



Constituintes químicos voláteis de especiarias ricas em eugenol

Rosilene Aparecida de Oliveira,^{*1} Tâmara Vieira Reis,¹ Célio Kersul do Sacramento,²
Lucienir Pains Duarte,³ Fernando Faustino de Oliveira¹

¹Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz,
45656-900 Ilhéus-BA, Brasil

²Departamento de Ciências Agrárias e Ambientais, Universidade Estadual de Santa Cruz,
45656-900 Ilhéus-BA, Brasil

³Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brasil

RESUMO: Utilizando a técnica de hidrodestilação, usando um adaptador Clevenger, foram extraídos óleos essenciais das espécies *Pimenta dioica* (folhas e frutos) e *Syzygium aromaticum* (botões florais, talos e folhas). A composição química dos óleos foi determinada através da análise CG-EM. Os teores de óleos essenciais variaram de 0,97 a 1,41% e 2,30 a 15,40% nas espécies *Pimenta dioica* e *Syzygium aromaticum*, respectivamente. O componente majoritário presente nessas espécies foi o eugenol, variando de 72,87 a 90,41%. *Syzygium aromaticum* forneceu maior teor de óleo essencial rico em eugenol. Em quantidades menores foram também encontrados chavicol e β -cariofileno.

Unitermos: *Syzygium aromaticum*, *Pimenta dioica*, Myrtaceae, eugenol, Brasil, óleo essencial.

ABSTRACT: "Volatile chemical constituents of rich spices in eugenol". Essential oils were extracted from the leaves and fruits of *Pimenta dioica* and leaves, stalks and floral buttons from *Syzygium aromaticum* by hydrodistillation using a Clevenger apparatus. The essential oil compositions were determined by CG-MS analyses. The yield varied from 0.97 to 1.41% and from 2.30 to 15.40% in the *P. dioica* and *S. aromaticum*, respectively. In both species the major component was the eugenol, varied from 72.87 to 90.41%, being richer the essential oil extracted from *S. aromaticum*. Chavicol and β -caryophyllene were identified in low percentage.

Keywords: *Syzygium aromaticum*, *Pimenta dioica*, Myrtaceae, eugenol, Brazil, Essential oil.

INTRODUÇÃO

As especiarias são produtos vegetais aromáticos, naturais ou suas misturas, utilizados para dar sabor e aroma e para temperar os alimentos. Dentre as especiarias mais importantes cultivadas no mundo, a região Sul da Bahia (faixa litorânea compreendida entre Valença e Una) destaca-se na produção de pimenta-do-reino, cravo-da-índia, canela, pimenta-da-jamaica, gengibre, pimenta-hortícola, noz moscada, baunilha e cardamomo. Dessas, o Brasil exporta cravo-da-índia, pimenta-do-reino e gengibre e importa os demais produtos.

A *Pimenta dioica* (L.) Merr., popularmente conhecida como pimenteira-da-jamaica, pertencente à família Myrtaceae, é uma árvore de porte médio e folhagem persistente. Na Bahia a *P. dioica* é cultivada na faixa litorânea entre Valença e Una (Fraile-Filho & Leite, 2005a). Como especiaria, seu principal produto são os frutos secos, que reúne as características de aroma e sabor do cravo, canela e noz moscada (Tainer & Grenis, 1996). O óleo essencial dessa espécie pode ser extraído da casca, das folhas e dos frutos, sendo os rendimentos bastante

variáveis (Mendes-Ferrão, 1993). Além de ser utilizado na aromatização de alimentos e perfumaria, pode ser usada como uma importante fonte de eugenol, substância utilizada para produzir a vanilina. Além da vanilina, o eugenol pode ser usado como precursor para a preparação de naftoquinonas, antraquinonas, dentre outras (Costa, 2000). O óleo essencial da *P. dioica*, também exibe várias atividades biológicas. Oussalah (2006) relatou a atividade antimicrobiana desse óleo frente a *Pseudomonas putida*. Dando continuidade a seus trabalhos, Oussalah (2007) relatou a atividade bactericida do óleo essencial frente a *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Typhimurium* e *Staphylococcus aureus*.

A espécie *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & L.M. Perry, popularmente conhecida como craveiro-da-índia, família Myrtaceae, é uma árvore de grande porte, podendo atingir de 12 a 15 m de altura e o seu ciclo vegetativo alcança mais de cem anos (Tainer & Grenis, 1996). No Brasil, praticamente apenas a Bahia, na região do Baixo Sul (Valença, Ituberá, Taperoá, Camamu e Nilo Peçanha), produz esta especiaria na forma comercial (Fraile-Filho et al., 2005b). Essa região destaca-se como produtora de

* E-mail: rosilene@uesc.br; Tel. +55-73-3680-5271, Fax +55-73-3680-5300

uma das especiarias mais comercializadas no mundo, o botão floral do craveiro-da-índia na forma desidratada, conhecido como cravo-da-índia (Sacramento et al., 2001). O cravo-da-índia é usado como aromatizante de molhos ou para confecção de cigarros perfumados (“krettek” ou “gudan”) muito difundidos na Indonésia e Brasil (Mendes-Ferrão, 1993; Oliveira et al., 2007; Agra et al., 2008). Pesquisas mostram que o óleo essencial do cravo-da-índia pode, também, ser usado também como agente fungicida no combate de doenças no cultivo da banana e como alternativa em seu tratamento pós-colheita (Ranasinghe et al., 2002). Como antioxidante natural, segundo Ponce et al. (2003), reduz a atividade da peroxidase em vegetais folhosos. Extratos dessa espécie também apresentam atividades biológicas. Nascimento et al. (2000) relataram o alto potencial antimicrobiano e atividade bactericida frente a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* testados com o extrato de *S. aromaticum*. Dietas a base de cravo-da-índia podem ter efeitos benéficos para o tratamento da diabetes (Prasad et al., 2005). Testes do óleo essencial de *S. aromaticum* mostram atividade inibitória frente aos fungos *Candida* e *Aspergillus* (Pinto et al., 2009) e frente as bactérias *Vibrio spp.*, *Edwardsiella spp.*, *Aeromonas spp.*, *Escherichia coli*, e *Pseudomonas spp.* (Lee et al., 2009). O eugenol, principal constituinte químico dos óleos essenciais das espécies *P. dioica* e *S. aromaticum*, exibe comprovadas atividades como antibacteriano, antimicótico antimicrobiano, antiinflamatório, anestésico, anti-séptico, antioxidante, alelopático e repelente (Gobbo-Neto & Lopes, 2007).

Fatores extrínsecos como a influência do clima e solo dos locais de cultivo podem ocasionar variações nos teores e nas composições químicas dos óleos essenciais das espécies *P. dioica* e *S. aromaticum*. A produção de especiarias na região Sul da Bahia é toda comercializada como matéria prima, e, por ser um produto *in natura* fica sujeito às oscilações de preços do mercado. Por outro lado, parte da matéria prima (folhas e pedúnculos), hoje, é descartada durante a colheita e beneficiamento. Nesse trabalho relatamos pela primeira vez a composição química dos voláteis extraídos das espécies *P. dioica* (folhas e frutos) e *S. aromaticum* L. (folhas, pedúnculos e botões florais) cultivados na região Sul da Bahia.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta do material vegetal

As espécies *P. dioica* (folhas e frutos) e *S. aromaticum* (folhas, pedúnculos e botões florais) foram coletados na região Sul da Bahia, na Rodovia Buerarema-Açupe km 30 (município de Una) e na rodovia Ilhéus-Itabuna km 20 (município de Ilhéus), respectivamente. Os frutos da *P. dioica* (FTPJ); pedúnculos (TLCI) e botões florais (BFCI) da espécie *S. aromaticum* foram adquiridos diretamente dos produtores, na forma desidratada pela exposição direta ao sol. Parte das folhas foram secas em

estufa de ventilação forçada (FSE), usando estufa marca “de Leo e CIA Ltda”, a 50 °C durante 5h. O restante foi exposto ao sol (FSS) no viveiro da UESC por cerca de oito dias. As plantas foram identificadas com base nos dados das exsicatas depositadas no Herbário da CEPLAC, sob registros n° 69881 - *P. dioica* e registro no 44944 - *S. aromaticum*.

Extração do óleo essencial

O material vegetal (cerca de 50 g) foi submetido ao processo de hidrodestilação usando um adaptador Clevenger, sendo necessárias 4 e 5 h para extração dos óleos das espécies *S. aromaticum* e *P. dioica*, respectivamente. Os óleos obtidos foram secos com Na₂SO₄ anidro. Os teores dos óleos essenciais foram determinados pelas massas dos óleos, em triplicata, usando balança analítica, e expressa em porcentagem massa/massa (g de óleo por 100 g de matéria vegetal) (Barbosa-Filho et al., 2008).

Análise dos óleos essenciais

As amostras de óleos foram analisadas por cromatografia gasosa, utilizando o aparelho Varian Saturno 3800 equipado com detector de ionização de chama (FID), utilizando coluna capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária HP-5 (0,25 µm de espessura de filme), tendo hélio como gás arraste, fluxo de 1,4 mL/min. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 °C e 280 °C, respectivamente. Foram injetados 1,0 µL de solução em clorofórmio a 10% no modo split (1:10). A programação de temperatura da coluna para as análises dos óleos da *P. dioica* teve início 60 °C seguido de um aumento 3 °C/min até atingir 240 °C. Para as análises dos óleos de *S. aromaticum* a temperatura da coluna foi mantida a 140 °C por 3 min seguido de um aumento de 6 °C/min até atingir 280 °C. A concentração dos constituintes foi calculada através da área da integral de seus respectivos picos, relacionadas com a área total de todos os constituintes da amostra.

As análises qualitativas dos óleos foram realizadas utilizando o cromatógrafo a gás HP6890 acoplado a um espectrômetro de massas HP5989A. Foi usada coluna capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária DB-5 (0,25 µm de espessura de filme), gás de arraste: Hélio (1,5 mL/min), temperatura do detector e injetor de 280 °C. O modo de operação foi impacto eletrônico a 70 eV e o volume de amostra injetado foi de 1,0 µL no modo split (1:10). As programações de temperatura da coluna foram as mesmas usadas nas análises de cromatografia à gás. Os diversos constituintes químicos dos óleos essenciais foram identificados através da comparação computadorizada com a biblioteca do aparelho, literatura e índice de retenção de Kovats (Adams, 2001). Os índices de retenção de Kovats (IK) foram calculados através da injeção de uma série de padrões de *n*-alcanos (C8-C26) injetados nas mesmas

condições cromatográficas das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material vegetal foi coletado em 2006, de acordo com o período de produção das especiarias na região Sul da Bahia. As folhas e frutos da *P. dioica* foram coletados no mês de março e as folhas, pedúnculo e botões florais do *S. aromaticum* no mês de outubro. Os teores de óleos essenciais encontram-se relatados na Tabela 1.

Tabela 1. Teor do óleo essencial das espécies *Pimenta dioica* e *Syzygium aromaticum*.

Espécie	Teor (%)*				
	FV	FSS	FSE	FTPJ	
<i>P. dioica</i>	1,41	1,02	2,01	0,97	
	FV	FSS	FSE	TLCI	BFCI
<i>S. aromaticum</i>	2,30	6,60	5,60	9,40	15,40

FV: Folhas frescas, FSS: Folhas secas ao sol; FSE: Folhas secas em estufa, FTPJ: Frutos secos (*P. dioica*), TLCI: Pedúnculos e BFCI: Botões florais secos de *S. aromaticum*.

Tabela 2. Percentagem dos componentes do óleo essencial da *Pimenta dioica*.

No	Componente	IK ¹	(% , área)			
			FV	FSS	FSE	FTPJ
1	α -pineno	937	-	-	0,07	0,12
2	octen-3-ol	980	-	1,60	0,34	0,28
3	octan-3-ona	988	0,23	0,40	0,60	0,28
4	mirreno	992	6,31	7,35	6,84	8,19
5	octan-3-ol	996	0,22	0,44	-	0,26
6	α -felandreno	1006	0,21	0,24	0,24	0,74
7	α -terpineno	1019	-	-	0,05	0,12
8	<i>p</i> -cimeno	1027	0,21	0,48	0,37	0,16
9	β -felandreno	1032	1,64	2,21	1,80	3,07
10	(<i>Z</i>)-cimeno	1040	-	-	-	0,03
11	(<i>E</i>)-cimeno	1051	-	-	-	0,09
12	terpinoleno	1090	-	-	-	0,26
13	terpinen-4-ol	1180	0,25	0,54	0,43	0,65
14	α -terpineol	1192	-	0,13	0,10	0,16
15	chavicol	1256	7,04	5,55	12,76	6,35
16	eugenol	1362	82,56	78,57	72,87	75,07
17	α -copaeno	1378	0,10	0,20	0,33	-
18	(<i>E</i>)-cariofileno	1421	-	0,23	0,20	-
19	α -humuleno	1456	-	0,11	-	0,16
20	γ -muuroleno	1478	-	-	0,09	0,08
21	γ -terpineno	1062	-	-	-	0,21
22	germacreno-D	1482	-	-	-	0,13
23	γ -cadineno	1515	-	-	-	0,06
24	miristicina	1520	0,20	0,31	0,21	0,36
25	δ -cadineno	1525	0,23	0,43	0,37	0,30
26	cembreno A	1954	-	0,20	-	0,04
Classes						
álcoois/cetonas alifáticos			0,45	2,44	0,94	0,82
monoterpenos não oxigenados			8,42	10,28	9,52	12,66
fenilpropanoides			90,05	85,10	86,37	82,80
sesquiterpenos não oxigenados			0,33	0,54	0,90	0,46
diterpenos não oxigenados			-	0,20	-	0,13
Total identificado (%)			99,25	98,56	97,46	98,87

1. Índice de Kovats experimental. FV: Folhas frescas, FSS: Folhas secas ao sol; FSE: Folhas secas em estufa, FTPJ: Frutos secos (*P. dioica*), TLCI: Pedúnculos e BFCI: Botões florais secos de *S. aromaticum*.

A análise dos dados da Tabela 1 mostra que na espécie *P. dioica* o maior teor de óleo essencial foi encontrado nas FSE, 2,01%. O fruto dessa espécie, a pimenta-da-jamaica (FTPJ), apresentou um teor bem menor, 0,97%, comparada aos teores de óleo das folhas. Dentre as variáveis folhas estudadas (FV, FSE e FSS) merece destaque o teor do óleo essencial das FSE. Na espécie *S. aromaticum* tanto folhas, pedúnculos (TLCI) e os botões florais (BFCI) são ricos em óleos essenciais, sendo que o menor teor de óleo essencial encontrado foi nas FV, 2,30%. Merece destaque o teor de óleo encontrado nos pedúnculos (9,40%), pois devido ao baixo valor de mercado na forma *in natura*, geralmente esse material é descartado pelos produtores.

As análises cromatográficas dos óleos extraídos da *P. dioica*, Tabela 2, permitiram a identificação de 26 compostos, dos quais os componentes majoritários são do grupo dos monoterpenos oxigenados, variando de 82,80% nos FTPJ a 90,05% nas FV, seguido dos monoterpenos não oxigenados, que variaram de 8,42% nas FV a 12,66% nos FTPJ.

Dos monoterpenos oxigenados destaca-se a presença do eugenol, que variou de 72,87% nas FSE a 82,56% nas FV. A composição química do óleo essencial

da pimenta-da-jamaica (FTPJ) é mais complexa comparada com as folhas, e não apresenta o maior teor de eugenol. O chavicol foi o segundo componente encontrado em maior quantidade, variando de 7,04% nas FV a 12,76% nas FSE. O terpinen-4-ol foi encontrado em menores quantidades em todas as variáveis estudadas da *P. dioica*, já o α -terpineol não foi detectado nas FV. Os monoterpenos, α -felandreno, *p*-cimeno e β -felandreno e os sesquiterpenos não oxigenados miristicina e δ -cadineno foram detectados em todas as variáveis. Nessas análises, merece destaque a quantidade do fenilpropanoide, eugenol, encontrado nos óleos essenciais. Considerando a quantidade de eugenol e o teor de óleo essencial nas variáveis estudadas para a espécie *P. dioica*, as folhas secas na estufa (FSE) mostraram-se mais promissoras como fonte de óleos essenciais ricos em eugenol. A composição química dos óleos essenciais da espécie *P. dioica*, cultivada na região Sul da Bahia, mostrou-se rica em eugenol e chavicol, coerentes com relatos de Mendes-Ferrão (1993).

A análise cromatográfica dos óleos essenciais da espécie *S. aromaticum* permitiu a identificação de cinco componentes, perfazendo a identificação total de 97,05% a 100,00% nas variáveis FV, FSE, FSS, TLCI e BFCI, resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagem dos componentes do óleo essencial do *Syzygium aromaticum*.

No	Componente	IK ¹	(% , área)				
			FV	FSS	FSE	TLCI	BFCI
1	eugenol	1364	82,47	87,07	82,64	90,41	88,38
2	β -cariofileno	1431	10,78	8,29	10,45	3,61	0,64
3	α -humuleno	1463	1,44	1,08	1,63	0,60	-
4	acetato de eugenol	1504	1,89	-	-	3,76	10,98
5	óxido de cariofileno	1585	0,47	-	0,51	-	-
Classes							
fenilpropanoídes			84,36	87,07	82,64	94,17	99,36
sesquiterpenos não oxigenados			12,22	9,37	12,08	4,21	0,64
sesquiterpenos oxigenados			0,47	-	0,51	-	-
Total identificado (%)			97,05	96,44	95,23	98,38	100,00

1. Índice de Kovats experimental. FV: Folhas frescas, FSS: Folhas secas ao sol; FSE: Folhas secas em estufa, FTPJ: Frutos secos (*P. dioica*), TLCI: Pedúnculos e BFCI: Botões florais secos de *S. aromaticum*.

Semelhante aos óleos extraídos da espécie *P. dioica*, os óleos obtidos da espécie *S. aromaticum* são ricos em monoterpenos oxigenados, variando de 84,36% nas FV a 99,36% nos BFCI. Desse grupo de metabólitos a quantidade de eugenol variou de 82,47 nas FV a 90,41% nos TLCI. O acetato de eugenol não foi detectado nas FSE e FSS. Outra característica interessante é o teor de acetato de eugenol, citado na literatura de ocorrência na espécie *S. aromaticum*. (Mendes-Ferrão, 1993), no entanto, na espécie cultivada no Sul da Bahia, foi detectado em menor teor, abaixo de 15%, e foi ausente nas FSS e FSE. O β -cariofileno foi encontrado em todos os óleos extraídos

da espécie *S. aromaticum* cultivadas na Bahia. Segundo Mazzafera (2003) os óleos essenciais de *S. aromaticum* apresentam as seguintes variações: eugenol (70 a 85%), acetato de eugenol (15%) e β -cariofileno (5 a 12%). Uma importante característica dos botões florais, o cravo-da-índia, é a alta produção de óleo essencial, sendo que a produção de 15 % de óleo considerado como parâmetro para qualificar essa matéria como de boa qualidade (Tainter & Grenis, 1996).

Os óleos essenciais extraídos da espécie *S. aromaticum*, cultivada na região Sul de Ilhéus, apresentam um elevado teor de eugenol e teores de acetato de eugenol

e β -cariofileno bem inferiores aos relatados na literatura. Merece destaque também a produção de óleo essencial dos pedúnculos, 9,40%, que contém cerca de 90% de eugenol, ou seja, esse material consiste em uma potente fonte de óleo rico em eugenol.

AGRADECIMENTOS

A FAPESB (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia) pelo suporte financeiro para a estruturação do LPPNS e a UESC pela concessão de bolsa de IC-PROIIC.

REFERÊNCIAS

- Adams RP 2001. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography /Quadrupole Mass Spectroscopy*, Allured Publishing Corporation: Carol Stream.
- Agra MF, Silva KN, Basílio IJLD, França PF, Barbosa-Filho JM 2008. Survey of medicinal plants used in the region Northeast of Brazil. *Rev Bras Farmacogn* 18: 472-508.
- Barbosa-Filho JM, Cunha RM, Dias CS, Athayde-Filho PF, Silva MS, Cunha EVL, Machado MIL, Craveiro AA, Medeiros IA 2008. GC-MS Analysis and cardiovascular activity of the essential oil of *Ocotea duckei*. *Rev Bras Farmacogn* 18: 37-41.
- Costa PRR 2000. Safrol e eugenol: estudo da reatividade química e uso em síntese de produtos naturais biologicamente ativos e seus derivados. *Quim Nova* 23: 357-369.
- Fraife-Filho GA, Leite JBV 2005a. *Pimenta-da-Jamaica*. Radar Técnico. CEPLAC. Disponível em <http://www.ceplac.gov.br/radar.htm>. Acesso em outubro de 2005.
- Fraife-Filho GA, César JO, Ramos JV 2005b. *Cravo-da-india*. Radar Técnico. CEPLAC. Disponível em <http://www.ceplac.gov.br/radar.htm>. Acesso em outubro de 2005.
- Gobbo-Neto L, Lopes NP 2007. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. *Quim Nova* 30: 374-381.
- Mazzafera P 2003. Efeito alelopático do extrato alcohólico do cravo-da-índia e eugenol. *Rev Bras Bot* 26: 231-238.
- Mendes-Ferrão JE 1993. *Especiarias. Cultura, tecnologia e comércio*. Instituto de Investigação Científica Tropical: Lisboa.
- Nascimento GGF, Locatelli J, Freitas PC, Silva GL 2000. Antibacterial activity of plants extracts and phytochemicals on antibiotic-resistant bacteria. *Braz J Microbiol* 31: 247-256.
- Oliveira FQ, Gobira B, Guimarães C, Batista J, Barreto M, Souza M 2007. Espécies vegetais indicadas na odontologia. *Rev Bras Farmacogn* 17: 466-476.
- Oussalah M, Caillet S, Saucier L, Lacroix, M 2006. Antimicrobial effects of selected plant essential oils on the growth of a *Pseudomonas putida* strain isolated from meat. *Meat Sci* 73: 236-244.
- Oussalah M, Caillet S, Lacroix LSM 2007. Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli* O157:H7, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*. *Food Control* 18: 414-420.
- Pinto E, Vale-Silva L, Cavaleiro C, Salgueiro L 2009. Antifungal activity of the clove essential oil from *Syzygium aromaticum* (*Eugenia caryophyllus*) on *Candida*, *Aspergillus* and dermatophyte species. *J Med Microbiol* 58: 1454-1462.
- Ponce AG, Valle CE, Roura SI 2003. Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss Chard. *Lebensm Wiss Technol* 37: 679-784.
- Prasad RC, Herzog B, Boone B, Sims L, Waltner-Law M 2005. An extract of *Syzygium aromaticum* represses genes encoding hepatic gluconeogenic enzymes. *J Ethnopharmacol* 96: 295-301
- Ranasinghe L, Jayawardena B, Abeywickrama K 2002. Fungicidal activity of essential oils of *Cinnamomum zeylanicum* (L.) and *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. pathogens isolated from banana. *Lett Appl Microbiol* 35: 208-211.
- Sacramento CK, Casali BL, Pereira EC 2001. Growing spices in Brazil. *Pepper News, Jakarta* 60-70.
- Tainter DR, Grenis AT 1996. *Especias y aromatizantes alimentarios*. Zaragoza: Acribia.