

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE *CROTON* *SONDERIANUS* DO AGRESTE PARAIBANO

Antonio Junior Costa Barbosa ¹
Lidiane Gomes de Araújo ²
Havana Lorena de Araújo ³
Maria Da Conceição De Menezes Torres ⁴

RESUMO

As plantas do gênero *Croton*, pertencentes à família Euphorbiaceae, compõem o elenco de plantas usadas para fins medicinais. Cujas composições químicas são ricas em mono- e sesquiterpenos que, em geral, são de interesse terapêutico, visto que apresentam um grande leque de atividades biológicas. A espécie *Croton sonderianus*, conhecido pelo nome popular de marmeleiro preto, é encontrado na região nordeste e apresenta ação larvicida, antiinflamatória, antinociceptiva, entre outras. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a composição química dos óleos essenciais de *C. sonderianus* do agreste paraibano. Os óleos essenciais das folhas e inflorescência foram extraídos pelo método da hidrodestilação e depois analisados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM). Análise dos dados obtidos permitiu a identificação de trinta e dois compostos, representando mais de 90% da composição química de cada óleo. Os principais constituintes do óleo das folhas sendo biciclogermacreno (34,0%), D-germacreno (19,0%) e *trans*-cariofileno (17,8%) e os principais componentes do óleo das inflorescências foram o óxido de cariofileno (27,9%), espatulenol (16,7%) e 1,8-cineol (8,0%). A presença do biciclogermacreno como constituinte majoritário do óleo essencial das folhas da referida espécie está em consonância com os dados descritos na literatura. É importante ressaltar que o D-germacreno, óxido de cariofileno e cineol estão sendo identificados pela primeira vez para óleo essencial de *C. sonderianus*. Tais resultados mostram que fatores como temperatura e solo interferem diretamente na composição química dos óleos essenciais.

Palavras-chave: Constituintes químicos. Óleo essencial. *Croton sonderianus*.

INTRODUÇÃO

O uso de plantas para fins curativos é conhecido desde a história da civilização humana, e esse conhecimento tradicional da utilização das plantas para fins terapêuticos tem sido passado de geração a geração. As plantas são consideradas como uma fonte medicamentosa importante para a população, principalmente nos países em desenvolvimento,

¹Mestrando do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB, juniorcosta94@hotmail.com;

²Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB, lidiane.gomes1@hotmail.com;

³Graduanda pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, havanalorena@yahoo.com.br.

⁴Professor orientador: Doutora, Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, cei_menezes@yahoo.com.br.

devido ao difícil acesso da população aos medicamentos sintéticos. De acordo com a OMS (Organização Mundial da Saúde), entre 60% e 80% da população mundial utiliza a medicina tradicional ou a fitoterapia no tratamento de várias doenças (TREVISAN *et al.*, 2015). Cerca de um terço dos fármacos mais prescritos e vendidos no mundo foram desenvolvidos com fundamentos de produtos naturais, e os cientistas puderam compreender fenômenos complexos permitindo que enzimas, receptores, canais iônicos e outras estruturas biológicas fossem identificados, isolados e clonados, relacionados aos produtos naturais (SOUSA, 2017). Essas substâncias podem ser significativas para os seres humanos, uma vez que apresentam atividades farmacológicas, podendo ter a sua aplicação na terapia, atuando como medicamento, ou como protótipos para síntese de novos fármacos (BARREIRO, 2014).

Os óleos essenciais, por serem misturas às vezes muito voláteis, são obtidos a partir das plantas, aromáticas através da extração por arraste d'água ou por hidrodestilação de maneira vista pela ISO (*Internatinal Standard Organization*) (SIMÕES, 2017).

Os óleos voláteis produzidos por espécies do gênero *Croton* vêm sendo alvo de estudos, devido as suas atividades biológicas, tais como: antimicrobiana (ALVES *et al.*, 2016), acaricida (CÂMARA *et al.*, 2017), antitumoral (ARAÚJO *et al.*, 2017), inseticida (TSCHUMI *et al.*, 2014), entre outras.

Estudos reportados na literatura para os óleos essenciais das folhas de *Croton sonderianus*, mostram que eles são constituídos majoritariamente por sesquiterpenos e apresentam atividade antimicrobiana contra *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Saccharomyces cerevisiae* atividade fungicida contra *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophyts* e *Polyporus sanguineus* (SILVA *et al.*, 2017). Contudo, a literatura não mostra estudo da composição química dos óleos essenciais da referida espécie coletada no agreste da Paraíba.

O objetivo geral foi extrair os óleos voláteis das folhas e inflorescência da espécie *C. Sonderianus* por hidrodestilação, e fazer a identificação da composição química dos óleos essenciais através das análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

METODOLOGIA

O levantamento bibliográfico foi realizado entre agosto e setembro de 2018 através de uma investigação a partir de artigos científicos que abordam estudo sobre os óleos essenciais de *Croton sonderianus*, encontradas na plataforma *Scifindere Web of Science*.

A coletada das folhas e as inflorescências do *Croton sonderianus* foi feita no período do mês julho e agosto de 2018, por volta das 8 horas da manhã, localizado -7,2098318, -35,9148049, Campina Grande-PB, sendo identificadas pelo Dr. Alexandre Gomes da Silva, onde em seu material voucher encontra-se depositado no Herbário IPA Recife-PE, sob o número 67.825.

A análise dos óleos essenciais da espécie foi realizada em um cromatógrafo gasosa acoplado à espectrometria de massa (CG-EM), modelo: GCMS-QP2010 Ultra da Shimadzu; Coluna capilar da: marca: RTX-5MS com seguintes dimensões: 30 m / 0,25 mm / 0,25 µm, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise-LMCA, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB.

As amostras foram solubilizadas em diclorometano, grau *HPLC*, na concentração 200 ppm e submetida as análises de CG-EM utilizando o seguinte gradiente de aumento de temperatura: 4°C/min. de 40°C-180°C e 10°C/min de 180-250°C, permanecendo constante por 5 min em 250°C. E com intervalo de massas de 20 – 400 Da.

DESENVOLVIMENTO

O *Croton sonderianus* é um subarbusto encontrado no Nordeste Brasileiro, reconhecido popularmente como “marmeleiro preto” ou “marmeleiro escuro” (Figura 1), encontrado principalmente na região entre as bacias do rio São Francisco e Paraíba (ANGÉLICO *et al.*, 2011). O *C. Sonderianus* apresenta alto teor de óleo essencial que pode variar de 0,5% a 1,5%, as folhas e cascas são usadas como infusão ou simplesmente mastigadas como medicamento para o tratamento de perturbações gastrointestinais, reumatismo e dores de cabeça (SANTOS, *et al.*, 2005).

Figura 1: *Croton sonderianus* em seu habitat natural com ênfase nas inflorescências



Fonte: Dados do autor (2018).

Os estudos já registrados na literatura sobre a composição química e atividade biológica do óleo essencial da espécie *C. sonderianus*, estão representados na tabela 1. Como pode ser observado são reportados na literatura sete trabalhos, as folhas são as partes mais estudadas e seus óleos essenciais tem apresentado variações na composição química, sendo o sesquiterpeno, biciclogermacreno, o composto majoritário. Bem como, têm se mostrado como possuidores de atividades biológicas, tais como larvicida antibacterianas, antifúngicas, entre outras (LIMA *et al.*, 2013).

Tabela 1: Estudos envolvendo a composição química e atividades biológicas do óleo essencial de *C. sonderianus*

Partes da planta	Compostos majoritários	Atividades biológicas	Referências
Folhas	Biciclogermacreno, <i>trans</i> -calamaneno e guaiazuleno	Antinociceptiva	SANTOS <i>et al.</i> , 2005
Partes aéreas	Biciclogermacreno e α -Pinoeno, Espatuleno	Larvicida	LIMA <i>et al.</i> , 2013
Folhas Secas	Biciclogermacreno, Espatuleno e β -Felandreno	Miorrelaxante	PINHO, 2010
Folhas	α -Pinoeno, β -Felandreno, e <i>trans</i> -cariofileno	Larvicida	MORAIS, 2006
Partes Aéreas e Folhas	β -Felandreno, β - <i>trans</i> -Guaieno e α -Pinoeno	Larvicida	LIMA, 2006
Folhas	β - <i>trans</i> -Guaieno, <i>trans</i> -cariofileno e β -Felandreno	Gastroprotetora	OLIVEIRA, 2008
Folhas	<i>trans</i> -calamaneno	Antiinflamatória, Antinociceptiva e Gastroprotetora	AMARAL, 2004

Fonte: Dados da pesquisa (2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo essencial do *C. Sonderianus* foi extraído das folhas e das inflorescências, por meio do método de hidrodestilação em um aparelho doseador tipo Clevenger, e foram obtidos com os seguintes rendimentos 0,007% e 0,003% para o óleo essencial das folhas (OCS1) e óleo essencial das inflorescências (OCS2), respectivamente. Tais rendimentos encontram-se abaixo do intervalo dos valores descritos na literatura para espécies de *Croton* (0,05% a 3,15%) (LUPE, 2007), essas variações no rendimento podem ser atribuídas a fatores como o local, período e horário de coleta do material vegetal (OLIVEIRA, 2017).

Foi possível a identificação de trinta e dois compostos (Figura 2), presentes nos óleos essenciais, a partir dos dados obtidos nos cromatogramas e espectros de massas, compreendendo um total de **96,43%** para óleo das folhas (OCS1) e **91,12%** óleos das partes aéreas (OCS2) (Tabela 2). Os compostos identificados em cada amostra de óleo foram constituídos por uma mistura de mono- e sesquiterpenos, onde a identificação das substâncias foi realizada pela comparação dos espectros de massas obtidos com os da literatura adotada (ADAMS, 2009) e banco de dados *NIST* (www.nist.gov). Depois foi feita a correção dos índices de Kovats através de regressão linear usando o tempo de retenção experimental e o índice de Kovats da literatura (ADAMS, 2009) de alguns constituintes químicos presentes nas amostras (OCS1 e OCS2) de óleo essencial. Os constituintes químicos, seus respectivos índices de Kovats e as respectivas percentagens estão apresentados na tabela 2.

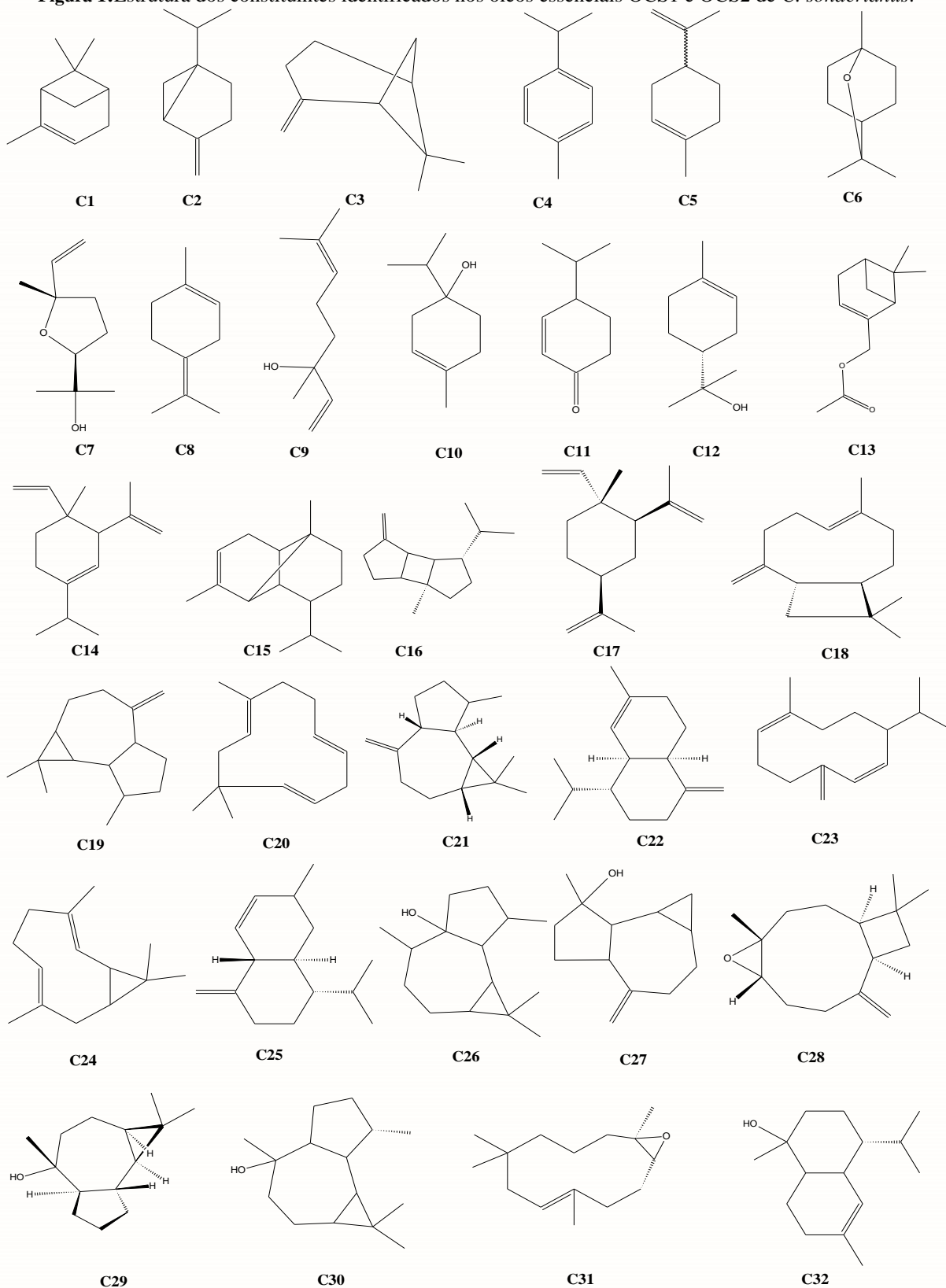
A quantidade de substâncias identificadas em cada óleo variou de 09 a 29, sendo que o óleo OCS1 apresentou como compostos majoritários biciclogermacreno **C24** (34,0%), D-germacreno **C23** (19,04%) e *trans*-cariofileno **C18** (17,80%) (Figura 2). Enquanto no óleo OCS2 os principais constituintes foram óxido de cariofileno **C28** (27,9%), espatulenol **C27** (16,7%) e 1,8-cineol **C6** (8,0%).

Composto	Nome ^a	IK ^b	Composição (%)	
			OCS1	OCS2
C1	α -pineno	939	3,47	2,23
C2	Sabineno	975	-	0,33
C3	β -pineno	979	-	0,71
C4	<i>p</i> -Cimeno	1024	-	1,46
C5	Limoneno	1029	4,33	2,50
C6	1,8-Cineol	1031	-	7,97
C7	Oxido- <i>trans</i> -Linalol	1086	-	1,09
C8	Terpinoleno	1088	3,08	-
C9	Linalol	1096	-	2,54
C10	Terpine-4-ol	1177	-	0,52
C11	Criptona	1185	-	0,53
C12	α -Terpineol	1188	-	0,80
C13	Mirtenil Acetato	1326	-	1,63
C14	δ -Elemeno	1338	3,45	0,37
C15	α -Copaeno	1376	-	1,52
C16	β -Borboreno	1388	-	0,87
C17	β -Elemeno	1390	7,50	0,50
C18	<i>trans</i> -Cariofileno	1418	17,80	6,91
C19	Aromadendreno	1441	-	0,63
C20	α -Humoleno	1454	3,73	2,21
C21	(Allo)-Aromadreno	1460	-	1,07
C22	γ -Muroleno	1479	-	1,15
C23	D-Germacreno	1485	19,04	-
C24	Biciclogermacreno	1500	34,03	-
C25	γ -Cadineno	1513	-	0,53
C26	Palustrol	1568	-	0,70
C27	Espatuleno	1578	-	16,66
C28	Óxido de Cariofileno	1583	-	27,87
C29	Globulol	1590	-	1,45
C30	Ledol	1602	-	1,54
C31	Epóxido de Humeleno II	1608	-	2,80
C32	α -Cadinol	1652	-	2,03
Total			96,43	91,12

^aNomes dos constituintes listados em ordem de eluição na coluna cromatográfica; ^bIK= índice de Kovat da literatura (ADAMS, 2009);

Fonte: Dados da pesquisa (2018)

Figura 1: Estrutura dos constituintes identificados nos óleos essenciais OCS1 e OCS2 de *C. sonderianus*.



Fonte: Dados da pesquisa (2018).

A presença do biciclogernacreno como constituinte majoritário do óleo essencial das folhas está em consonância com os dados obtidos em três trabalhos descritos na literatura para o óleo essencial de *C. sonderianus* (SANTOS *et al.*, 2005; PINHO, 2010; LIMA *et al.*, 2013). Dois trabalhos apontam o *trans*-cariofileno (MORAIS, 2006; OLIVEIRA, 2008), e dois estudos apresentou a presença significativa do espatulenol (PINHO, 2010; LIMA *et al.*, 2013) como um dos constituintes principais do óleo essencial da referida espécie. O α -pineno citado como um dos compostos principais em três estudos foi detectado como minoritário nesse estudo, assim como o β -felandreno que não foi identificado nessa pesquisa (Tabela 1).

É importante ressaltar que o D-gemacreno, óxido de cariofileno e cineol estão identificados pela primeira vez para óleo essencial da *C. sonderianus*.

De acordo com as substâncias encontradas na literatura tanto para as folhas verdes ou secas, como para as partes aéreas percebem-se uma variação na composição química dos óleos, essas alterações na concentração de seus constituintes majoritários podem ser atribuídas a fatores externos como o local, estação do ano e horário de coleta do material vegetal (OLIVEIRA, 2016).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que a técnica de hidrodestilação é um método eficiente na extração dos óleos essenciais, através do qual foram obtidos os óleos voláteis das folhas e inflorescências de *C. sonderianus*.

A investigação da composição química dos óleos essenciais de *C. sonderianus* resultou na identificação de 32 constituintes, sendo que o óleo OCS1 apresentou um número menor de constituintes (09 constituintes), e óleo OCS2 mostrou uma maior diversidade química (29 compostos).

Dos constituintes químicos presentes nos óleos, 13 foram identificados como monoterpenos e 21 como sesquiterpenos, sendo o composto majoritário das folhas biciclogernacreno (34,03%), e o das partes aéreas o óxido de cariofileno (27,87%), ambos sesquiterpenos. É importante destacar que três desses compostos, D-gemacreno, óxido de cariofileno e cineol, estão sendo identificados pela primeira vez para óleo essencial de *C. sonderianus*.

A partir desses dados pode-se concluir que as plantas de *C. sonderianus* não se comportam da mesma maneira em lugares diferentes, elas podem sofrer alterações na

concentração dos seus princípios ativos ao longo das estações, fatores externos, tais como, temperatura, pluviosidade, vento, solo, latitude, altitude e época estacional, interferem, de forma significativa, na elaboração dos compostos presentes nos óleos essenciais.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. A. B. *et al.* Inhibition of drug sensitive and drug resistant mycobacterium tuberculosis strains by essential oil from *Croton argyrophylloides* Mull. Arg. **International Archives of Medicine**, v. 9, p. 1-7, 2016.
- ARAUJO., M. P., *et al.* E. Chemical composition and antiproliferative activity of *Croton campestris* A.St.-Hil. Essential oil. **Natural Product Research** v.3, p. 1-4. 2017
- BARREIRO, E. J., FRAGA, C. A. M., **Química Medicinal:- As bases moleculares da ação dos fármacos.** ArtmedEditora, 2014.
- CÂMARA, C. A. G., MORAES, M. M., MELO, J. P. R. Chemical Composition and Acaricidal Activity of Essential Oils from *Croton rhamnifolioides* Pax and Hoffm. In Different Regions of a Caatinga Biome in Northeastern Brazil. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants** v. 6, n. 20, p. 1434-1449. 2017.
- KLITZKE, C. F. **Aplicações da Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e da Mobilidade Iônica acoplada a Espectrometria de Massas em estudos de Geoquímica Orgânica.** arg. 2004. Tese de Doutorado. São Paulo: Unicamp. 2012.
- LIMA, J. K. A. *et al.* Biototoxicity of some plant essential oil against the termite *Nasutitermes corniger* (Isoptera: Termitidae). **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 246-251, 2013.
- LUPE, F. A. **Estudo da composição química de óleos essenciais de plantas aromáticas da Amazônia.** 120 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- MORAIS, S. M. *et al.* Larvicidal activity of essential oils from Brazilian *Croton* species against *Aedes aegypti* L. **Journal of the American Mosquito Control Association**, v. 22, n. 1, p. 161-164, 2006.
- OLIVEIRA, A. F. **Bioprospecção de produtos vegetais do cerrado maranhense com atividade anti-helmíntica.** Tese de Doutorado. Maranhão – UFMA. 2017.

- OLIVEIRA, P. R. **Variabilidade e estrutura genética populacional nas espécies *Manihotirwinii* D.J. Rogers & Appan e *Manihotviolacea* Pohl (Euphorbiaceae Juss.)**. Dissertação de Mestrado em Genética e Biologia Molecular - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.
- PINHO-DA-SILVA, L. *et al.* *Croton sonderianus* essential oil samples distinctly affect rat airway smooth muscle. **Phytomedicine**, v. 17, n. 10, p. 721-725, 2010.
- SANTOS, F. A. *et al.* Antinociceptive effect of leaf essential oil from *Croton sonderianus* in mice. **Life Sciences**, v. 77, n. 23, p. 2953-2963, 2005.
- SERAFINI, L. A., BARROS, N. M., AZEVEDO, J. L. **Biotecnologia na agricultura e na agroindústria**. 1. ed. Guaíba: Livraria e editor Agropecuária, v.8, p.463. 2001.
- SILVA, E. A. S. **Estudos dos óleos essenciais de resinas de espécies *Protium* ssp.** 159 f. Dissertação de Mestrado em ciências – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- SILVA, J. A. G. **Investigação fitoquímica e biológica de folhas do *Croton heliotropiifolius* Kunth (Euphorbiaceae)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. 2017.
- SIMÕES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. UFRGS; Florianópolis: Ed.09. UFSC, 2017.
- SOUSA, F. S. C. **Bioprospecção de fungos endofíticos, associados à *Manilkaraszalmannii*, planta de restinga, com atividade antimicrobiana**. Dissertação de Mestrado - Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Bahia. 2017.
- TREVISAN, G. A. **A importância e a utilização das plantas medicinais na cultura popular do município de Santa Izabel do Oeste/PR e a interação com as agentes comunitárias de saúde**. Monografia - Universidade Federal da Fronteira Sul, Realeza-SC 2015.
- TSCHUMI, H. S. *et al.* **A Gestão de uma Adequação Tecnológica: um Estudo de Caso na Indústria de Óleos Essenciais em Santo Amaro da Imperatriz-SC**. Monografia - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC. 2014.
- VILEGAS, J. H. Y. **Técnicas modernas de extração e de análise cromatográfica aplicadas ao controle de qualidade de plantas medicinais brasileiras**. 1997. 150 f. Tese (livre docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.