

Composição química do óleo essencial de duas amostras de carqueja (*Baccharis* sp.) coletadas em Paty do Alferes – Rio de Janeiro

MORAIS, L.A.S.^{1*}; CASTANHA, R.F.¹

¹ Laboratório de Produtos Naturais, Embrapa Meio Ambiente, CP 69, CEP: 13820-000, Jaguariúna-SP
lilia@cnpma.embrapa.br

RESUMO: O Brasil possui em sua flora a maior diversidade genética do mundo, apresentando varias espécies nativas. Dentre as plantas nativas do Brasil encontra-se o gênero *Baccharis* (família Asteraceae) que possui algumas espécies popularmente conhecidas como carqueja, carqueja amarga ou vassoura. Estas espécies são utilizadas na medicina popular como protetora e estimulante do fígado, para o controle da obesidade, diabetes, hepatite, gastroenterite, digestiva, diurética, depurativa, tônica, antianêmica e anti-reumática. Este trabalho teve por objetivo investigar a composição química do óleo essencial de duas populações do gênero *Baccharis* coletadas em Paty do Alferes, visando encontrar novas fontes de carquejol e acetato de carquejila. Amostras de duas populações diferentes de carqueja foram coletadas em propriedades particulares Paty do Alferes - Rio de Janeiro em novembro de 2010. Estas foram secas a temperatura ambiente (28°C +- 2) e à sombra. O óleo essencial das duas amostras de *Baccharis* sp. foi extraído por hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger modificado durante 4 horas. O mesmo foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas (CG-EM Shimadzu, QP 5050, coluna capilar DB-5 – 30 m x 0.25mm x 0.25µm). Utilizou-se o Helio como gás carreador (1.7mL/min); temperatura do injetor: 240°C e detector: 230°C, Split: 1:20, no seguinte programa de temperatura: 60° C – 240° C (3°C/ min). A identificação da composição química dos óleos essenciais foi realizada pela comparação de seus espectros de massa e valores de índice de Kovats (IK) com compostos conhecidos descritos na literatura. Foram identificados 19 compostos nestes óleos essenciais. Os principais compostos encontrados foram trans-cariofileno (22,0% e 18,1%), seguido por germacreno-D (7,0%), biciclogermacreno (8,5%), ledol (13,7%), espatulenol (13,8% e 20,7%) e óxido de cariofileno (8,3% e 12,0%). Carquejol e acetato de carquejila não foram observados nestas amostras de óleo essencial, o que pode ser um indicativo que esta espécie não é *B. trimera*. Os resultados apresentados apontaram que as amostras coletadas em Paty do Alferes apresentam composição química similar e podem ser a mesma espécie vegetal, com grande indicativo de ser *B. crispa* (*B. cylindrica*).

Palavras-chave: *Baccharis*, trans-cariofileno, espatulenol, hidrodestilação.

ABSTRACT: Chemical composition of essential oil from two samples of carqueja (*Baccharis* sp.) collected in Paty do Alferes – Rio de Janeiro, Brazil. Brazil presents the highest vegetable genetic diversity of the world. Among the native plants of Brazil is some species of genus *Baccharis* (Asteraceae family) and popularly known as “carqueja”. This medicinal specie has been used as diuretic, tonic, digestive, protective and stimulate of the liver, antianemic, anti-rheumatic, obesity control, diabetes, hepatitis and gastroenteritis. Samples of two different populations of plants were collected in a privet property in Paty do Alferes district (Rio de Janeiro State) in 11/2010, and dried at room temperature (28°C +- 2) at shade conditions. Essential oil was extracted by hydrodistillation (Clevenger-type apparatus) for 4h and analyzed by GC-MS (Shimadzu, QP 5050-DB-5 capillary column - 30mx0.25mmx0.25µm). Carrier gas was Helium (1.7mL/min); split ratio: 1:30. Temperature program: 60° C – 240° C (3°C/ min), rising to 240°C at 3°C/min. Injector temperature: 240°C and detector temperature: 230°C. Identifications of chemical compounds were made by matching their mass spectra and Kovat’s indices (IK) values with known compounds reported in the literature. Were found 19 compounds in these essential oils. The major compound founded was trans-caryophyllene (22.0 % and 18.1%), followed by germacrene-D (7.0%), bicyclogermacrene (8.5%), ledol (13.7%), spathulenol (13.8% and 20.7%) and caryophyllene

oxide (8.3% and 12.0%). Carquejol and carquejyl acetate were not observed in these essential oil. These results showed that these samples present similar chemical composition and they can be the same vegetal specie (*B. crispa*/*B. cylindrica*).

Key words: *Baccharis*, trans-caryophyllene, spathulenol, hydrodistillation.

INTRODUÇÃO

O gênero *Baccharis* é o mais numeroso da família Asteraceae, sendo representado por mais de 400 espécies. De acordo com Verdi et al. (2005) no Brasil estão descritas pelo menos 120 espécies de *Baccharis*, com a maior parte delas localizada na região sudeste do país. Na Argentina, este número é estimado em torno de 100 espécies, 28 no México e aproximadamente 40 na Colômbia, constituindo um dos mais importantes grupos de plantas neste país, das quais 38% são endêmicas.

Por ser um gênero exclusivo das Américas, o Brasil pode ser o centro de origem do gênero *Baccharis* (Fabiane et al., 2008; Ferracini et al., 1995; Loayza et al., 1995).

Algumas espécies deste gênero possuem cladódios e são conhecidas como carqueja, carqueja-amarga, carqueja-amargosa, carquejo, carque, vassoura ou vassoura (Lorenzi & Matos, 2008). São encontradas em solos pedregosos, beiras de estradas, barrancos ou lugares úmidos nas ribanceiras dos rios e até 2.800m de altitude (Correa-Junior et al., 1994) e ocupam regiões mais elevadas (Dupont, 1966; Malagarriga Heras, 1976).

Segundo Barroso (1976) as espécies que possuem cladódios pertencem ao grupo Trimeria: *B. vincaefolia* Baker, *B. milleflora* (Less.) DC., *B. glazioui* Baker, *B. opuntioides* Martius, *B. articulata* (Lam.) Persoon, *B. gaudichaudiana* DC., *B. usterii* Her., *B. trimera* (Less.) DC., *B. cylindrical* (Less.) DC., *B. myriocephala* DC., *B. crispa* Spreng., *B. microcephala* (Less.) DC., *B. phyteumoides* (Less.) DC., *B. sagitalis* (Less.) DC., *B. pseudovillosa* Teodoro, *B. stenocephala* Baker, *B. riograndensis* Teodoro et Vidal.

Nas últimas décadas, espécies do gênero *Baccharis* tem sido estudadas devido a sua importância como fonte de novos componentes ativos com possíveis aplicações na indústria química e farmacêutica (Fukuda et al., 2006), por apresentar diversos metabólitos secundários como flavonóides, lactonas diterpênicas, taninos, saponinas (Borella & Fontoura, 2002) e óleo essencial. Este é composto principalmente por carquejol, acetato de carquejila, α e β -pineno, trans- β -ocimeno, nerolidol e espatulenol (Fabiane et al., 2008). O grande valor comercial do óleo essencial de carqueja produzido no Brasil tem sido associado ao alto conteúdo de acetato de carquejila, o qual tem apresentado variação de 30% a 69,2% (Bauer et al., 1978; Boldt, 1989; Souza et

al., 1991).

Lago et al. (2008) estudou composição química dos óleos essenciais das folhas de seis espécies de *Baccharis* coletadas na cidade de Campos do Jordão, estado de São Paulo. Foram analisadas as espécies: *B. dracunculifolia* DC., *B. trimera* (Less) DC., *B. uncinella* DC., *B. schultzii* Baker, *B. regnelli* Sch. Bip. e *B. microdonta* DC., revelando uma proporção elevada de monoterpenos em *B. schultzii* (34,93%), em *B. Regnelli* (35,79%) e em *B. uncinella* (21,34%). Já os hidrocarbonetos sesquiterpênicos foram mais abundantes em *B. dracunculifolia* (63,10%), *B. Regnelli* (37,76%) e *B. trimera* (53,52%), enquanto que no óleo de *B. microdonta* os sesquiterpenos oxigenados foram predominantes (49,91%).

Sua utilização na medicina ocorre pela administração de fitomedicamentos, bem como através do uso da planta *in natura*, sendo o último proveniente muitas vezes de extrativismo desordenado, devido ao pouco manejo aplicado para estas espécies, o que acarreta problemas para populações de ocorrência espontânea.

Este trabalho teve por objetivo investigar a composição química do óleo essencial de duas populações do gênero *Baccharis* coletadas Paty do Alferes, visando encontrar novas fontes de carquejol e acetato de carquejila, para futuras ações de manejo extrativista.

MATERIAL E MÉTODO.

Coleta do material vegetal

Amostras da parte aérea de duas populações diferentes de carqueja foram coletadas em propriedades particulares no bairro de Palmares, localizado em Paty do Alferes -Rio de Janeiro em novembro de 2010, entre oito e nove horas da manhã. Estas foram secas à sombra e em temperatura ambiente (28°C +- 2) por sete dias. Amostras das espécies foram herborizadas e submetidas à identificação botânica e as exsicatas das mesmas posteriormente depositadas em herbário oficial.

Extração do óleo essencial

As extrações e análises foram realizadas no Laboratório de Produtos Naturais (LPN) da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária (EMBRAPA),

unidade Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento de Impacto Ambiental (Embrapa Meio Ambiente-CNPMA), localizada na cidade de Jaguariúna – São Paulo.

Os óleos essenciais foram extraídos por hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger modificado durante 4 horas. O tempo de extração foi otimizado através de teste preliminar, observando-se o volume de óleo essencial a cada 30 minutos, considerando-se como tempo ótimo, quando não mais se observou alteração do mesmo. Foram utilizadas 100g de parte aérea seca por extração, sendo estas feitas em triplicata. Os óleos essenciais extraídos foram transferidos para frascos de vidro transparentes vedados com batoque e tampa de rosca e pesados em balança analítica (modelo Mettler AE 160). Os frascos de vidro contendo óleo essencial foram envolvidos em papel alumínio e mantidos no freezer para não ocorrer a degradação dos compostos químicos.

Análise dos óleos essenciais

Os óleos essenciais foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas, em aparelho CG-EM Shimadzu (QP 5050), utilizando-se coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e 0.25 μ m de espessura). Utilizou-se o Hélio como gás carreador (1,7 mL/min); injetor: 240°C e detector: 230°C. Os óleos essenciais foram solubilizados em acetato de etila (5 mg de óleo/ 1 mL de solvente) e injetado 1 μ L de solução; Split: 1:20, no seguinte programa de temperatura: 60°C – 240°C (3°C/min).

As análises de cada amostra foram feitas em triplicata e os constituintes químicos identificados através da comparação de seus espectros de massa com o banco de dados do sistema CG – EM (Nist 62 Libr) e índice de retenção de Kovats (IK) (Adams, 1995) com compostos conhecidos descritos na literatura.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Os óleos essenciais obtidos apresentaram coloração amarelada, com odor forte e similar para ambas as amostras.

A análise da composição química do óleo essencial de *Baccharis* sp. encontra-se na Tabela 1. Foram detectados 19 compostos, sendo os majoritários o trans - cariofileno (22,0% e 18,1%), seguido por germacreno - D (7,0%), biciclogermacreno (8,5%), ledol (13,7%), espatulenol (13,8% e 20,7%) e óxido de cariofileno (8,3% e 12,0%). Observou-se uma maior concentração de sesquiterpenos quando comparados aos monoterpênicos. As estruturas das principais substâncias presentes nos óleos essenciais encontram-se representadas na figura 1.

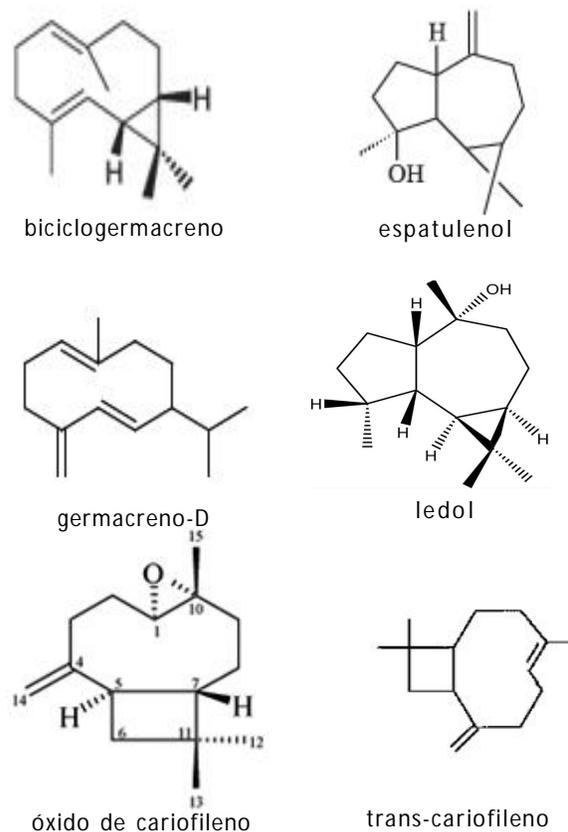


FIGURA 1. Estruturas das principais substâncias químicas encontradas nos óleos essenciais das duas amostras de *Baccharis* sp.

A presença do ledol em alta concentração também é uma característica importante destes óleos essenciais, pois raramente este composto é encontrado em altas concentrações em *B. trimera*. Silva et al. (2010) identificaram espatulenol e ledol como compostos majoritários de amostras de óleo essencial de *B. trimera* de plantas matrizes do Horto de Plantas Medicinais da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.

A composição química dos óleos essenciais da espécie estudada assemelha-se com os resultados obtidos por Simões-Pires et al (2005), alterando o teor dos compostos majoritários. Os autores analisaram duas espécies de *Baccharis* (*Baccharis trimera* e *B. crispa*) encontrando um total de 23 e 24 compostos, respectivamente, com destaque para β - pineno, acetato de carquejila e ledol para a primeira e α - selineno e espatulenol para a segunda.

Xavier et al. (2011) estudaram a composição química do óleo essencial de três espécies de *Baccharis* coletadas no município de São Francisco de Paula, Rio Grande do Sul. Os componentes

TABELA 1. Composição química do óleo essencial de *Baccharis* sp. coletadas em Paty do Alferes – Rio de Janeiro – Brasil. 2010. Chemical composition of *Baccharis* sp essential oil collected in Paty do Alferes – Rio de Janeiro – Brazil. 2010

IK encontrado	IK literatura	Compostos	Baccharis A %	Baccharis B %
976,489138	980	Beta pineno	1,7	4,89
986,264891	991	Mirceno	3,13	3,98
1372,713075	1376	Alfa copaeno	----	1,61
1385,966087	1391	Beta elemeno	3,09	2,48
1415,496873	1418	Trans-cariofileno	22,03	18,1
1451,192958	1454	Alfa humuleno	3,68	2,84
1470,627751	1477	Gama muuruleno	1,37	1,96
1476,743109	1480	Germacreno D	7,01	2,75
1491,035441	1494	Biciclogermacreno	8,51	4,01
1513,897647	1513	Gama-cadineno	5,75	4,89
1537,205918	1542	Alfa-calacoreno	----	2,08
1563,545962	1564	E-nerolidol	1,67	----
1565,728838	1565	Ledol	4,47	13,7
1572,228959	1576	Espatuleno	13,84	20,74
1577,516372	1581	Óxido de cariofileno	8,26	11,97
1581,518312	1590	Viridiflorol	2,41	1,64
1590,249818	1595	Guaiol	-----	2,35
1650,915565	----	Ni*	6,25	----
1978,563050	----	Ni*	6,83	----

*NI = não identificado; — = ausente.

majoritários identificados foram α -pineno, β -pineno e espatulenol (*B. uncinella*), espatulenol, β -cariofileno, e β -selineno (*B. Anomala*), e D-germacreno, óxido de cariofileno e espatulenol (*B. Dentata*).

É importante salientar que a composição química das espécies medicinais sofre alteração devido à ação dos fatores ambientais, como a temperatura, pluviosidade, nutrição e o horário de coleta (Morais, 2009).

Carquejol e acetato de carquejila não foram observados nas amostras de óleo essencial estudadas, o que pode ser um indicativo que a espécie contemplada neste estudo não seja *B. trimera*. De acordo com Simões-Pires et al. (2005), o acetato de carquejila é sugerido como o marcador do óleo essencial de *B. trimera*.

A identificação botânica das espécies ainda não foi concluída, devido à complexidade do trabalho.

Gianello et al. (2000) afirmam que pelo fato de algumas espécies do gênero *Baccharis* serem morfológica e anatomicamente semelhantes, sendo também conhecidas e popularmente usadas como “carquejas” sem nenhuma diferenciação entre as espécies, é importante associar os métodos de identificação química aos de identificação das características morfológicas e anatômicas.

Trabalho realizado por Ferrante et al. (2007) mostrou que a análise cromatográfica do óleo essencial de *B. trimera* pode ser útil para a qualidade avaliação de amostras comerciais e pode ser usado como um sistema de rastreamento para evitar contaminações durante a colheita, processamento e embalagem destes produtos.

Os resultados obtidos mostraram que as amostras de *Baccharis* sp. coletadas em Paty do Alferes, além da morfologia, apresentam composição

química similar e podem ser a mesma espécie vegetal, com grande indicativo de ser *B. crispa* (*B. cylindrica*).

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao senhor Zelito, por permitir nossa entrada nas propriedades e pelo acompanhamento nas atividades de coleta do material vegetal.

REFERÊNCIA

ADAMS, RP. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. Carol Stream: Allured Publ., 69p. 1995.

BARROSO, GM. Compositae - Subtribo Baccharidinae Hoffmann - Estudo das espécies ocorrentes no Brasil. **Rodriguésia**, v.28, n. 40, p.1-273. 1976.

BAUER, L.; SILVA, G. B.; SIQUEIRA, N. C. S.; BACH, C. T. M.; SANT'ANA, B. M. S. **Rev. Cent. Ciênc. Saúde**, 6, 7. 1978.

BOLDT, P. E.; **Baccharis (Asteraceae)**. A Review of its Taxonomy, Phytochemistry, Ecology, Economic Status, Natural Enemies and the Potential for its Biological Control in the United States; The Texas A & M University System: Texas, 1989.

BORELLA JC; FONTOURA A. Avaliação do perfil cromatográfico e do teor de flavonóides em amostras de *Baccharis trimera* (Less) DC., Asteraceae (carqueja) comercializadas em Ribeirão Preto, SP, Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 12, n. 2, p. 63-67, 2002.

CORRÊA-JUNIOR C; MING LC; SCHEFFER MC. **Cultivo de plantas medicinais, condimentares e aromáticas**. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP. 1994. 162 p.

Dupont, P. The extension of *Baccharis halimi-folia* between the Loire and Gironde areas. **Bull. Soc. Bretagne**, v. 41, p. 141-144, 1966

FABIANE KC; FERRONATTOR; SANTO AC; ONOFRE SB. Physicochemical characteristics of the essential oils of *Baccharis dracunculifolia* and *Baccharis uncinella* D.C. (Asteraceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, p. 197-203, 2008.

FERRACINI VL; PARAIBA LC; LEITÃO FILHO HF; SILVA AG; NASCIMENTO LR; MARSAIOLI A. Essentia oil of seven Brazilian *Baccharis* species. **Journal of Essential Oil Research**, v. 7, n. 4, p. 355-367, 1995.

FERRANTE, L.M.S.; MAYER, B.; VASCONCELOS, E.C.; DE OLIVEIRA, C.M.R. GC/FID-based authentication of *Baccharis trimera*: a quality control study of products commercialized in Curitiba and metropolitan region (Brazil). **Brazilian Journal of Pharmacognosy**. v. 17, n. 3, p. 356-360, 2007.

FUKUDA M; OHKOSHI E; MAKINO M; FUJIMOTO Y. Studies on the constituents of the leaves of *Baccharis dracunculifolia* (Asteraceae) and their cytotoxic activity. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 54, n. 10, p. 1465-1468, 2006.

GIANELLO JC; CEÑAL JP; GIORDANO OS; TONN CE; PETENATTI ME; PETENATTI EM; DEL VITTO LA. Medicamentos herbários en el Centro-Oeste Argentino II. "Carquejas": control de calidad de las drogas oficiales e sustituyentes. **Acta Farmacéutica Bonaerense**, v. 19, p. 99-103, 2000.

LAGO, J.H.G.; ROMOFF, P.; FÁVERO, O.A.; SOARES, M.G.; BARALD, P.T.; CORRÊA, A.G.; SOUZA, F.O. Composição química dos óleos essenciais das folhas e seis espécies do gênero *Baccharis* de "campos de altitude da Mata Atlântica Paulista". **Quim. Nova**, v. 31, n. 4, p. 727-730, 2008.

LOAYZA I; ABUJDER D; ARANDA R; JAKUPOVIC J; COLLIN G; DESLAURIERS H; JEAN FI. Essential oils of *Baccharis salicifolia*, *Baccharis latifolia* and *Baccharis dracunculifolia*. **Phytochemistry**, n. 38, p. 381-389, 1995.

LORENZI H; MATOS FJA. **Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas**. 2. ed. Nova Odessa: Plantarum. 2008 544p.

MALAGARRIGA HERAS, R.DP. Nomenclator Baccharidinarum omnium. Memoria de la Sociedad de Ciencias Naturales La Salle, v.37, p.129-224, 1976

MCLAFFERTY, F. W. ; STAUFFER, D. **The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data**, v. 1 – 6, John Wiley Sons, New York, 1989.

MORAIS, LAS. Óleos essenciais no controle fitossanitário. In: BETTIOL, W; MORANDI, M. **Biocontrole de doenças de plantas: uso e perspectivas**. p. 139-152, 2009.

SIMÕES-PIRES CA; DEBENEDETTI S; SPEGAZZINI E; MENTZ LA; MATZENBACHER NI; LIMBERGER RP; HENRIQUES AT. Investigation of the essential oil from eight species of *Baccharis* belonging to sect. Caulopterae (Asteraceae, Astereae): a taxonomic approach. **Plant Systematics and Evolution**, v. 253, p. 23-32. 2005.

SOUZA, M. P.; MATOS, M. E. O.; MATOS, F. J. A.; MACHADO, M. I. C.; CRAVEIRO, A. A.; **Constituintes Químicos Ativos de Plantas Medicinais Brasileiras**, Edições UFC: Fortaleza, 1991.

VERDI, L.G.; BRIGHENTE, I.M.C.; PIZZOLATTI, M.G. **Gênero Baccharis (Asteraceae): aspectos químicos, econômicos e biológicos**. Quim Nova, v. 28, p. 85-94. 2005.

XAVIER, V.B.; VARGAS, R.M.F.; CASSEL, E.; LUCAS, A.M.; SANTOS, M.A.; MONDIN, C.A.; SANTAREM, E.R.; ASTARITA, L.V.; SARTOR, T. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 599–604, 2011.