

ESTUDO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS DE PLANTAS DA REGIÃO DE PONTA GROSSA POR HS/GC-MS E HS-SPME/GC-MS

Daíse Miranda Ávila (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Maria Helena Sarragiotto (Coorientador), Willian Ferreira da Costa (Orientador), e-mail: wfcosta@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas / Maringá, PR.

Área: Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: óleo essencial, *headspace*, extração por arraste a vapor.

Resumo:

Neste trabalho foram desenvolvidos estudos de compostos voláteis empregando as técnicas de extração por *headspace* e por arraste a vapor de plantas do gênero *Eupatorium*. A planta estudada foi a *Vernonia* sp sendo analisadas as flores e as partes aéreas. As análises foram realizadas empregando cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). A identificação dos compostos foi realizada pela comparação de seus espectros de massas com os da biblioteca NIST 2.0 e pela determinação dos seus índices de retenção e comparação destes com valores da literatura. O constituinte majoritário do óleo essencial tanto das flores, quanto das partes aéreas da planta *Vernonia* sp utilizando o extrator tipo Clevenger, foi o espatulenol. Já para a técnica *headspace*, o constituinte majoritário das flores, foi o β -pineno, e das partes aéreas foi o m-cimeno.

Introdução

Os óleos essenciais de plantas podem diferenciar de acordo com as técnicas e condições de extração utilizadas. Assim sendo, empregou-se duas técnicas de extração para a caracterização e comparação dos constituintes químicos voláteis presentes na planta *Vernonia* sp. Os métodos utilizados foram a extração pela técnica de *headspace* (HS) e a extração por arraste a vapor em extrator tipo Clevenger.

A técnica de HS consiste no aquecimento de uma quantidade de amostra em um frasco próprio para análise, onde a amostra fica lacrada, seguido da coleta da fração volátil na parte superior do material vegetal. Este método de extração permite que o processo ocorra a temperaturas mais baixas, reduzindo a probabilidade de degradação dos componentes voláteis, assim

como a não utilização de solventes orgânicos sendo empregada pequena quantidade da amostra da planta para essa análise.

A extração do tipo Clevenger funciona em circuito fechado, que opera por hidrodestilação, através do método de coação (recirculação de águas condensadas) que funciona em circuito fechado apresentando perda mínima de substâncias voláteis. A hidrodestilação utiliza a água como extrator, a qual é capaz de extrair os óleos essenciais através do arraste pelo vapor. Posteriormente, necessita-se somente da remoção de água excedente, sem purificação, apresentando um bom rendimento e uma alta eficiência. Quando a mistura água/biomassa entra em ebulição, os vapores de água e as substâncias voláteis carregadas são conduzidos até o condensador, onde há uma troca de calor, condensando os vapores com a água de refrigeração.

Materiais e métodos

A extração dos constituintes voláteis pela técnica de *headspace* foi realizada com aproximadamente 500 mg da amostra de planta seca, onde a amostra foi lacrada e aquecida por 120 °C por 60 minutos, em seguida 2,0 mL dos voláteis da amostra foram injetados, com uma seringa a 125 °C, no GC-MS e analisado. As análises no modo *headspace* (HS/GC-MS) foram realizadas em um injetor automático Triplus.

A análise dos óleos essenciais, extraídas por hidrodestilação, foram realizadas utilizando um sistema GC-MS composto por um cromatógrafo em fase gasosa FOCUS GC (Thermo Electron) acoplado a um espectrômetro de massas DSQ II (Thermo Electron). A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna capilar de sílica fundida DB-5ms (5% fenil e 95% dimetilpolissiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária.

As análises foram realizadas pela injeção de 1,0 µL, no modo *split* com razão de 1:15, com temperatura de 250 °C. A programação de temperatura do GC foi: inicialmente 40 °C constante por 1 minuto e aumentada para 280 °C a uma razão de 4 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 min. A temperatura da linha de transferência foi de 280 °C e a fonte de ionização mantida a 230°C, o detector de massas operado no modo TIC (*Total Ion Chromatogram*) monitorando relação massa/carga (m/z) de 40 – 550.

Resultados e Discussão

Os compostos obtidos e identificados da planta *Vernonia* sp estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 - Compostos obtidos para as amostras da planta *Vernonia* sp por análise em GC/MS.

Compostos	% Área				IR	*IR
	Clevenger		Headspace			
	Flores	Partes Aéreas	Flores	Partes Aéreas		
α -pineno	-	0.08	-	6.31	932	935
β -pineno	0.10	0.08	26.58	11.42	977	978
m-cimeno	0.12	0.05	2.46	15.63	1024	1022
D-limoneno	0.52	0.24	3.83	15.25	1029	1029
Nonanal	-	0.15	2.68	-	1105	1103
Trans-pinocarveol	-	-	1.62	1.42	1140	1140
L-4-terpineol	0.39	0.61	1.54	11.24	1179	1182
β -elemeno	1.68	1.43	-	1.51	1387	1390
Trans-cariofileno	12.58	0.46	2.01	3.78	1416	1420
Aloaromadendreno	1.61	0.22	-	2.04	1457	1460
Germacreno D	1.61	-	-	-	1479	1481
β -selineno	-	-	-	2.09	1486	1487
Elixeno	4.04	-	-	-	1493	1492
δ -cadineno	2.88	-	-	-	1516	1523
Espatuleno	22.31	41.12	7.97	4.46	1576	1576
Óxido de cariofileno	15.08	16.91	2.59	2.79	1580	1580
Globulol	2.31	2.33	-	-	1583	1582
Epiglobulol	1.28	1.53	-	-	1591	1585
(-)-espatuleno	2.28	1.08	-	-	1629	1625

IR: Índice de retenção calculado; *IR: Índice de retenção da literatura

Dentre os compostos listados na Tabela 1, verifica-se que o constituinte majoritário do óleo essencial da amostra utilizando o método Clevenger foi o mesmo tanto nas flores, como nas partes aéreas, sendo ele, o espatuleno, com área de 22.31% e 41.12%, respectivamente.

Dentre outros compostos não majoritários, mas que se encontram presentes em grandes concentrações no óleo essencial extraído das flores, destaca-se o óxido de cariofileno, trans-cariofileno, elixeno, δ -cadineno, globulol, (-)-espatuleno, β -elemeno, aloaromadendreno, germacreno D e epiglobulol. Nas partes aéreas encontra-se o óxido de cariofileno, globulol, epiglobulol, β -elemeno e (-)-espatuleno.

Já para a técnica *headspace*, o constituinte majoritário das flores, foi o β -pineno, com área de 26.58%, e nas partes aéreas foi o m-cimeno com 15.63%.

Outros compostos que se encontram em grandes concentrações nas flores, são o espatuleno, D-limoneno, nonanal, óxido de cariofileno e o m-cimeno.

Já nas partes aéreas, destaca-se o D-limoneno, β -pineno, L-4-terpineol, α -pineno, espatuleno e o trans-cariofileno.

A literatura traz, que algumas das substâncias analisadas nas amostras, apresentam atividades biológicas, como o globulol, com propriedade

fungistática; e o espatulenol, com propriedades antibacterianas e moderada atividade citotóxica contra células do tipo KB (LIMBERGER *et al.*, 2004). O germacreno D funciona como sinalizador fundamental no relacionamento de plantas e insetos (PETRAKIS *et al.*, 2005).

O constituinte trans-cariofileno, possui ação anti-inflamatória e anestésica local, efeito citoprotetor gástrico, atividade neuroprotetora em neuroblastomas humanos e efeito estimulante sobre células natural killer (TAMBE *et al.*, 1996).

Conclusões

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que o composto majoritário pode variar de acordo com a técnica empregada e da parte da planta estudada, mas que também os constituintes encontrados em grandes concentrações podem ser similares.

Por meio das análises pode-se perceber que pela técnica Clevenger é possível detectar maior número de compostos, isso pode ocorrer devido ao fato de que nessa técnica o processo de hidrodestilação promove a extração de uma quantidade maior de compostos.

Conforme a tabela 1, nota-se que a grande maioria dos compostos apresentam valores de índice de retenção próximos aos encontrados na biblioteca NIST 2.0 e juntamente com valores encontrados na literatura. A proximidade entre esses valores aumenta a confiabilidade dos resultados obtidos.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq/FA/UEM, DQI-UEM e COMCAP-UEM.

Referências

LIMBERGER, R. P. *et al.* Óleos voláteis de espécies de *Myrcia* nativas do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 916-919, 2004.

PETRAKIS, V. P. *et al.* The effect of terpenoid extracts from 15 pine species on the feeding behavioural sequence of the late instars of the pine processionary caterpillar *Thaumetopoea pityocampa*. **Behavioural Process**, v. 69, ed. 3, p. 303-322, 2005.

TAMBE, Y. *et al.* Gastric cytoprotection of the non-steroidal anti-inflammatory sesquiterpene, beta-caryophyllene. **Planta Medica**, vol. 62, n. 5, p. 469-470, 1996.