

ÓLEO ESSENCIAL DE *Gochnatia polymorpha* (LESS) CABR. ssp *floccosa* CABR.

Maria Élide Alves Stefanello\*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba - PR, Brasil

Armando Carlos Cervi

Departamento de Botânica, Universidade Federal do Paraná, CP 19041, 81531-990 Curitiba - PR, Brasil

Alberto Wisniewski Júnior e Edésio Luiz Simionatto

Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau, Universidade Regional de Blumenau, Rua Araçatuba, 83, 90030-080 Blumenau - SC, Brasil

Recebido em 29/9/05; aceito em 6/1/06; publicado na web em 6/7/06

ESSENTIAL OIL OF *Gochnatia polymorpha* (LESS) CABR. ssp *floccosa* CABR. The essential oil isolated by hydrodistillation from flowers and root bark of *Gochnatia polymorpha* (Less) Cabr. ssp *floccosa* Cabr. (Asteraceae) was analyzed by capillary GC/MS. Thirty components were identified in oil of flowers. The composition depends on the stage of flowering. At the beginning of flowering, the main components were (*E*)-nerolidol (20,4%) and eugenol (17,9%) whereas at the end they were phenylacetaldehyde (14,6%) and tricosane (12,0%). In the essential oil of root bark ten sesquiterpenes were identified. The major components were  $\beta$ -bisabolene (31,0%) and  $\beta$ -bisabolol (21,5%). This paper describes for the first time the composition of essential oil in the genus *Gochnatia*.

Keywords: *Gochnatia*; Asteraceae; essential oil.

## INTRODUÇÃO

O gênero *Gochnatia* Kunth (Asteraceae, tribo Mutisieae, subtribo Gochnatiinae) compreende 68 espécies, a maioria ocorrendo nas regiões tropicais do Novo Mundo. Os principais centros de dispersão encontram-se no sudeste do Brasil, nas Antilhas e no México. Como outros gêneros de Asteraceae, sua característica química principal é a produção de terpenos, especialmente lactonas sesquiterpênicas, mas outras classes de compostos também têm sido isoladas<sup>1</sup>. Embora óleos essenciais sejam comuns na família, não foi encontrado nenhum estudo sobre constituintes voláteis em *Gochnatia*.

*Gochnatia polymorpha* (Less) Cabr. é uma árvore de médio porte encontrada em vários estados brasileiros e também no Paraguai, Uruguai e na Argentina. É conhecida no Brasil como Cambará, nome dado também a várias outras espécies do gênero. As suas folhas têm sido usadas na medicina popular contra afecções do sistema respiratório. São reconhecidas três subespécies: *polymorpha*, *ceanothifolia* e *floccosa*, sendo a última amplamente dispersa no estado do Paraná<sup>2</sup>.

Diversos estudos fitoquímicos já foram realizados com *G. polymorpha* (subespécie *polymorpha* ou não identificada), todos com resultados diferentes. Com o nome antigo de *Mochinea polymorpha*, Farias e colaboradores<sup>3</sup> relataram o isolamento da lactona deidrocostunólídeo e do triterpeno acetato de bauerenila a partir do caule de um exemplar coletado em Campinas, SP. As partes aéreas e raízes de um exemplar do Paraguai forneceram uma série de bisabolenos e guaianólídeos diméricos<sup>4</sup>. Um outro trabalho realizado também com as partes aéreas e as raízes mostrou resultados totalmente diferentes. A partir de um exemplar paulista, Sacilotto e colaboradores<sup>5</sup> isolaram diterpenos, triterpenos, o eudesmanólídeo santamarina e os flavonóides genkwanina e demetoxicentaureidina. Em um estudo químico e farmacológico realizado com outro exemplar brasileiro foi verificado que os extratos das folhas possuíam atividade antiinflamatória. A partir des-

ses extratos foram isolados os ácidos cafeico e clorogênico, o aminoácido 4-hidroxi-N-metilprolina e os flavonóides 3-*O*-metilquercetina, hiperosídeo e rutina<sup>6</sup>. Finalmente, o trabalho mais recente<sup>7</sup> realizado com as partes aéreas de um exemplar paraguaio relata o isolamento de diterpenos, triterpenos e cumarinas. Não foram encontrados relatos de estudos químicos ou farmacológicos com as subespécies *floccosa* e *ceanothifolia*.

A presença de óleo essencial foi observada nas flores e na casca da raiz. As flores possuem um acentuado aroma de mel e são visitadas por abelhas e borboletas durante a floração, que ocorre nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro.

Este trabalho descreve a composição do óleo essencial da casca da raiz e das flores de *G. polymorpha* ssp *floccosa* em duas diferentes fases de floração.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Material vegetal

*G. polymorpha* ssp *floccosa* foi coletada em Curitiba, PR. Foram realizadas quatro coletas de flores, sendo duas no início da floração (dezembro/04) e duas no final da floração (fevereiro/04 e fevereiro/05). No início da floração, a árvore apresentava-se coberta de flores, enquanto no final havia poucas flores e muitas sementes em diferentes estágios de maturação. A casca da raiz foi coletada em agosto/2004. A planta foi identificada pelo Prof. A. C. Cervi, do Departamento de Botânica da UFPR. Uma excisada foi depositada no herbário da UFPR sob número UPCB 30.100.

### Obtenção do óleo essencial

O material vegetal fresco foi submetido à hidrodestilação, em aparelho tipo Clevenger durante 2 h. O hidrolato foi extraído com éter dietílico, a fase orgânica separada e seca com sulfato de sódio. O solvente foi removido por aplicação de vácuo e o óleo conservado

\*e-mail: elida@ufpr.br

em congelador até a análise. A extração foi realizada em duplicata. O rendimento do óleo foi calculado relacionando-se a massa de óleo obtida e a massa de material vegetal utilizado na extração (em média 100 g).

### Análise química

A análise quantitativa foi realizada em 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 à pressão constante de 80 Kpa e fluxo constante de 1 mL/min. A quantificação dos componentes foi obtida por integração eletrônica.

A análise qualitativa foi realizada em cromatógrafo gasoso Varian CP-800, acoplado a 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 (índice de Kovats) calculado em relação aos tempos de retenção de uma série homóloga de *n*-alcanos (IK) e no padrão de fragmentação observado nos espectros de massas, por comparação destes com dados da literatura<sup>8</sup> e da espectroteca Nist 98.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidrodestilação das flores forneceu um óleo amarelado, menos denso que a água, com rendimento médio de 0,06% em relação ao material fresco (0,12% em relação ao material seco). Não houve diferença significativa no rendimento das diferentes coletas. Foram identificados 30 componentes, representando cerca de 95% do total (Tabela 1).

O óleo contém compostos alifáticos e aromáticos, fenilpropanóides, monoterpênicos e sesquiterpênicos. Álcoois e aldeídos são as classes químicas predominantes. Entre os terpenos houve

**Tabela 1.** Composição percentual do óleo essencial das flores e raízes de *Gochmatia polymorpha* ssp *floccosa*

| Constituinte                                   | IK   | Flores                 |                       |                   |
|--|------|------------------------|-----------------------|-------------------|
|  |      | Início da floração (%) | Final da floração (%) | Casca da raiz (%) |
| hexan-1-ol                                     | 868  | 0,1                    | 1,0                   | -                 |
| nonano   | 901  | 0,1                    | 0,9                   | -                 |
| benzaldeído                                    | 964  | 1,0                    | 3,0                   | -                 |
| fenilacetaldéido                               | 1042 | 3,9                    | 14,6                  | -                 |
| <i>cis</i> -óxido de linalol (furanóide)       | 1073 | 1,0                    | 0,9                   | -                 |
| <i>trans</i> -óxido de linalol (furanóide)     | 1089 | 8,3                    | 1,0                   | -                 |
| linalol  | 1101 | 3,5                    | 4,1                   | -                 |
| nonanal  | 1106 | 0,1                    | 2,8                   | -                 |
| fenilacetoneitrila                             | 1137 | 2,2                    | 0,5                   | -                 |
| $\alpha$ -terpineol                            | 1192 | 1,7                    | 0,2                   | -                 |
| decanal  | 1205 | 0,8                    | 1,7                   | -                 |
| geraniol                                       | 1254 | 1,7                    | 0,7                   | -                 |
| undecanal                                      | 1310 | 7,6                    | 7,5                   | -                 |
| eugenol  | 1358 | 17,9                   | 0,5                   | -                 |
| ( <i>Z</i> )-cariofileno                       | 1398 | 2,8                    | 0,1                   | -                 |
| dodecanal                                      | 1409 | 1,1                    | 1,6                   | -                 |
| ( <i>E</i> )-cariofileno                       | 1429 | 2,2                    | 0,1                   | -                 |
| ( <i>Z</i> )- $\alpha$ -bisaboleno             | 1502 | -                      | -                     | 2,8               |
| $\beta$ -bisaboleno                            | 1505 | -                      | -                     | 31,0              |
| farenal  | 1509 | 2,4                    | 4,1                   | -                 |
| germacreno B                                   | 1554 | -                      | -                     | 2,4               |
| ( <i>E</i> )-nerolidol                         | 1566 | 20,4                   | 9,5                   | -                 |
| globulol                                       | 1585 | -                      | -                     | 10,4              |
| óxido de cariofileno                           | 1590 | 0,4                    | 3,0                   | -                 |
| guaiol   | 1598 | 0,1                    | 1,4                   | 2,2               |
| <i>cis</i> -diidro-ocidentalol                 | 1603 | -                      | -                     | 2,3               |
| tetradecanal                                   | 1614 | 0,7                    | 1,8                   | -                 |
| $\gamma$ -eudesmol                             | 1626 | -                      | -                     | 3,6               |
| $\alpha$ -eudesmol                             | 1657 | 0,1                    | 1,2                   | 3,1               |
| $\beta$ -bisabolol                             | 1668 | -                      | -                     | 21,5              |
| acetato de ( <i>E</i> )-nerolidila             | 1716 | 1,2                    | 2,3                   | -                 |
| (6 <i>R</i> ,7 <i>R</i> )-bisabolona           | 1749 | -                      | -                     | 8,6               |
| acetato de (2 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> )-farnesila | 1820 | 0,1                    | 1,3                   | -                 |
| álcool oleico                                  | 2025 | 2,9                    | 4,2                   | -                 |
| hencosano                                      | 2101 | 1,0                    | 2,4                   | -                 |
| acetato de octadecanila                        | 2208 | 4,7                    | 4,6                   | -                 |
| tricosano                                      | 2300 | 3,0                    | 12,0                  | -                 |
| pentacosano                                    | 2499 | 1,7                    | 5,6                   | -                 |
| Total  |      | 94,6                   | 94,7                  | 88,0              |

predominância de compostos da série acíclica. Os principais componentes foram (*E*)-nerolidol, eugenol, fenilacetaldéido e tricosano.

Foram observadas diferenças quantitativas significativas na composição do óleo em função do período de coleta. No início da floração, o óleo continha principalmente terpenóides (43,5%), seguido de compostos alifáticos (26,2%) e fenilpropanóides (17,9%), representados pelo eugenol. Essa composição química geral mudou no final da floração. Houve aumento no teor de compostos alifáticos (50,2%) e a conseqüente diminuição de terpenos (25,8%) e de fenilpropanóides (0,5%). Considerando os componentes individuais, no início da floração (*E*)-nerolidol (20,4%) e eugenol (17,9%) eram os componentes majoritários. No final da floração os principais constituintes passaram a ser fenilacetaldéido (14,6%), tricosano (12,0%) e (*E*)-nerolidol (9,5%).

A hidrodestilação da casca da raiz forneceu um óleo incolor, com rendimento de apenas 0,01% em relação ao material fresco (0,013% em relação ao material seco). Foram identificados 10 componentes, correspondendo a 88,0% do total (Tabela 1). O óleo é constituído apenas por sesquiterpenos dos grupos bisabolano (57,6%) e germacrano (30,4%). Aproximadamente metade (55,2%) é de terpenos oxigenados, que pertencem à classe dos álcoois (46,5%). Os principais componentes foram  $\beta$ -bisaboleno (31,0%),  $\beta$ -bisabolol (21,5%) e globulol (10,4%). Dentre os constituintes identificados apenas guaiol e  $\alpha$ -eudesmol ocorrem também nas flores.

A presença de compostos aromáticos, alifáticos, fenilpropanóides e terpenóides é uma característica de óleos essenciais de flores, que geralmente contêm compostos de diferentes vias biossintéticas. Todos os compostos identificados no óleo essencial das flores de *G. polymorpha* ssp. *floccosa* já tinham sido encontrados anteriormente no óleo essencial ou no aroma de flores de outras espécies<sup>9</sup>. A ocorrência de hidrocarbonetos de cadeia longa é comum, sendo que tricosano, pentacosano e henicossano são os mais freqüentes. Outros componentes comuns são *E*-cariofileno, linalol e nonanal. Uma revisão sobre a composição do aroma de flores obtido pela técnica de aeração mostrou que benzaldeído, linalol, eugenol e cariofileno estão entre as substâncias mais espalhadas no reino vegetal. Compostos nitrogenados também têm sido encontrados, embora sua ocorrência seja restrita a alguns *taxa*. Dentre os compostos nitrogenados, fenilacetnitrila, um dos componentes minoritários do óleo essencial estudado, foi encontrada em espécies de Liliaceae, Caprifoliaceae, Amaryllidaceae e Scrophulariaceae<sup>10</sup>.

Os compostos voláteis emitidos pelas flores são um sinal químico para atrair polinizadores e repelir predadores. A composição e variação química observadas no óleo das flores de *Gochnatia polymorpha* ssp. *floccosa* deve estar relacionada a sua estratégia reprodutiva. Não foram encontradas informações sobre a síndrome de polinização nessa espécie ou mesmo no gênero *Gochnatia*, apenas a informação de que abelhas produtoras de mel (*Apis mellifera*) recolhem o néctar das flores<sup>11</sup>. No entanto, foi observado que as flores do exemplar estudado também eram visitadas por borboletas e abelhas de outras espécies. Os constituintes majoritários do óleo essencial no início da floração, eugenol e (*E*)-nerolidol, são conhecidos como responsáveis pela atração de borboletas e mariposas<sup>12</sup>. Por outro lado, fenilacetaldéido, o constituinte principal do óleo no final da floração é responsável tanto pela atração de borboletas como de abelhas produtoras de mel da espécie *Apis mellifera*<sup>13</sup>. Portanto, a constituição química do óleo essencial de *G. polymorpha* ssp. *floccosa* sugere que abelhas e borboletas polinizam as flores. Considerando que os polinizadores podem variar durante os meses de floração, a variabilidade química observada pode ser explicada como uma adaptação da planta para atração de diferentes insetos.

As espécies de *Gochnatia* fornecem um mel, conhecido como mel de cambará, que é muito apreciado no mercado consumidor

pelo seu aroma e sabor. O aroma característico de um mel monofloral é resultante da presença de compostos voláteis específicos derivados da fonte de néctar. Por isso, a análise do aroma de um determinado mel contribui para certificar sua origem floral<sup>14</sup>. Recentemente, o aroma do mel proveniente das flores de *Gochnatia velutina* foi estudado e ácido fenilacético, benzaldeído e benzonitrila foram identificados como os componentes principais<sup>15</sup>. Essas três substâncias são, certamente, de origem vegetal e poderiam estar presentes no néctar ou serem resultado de transformações bioquímicas durante a produção do mel. O ácido fenilacético, por ex., geralmente não é encontrado no aroma de flores, mas pode ter se formado a partir do fenilacetaldéido, um componente comum, pois o ambiente oxidante dos favos favorece a transformação dos aldeídos em seus respectivos ácidos<sup>16</sup>. Com base nessas considerações e nos resultados encontrados no presente trabalho, pode-se sugerir que nitrilas aromáticas seriam os compostos voláteis característicos do gênero *Gochnatia* pois, ao contrário de outros compostos, essa classe de substâncias é de ocorrência restrita. Caso essa hipótese seja confirmada através do estudo do óleo essencial de outras espécies do gênero, essas substâncias poderiam ser utilizadas para auxiliar na certificação da origem do mel de cambará.

A constituição química do óleo da raiz é coerente com a química do gênero, pois sesquiterpenos dos grupos bisabolano e germacrano foram encontrados em várias espécies de *Gochnatia*<sup>1</sup>. Considerando-se os vários estudos fitoquímicos realizados com *Gochnatia polymorpha*, pode-se afirmar que a composição química desse exemplar da subespécie *floccosa* é similar à do exemplar paraguaio estudado por Bohlmann e colaboradores<sup>4</sup>, que também contém bisaboleno e germacranolídeos na raiz. Todos os compostos identificados no óleo da raiz já foram encontrados no óleo essencial de espécies de outras famílias<sup>17</sup>, não sendo exclusivos da família Asteraceae.

## CONCLUSÕES

A composição química geral do óleo essencial das flores de *G. polymorpha* ssp. *floccosa* assemelha-se à das flores de outras espécies previamente estudadas<sup>9,10</sup>. Os componentes majoritários, (*E*)-nerolidol, eugenol e fenilacetaldéido são freqüentes no aroma de flores, especialmente em espécies polinizadas por borboletas e abelhas. A variação das quantidades relativas dos constituintes do óleo durante o período de floração pode ser uma adaptação para polinização por diferentes espécies de insetos. A comparação entre o óleo essencial das flores de *G. polymorpha* ssp. *floccosa* e o aroma do mel obtido a partir das flores de *G. velutina* sugere que nitrilas aromáticas podem ser uma característica química do gênero. O óleo da raiz é totalmente diferente, sendo constituído apenas por sesquiterpenos. Os principais componentes foram  $\beta$ -bisaboleno e bisabolol. A grande diferença observada entre a composição do óleo essencial da raiz e das flores é justificada pela função de cada órgão.

## REFERÊNCIAS

- Catalan, C. A. N.; Borkosky, S. A.; Joseph-Nathan, P.; *Biochem. Syst. Ecol.* **1996**, *24*, 659.
- Lorenzi, H.; *Árvores Brasileiras*, 3ª. ed., Instituto Plantarum: Nova Odessa, 2000, vol. 1; Pio-Correa, M.; *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*, 2ª. ed., IBDF: Rio de Janeiro, 1984, vol. 1; Cabrera, A. L.; Klein, R. M. Em *Compostas – Tribo Mutisieae* em *Flora Ilustrada Catarinense*; Reitz, R., ed.; Herbário Barbosa-Rodrigues: Itajaí, 1973.
- Farias, A. C. M.; Silva, A. J. R.; Tomassini, T. C. B.; *J. Nat. Prod.* **1984**, *47*, 363.
- Bohlmann, F.; Zdero, C.; Schmeda-Hirschmann, G.; Jakupovic, J.; Dominguez, X. A.; King, R. M.; Robinson, H.; *Phytochemistry* **1986**, *25*, 1175.
- Sacilotto, A. C. B.; Vichnewski, W.; Herz, W.; *Phytochemistry* **1997**, *44*, 659.

6. Moreira, A. S.; Spitzer, V.; Schapoval, E. E. S.; Schenkel, E. P.; *Phytotherapy Res.* **2000**, *14*, 638.
7. Catalan, C. A. N.; Vega, M. I.; Lopez, M. E.; Cuenca, M. R.; Gedris, T. E.; Herz, W.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2003**, *31*, 417.
8. Adams, R. P.; *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*, Carol Stream: Illinois, 1995.
9. Zogbi, M. G. B.; Andrade, E. H. A.; Maia, J. G. S.; *Aroma de flores na Amazônia*, Museu Paraense Emilio Goeldi: Belém, 2001.
10. Knudsen, J. T.; Tollsten, L.; Bergstrom, L. G.; *Phytochemistry* **1993**, *33*, 253.
11. Barth, O. M.; Luz, C. F. P.; *J. Apicultural Res.* **1998**, *37*, 155.
12. Raguso, R. A.; Levin, R. A.; Foose, S. E.; Holmberg, M. W.; McDade, L. A.; *Phytochemistry* **2003**, *63*, 265.
13. Huber, F. K.; Kaiser, R.; Sauter, W.; Schiestl, F. P.; *Oecologia* **2005**, *142*, 564.
14. De Maria, C. A. B.; Moreira, R. F. A.; *Quím. Nova* **2003**, *26*, 90.
15. De Maria, C. A. B.; Moreira, R. F. A.; *Flavour Frag. J.* **2005**, *20*, 13.
16. Naef, R.; Jaquier, A.; Velluz, A.; Bachofen, B.; *Chemistry & Biodiversity* **2004**, *1*, 1870.
17. Zogbi, M. G. B.; Andrade, E. H. A.; Maia, J. G. S.; *Plantas aromáticas na Amazônia*, Museu Paraense Emilio Goeldi: Belém, 2001; Limberger, R. P.; Sobral, M. S.; Henriques, A. T.; Menut, C.; Bessière, J.; *Quím. Nova* **2004**, *27*, 916.