

Composição e variação sazonal do óleo essencial de *Myrcia oblecta* (O. Berg) Kiaersk. var. *oblecta*, Myrtaceae

Maria Élide Alves Stefanello,^{*1} Armando Carlos Cervi,² Alberto Wisniewski Jr.,³
Edésio Luiz Simionatto³

¹Departamento de Química, UFPR, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba-PR, Brasil

²Departamento de Botânica, UFPR, Caixa Postal 19041, 81531-990 Curitiba-PR, Brasil

³Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Fundação Universidade de Blumenau, Rua Araçatuba 83,
89030-080 Blumenau-SC, Brasil.

RESUMO: Os óleos essenciais, isolados por hidrodestilação de folhas e flores de *Myrcia oblecta* (O. Berg) Kiaersk. var. *oblecta*, Myrtaceae, coletadas a cada dois meses em Curitiba, Paraná, durante o período de outubro/2005 a agosto/2006, foram analisados por CG e CG/EM. Os óleos das folhas foram caracterizados pelo elevado conteúdo de sesquiterpenos cíclicos (cerca de 70%) e quantidades variáveis de monoterpenos (5,6-16,7%), compostos alifáticos (0,4-5,5%) e salicilato de metila (0,1-1,5%). Foram identificados 55 componentes, sendo que *trans*-calameneno (17,0-29,3%) foi o componente majoritário em todas as amostras. Não houve mudanças significativas na composição, excepto em outubro (floração) quando α -terpineol e *trans*-calameneno atingiram os maiores níveis (11,2% e 29,3%, respectivamente). O óleo das flores contém salicilato de metila (89%) como constituinte majoritário.

Unitermos: *Myrcia oblecta*, Myrtaceae, óleo essencial, variação sazonal, *trans*-calameneno, salicilato de metila.

ABSTRACT: “Composition and seasonal variation of essential oils of *Myrcia oblecta* (O. Berg) Kiaersk. var. *oblecta*, Myrtaceae”. The essential oils isolated by hydrodistillation from leaves and flowers of *Myrcia oblecta* (O. Berg) Kiaersk. var. *oblecta*, Myrtaceae, collected bimonthly in Curitiba, Paraná state, Brazil, from October/2005 to August/2006 were analyzed by capillary GC and GC/MS. Fifty-five components were identified in the leaf oils, which were characterized by predominance of cyclic sesquiterpenes (around 70%) and variable amounts of monoterpenes (5.6-16.7%), aliphatic compounds (0.4-5.5%) and methyl salicylate (0.1-1.5%). The major component in all samples was *trans*-calamenene (17.0-29.3%). The composition did not show significant seasonal variation, except in October (flowering) when α -terpineol and *trans*-calamenene peaked (11.2% and 29.3%, respectively). The flower oil was characterized by high content of methyl salicylate (89%).

Keywords: *Myrcia oblecta*, Myrtaceae, essential oil, seasonal variation, *trans*-calamenene, methyl salicylate.

INTRODUÇÃO

A família Myrtaceae está representada no Brasil por 23 gêneros e cerca de mil espécies, sendo o gênero *Myrcia* um dos mais importantes, com aproximadamente quatrocentas espécies distribuídas sobre todo o território brasileiro (Landrum & Kawasaki, 1997). *Myrcia oblecta* (O. Berg) Kiaersk., Myrtaceae, conhecida como guamirim-branco ou cambuí, é um arbusto ou árvore encontrada desde a Bahia até o Rio Grande do Sul. É particularmente abundante na região Sul do Brasil, ocorrendo na orla dos capões ou na submata dos pinhais. Legrand & Klein (1969) reconhecem a existência de duas variedades: *oblecta* e *alternifolia*. A variedade principal (*oblecta*) apresenta folhas maiores e maior área de dispersão. Não foram

encontrados registros de uso desta espécie na medicina popular.

Estudos prévios realizados com espécies de *Myrcia* mostraram a presença de monoterpenos, sesquiterpenos, compostos aromáticos e alifáticos nos óleos essenciais. Para a maioria das espécies estudadas a fração sesquiterpênica foi predominante (Cerqueira et al., 2007, 2009; Cole et al., 2008; Stefanello et al., 2007; Limberger et al., 2004; Zoghbi et al., 2003; Henriques et al., 1997). A composição do óleo essencial das folhas de *M. oblecta* (variedade não identificada) foi determinada anteriormente para um exemplar coletado no estado do Rio Grande do Sul (Limberger et al., 2004). Entretanto, a larga dispersão desta espécie e a existência de variedades botânicas podem resultar em considerável variação na

composição do óleo. Além disso, o estudo foi limitado às folhas e a uma época de coleta. Por estes motivos, o presente trabalho teve como objetivos estudar a composição do óleo essencial de folhas e flores de *Myrcia obtecta* var. *obtecta* do Paraná e avaliar a ocorrência de variações sazonais no óleo das folhas.

MATERIAL E MÉTODOS

Material vegetal

Folhas e flores de *Myrcia obtecta* (O. Berg) Kiaersk. var. *obtecta*, Myrtaceae, foram coletadas de três exemplares, crescendo em um raio de 200 m, em uma área particular em Curitiba-PR, Brasil. As coletas de folhas foram realizadas a cada dois meses, durante o período de outubro/2005 a agosto/2006, sempre no 15º dia do mês pela manhã. As flores foram coletadas logo após a antese em outubro/2005. Uma exsicata foi depositada no herbário da Universidade Federal do Paraná (UPCB 60504).

Obtenção dos óleos essenciais

As folhas frescas dos três exemplares foram misturadas de modo a se obter um perfil químico do grupo. Em seguida, foram separadas duas porções de 100 g, que foram submetidas, separadamente, a hidroddestilação, em um aparelho tipo Clevenger durante duas horas. O hidrolato foi extraído com éter dietílico, a fase orgânica foi separada e secada com sulfato de sódio. O solvente foi removido por aplicação de vácuo e o óleo conservado em congelador até a análise. Deste modo foram obtidos dois óleos para cada coleta. As flores foram tratadas do mesmo modo. O rendimento dos óleos foi calculado relacionando-se a massa de óleo obtida e a massa de material vegetal utilizado na extração.

Análise Química

A análise quantitativa foi realizada em um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-17A, equipado com uma coluna capilar Durabond-DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e um detector de ionização de chama. A temperatura inicial foi mantida a 60 °C por 3 min., em seguida programada até 250 °C a 5 °C/min e finalmente mantida a 250 °C por 15 min. O gás de arraste foi hélio, usado a uma pressão constante de 80 Kpa e vazão constante de 1 mL/min. A quantificação dos componentes foi obtida por integração eletrônica, sem correção da resposta do detector.

A análise qualitativa foi realizada em um cromatógrafo gasoso Varian CP-800, acoplado a um espectrômetro de massas Saturn 2000, equipado com uma coluna capilar CP-Sil 8 CB (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As condições de operação foram as mesmas descritas acima. A identificação dos componentes do óleo foi baseada no

índice de retenção linear calculado em relação aos tempos de retenção de uma série homóloga de *n*-alcanos (IR) e no padrão de fragmentação observado nos espectros de massas, por comparação destes com dados da literatura (Adams, 2007) e da espectroteca Nist 98. Adicionalmente, limoneno e eugenol foram confirmados por comparação com padrões (Sigma-Aldrich).

Espectros de RMN ¹H e ¹³C foram registrados para alguns óleos, em um espectrômetro Bruker AC-200, operando a 200 MHz para o hidrogênio e 50 MHz para o carbono, utilizando-se clorofórmio deuterado como solvente e TMS como referência interna.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As folhas forneceram óleos incolores com rendimento médio de 0,01%. Não houve diferença significativa no rendimento entre as diversas coletas. Foram identificados no total 55 componentes (cerca de 80% do total do óleo). Os sesquiterpenos foram a classe predominante, representando aproximadamente 70% dos compostos identificados em todas as amostras. Também foram encontrados monoterpenos, compostos aromáticos e alifáticos (Tabela 1).

O constituinte principal em todas as amostras de folhas foi o sesquiterpeno *trans*-calameneno. Este composto representou quase 30% da amostra do mês de outubro e manteve-se em torno de 20% nos demais meses. A identidade desta substância foi confirmada através de análise do espectro de RMN ¹H do óleo (amostra de outubro) e comparação com dados da literatura (Nakashima et al., 2002). Outro componente que se destacou foi o monoterpeno α -terpineol, que mostrou um teor significativo (11,2%) apenas na amostra de outubro. Todos os demais constituintes foram minoritários (abaixo de 8%). Essa composição difere daquela encontrada em estudo anterior (Limberger et al., 2004) que continha Ar-curcumeno como constituinte majoritário (19%) e quantidades significativas de β -bisaboleno (8,5%), α -copaeno (8,0%) e α -pineno (7,2%). Dentre estes compostos apenas α -copaeno (1,0-1,5%) foi encontrado no presente estudo.

Excluindo-se a amostra de outubro (quando a árvore estava florindo), as demais não mostraram variações significativas na composição do óleo das folhas. Portanto, para o grupo estudado o período de floração exerce influência sobre os constituintes do óleo das folhas. Essa situação é bastante comum, tendo sido observada anteriormente em várias espécies (Figueiredo et al., 2008; Mirjalili et al., 2006). Dentre as espécies de *Myrcia* já estudadas, *Myrcia obtecta* (O. Berg) Kiaersk. var. *obtecta*, Myrtaceae, e *M. salzmannii* tiveram análises de variação sazonal (Cerqueira et al., 2007, 2009), mas nestes casos as alterações observadas não puderam ser associadas com o período de floração.

As flores forneceram um óleo incolor constituído quase exclusivamente de salicilato de metila (88,2%).

Outros compostos aromáticos (álcool benzílico, feniletanol e eugenol) que não haviam sido detectados nas folhas também foram observados juntamente com alguns terpenoides. A presença de salicilato de metila foi confirmada através da análise de espectros de RMN ¹H e ¹³C e comparação com dados da literatura (Nébié et al., 2004). Diferenças entre a composição do óleo essencial de folhas e flores são esperadas, uma vez que o aroma emitido pelas flores está associado à atração de polinizadores específicos (Cseke et al., 2007).

Em conclusão, os óleos essenciais de folhas e flores de *M. obtecta* var. *obtecta* diferem consideravelmente entre si, sendo o primeiro constituído principalmente por sesquiterpenos e o segundo por salicilato de metila. As flores podem ser consideradas uma nova fonte natural de salicilato de metila, pois o seu percentual é de quase 90%. A composição do óleo das folhas sofre influência da floração e difere daquele encontrado em exemplares crescendo no Rio Grande do Sul.

Tabela 1. Composição química percentual (%)a dos óleos essenciais de folhas e flores de *M. obtecta*

Composto	IR	Folhas						Flores
		Out	Dez	Fev	Abr	Jun	Ago	Out
2- <i>E</i> -hexanal	860	0,1	2,2	0,9	1,1	1,7	3,1	0,1
mirceno	991	0,3	0,7	0,2	0,3	0,4	0,8	-
<i>p</i> -cimeno	1025	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	-
limoneno	1027	0,5	1,5	1,4	1,0	1,7	2,1	-
álcool benzílico	1037	-	-	-	-	-	-	0,9
γ -terpineno	1058	0,1	0,3	-	-	-	-	-
isoterpinoleno	1085	0,1	-	-	0,2	0,4	-	0,2
linalol	1102	-	-	-	0,5	0,5	0,6	-
feniletanol	1116	-	-	-	-	-	-	1,5
<i>exo</i> -fenchol	1120	0,1	-	0,2	0,2	0,1	-	-
borneol	1173	0,1	0,1	0,1	0,2	-	0,1	-
terpinen-4-ol	1182	4,2	0,9	2,5	2,2	4,0	3,7	-
salicilato de metila	1194	1,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	88,2
α -terpineol	1197	11,2	2,2	4,6	4,3	5,2	3,9	-
eugenol	1357	-	-	-	-	-	-	1,9
ciclosativeno	1368	-	-	-	0,2	-	-	-
α -copaeno	1375	1,5	1,1	1,4	1,5	1,5	1,0	-
β -bourboneno	1383	-	-	-	0,1	-	-	-
β -cubebeno	1388	-	0,3	-	0,3	-	-	-
α -gurjuneno	1406	-	0,4	-	0,5	0,2	0,2	-
β -cariofileno	1418	2,0	2,5	1,5	3,3	3,4	2,4	-
α -guaieño	1434	5,8	5,3	7,8	7,3	5,3	4,2	0,8
aromadendreno	1438	0,1	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	-
6,9-guaiadieno	1440	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	-
<i>cis</i> -muuroala-3,5-dieno	1448	-	1,2	2,1	1,0	0,8	1,0	-
α -humuleno	1454	4,6	3,9	2,6	4,7	4,8	3,4	-
allo-aromadendreno	1459	-	0,8	0,8	0,8	1,0	0,7	-
cadina-1(6),4-dieno	1471	2,4	4,1	4,6	5,4	3,2	1,9	-
γ -muuroloeno	1478	1,4	1,1	1,0	0,9	0,9	0,6	-
γ -himachaleno	1482	2,4	2,0	1,6	1,8	1,8	1,3	-
β -selineno	1488	0,1	1,8	2,1	2,1	2,1	1,8	-
δ -selineno	1490	0,1	2,1	1,0	1,9	1,6	1,0	-
α -selineno	1495	0,1	1,3	1,7	1,5	1,4	1,1	-
β -himachaleno	1499	0,5	3,2	1,8	0,1	0,2	0,1	-
γ -cadineno	1513	-	0,6	-	0,5	0,5	0,5	-

δ-cadineno	1524	1,2	3,1	3,1	2,8	2,3	1,9	-
trans-calameneno	1522	29,3	17,3	18,0	17,0	22,0	20,0	2,4
trans-cadina-1,4-dieno	1532	4,8	3,2	3,1	2,8	2,8	2,1	-
α-calacoreno	1535	-	0,4	0,7	0,6	1,0	0,9	-
β-calacoreno	1541	-	0,4	0,6	0,7	0,8	1,0	-
espatulenol	1577	-	0,5	-	0,7	0,3	0,4	-
óxido de cariofileno	1581	3,4	1,4	3,0	2,4	1,7	2,0	-
globulol	1586	0,3	1,2	1,2	1,0	0,6	0,8	-
viridiflorol	1594	-	0,6	1,0	0,8	0,7	1,2	0,8
cubeban-11-ol	1597	-	1,2	1,2	0,9	0,6	0,6	-
guaiol	1604	-	0,4	0,6	0,6	0,1	0,4	1,1
5-epi-7-epi-α-eudesmol	1607	-	0,5	-	0,3	-	0,3	-
epóxido de humuleno II	1610	1,9	1,5	3,2	1,9	1,3	1,9	-
óxido de β-himachaleno	1613	-	0,6	-	0,5	0,3	0,6	-
junenol	1622	-	0,5	-	0,8	-	0,6	-
1-epi-cubenol	1628	5,6	1,6	2,0	1,3	1,8	2,7	-
γ-eudesmol	1633	-	0,7	1,1	0,9	0,3	0,6	-
α-muurolol	1643	3,7	2,0	2,1	1,6	1,6	1,7	-
cubenol	1645	4,6	1,6	1,9	1,5	1,3	1,5	-
α-cadinol	1656	1,4	2,0	2,9	2,4	1,7	2,4	-
cadaleno	1674	-	0,2	-	0,2	1,0	1,1	-
khusinol	1679	-	0,4	-	0,4	0,2	0,2	-
amorfa-4:9-dien-14-al	1703	-	0,6	-	0,2	0,2	0,9	-
Total identificado		95,6	82,5	86,3	87,3	86,3	82,4	97,9
Monoterpenos		16,7	5,7	9,0	9,1	12,5	11,4	0,2
Sesquiterpenos não oxigenados		56,4	57,0	56,1	58,6	58,3	47,8	3,2
Sesquiterpenos oxigenados		20,9	17,5	20,2	18,4	13,7	19,9	1,9
Compostos aromáticos		1,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	92,5
Compostos alifáticos		0,1	2,2	0,9	1,1	1,7	3,1	0,1

^aOs valores representam a média de duas análises. Compostos listados em ordem de eluição de uma coluna DB-5; amostras coletadas entre outubro/2005 a agosto/2006; IR: índice de retenção experimental médio; - composto não detectado.

REFERÊNCIAS

- Adams RP 2007. Identification of Essential Oils Components by Gas chromatography/Mass Spectrometry, Allured Publ. Corp., Carol Stream, IL.
- Cerqueira MD, Souza-Neta L, Passos MGVM, Lima EO, Roque NF, Martins D, Guedes MLS, Cruz FG 2007. Seasonal variation and antimicrobial activity of *Myrcia myrtifolia* essential oils. *J Braz Chem Soc* 18: 998-1003.
- Cerqueira MD, Marques EJ, Martins D, Roque NF, Cruz FG, Guedes MLS 2009. Variação sazonal da composição do óleo essencial de *Myrcia salzmannii* Berg. (Myrtaceae). *Quim Nova* 32: 1544-1548.
- Cole RA, Haber WA, Setzer WN 2008. The leaf oil composition of *Myrcia splendens* from Monteverde, Costa Rica. *J Essent Oil-Bear Plants* 11: 41-44.
- Cseke LJ, Kaufman PB, Kirakosyan A 2007. The biology of essential oils in the pollination of flowers. *Nat Prod Commun* 2: 1317-1336.
- Figueiredo AC, Barroso JG, Pedro LG, Scheffer JJC 2008. Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils. *Flavour Frag J* 23: 213-226.
- Henriques AT, Sobral M, Bridi R, Vérin P, Menut C, Lamaty G, Bessière JM 1997. Essential oils from five southern brazilian species of *Myrcia* (Myrtaceae). *J Essent Oil Res* 9: 13-18.
- Landrum LR, Kawasaki ML 1997. The genera of Myrtaceae in Brazil: an illustrated synoptic treatment and identification keys. *Brittonia* 49: 508-536.
- Legrand CD, Klein RM 1969. Mirtáceas. In: Reitz R (org.). *Flora Ilustrada Catarinense*. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, p. 278-284.
- Limberger RP, Sobral M, Henriques AT, Menut C, Bessière J 2004. Óleos voláteis de espécies de *Myrcia* nativas do Rio Grande do Sul. *Quim Nova* 27: 916-919.
- Mirjalili MH, Salchi P, Sonboli A, Vata MM 2006. Essential oil variation of *Salvia officinalis* aerial parts during its

- phenological cycle. *Chem Nat Compd* 42: 19-23.
- Nakashima K, Imoto M, Sono M, Tori M, Nagashima F, Asakawa Y 2002. Total synthesis of (-)-(7S,10R)-Calmenene and (-)-(7S,10R)-2-Hydroxycalmenene by use of a ring-closing metathesis reaction. A comparison of the *cis*- and *trans*-Isomers. *Molecules* 7: 517-527.
- Nébié RHC, Yaméogo RT, Bélanger A, Sib FS 2004. Salicylate de méthyle, constituant unique de l'huile essentielle de l'écorce des racines de *Securidaca longepedunculata* du Burkina Faso. *C R Chim* 7: 1003-1006.
- Stefanello MEA, Cervi AC, Wisniewski Jr A, Simionatto EL 2007. Essential oil composition of *Myrcia laruotteana* Camb. *J Essent Oil Res* 19: 466-467.
- Zoghbi MGB, Andrade EHA, Silva MHL, Carreira LMM, Maia JGS 2003. Essential oils from three *Myrcia* species. *Flavour Frag J* 18: 421-424.