% em *M. oligantha*) e α -cadinol (17,2% em *M. selloi*). Para o grupo germacrano, os constituintes majoritários observados foram biciclogermacreno (25,2% em *M. pubipetala*), espatulenol (32,0% em *M. pubipetala*) e globulol (15,9% em *M. arborescens*), e para o grupo cariofilano, β -cariofileno (23,3% em *M. hatschbachii*) e óxido de cariofileno (26,3% em *M. arborescens*).

Algumas destas substâncias apresentam atividades biológicas, como β -cariofileno, com atividade espasmolítica¹⁵, anestésica local¹⁶ e antiinflamatória¹⁷; globulol, com propriedade fungistática¹⁸ e espatulenol, com propriedades antibacterianas e moderada atividade citotóxica contra células do tipo KB¹⁹.

CONCLUSÕES

Todas espécies analisadas apresentaram predominância de sesquiterpenos cíclicos, principalmente os derivados das vias de ciclização do cadinano, germacrano e cariofilano, exceto *M. obtecta*, a qual foi caracterizada por substâncias do grupo bisabolano. Estes resultados assemelham-se aos obtidos com outras espécies de Myrtaceae americanas previamente analisadas^{11,12}, cuja predominância de sesquiterpenos cíclicos dos grupos cariofilano, germacrano e cadinano é uma constante.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho é subvencionado com auxílios à pesquisa FAPERGS, CAPES e CNPq.

Tabela 2. Composição percentual do óleo volátil de folhas de espécies de *Myrcia*

IK	Constituintes	Mric	Marb	Msel	Moli	Mros	Mlaj	Mobt	Mpub	Mhat
	Monoterpenos	0,0	1,4	0,7	3,1	0,0	0,8	16,2	0,0	0,0
988	Série acíclica mirceno	0,0	0,0	0,7	3,1	0,0	0,0	0,8 0,8	0,0	0,0
931	Série pinano α -pineno	0,0	1,4 0,6	0,7 0,7	1,4 0,8	0,0	0,8 0,5	8,0 7,2	0,0	0,0
974	β -pineno		0,8		0,6		0,3	0,8		
1021	Série p-mentano <i>p</i> -cimeno	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	7,4 2,6	0,0	0,0
1025	limoneno				1,7			2,1		
1172	terpinen-4- α -ol							1,0		
1184	α -terpineol							1,7		
	Sesquiterpenos	90,0	94,8	99,2	96,8	93,3	98,5	79,1	84,8	95,2
1416	Série acíclica (<i>E</i>)- β -farneseno	0,0	1,3	0,0	1,1	0,0	32,1 2,9	3,3 0,5	0,0	0,0
1438	(<i>Z</i>)- β -farneseno		1,3							
1503	(<i>E</i>)-(<i>E</i>)- α -farneseno							1,8		
1553	(<i>E</i>)-nerolidol				1,1		1,4	0,5		
1687	2(<i>E</i>)-6(<i>Z</i>)-farnesol							0,5		
1715	acetato de (<i>E</i>)-nerolidila						25,3			
1837	acetato de (<i>E</i>)-(<i>E</i>)-farnesila						2,5			
	Grupo Bisabolano	0,0	0,0	3,9	0,0	0,0	0,0	34,0	0,0	0,0
1416	<i>trans</i> - α -bergamoteno			0,3				1,6		
1477	ar-curcumeno							19,0		
1489	α -zingibereno			3,6				2,1		
1498	β -bisaboleno							8,5		
1661	β -bisabolol							0,3		
1674	α -bisabolol							0,8		
1679	7-epi- α -bisabolol							1,7		
	Grupo Cadinano	17,8	15,1	63,1	50,1	29,8	46,1	17,4	7,2	38,8
1330	α -cubebeno					1,1				1,7
1370	α -copaeno	1,7		0,6	4,6	2,9	1,1	8,0		1,5
1457	cadina-1(6)-4-dieno	2,3		0,4	3,4					
1460	γ -muuroleno	2,9		1,3	1,8	1,4	1,3	1,8		2,0
1464	germacreno D			6,7	1,7	1,3	23,4	0,6	7,2	6,4
1495	α -muuroleno		0,8	3,1	1,4	1,4	1,6	2,1		2,1
1507	γ -cadineno		0,9	2,9	0,5	1,3	0,8	1,2		1,1
1517	δ -cadineno	3,2		14,5	17,9	5,7	6,9			8,1
1520	β -cadineno				1,2	0,4				0,4
1529	α -cadineno			0,8						0,3
1533	α -calacoreno				2,6	1,0				0,2
1605	1-10-di-epi-cubenol		1,0				1,0			1,4
1621	1-epi-cubenol		1,2		7,2	2,0	1,9			1,2
1628	τ -cadinol	4,4	4,0	9,3	0,5		3,5	2,4		4,2
1630	τ -muurolol			4,1		5,1				
1633	cubenol		1,0		5,7	1,6				0,8
1640	α -muurolol		6,2	2,2			3,7	0,6		1,3
1646	α -cadinol	3,3		17,2	1,6	4,6	0,9	0,7		6,1
	Grupo Cariofilano	39,9	26,3	14,8	11,9	14,6	3,9	6,6	13,3	24,9
1404	isocariofileno			2,6		0,7				
1414	β -cariofileno	20,6		9,0	6,5	0,8	3,9	2,6	13,3	23,3
1577	óxido de cariofileno	19,3	26,3	3,2	5,4	13,1		4,0		1,6

Tabela 2. continuação

IK	Constituintes	Mric	Marb	Msel	Moli	Mros	Mlaj	Mobt	Mpub	Mhat
	Grupo Humulano	9,0	0,0	0,6	0,7	0,0	0,6	13,2	0,0	2,3
1435	α -humuleno	5,1		0,6	0,7		0,6	6,2		1,5
1596	óxido de humuleno I	3,9						0,7		0,8
1602	óxido de humuleno II							6,3		
	Grupo Germacrano	23,3	52,1	16,8	33,0	48,9	15,8	4,6	64,3	29,2
1333	δ -elemeno						3,5			0,8
1381	β -bourboneno			0,9						1,0
1403	β -elemeno	2,0			3,6		1,6			
1426	aromadendreno	2,9	3,1	0,2	1,7	3,1		0,6	0,3	0,5
1434	desidroaromadendrano		2,5							
1443	allo-aromadendreno	2,1	1,4	1,7	3,0	2,3		1,3		1,7
1471	β -selineno				2,4		1,2			0,6
1478	viridifloreno									1,2
1481	α -selineno				1,3		2,8			0,3
1489	biciclogermacrano	5,7		10,2	8,3	6,8			25,2	6,9
1547	germacreno B		4,9		1,4		3,7			0,4
1560	ledol		4,2							0,3
1572	espatulenol	3,1	8,9	1,5	10,2	17,3			31,7	2,6
1577	globulol	3,6	15,9	1,7	1,1	4,4	1,5		4,1	4,2
1588	epi-globulol	3,9	3,0	0,6		2,2			3,0	6,1
1583	5-epi-7-epi- α -eudesmol		5,9			3,9		0,6		1,5
1602	eudesmol*		1,4			1,6				1,1
1618	10-epi- γ -eudesmol						1,5	2,1		
1620	isoespatulenol		0,9			3,8				
1642	β -eudesmol					0,5				
	Outros	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,9	2,7
2099	n-heneicosano								14,9	
2100	nonadecanal									2,7
	Total	90,0	96,2	99,9	99,9	93,3	99,3	95,3	99,7	97,9

IK: Índice de retenção linear em coluna DB5. * isômero não identificado. Mric = *M. richardiana*; Marb = *M. arborescens*; Msel = *M. selloii*; M. oli = *M. oligantha*; Mros = *M. rostrata*; Mlaj = *M. lajeana*; Mobt = *M. obtecta*; Mpub = *M. pubipetala*; Mhat = *M. hatschbachii*.

REFERÊNCIAS

- Cronquist, A.: *An Integrated System of Classification of Flowering Plants*, Columbia University: New York, 1981; Barroso, G. M.; *Sistemática de angiospermas do Brasil*, Imprensa da Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 1991, vol. 2.
- Marchiori, J. N. C.; Sobral, M.; *Dendrologia das angiospermas – Myrtales*, Ed. da UFSM: Santa Maria, 1997.
- Corrêa, P.; *Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas*, Imprensa Nacional, Ministério da Agricultura: Rio de Janeiro, 1984, vol. 2; Schultz, A.; *Introdução à Botânica Sistemática*, Editora da UFRGS: Porto Alegre, 1985, vol. 2; Ferro, E.; Schimini, A.; Maldonado, M.; Rosner, J.; Schmeda-Hirschmann, G.; *J. Ethnopharmacol.* **1988**, *24*, 321; Lorca, G. G.; Amat, A. G.; Gonzalez, C.; *Acta Pharm. Bonaerense* **1995**, *14*, 81.
- Brito, N. R.; Lanetti, R. A.; *A saúde pelas plantas e ervas do mundo inteiro*, Ed. Ouro: Rio de Janeiro, 1996.
- Hecht, S. M.; *US pat. 280086* **1981**; Hecht, S. M.; *US pat. 4451459* **1984**.
- Yoshikawa, M.; Shimada, H.; Nishida, N. Li, Y., Toguchida, I.; Yamahara, J.; Matsuda, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 113.
- Gottlieb, O. R.; Silva, M. L.; Maia, J. G. S.; *Phytochemistry* **1972**, *11*, 1185.
- Gottlieb, O. R.; Kotesu, M. L.; Magalhães, M.; Guilherme, M.; Mendes, P.; Rocha, A.; Silva, M.; Wilberg, V.; *Acta Amazônica* **1981**, *11*, 143.
- Henriques, A. T.; Sobral, M.; Bridi, R.; Vêrin, P.; Menut, C.; Lamaty, G.; Bessière, J. M.; *J. Essent. Oil Res.* **1997**, *9*, 13.
- Zoghbi, M. G. B.; Andrade, E. H. A.; Silva, M. H.; Carreira, L. M. M.; Maia, J. G. S.; *Flavour Fragr. J.* **2003**, *18*, 421.
- Henriques, A. T.; Sobral, M.; Cauduro, A. D.; Shapoval, E. E. S.; Bassani, V. L.; *J. Essent. Oil Res.* **1993**, *5*, 501; Limberger, R. P.; Apel, M. A.; Menut, C.; Moreno, P. R. H.; Sobral, M.; Henriques, A. T.; *J. Essent. Oil Res.* **2001**, *13*, 113; Limberger, R. P.; Sobral, M.; Henriques, A. T.; *J. Essent. Oil Res.* **2002**, *14*, 302; Limberger, R. P.; Sobral, M. E.; Zuanazzi, J. A. S.; Schapoval, E. E. S.; Henriques, A. T.; *Pharm. Biol.* **2001**, *39*, 308; Limberger, R. P.; Simões-Pires, C. A.; Sobral, M.; Menut, C.; Bessière, J. M.; Henriques, A. T.; *Flavour Fragr. J.* **2002**, *17*, 341; Menut, C.; Bessière, J. M.; Ntalani, H.; Verin, P.; Henriques, A. T.; Limberger, R.; *Phytochemistry* **2000**, *53*, 975; Apel, M. A.; Limberger, R. P.; Sobral, M.; Menut, C.; Henriques, A. T.; *J. Essent. Oil Res.* **2001**, *13*, 250.
- Farmacopéia Brasileira*; 4ªed., Atheneu: São Paulo, 2001; OMS: *Quality control methods for medicinal plant materials*, Organisation Mondiale de La Sante: Geneve, 1992. Série de Informes Técnicos.
- Jennings, W.; Shibamoto, T.; *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*, Academic Press: New York, 1980; Adams, R. P. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*, Carol Stream: Illinois, 2001.
- Limberger, R. P.; Simões-Pires, C. A.; Sobral, M.; Menut, C.; Bessière, J. M.; Henriques, A. T.; *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2002**, *38*, 357.
- Cabo, J.; Crespo, M. E.; Jimenez, J.; Zarzuelo, A.; *Planta Med.* **1986**, *20*, 213.
- Ghelardini, C.; Galeotti, N.; Mannelli, L. D. C.; Mazzanti, G.; Bartolini, A.; *Il Farmaco* **2001**, *56*, 387.
- Martin, S.; Padilla, E.; Ocete, M. A.; Galvez, J.; Jimenez, J.; Zarzuelo, A.; *Planta Med.* **1993**, *59*, 533.
- Aleu, J.; Hanson, J. R.; Galán, R. H.; Collado, I. G.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, *11*, 329.
- Chinou, I. B.; Roussis, V.; Perdetzoglou, D.; Loukis, A.; *Planta Med.* **1996**, *62*, 377; Pacciaroni, A. D. V.; Mongelli, H.; Espinar, L. A.; Romano, A.; Ciccica, G.; Silva, G. L.; *Planta Med.* **2000**, *66*, 720; Ulubelen, A.; Topcu, G.; Eris, C.; Sonmez, U.; Kartal, M.; Kurucu, S.; Bozok-Johansson, C.; *Phytochemistry* **1994**, *36*, 971.