

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS COMPONENTES VOLÁTEIS DE *Capsicodendron dinisii* SCHWANCKE (CANELLACEAE)

Edson Torres e Alberto Wisniewski Jr*

Laboratório de Cromatografia, Universidade Regional de Blumenau, Rua São Paulo, 3250, 89030-080 Blumenau - SC, Brasil

Edésio L. Simionatto

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, Rua Antônio da Veiga, 140, 89012-900 Blumenau - SC, Brasil

Recebido em 8/3/09; aceito em 15/6/09; publicado na web em 25/11/09

CHEMICAL COMPOSITION OF VOLATILE COMPONENTS OF *Capsicodendron dinisii* Schwancke (Canellaceae). The volatile components of the stem bark of *Capsicodendron dinisii* were obtained by hydrodistillation using a modified Clevenger-type apparatus. The chemical compounds were identified using the arithmetic index and confirmed by GC-MS. Twenty-three compounds suggest the identified representing almost 90% of the total oil composition. Limonene (68.5%) was the major compound found. The stereochemistry of limonene was determined and was found to be represented by (+)-limonene (94%) and (-)-limonene (6%). The presence of drimenol (0.7%), a drimane sesquiterpenoid, confirmed the volatile components characteristics of the Canellaceae family.

Keywords: *Capsicodendron dinisii*; volatile components; limonene.

INTRODUÇÃO

A espécie em estudo, *Capsicodendron dinisii* Schwancke (Canellaceae), conhecida popularmente no Brasil como “pimenteira”, pertence à família Canellaceae, sendo que o gênero *Capsicodendron* ocorre apenas no Brasil e compreende só três espécies.^{1,2}

Sua distribuição geográfica segue desde os estados de Minas Gerais até o Rio Grande do Sul no Planalto Meridional e Serra da Mantiqueira. É uma árvore pioneira, característica e exclusiva dos capões da região de campos e da Floresta Ombrófila Mista do Planalto Meridional do sul do Brasil.³

A casca, de sabor picante como a pimenta verdadeira, possui propriedades medicinais e é levemente entorpecente.³ O nome popular “pau-para-tudo”, usado em Santa Catarina, sugere amplas utilidades medicinais sendo considerado remédio para todos os males (panacéia).²

Testes realizados para pesquisa de óleos essenciais evidenciaram que a *C. dinisii* possui acentuado odor aromático produzido pelos componentes voláteis encontrados no caule e folhas.⁴ O aroma é suave e agradável, sendo uma importante opção para a indústria de cosméticos e perfumaria.⁵

No primeiro estudo com a *C. dinisii* foram realizadas extrações do óleo essencial utilizando o aparelho tipo Clevenger modificado funcionando por 5 h. Foi extraído óleo essencial das folhas com rendimento médio de 0,7% e dos ramos com rendimento médio de 0,2%, obtendo-se um óleo de odor típico e coloração amarelada. O óleo essencial extraído das folhas de *C. dinisii* foi submetido à cromatografia em camada delgada, sugerindo a identificação do componente cineol.⁴

Através de estudos realizados sabe-se que os compostos capsicodendrina e o cinamodial, presentes no extrato clorofórmico de amostras da casca da raiz de *C. dinisii*, apresentaram atividade citotóxica contra o carcinoma Eagle's 9KB e frente à cultura celular de nasopharynx. Neste mesmo estudo foram isolados o 6 β -acetoxi-isodrimenina, ugandensólídeo e o futronolídeo.⁶ O composto citotóxico cinamosmolídeo foi isolado do extrato clorofórmico de amostras do ramo e folha de *C. dinisii*.⁶ A cap-

sicodendrina foi evidenciada como sendo o primeiro tetrâmero sesquiterpênico a ser descoberto, sendo isolado de *C. dinisii*.^{6,7} Desta planta foram isolados pela primeira vez, através do extrato hexânico de amostras da casca do tronco, os compostos poligodial, isopoligodial, mukaadial e poligonona, pertencentes ao grupo dos sesquiterpenos drimânicos, sendo característicos da família Canellaceae.⁸ Verificou-se que o sesquiterpeno drimânico cinamodial, isolado do extrato hexânico da casca do tronco de *C. dinisii*, apresentou atividade moluscicida.⁹

Os sesquiterpenos drimânicos são uma classe de hidrocarbonetos saturados derivados do álcool sesquiterpênico drimenol.¹⁰ Estes apresentam diversas atividades biológicas, como desestimulantes da alimentação de insetos, anticancerígenas, antibióticas e moluscicidas.⁹ Estudos ampliados sobre as atividades biológicas dos sesquiterpenos drimânicos atribuíram mais algumas funções a estes compostos, como, bactericida, antifúngica, controlador do crescimento de plantas, citotóxica, fitotóxica e efeito piscicida.¹⁰

Portanto, a proposta deste estudo tem como objetivo a extração e a caracterização dos componentes voláteis de *C. dinisii* por apresentar-se como um estudo inédito. Assim, também podemos salientar a importância da pesquisa relacionada à extração e identificação de componentes voláteis, associadas à importância econômica das plantas aromáticas e à aplicação de seus componentes como fonte de substâncias ao desenvolvimento de fármacos e outros agentes bioativos.¹¹

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta e preparo da amostra

Coletaram-se aproximadamente 230 g da casca de *Capsicodendron dinisii* em novembro de 2006, na cidade de Guarapuava, estado do Paraná, próximo ao Rio Jordão. A espécie está localizada em um fragmento de Floresta Ombrófila Mista (Mata Atlântica), na altitude de 934 m, com tipo de solo latossolo, nas coordenadas Sul 25° 26.361 e Norte 51° 27.346. Uma exsiccata está tombada no Herbário da FURB sob o número 6.050. Utilizando um estilete, cortou-se a casca em tiras finas, armazenando-se em caixa térmica com gelo e, posteriormente, em refrigerador até a análise.

*e-mail: albertow@furb.br

Extração dos componentes voláteis

Os componentes voláteis foram obtidos, submetendo-se o material vegetal fresco (100 g) à hidrodestilação por 2 h, utilizando um aparelho tipo Clevenger modificado. Os componentes voláteis foram extraídos do hidrolato através da técnica de extração líquido-líquido em 3 etapas com 20 mL de diclorometano (DCM). A fase orgânica (DCM) foi seca, percolando gota a gota, em um sistema de filtração simples contendo 1 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) no papel filtro. O solvente foi removido em evaporador rotatório à pressão reduzida e os componentes voláteis armazenados em congelador até análise. A extração foi realizada em duplicata. O rendimento médio dos componentes voláteis foi determinado pela relação da massa do óleo obtida e a massa do material vegetal fresco utilizado na extração.

Caracterização dos componentes voláteis

Os componentes voláteis foram submetidos à análise em cromatógrafo de fase gasosa Varian® CP-3800, acoplado a um espectrômetro de massas Saturn 2000 equipado com coluna capilar CP-Sil 8 CB Low Bleed (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm).

A programação do forno foi de 50 °C por 1 min, 3 °C min^{-1} até 240 °C, permanecendo a esta temperatura por 0,7 min. Empregou-se como gás de arraste o hélio com vazão constante de 1,2 mL min^{-1} . A temperatura do injetor foi de 250 °C. A quantificação relativa dos componentes foi determinada por CG-DIC (detector de ionização de chama) sob as mesmas condições analíticas com o detector a 280 °C.

A identificação foi realizada através do índice aritmético (IA) calculado em relação aos tempos de retenção de uma série homologa de n-alcenos (C_{10} até C_{25})¹² e no padrão de fragmentação observado nos espectros de massas comparados com a espectroscopia NIST 02. O Índice Aritmético caracteriza-se pela obtenção dos dados através de um sistema variável de temperatura. Este sistema matemático deriva do Índice de Kovats (IK), no qual os dados são obtidos sob a condição de uma isoterma.¹² Padrões isolados de heptanal, limoneno, guaicol, cânfora, *trans*-anetol, safrol, timol, eugenol e *terc*-butil hidróxitolueno foram empregados como referência para validar o sistema.

A estereoquímica do limoneno, componente majoritário, foi determinada em cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu GC-14B, equipado com coluna Beta Dextm 120 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) e detector de ionização de chama. A programação do forno foi de 100 °C por 10 min, 10 °C min^{-1} até 200 °C, permanecendo 10 min nesta temperatura. Empregou-se como gás de arraste nitrogênio com pressão constante de 100 kPa. Temperatura do injetor em 250 °C e detector a 280 °C. Gerenciou-se a quantificação através do software Peak Win 3d. Para a identificação foram empregados os padrões isolados de (+)-limoneno e (-)-limoneno, obtidos comercialmente da Aldrich.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de hidrodestilação, utilizando aparelho tipo Clevenger modificado, forneceu os componentes voláteis com rendimento médio de $0,17 \pm 0,08\%$.

O emprego de substâncias padrão como referência auxiliou na confirmação da identificação do limoneno (IA: 1030) e cânfora (IA: 1151). As demais substâncias de referência, heptanal (IA: 900), guaicol (IA: 1089), *trans*-anetol (IA: 1290), safrol (IA: 1290), timol (IA: 1294), eugenol (IA: 1356) e *terc*-butil hidróxitolueno (IA: 1504), auxiliaram na elucidação das possíveis variações experimentais dos IA dos componentes voláteis de *C. dinisii*, utilizados para a proposta de identificação através dos respectivos espectros de massas.

A Tabela 1 apresenta a proposta de identificação e a quantificação relativa para os componentes voláteis da *C. dinisii*. Foram relacio-

nados 23 compostos pertencentes aos componentes voláteis de *C. dinisii*, totalizando cerca de 90% da fração analisada, através do IA e pela similaridade dos espectros de massas.

Tabela 1. Composição química dos componentes voláteis de *Capsi-codendron dinisii* Schwancke

Compostos	IA Teórico	IA Calculado	% Relativo CG-DIC
1. (-)- α -pineno	932	931	1,5
2. canfeno	946	948	0,3
3. β -pineno	974	978	0,4
4. mirceno	988	989	0,2
5. p-menta-1(7),8-dieno	1003	1005	0,2
6. α -terpineno	1014	1018	0,2
7. o-cimeno	1022	1027	1,0
8. limoneno	1024	1036	68,5
9. γ -terpineno	1054	1059	0,6
10. terpinoleno	1086	1087	0,2
11. linalol	1095	1101	0,6
12. cânfora	1141	1150	0,3
13. borneol	1165	1177	2,3
14. α -terpineol	1186	1186	9,9
15. <i>cis</i> -carveol	1226	1223	0,3
16. nerol	1227	1227	0,6
17. carvona	1239	1248	0,2
18. acetato de bornila	1287	1286	0,2
19. álcool perfílico	1294	1303	0,3
20. metil isoeugenol	1491	1498	0,2
21. nerolidol	1561	1562	0,9
22. espatulenol	1577	1581	0,7
23. drimenol	1766	1775	0,7
Identificação total			90,3
Monoterpenos			86,8
Monoterpenos oxigenados			14,7
Sesquiterpenos oxigenados			2,3

O componente majoritário identificado foi o limoneno, representando 68,5% da constituição dos componentes voláteis. Os componentes voláteis estão distribuídos em compostos alifáticos, aromáticos, fenilpropanoides, monoterpenos e sesquiterpenos. Foi identificado um alto teor de monoterpenos, com 86,8%, sendo destes 14,7% de monoterpenos oxigenados. Os monoterpenos cíclicos representam a classe química predominante, encontrando-se ainda constituintes das classes dos álcoois, ésteres, cetonas e éteres. Os principais componentes monoterpênicos foram limoneno, α -terpineol, borneol e (-)- α -pineno.

O drimenol, sesquiterpeno drimânico, foi identificado com 0,7%. Este composto é importante na caracterização dos componentes voláteis da espécie em estudo, pois os sesquiterpenos drimânicos são característicos da família Canellaceae,^{8,10} estando presentes nos

cinco gêneros desta família (*Capsicodendron*, *Canella*, *Cinnamosma*, *Warburgia* e *Pleodendron*).^{7,13}

O (-)-limoneno representa 6% e o (+)-limoneno representa 94% do total de limoneno presente nos componentes voláteis de *C. dinisii*. O (+)-limoneno é o composto majoritário encontrado na laranja, assim os componentes voláteis da *C. dinisii* possuem predominância do aroma dos frutos da laranja, indicando uma nota floral e cítrica.

CONCLUSÃO

Através da técnica de hidrodestilação usando o aparelho tipo Clevenger modificado, foram extraídos os componentes voláteis da casca de *C. dinisii*, obtendo-se um rendimento médio de $0,17 \pm 0,08\%$. Utilizando-se as técnicas de caracterização por cromatografia gasosa, espectrometria de massas e índice aritmético, foi proposta a identificação de 23 compostos totalizando cerca de 90% dos componentes voláteis.

Os componentes voláteis da casca de *Capsicodendron dinisii* contêm compostos alifáticos, aromáticos, fenilpropanoides, monoterpenos, sesquiterpenos e um sesquiterpeno drimânico. Estes componentes voláteis são caracterizados por um alto teor de monoterpenos (86,8%), tendo como componente majoritário o limoneno, representando 68,5% do total, constituído pelas formas quirais (+)-limoneno (94%) e (-)-limoneno (6%). O drimenol, sesquiterpeno drimânico, apresentou 0,7% do total da fração analisada.

AGRADECIMENTOS

À ANP, FINEP e à Ms. F. S. Torres pela identificação da espécie.

REFERÊNCIAS

1. Souza, V. C.; Lorenzi, H.; *Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de angiospermas da flora brasileira, baseado em APG I*, Nova Odessa: São Paulo, 2005.
2. Reitz, R.; *Flora Ilustrada Catarinense: Canellaceae*, Herbário Barbosa Rodrigues: Itajaí, 1988.
3. Lorenzi, H.; *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil*, vol. 2, 4ª ed., Nova Odessa: São Paulo, 2002.
4. Mancini, B.; *Tribuna Farmacêutica*. **1966**, 34, 117.
5. Lorenzi, H.; *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*, vol. 1, 1ª ed., Nova Odessa: São Paulo, 1992.
6. Mahmoud, I. I.; Kinghorn, A. D.; Cordell, G. A.; Farnsworth, N. R.; *J. Nat. Prod.* **1980**, 43, 365.
7. Harinantenaina, L.; Takaoka, S.; *J. Nat. Prod.* **2006**, 69, 1193.
8. Bastos, J. K.; Kaplan, M. A. C.; Gottlieb, O. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 136.
9. Bastos, J. K.; Gottlieb, O. R.; Kaplan, M. A. C.; Filho, D. S.; Sarti, S. J.; Rodrigues, C. P. S.; *Rev. Ciênc. Farm.* **1991**, 13, 83.
10. Jansen, B. J. M.; Groot, A.; *Nat. Prod. Rep.* **2004**, 21, 449.
11. Yunes, R. A.; Cechinel Filho, V., orgs.; *Química de produtos naturais, novos fármacos e a moderna farmacognosia*, 1ª ed., Universidade do Vale do Itajaí: Itajaí, 2007.
12. Adams, R. P.; *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*, Allured Publ. Corp.: Carol Stream, 2007.
13. Amiguet, V. T.; Petit, P.; Ta, C. A.; Nuñez, R.; Sánchez-Vindas, P.; Alvarez, L. P.; Smith, M. L.; Arnason, J. T.; Durst, T.; *J. Nat. Prod.* **2006**, 69, 1005.