# IDENTIFICAÇÃO DE TERPENOS NO ÓLEO ESSENCIAL DOS FRUTOS DE Campomanesia adamantium (Cambessédes) O. Berg – MYRTACEAE\*

Maria Isabel VALLILO\*\*
Oscar Vega BUSTILLOS\*\*\*
Osny Tadeu de AGUIAR\*\*

#### **RESUMO**

O presente trabalho teve como objetivo identificar os componentes químicos voláteis que contribuem para o aroma agradável exalado pelos frutos de *Campomanesia adamantium*, Myrtaceae, popularmente conhecida por gabiroba ou guabiroba comum no cerrado. A caracterização química do óleo essencial (0,05% v/p) foi realizada utilizando-se a técnica da cromatografia a gás, acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). O resultado da análise atesta a presença de 30 componentes entre monoterpenos de fórmulas químicas iguais a  $C_{10}H_{14}$ ,  $C_{10}H_{16}$ ;  $C_{10}H_{18}O$ ,  $C_{11}H_{18}O_2$ , e sesquiterpenos, de fórmulas químicas equivalentes a  $C_{15}H_{24}$  e  $C_{15}H_{24}O$  no óleo dos frutos dessa espécie.

Palavras-chave: guabiroba; gabiroba; óleo essencial; monoterpenos; sesquiterpenos; CG-EM.

# 1 INTRODUÇÃO

A espécie *C. adamantium*, popularmente conhecida por gabiroba ou guabiroba, pertence à família Myrtaceae Juss, representada por aproximadamente 140 gêneros, os quais reúnem mais de 3.000 espécies que se distribuem nas regiões tropicais e subtropicais. Segundo Cronquist (1981) é dividida em duas subfamílias: Leptospermoideae e Myrtoideae, que representam os dois centros de dispersão geográfica da família.

A Leptospermoideae, com folhas alternas, frutos secos e capsulares; ocorre principalmente na Austrália e Polinésia. Pertencem a essa subfamília os gêneros *Eucalyptus*, *Leptospermum* e *Melaleuca*, com exceção feita à espécie *Tepulia stipulares* (Hook) Griseb, encontrado na Argentina e no Chile.

#### **ABSTRACT**

The present work aimed to identify the volatile chemical components that contribute for pleasant fragrance exhaled by fruits of Campomanesia adamantium, Myrtaceae, popularly known as guabiroba or gabiroba. The chemical characterization of essential oil was carried through using technique of gas chromatography connected to mass spectrometry (GC-MS). Results of analysis certify the presence of 30 compounds between monotherpenes  $C_{10}H_{14}$ ,  $C_{10}H_{16}$ ,  $C_{10}H_{18}O$ ,  $C_{11}H_{18}O_2$  and sesquitherpenes  $C_{15}H_{24}$ ,  $C_{15}H_{24}O$  in the essential oil of the fruits of this species.

Key words: guabiroba; gabiroba; essential oil; monotherpenes; sesquitherpenes; GC-MS.

As espécies da subfamília Myrtoideae possuem folhas opostas, frutos carnosos e baciformes, representados em cerca de 70 gêneros, incluindo entre outros, *Myrtus*, *Psidium*, *Pimenta*, *Eugenia*, *Pseudocaryophyllus*, *Campomanesia*, *Syzygium*, distribuindo-se, principalmente, pelas regiões tropicais e subtropicais americanas, com pouquíssimos representantes em zonas temperadas (Barroso, 1991; Tyler *apud* Aurichio & Bacchi, 2003).

O gênero *Campomanesia*, representado por árvores e arbustos, pode ser encontrado do Norte da Argentina até Trindade, e das costas brasileiras até os Andes ou Peru, Equador e Colômbia (Landrum, 1986). São plantas pouco exigentes quanto ao tipo de solo. Algumas delas crescem naturalmente em solos pobres em nutrientes, como é o caso de *C. adamantium*.

<sup>(\*)</sup> Parte do trabalho apresentado na 17ª Reunião Anual do Instituto Biológico, realizada em São Paulo, SP, no período de 8 a 12 de novembro de 2004.

<sup>(\*\*)</sup> Instituto Florestal, Caixa Postal 1322, 01059-970, São Paulo, SP, Brasil. E-mails: maria-vallilo@ig.com.br; tadeu@iflorestal.sp.gov.br

<sup>(\*\*\*)</sup> Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: ovega@ipen.br.

Os frutos das Campomanesias destacam-se como importante recurso alimentar da fauna, composta por um grande número de pássaros, pequenos mamíferos, peixes e até répteis, como o lagarto teiú (*Tupinambis teguixim*), os quais somados ao mono-carvoeiro (*Brachyteles arachnoides*), ao macaco-prego (*Cebus apella*) e outros, representam os principais agentes dispersores das sementes da espécie (Gabiroba..., 2005; Carrara, 1997). Floresce nos meses de setembro a novembro. Os frutos amadurecem de novembro a dezembro, apresentando formato redondo, de coloração que varia do verde-escuro ao verde-claro e amarelo, exalando aroma adocicado e bastante agradável.

No Brasil existem muitas espécies e variedades de frutos que levam o mesmo nome popular, gabiroba ou guabiroba, de origem guarani, que significa "árvore de casca amarga", conforme citação feita por Sanchotene (1985).

Além do consumo "in natura", no pé, os frutos de certas espécies como a *Campomanesia xanthocarpa* O. Berg podem ser aproveitados na forma de sucos, doces e sorvetes, bem como servir de matéria-prima para a fabricação de licores (Lorenzi, 1992). Suas cascas e folhas, preparadas por infusão, são utilizadas na medicina popular contra diarréia, problemas do trato urinário e leucorréia (Carrara, 1997; Markman, 2000). O teor de óleo essencial encontrado nas folhas frescas dessa espécie foi de 0,11%, sendo componentes majoritários o linalol (29%) e o globulol (20%).

Adati et al. (2000) realizaram estudos com o óleo essencial e o extrato bruto das folhas de outra espécie, a Campomanesia phaea (O. Berg) Landrum, contra bactérias e fungos como o Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa e Candida albicans. Verificaram que o óleo teve ação inibitória para S. aureus, C. albicans e A. niger, enquanto o extrato bruto somente inibiu o crescimento de P. aeruginosa na concentração entre 62,5 mg e 135 mg de extrato, diluído em meio líquido e testado em microplacas. Em relação ao Aspergillus niger, somente o óleo foi testado.

Confirmando esse potencial farmacológico dos óleos essenciais das folhas e dos frutos do gênero *Campomanesia*, Cruz *et al.* (2000) estudaram a atividade antibacteriana do óleo extraído de uma espécie nativa, conhecida no Piauí com o nome vulgar de guabiraba, obtendo o rendimento de 0,16% do óleo nas folhas, e 0,02% nos frutos.

Verificaram que somente o óleo das folhas apresentava atividade significativa contra *S. aureus*, enquanto o óleo extraído dos frutos se mostrava inativo frente a este mesmo microrganismo.

Quanto à composição dos óleos voláteis, Dewick (1997) relata que os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias orgânicas voláteis, de viscosidade semelhante à dos óleos, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Compreendem hidrocarbonetos terpênicos, alcoóis simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, até compostos contendo enxofre. Os óleos essenciais encontram-se em estruturas especializadas, como pêlos glandulares e bolsas secretoras, principalmente nas folhas e flores das plantas.

Segundo Rossiter apud Lopes et al. (1999), na "química dos aromas" há duas propriedades sensoriais importantes para o odor percebido: intensidade (fraca, moderada ou intensa) e qualidade (floral, frutal, madeiroso verde, amarga, etc.). O "aroma frutal" é característico das frutas em geral, não estando diretamente associado a uma ou outra fruta específica, e os aromas mais característicos e nitidamente percebidos estão associados a ésteres de 3 a 8 átomos de carbono.

O odor agradável exalado pelos frutos de *C. adamantium* e o potencial farmacológico apresentado por este gênero, bem como a escassez de relatos químicos na literatura sobre esta espécie botânica, motivaram o estudo dos óleos essenciais dos frutos, identificando qualitativamente os principais componentes voláteis de seu aroma, utilizando a associação das técnicas de cromatografia a gás (CG) e a espectrometria de massas (EM), o que possibilitará que em trabalhos futuros sejam quantificados e avaliados quanto a possíveis atividades farmacológicas.

#### 2 MATERIAL E MÉTODOS

#### 2.1 Material

Frutos inteiros de *C. adamantium* (aproximadamente 1 kg), em seus vários estádios de amadurecimento, foram coletados de diversos indivíduos, em novembro de 2003, na Floresta Estadual de Assis, município de Assis, região oeste do Estado de São Paulo, localizada entre as coordenadas 22° 35' de latitude Sul e 50° 22' de longitude Oeste de Greenwhich (Garrido *et al.*, 2004).

Em seguida, foram acondicionados em sacos de polietileno e guardados sob congelamento à temperatura de 5°C ± 2°C para posterior análises nos laboratórios dos Instituto Florestal e do IPEN/CNEN de São Paulo.

O solo da região é classificado em dois tipos: Latossolo Vermelho-Escuro Álico, A moderado, textura média-LE1, e Podzólio Vermelho Amarelo Eutrófico Tb, abrupto, A moderado, textura areno média-PV2. São solos ácidos e de baixa fertilidade, com elevados teores de alumínio (Garrido *et al.*, 1997).

O tipo climático da região é definido como Cwa, segundo a classificação de Köppen, com precipitação média anual de 1480 mm e sujeito a geadas esporádicas (Garrido *et al.*, 1997; Durigan *et al.*, 1997). A vegetação original da região é típica dos cerrados, predominando a forma "cerradão" (Durigan *et al.*, 1997).

As espécimes do gênero *Campomanesia* são subarbustos a árvores, com flores pentâmeras, solitárias, axilares ou mesmo sobre ramos jovens, surgindo junto com as folhas novas. Suas bractéolas são decíduas na antese; o cálice com lobos individualizados e persistentes nos frutos; com pétalas presentes; ovário com 4-10 lóculos; numerosos óvulos por lóculos dispostos em duas fileiras com placentação central. Os frutos são plurisseriados e embriões com testa glandulosa (Sobral, 2003).

C. adamantium é uma espécie nativa em cerrados com ocorrência em fisionomias campestres (Durigan et al., 2004). São subarbustos a arbustos, variando de 1,0 a 2,0 m de altura, com ramos delgados essencialmente glabros. Folhas glabras, oblongas, elípticas, obovadas, obloceoladas ou ovadas, com ápice agudo e base variando de aguda a obtusa de 4,0-7,0 cm de comprimento e 1,4-2,5 cm de largura. Frutos bagas subglobosas, glabras, amarelos quando maduros, cerca de 1,5-2,0 cm de diâmetro, conforme observação pessoal do material coletado.

O exemplar foi identificado no Herbário D. Bento Pickel do Instituto Florestal de São Paulo e a exsicata recebeu o número SPSF 33.729.

# 2.2 Métodos

Para as análises químicas, os frutos depois de descongelados foram triturados e homogeneizados integralmente em multiprocessador doméstico.

Para extração dos componentes voláteis, aproximadamente 655 g de amostra homogeneizada

foi submetida à técnica tradicional de arraste com vapor d'água, por cerca de 5 horas, através do aparelho de Clevenger modificado por Wasicky (1963). Os componentes voláteis foram identificados através da técnica analítica da cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas com armadilha iônica (CG-EMIT), após a extração líquido-líquido dos analítos com éter etílico (grau HPLC), em triplicata e em série, para atingir a maior extração possível. As análises dos compostos orgânicos foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa com armadilha iônica (CG-EMTI), marca Varian, modelo Saturn 3. Introduziu-se 1 µL do extrato, no injetor do cromatógrafo aquecido a 230°C; onde a amostra foi vaporizada e os compostos separados em coluna capilar com as seguintes especificações: DB-5 de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme, com fase estacionária levemente polar de poli-dimetil-siloxana com 5% fenila, tendo como gás de arraste hélio a velocidade linear de 32 cm/s, a 100°C. Os espectros de massas foram obtidos por ionização por impacto de elétrons, com energia de 70 eV. A programação da coluna realizou-se da seguinte forma: Isoterma a 50°C por 5 minutos, que em seguida foi elevada a 170°C em 24 minutos e mantida a 170°C por 10 minutos, a seguir a temperatura foi elevada para 270°C, em 20 minutos, tendo-se finalmente condição isotérmica durante 5 minutos, totalizando 64 minutos de eluição. A identificação dos componentes voláteis foi feita por comparação dos espectros de massas e dos tempos de retenção com os existentes nas bibliotecas do sistema de dados Nist-92 e da literatura (Bustillos et al., 2003).

# 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos frutos de *C. adamantium*, obteve-se 0,35 mL de óleo de cor levemente amarelada e de aroma persistente e muito agradável ao olfato, correspondendo a 0,06% (v/p) da amostra "in natura". O resultado da análise qualitativa do óleo, através da CG-EM, permitiu identificar 30 componentes entre monoterpenos de fórmulas moleculares C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> e sesquiterpenos com fórmulas moleculares C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> e C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O e tempos de retenção entre 4,02 a 29,03 minutos. Os picos com tempos de retenção acima de 29 minutos (FIGURA 1) são, provavelmente, ftalatos oriundos da contaminação da coluna cromatográfica, provenientes de trabalhos de rotina do laboratório (polímeros).

VALLILO, M. I.; BUSTILLOS, O. V.; AGUIAR, O. T. de Identificação de terpenos no óleo essencial dos frutos de *Campomanesia adamantium* (Cambessédes) O. Berg – Myrtaceae.

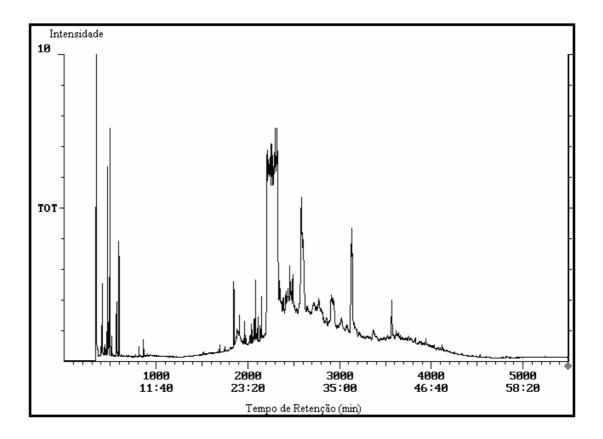


FIGURA 1 – Perfil cromatográfico do óleo essencial do fruto de *C. adamantium* obtido por meio de CG/MS.

Limberger *et al.* (2001), caracterizando quimicamente o óleo das folhas de algumas espécies desse gênero, verificou a predominância dos sesquiterpenos espatulenol (27,7%) e do óxido de  $\beta$ -cariofileno (29,0%) em *C. guazumifolia*; o biciclogermacreno (13,6%) e o globulol (10,8%) em *C. rombea* e o {E}-nerolidol (28,8%) em *C. xanthocarpa*.

Na amostra em estudo e utilizando coluna pouco polar para a separação e identificação dos componentes do óleo, constatou-se a presença dos sesquiterpenos cariofileno e do seu isomero α-cariofileno entre outros, bem como, dos monoterpenos ocimeno, 3-careno e do D-limoneno (TABELA 1). Algumas dessas substâncias apresentam atividades farmacológicas (Duke, 1985; Bruneton, 1993). No entanto, ressalta-se que não foram observados nos cromatogramas e nos espectros obtidos, sinais analíticos referentes a diterpenos e triterpenos, compostos estes de ocorrência comum na natureza, mostrando que o protocolo analítico utilizado para a análise não foi adequado para separar e

identificar hidrocarbonetos com maior peso molecular, necessitando para isso de colunas cromatográficas mais polares.

Dos três monoterpenos citados, o D-limoneno, com espectro de massas representado na FIGURA 2, é o mais largamente disperso na natureza, principalmente nas cascas de frutos cítricos.

Estudos realizados por Crowell e colaboradores (Crowell, 1994) visando identificar e avaliar a toxicidade de metabólitos derivados do D-limoneno, quando administrado na dieta alimentar de pacientes com câncer de mama, verificaram que na concentração de 100 mg kg<sup>-1</sup>, não houve a ocorrência de toxicidade. Essa observação, associada ao efeito benéfico desse composto na terapia de roedores com câncer induzido, evidenciaram que o limoneno na sua forma enantiômera, (+) ou (-) D-limoneno, é um agente eficaz na quimioterapia de tumores malignos da mama, do pâncreas e da próstata. (Crowell *et al.*, 1996; Kawamori *et al.*, 1996).

TABELA 1 – Componentes identificados no óleo volátil, extraído dos frutos "in natura" de C. adamantium, Myrtaceae.

4,68 Biciclo [3.1.1]heptano, 6, 6-dimetil-2-metileno	ΓR (min.)*	COMPOSTO	FÓRMULA	PM**	CLASSE
5,10         Alfa-felantreno         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           5,28         1,3-Ciclohexadieno,1-metil-4-(1-metiletila)         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           5,41         Benzeno, 1-metil-4-(1-metiletila)         C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> 134           5,49         D-limoneno         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           5,57         Trans, p-menth-2-en-7-ol         C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O         154           5,76         Ocimeno         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           6,62         Ciclohexeno,1-metil-4-(1-metiletilideno)         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           6,92         1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimetil-1-formato         C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O         182           9,48         3-Ciclohexen-1-metanol, alfa,4-trimetila         C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O         154           10,04         3-Ciclohexen-1-metanol, alfa,4-trimetila         C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O         154           19,76         Copaeno         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           20,39         1,5-Ciclodecadieno,1,5-dimetil-8-(1-metiletenila)-[5-(2,E)]         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           21,55         Cariofileno         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           22,25         Naftaleno, 1,2,3,5,6,7,8-octahidro-1,8 a-dimetil-7-(1-metileno)         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           23,04         1H-Cicloprop[e]azuleno, decahidro-1,1,7-trimetil	4,02	3 – careno	$C_{10}H_{16}$	136	monoterpenos
5,28         1,3-Ciclohexadieno,1-metil-4-(1-metiletila)         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           5,41         Benzeno, 1-metil-4-(1-metiletila)         C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> 134           5,49         D-limoneno         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           5,57         Trans, p-menth-2-en-7-ol         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 154           5,76         Ocimeno         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           6,62         Ciclohexeno,1-metil-4-(1-metiletilideno)         C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 136           6,92         1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimetil-1-formato         C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> 182           9,48         3-Ciclohexen-1-ol,4-metil-1-(1-metiletila)         C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O         154           10,04         3-Ciclohexen-1-metanol, alfa,4-trimetila         C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O         154           19,76         Copaeno         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           20,39         1,5-Ciclodecadieno,1,5-dimetil-8-(1-metiletenila)-[5-(2,E)]         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           21,55         Cariofileno         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           22,25         Naftaleno, 1,2,3,5,6,7.8-octahidro-1,8 a-dimetil-7-(1-metileno)         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           23,04         IH-Cicloprop[e]azuleno, decahidro-1,1,4-ritmetil-4-metileno, [1aR-(1a)]         C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> 204           23,81	4,68	Biciclo [3.1.1]heptano, 6, 6-dimetil-2-metileno	$C_{10}H_{16}$	136	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5,10	Alfa-felantreno	$C_{10}H_{16}$	136	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5,28	1,3-Ciclohexadieno,1-metil-4-(1-metiletila)	$C_{10}H_{16}$	136	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5,41	Benzeno, 1-metil-4-(1-metiletila)	$C_{10}H_{14}$	134	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5,49	D-limoneno	$C_{10}H_{16}$	136	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5,57	Trans, p-menth-2-en-7-ol	$C_{10}H_{18}O$	154	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5,76	Ocimeno	$C_{10}H_{16}$	136	monoterpenos
9,48 3-Ciclohexen-1-ol,4-metil-1-(1-metiletila) $C_{10}H_{18}O$ 154 10,04 3-Ciclohexen-1-metanol, alfa,4-trimetila $C_{10}H_{18}O$ 154 19,76 $C_{0paeno}$ $C_{15}H_{24}$ 204 20,39 1,5-Ciclodecadieno,1,5-dimetil-8-(1-metiletenila)-[5-(2,E)] $C_{15}H_{24}$ 204 21,55 $C_{0paeno}$ $C_{15}H_{24}$ 204 22,25 Naftaleno, 1,2,3,5,6,7,8-octahidro-1,8 a-dimetil-7-(1-metileno) $C_{15}H_{24}$ 204 22,90 $Alfa$ -cariofileno $C_{15}H_{24}$ 204 204 23,04 1H-Cicloprop[e]azuleno, decahidro-1,1,7-trimetil-4-metileno, [1aR-(1a)] $C_{15}H_{24}$ 204 23,81 $Alfa$ -cubebeno $C_{15}H_{24}$ 204 24,06 1,4-Metanoazuleno, decahidro-4,8,8-trimetil-9-metileno $C_{15}H_{24}$ 204 24,14 1H-Cicloprop[e]azuleno, 1a,2,3,4,6,7,7a,7b-octahidro-1,1,4,7-tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,45 1H-Cicloprop[e]azuleno, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahidro-1,1,4,7-tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,60 Butilato de hidroxitolueno $C_{15}H_{24}$ 204 220 24,89 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-octahidro-7-metil-4-metileno-1-(1-metila) $C_{15}H_{24}$ 204 25,08 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-octahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletila)-(15) $C_{15}H_{24}$ 204 27,34 $G_{0para}$ $G_{0p$	6,62	Ciclohexeno,1-metil-4-(1-metiletilideno)	$C_{10}H_{16}$	136	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6,92	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimetil-1-formato	$C_{11}H_{18}O_2$	182	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9,48	3-Ciclohexen-1-ol,4-metil-1-(1-metiletila)	$C_{10}H_{18}O$	154	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10,04	3-Ciclohexen-1-metanol, alfa,4-trimetila	$C_{10}H_{18}O$	154	monoterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	19,76	Copaeno	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	20,39	1,5-Ciclodecadieno,1,5-dimetil-8-(1-metiletenila)-[5-(2,E)]	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
22,90 Alfa-cariofileno $C_{15}H_{24}$ 204 23,04 1H-Cicloprop[e]azuleno, decahidro-1,1,7-trimetil-4-metileno, [1aR-(1a)] $C_{15}H_{24}$ 204 23,81 Alfa-cubebeno $C_{15}H_{24}$ 204 24,06 1,4-Metanoazuleno, decahidro-4,8,8-trimetil-9-metileno $C_{15}H_{24}$ 204 24,14 1H-Cicloprop[e]azuleno, 1a,2,3,4,6,7,7a,7b-octahidro-1,1,4,7-tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,45 1H-Cicloprop[e]azuleno, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahidro-1,1,4,7-tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,60 Butilato de hidroxitolueno $C_{15}H_{24}$ 204 24,89 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-octahidro-7-metil-4-metileno-1-(1-metila) $C_{15}H_{24}$ 204 25,08 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletila)-(15) $C_{15}H_{24}$ 204 27,34 Germacreno-a $C_{15}H_{24}$ 204 27,41 Azuleno,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenila) $C_{15}H_{24}$ 204	21,55	Cariofileno	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	22,25	Naftaleno, 1,2,3,5,6,7,8-octahidro-1,8 a-dimetil-7-(1-metileno)	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
23,81 Alfa-cubebeno $C_{15}H_{24}$ 204 24,06 1,4-Metanoazuleno, decahidro-4,8,8-trimetil-9-metileno $C_{15}H_{24}$ 204 24,14 1H-Cicloprop[e]azuleno, 1a,2,3,4,6,7,7a,7b-octahidro-1,1,4,7-tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,45 1H-Cicloprop[e]azuleno, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahidro-1,1,4,7-tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,60 Butilato de hidroxitolueno $C_{15}H_{24}$ 202 24,89 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-octahidro-7-metil-4-metileno-1-(1-metila) $C_{15}H_{24}$ 204 25,08 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletila)-(15) $C_{15}H_{24}$ 204 27,34 Germacreno-a $C_{15}H_{24}$ 204 27,41 Azuleno,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenila) $C_{15}H_{24}$ 204	22,90	Alfa-cariofileno	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	23,04	1H-Cicloprop[e]azuleno, decahidro-1,1,7-trimetil-4-metileno, [1aR-(1a)]	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
24,14 1H-Cicloprop[e]azuleno, $1a,2,3,4,6,7,7a,7b$ -octahidro- $1,1,4,7$ -tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,45 1H-Cicloprop[e]azuleno, $1a,2,3,5,6,7,7a,7b$ -octahidro- $1,1,4,7$ -tetrametila $C_{15}H_{24}$ 204 24,60 Butilato de hidroxitolueno $C_{15}H_{24}$ 220 220 24,89 Naftaleno, $1,2,3,5,6,8a$ -octahidro- $1$ -metileno- $1$ -(1-metila) $C_{15}H_{24}$ 204 25,08 Naftaleno, $1,2,3,5,6,8a$ -hexahidro- $1$ -dimetileno- $1$ -(1-metiletila)-(15) $C_{15}H_{24}$ 204 27,34 Germacreno-a $C_{15}H_{24}$ 204 227,41 Azuleno, $1,2,3,5,6,7,8,8a$ -octahidro- $1,4$ -dimetil- $1$ -(1-metiletenila) $C_{15}H_{24}$ 204 204	23,81	Alfa-cubebeno	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	24,06	1,4-Metanoazuleno, decahidro-4,8,8-trimetil-9-metileno	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
24,60 Butilato de hidroxitolueno $C_{15}H_{24}O$ 220 24,89 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-octahidro-7-metil-4-metileno-1-(1-metila) $C_{15}H_{24}$ 204 25,08 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletila)-(15) $C_{15}H_{24}$ 204 27,34 Germacreno-a $C_{15}H_{24}$ 204 27,41 Azuleno,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenila) $C_{15}H_{24}$ 204	24,14	$1 \\H-Cicloprop[e] azuleno, 1a, 2, 3, 4, 6, 7, 7a, 7b-octahidro-1, 1, 4, 7-tetrametila$	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	24,45	$1 \\H-Cicloprop[e] azuleno, 1a, 2, 3, 5, 6, 7, 7a, 7b-octahidro-1, 1, 4, 7-tetrametila$	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
25,08 Naftaleno,1,2,3,5,6,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletila)-(15) $C_{15}H_{24}$ 204 27,34 Germacreno-a $C_{15}H_{24}$ 204 27,41 Azuleno,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenila) $C_{15}H_{24}$ 204	24,60	Butilato de hidroxitolueno	$C_{15}H_{24}O$	220	sesquiterpenos
27,34 Germacreno-a $C_{15}H_{24}$ 204 27,41 Azuleno,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenila) $C_{15}H_{24}$ 204	24,89	Naftaleno, 1, 2, 3, 5, 6, 8a-octahidro-7-metil-4-metileno-1-(1-metila)	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
27,41 Azuleno,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenila) $C_{15}H_{24}$ 204	25,08	Naftaleno, 1, 2, 3, 5, 6, 8a-hexahidro-4, 7-dimetil-1-(1-metiletila)-(15)	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
	27,34	Germacreno-a	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
27,84 1-Fluor, dodecano C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F 188	27,41	Azuleno,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletenila)	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
	27,84	1-Fluor, dodecano	$C_{12}H_{25}F$	188	sesquiterpenos
$28,67 \qquad \text{Naftaleno}, 1, 2, 3, 5, 6, 8a\text{-octahidro-7-metil-4-metileno-1-(1-metil)} \qquad \qquad C_{15}H_{24} \qquad 204$	28,67	Naftaleno, 1, 2, 3, 5, 6, 8a-octahidro-7-metil-4-metileno-1-(1-metil)	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos
29,03 Naftaleno, decahidro-4 a-metil-1-metileno-7-(1-metiletenila)-[4 a R] $C_{15}H_{24}$ 204	29,03	Naftaleno, decahidro-4 a-metil-1-metileno-7-(1-metiletenila)-[4 a R]	$C_{15}H_{24}$	204	sesquiterpenos

<sup>(\*)</sup> Tempo de Retenção.

<sup>(\*\*)</sup> Peso Molecular.

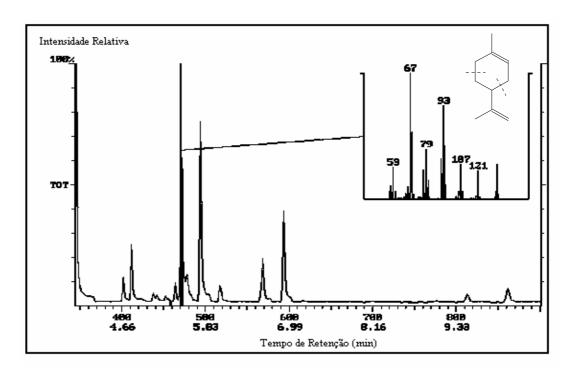


FIGURA 2 – Parte do perfil cromatográfico do óleo essencial do fruto de *C. adamantium*; em destaque, o espectro de massas e a fórmula molecular do composto D-limoneno.

Em relação aos sesquiterpenos, o cariofileno é um sesquiterpenóide de ocorrência comum em muitos óleos essenciais e, em especial, no óleo de cravo na sua forma isômera ( $\beta$ -cariofileno). Ocorre na natureza como mistura dos isômeros: isocariofileno,  $\alpha$ -cariofileno (humuleno) e  $\beta$ -cariofileno. Algumas dessas substâncias apresentam atividades biológicas ( $\beta$ -cariofileno), com efeitos espasmolíticos (Cabo *et al.*, 1986), anestésico local (Gherlardini *et al.*, 2001) e antiinflamatório (Martin *et al.*, 1993).

De maneira geral, os resultados obtidos complementam os estudos de Limberger *et al.* (2001), quanto à presença de compostos comuns nos óleos extraídos das folhas de espécies do gênero *Campomanesia*, e que contribuem para acentuar o aroma característico dos frutos em estudo.

# 4 CONCLUSÕES

O protocolo analítico utilizado para análise permitiu concluir que:

• os frutos de *C. adamantium* apresentam baixo rendimento em óleo essencial. É rico em

monoterpenos e sesquiterpenos e contém componentes comuns aos dos óleos extraídos das folhas de algumas espécies de *Campomanesia*, com potencial farmacológico citado na literatura e que contribuem para o aroma dos frutos. No entanto, sugere-se a quantificação dos componentes voláteis em trabalhos futuros.

#### **5 AGRADECIMENTOS**

Aos funcionários José Benedito Lourenço e João Barbosa da Silva, trabalhadores braçais da Unidade de Conservação de Assis, pelo auxílio na coleta do material botânico; à Srta. Yara Cristina Marcondes, Assistente Técnico de Pesquisa Científica e Tecnológica do Serviço de Comunicações Técnico-Científicas do Instituto Florestal, pela valiosa revisão e correções do texto, e ao grupo de colaboradores do Laboratório de Análise de Gases (LAG) e Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA do IPEN/CNEN, pelo auxílio nas análises químicas.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADATI, R. T. *et al.* Óleo essencial de *Campomanesia phae* (Myrtaceae): avaliação de atividade antimicrobiana. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 36, p. 56, Res. FM04, 2000, Supl. 1.
- AURICCHIO, M. T.; BACCHI, E. M. Folhas de *Eugenia uniflora* L. (pitanga): propriedades farmacobotânicas, químicas e farmacológicas. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 62, n. 1, p. 55-61, 2003.
- BARROSO, G. M. Myrtaceae. In: **Sistemática de angiosperma do Brasil**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa: Imprensa Universitária, 1991. v. 2, p. 114-126.
- BRUNETON, J. **Pharmacognosie:** phytochimie, plantes médicinales. 2. ed. Paris: Tec DOC, 1993. 914 p.
- BUSTILLOS, O. V.; SASSINE, A.; MARCH, R. **A espectrometria de massas quadrupolar**. São Paulo: Scortecci, 2003. 162 p.
- CABO, J. *et al.* The spasmolytic activity of various aromatic plants from the province of Granada. I.- The activity of the major components of their essential oils. **Plantes Medicinales et Phytothérapie**, Angers, t. 20, n. 3, p. 213-218, 1986.
- CARRARA, M. dos R. Espécies de *Campomanesia* Ruiz & Pavon (Myrtinae, Myrtaceae) ocorrentes no Estado do Rio de Janeiro. 1997. 222 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas Botânica) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Museu Nacional, Rio de Janeiro.
- CROWELL, P.L. *et al.* Human metabolism of the experimental cancer therapeutic agent d-limonene. **Cancer Chemother Pharmacol.**, Berlin, v. 35, n. 1, p. 31-7, 1994.
- CROWELL, P.L *et al.* Antitumorigenic effects of limonene and perillyl alcohol against pancreatic and breast cancer. **Adv. Exp. Med. Biol.**, New York, v. 401, p. 131-6, 1996.
- CRONQUIST, A. **An integrated system of classification of flowering plants**. New York: Columbia University Press, 1981. 1262 p.

- CRUZ, G. F. da *et al.* Atividade antibacteriana dos óleos essenciais das folhas e dos frutos de *Campomanesia* sp (Myrtaceae). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 40., 2000, Recife. **Livro de Resumos...** Recife: Associação Brasileira de Química, 2000. p. 132-133.
- DEWICK, P. M. Medicinal natural products: a biosynthetic approach. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. 520 p.
- DUKE, J. A. **Handbook of medicinal herbs**. Boca Raton: CRC Press, 1985. 936 p.
- DURIGAN, G. *et al.* Regeneração natural da vegetação de cerrado sob floresta de *Eucalyptus citriodora*. **Rev. Inst. Flor.**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 71-85, 1997.
- DURIGAN, G. *et al.* **Plantas do cerrado paulista:** imagens de uma paisagem ameaçada. São Paulo: Páginas & Letras, 2004. 475 p.
- GARRIDO, M. A. de O *et al.* Estação Experimental e Ecológica de Assis. São Paulo: Páginas & Letras, 1997. 15 p.
- GARRIDO, M. A. de O *et al.* **Floresta Estadual de Assis e Estação Ecológica de Assis**. Assis: Floresta Estadual de Assis e Estação Ecológica de Assis, 2004. 22 p.
- GHERLARDINI, C. *et al.* Local anaesthetic activity of β-caryophyllene. **Il Farmaco**, Milan, v. 56, p. 387-389, 2001.
- GABIROBA a fruta do mato. **Globo Rural**, Rio de Janeiro, n. 203, set. 2002. Disponível em: <a href="http://revistagloborural.globo.com/EditoraGlobo/compoments/article/edg\_article\_print1.3916,3">http://revistagloborural.globo.com/EditoraGlobo/compoments/article/edg\_article\_print1.3916,3</a>. Acesso em: 29 jan. 2005.
- KAWAMORI, T. *et al.* Inhibitory effects of d-limonene on development of colonic aberrant crypt foci induced by azoxymethane in F344 rats. **Carcinogenesis**, London, v. 17, n. 2, p. 369-72, 1996.
- LANDRUM, L. R. Campomanesia, pimenta, Blepharocalyx, Legrandia, Acca, Myrrhinium, and Luma (Myrtaceae). Flora Neotropica Monograph, New York, v. 45, p. 1-179, 1986.

LIMBERGER, R. P. *et al.* Chemical composition of essential oils from some Campomanesia species (Myrtaceae). **J. Essent. Oil Res.**, Carol Stream, v. 13, n. 2, p. 113-115, 2001.

LOPES, D. C. *et al.* Principais substâncias responsáveis pelo aroma de mangas comerciais brasileiras identificadas por cromatografia gasosa de alta resolução/olfatometria/espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 31-36, 1999.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras:** manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum,, 1992. 252 p.

MARKMAN, B. H. O. Caracterização farmacognóstica de *Campomanesia xanthocarpa*, Myrtaceae. 2002. 162 f. Dissertação (Mestrado em Farmacognosia) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTIN, S. *et al.* Anti-inflammatory activity of the essential oil of *Bupleurum fruticescens*. **Planta Med.**, Sttutgart, v. 59, p. 533-536, 1993.

SANCHOTENE, M. M. C. Frutíferas nativas úteis à fauna na arborização urbana. Porto Alegre: Feplam, 1985. 311 p.

SOBRAL, M. A família Myrtaceae no Rio Grande do Sul. São Leopoldo: Unisinos, 2003. 215 p.

WASICKY, R. Uma modificação do aparelho de Clevenger para extração de óleo essencial. **Rev. Fac. Farm. e Bioq.**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 77-81, 1963.