



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

**LARISSA RODRIGUES JALES MARTINS**

**ESTUDO QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DA PARTE AÉREA DE *Egletes viscosa***  
**(L.) Less**

**FORTALEZA**

**2023**

LARISSA RODRIGUES JALES MARTINS

**ESTUDO QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DA PARTE AÉREA DE *Egletes viscosa*  
(L.) Less**

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial. Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador Didático-Pedagógico: Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa.

Orientador Profissional: Dr. Kirley Marques Canuto.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M344e Martins, Larissa Rodrigues Jales.  
Estudo químico do óleo essencial da parte aérea de *Egletes viscosa* (L.) Less / Larissa Rodrigues Jales  
Martins. – 2023.  
70 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa.  
Coorientação: Prof. Dr. Kirley Marques Canuto.

1. Óleo essencial. 2. *Egletes viscosa*. 3. Asteraceae. 4. CG-EM. 5. Aroma. I. Título.

CDD 540

---

LARISSA RODRIGUES JALES MARTINS

**ESTUDO QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DA PARTE AÉREA DE *Egletes viscosa*  
(L.) Less**

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial. Área de concentração: Química Orgânica.

Aprovada em: 18/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa (Orientador Didático-Pedagógico)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Kirley Marques Canuto (Orientador Profissional)  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Agroindústria Tropical)

---

Prof. Dr. Jair Mafezoli  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Suely e Erivan.

Ao universo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Suely e Erivam, pela educação e pela oportunidade de estudo que me ofereceram; ao meu irmão, Jaderson, pelo exemplo de pesquisador e a mim mesma, Larissa, por suportar as crises de ansiedade e por continuar crescendo, mesmo não florescendo todos os dias do ano.

Aos meus professores de Química, Igor e Suderlan, e meu coordenador, Abílio, do Ensino Médio, pela motivação, pelo apoio e pela aprendizagem, principalmente nas olimpíadas de química, as quais despertaram minha paixão pela matéria e levaram à escolha do meu curso de Graduação. Ao meu professor de redação e de português, Ortiz, por contribuir enormemente para a melhora da minha escrita textual, cujos ensinamentos me acompanharam em todos os trabalhos acadêmicos, inclusive nesse.

A todos os meus amigos de jornada de curso, especialmente: Elisson, Guilherme e Lorrane, que foram desde o primeiro dia de universidade o suporte e as pessoas que estavam comigo nos momentos de alegria, de tranquilidade, de tristeza e de desespero.

Ao grupo PET Química, por me oferecer, desde o segundo semestre, oportunidades de extensão, de ensino e de pesquisa. Particularmente à tutora Gracinha, por todas as contribuições e as críticas feitas; aos amigos que ganhei, em especial a Carol, que me escuta e me dá conselhos e calma.

Ao meu namorado, Igor, por ser a força motriz para eu querer me tornar minha melhor versão, o espectro eletromagnético da minha vida, a força externa que me tira da inércia, o polarizador que alinha meus objetivos esquecidos por mim quando me encontro sem direção e a polia que deixa tudo mais leve.

Ao LabFito, por proporcionar minha primeira experiência de iniciação científica. Principalmente aos professores Jair e Geraldo, por me darem a chance de contribuir de diferentes formas para o laboratório, por me instruírem a como realizar e melhorar as atividades exercidas por mim e por serem pessoas e profissionais maravilhosos. Ao doutorando Carlos, que me acompanhava e ensinava, de perto, as etapas experimentais com um bom humor contagiante, contribuindo, assim, para a minha aprendizagem, autonomia e rotina mais divertida. Aos bolsistas Mateus e Victória, por estarem abertos a aprender tudo que eu ensinava a eles, por terem compartilhado comigo momentos de muitas risadas e dias de organização do laboratório.

À Embrapa, por ter sido um lugar com vistas à indústria, na qual exerci meu estágio de conclusão de curso e tive contato direto com novas técnicas e equipamentos. Ao chefe do

laboratório Kirley que me instruiu e atribuiu diversas atividades, as quais contribuíram para a minha autonomia e o meu desenvolvimento profissional. À bolsista Lays por ter se tornado alguém muito especial pra mim, por ter me ajudado a finalizar as atividades do dia, pela troca mútua de ensinamentos e aprendizagem e pela companhia diária. Aos analistas Lorena e Paulo, pelo reconhecimento e pelas dicas experimentais e profissionais. À operadora Tigressa, por todas as análises e ensinamentos práticos sobre o CG-EM.

Aos meus orientadores Geraldo e Kirley, por todas as correções, as contribuições, os esclarecimentos e o tempo investido, sempre com respeito e presença. Atuando, assim, como guias para a construção da melhor versão, dentro do curto intervalo de tempo, do presente trabalho.

Ao professor Jair, por ter aceitado o convite para participar da banca examinadora na defesa do meu TCC; por sua colaboração, seus conhecimentos e críticas construtivas transmitidos gentilmente, seu apoio e reconhecimento.

A todos aqueles que estiveram presentes e que contribuíram de alguma forma para o trabalho desenvolvido, assim como para a finalização do meu curso.

“É muito simples: só se vê bem com o coração.  
O essencial é invisível para os olhos.” (SAINT-  
EXUPÉRY, 2016, p. 56).



## RESUMO

*Egletes viscosa* (L.) Less, pertencente à família Asteraceae, é uma erva conhecida popularmente como macela-da-terra ou macela-do-sertão que ocorre espontaneamente próximo a barragens e lagoas no sertão nordestino. Seus capítulos florais são utilizados na medicina tradicional para problemas gastrointestinais. Essa parte da planta também rende um óleo essencial muito aromático, que tem despertado o interesse da indústria de aroma e fragrâncias. Entretanto, apesar da parte aérea também produzir óleo essencial, ela não possui qualquer apelo comercial. Tendo em vista a escassez de estudos químicos sobre a parte aérea de *E. viscosa*, o objetivo do presente trabalho foi determinar o rendimento e a composição química do óleo essencial das partes aéreas e compará-los aos dos capítulos florais. O material investigado foi cultivado sob condições controladas e colhido com 5 meses de plantio. Os capítulos florais foram separados manualmente da parte aérea (folhas e galhos), secos em estufa de circulação de ar e submetidos à hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger. Os óleos essenciais obtidos da parte aérea (OE-EVPA) e dos capítulos florais (OE-EVCF) foram analisados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM). OE-EVPA foi constituído por 9 constituintes, sendo 29,43% monoterpenos, 4,3% de sesquiterpenos e 36,81% de diterpenos, enquanto OE-EVCF foi constituído por 8 constituintes, sendo 5,79% monoterpenos e 94,21% de monoterpenóides. O composto majoritário para OE-EVPA foi o 9-*cis*-retinal e para OE-EVCF foi o *cis*-isopinocarveíla. Em cada uma das partes, foi identificado um composto inédito para a espécie, sendo eles o silvestreno e o 9-*cis*-retinal. O óleo essencial do quimiotipo B, rico em acetato de *cis*-isopinocarveíla, apresentou um teor de 4,74% (m/v) para a porção floral e de 0,25% (m/v) para a foliar, uma diferença de 19 vezes. Com base neste trabalho, evidenciou-se uma diferença significativa no perfil e no rendimento entre os dois órgãos vegetais, que pode ter sido amplificada pelo ataque de insetos-praga à planta, especialmente na parte aérea. Por isso, novas análises serão necessárias para se determinar a composição química do óleo essencial da parte aérea em plantas sadias de *E. viscosa* e, assim, avaliar sua possibilidade de aproveitamento industrial, tal como os capítulos florais.

**Palavras-chaves:** Óleo essencial; *Egletes viscosa*; Asteraceae; CG-EM; Aroma.

## ABSTRACT

*Egletes viscosa* (L.) Less, belonging to the Asteraceae family, is a herb popularly known as macela-da-terra or macela-do-sertão that occurs spontaneously near dams and lakes in the northeastern hinterland. Its floral chapters are used in traditional medicine for gastrointestinal problems. This part of the plant also yields a very aromatic essential oil, which has aroused the interest of the aroma and fragrance industry. However, although the aerial part also produces essential oil, it does not have any commercial appeal. In view of the scarcity of chemical studies on the aerial part of *E. viscosa*, the objective of the present work was to determine the yield and the chemical composition of the essential oil of the aerial parts and to compare them to those of the floral capitula. The investigated material was cultivated under controlled conditions and harvested after 5 months of planting. The floral chapters were manually separated from the aerial part (leaves and branches), dried in an air circulation oven and submitted to hydrodistillation in a Clevenger type apparatus. Essential oils obtained from shoots (OE-EVPA) and floral capitula (OE-EVCF) were analyzed by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS). EO-EVPA was constituted by 9 constituents, being 29.43% monoterpenes, 4.3% sesquiterpenes and 36.81% diterpenes, while EO-EVCF was constituted by 8 constituents, being 5.79% monoterpenes and 94.21 % of monoterpenoids. The major compound for OE-EVPA was 9-*cis*-retinal and for OE-EVCF was *cis*-isopinocarveyl. In each of the parts, a new compound for the species was identified, namely sylvestrene and 9-*cis*-retinal. The essential oil of chemotype B, rich in *cis*-isopinocarveyl acetate, presented a content of 4.74% (m/v) for the floral portion and 0.25% (m/v) for the leaf portion, a difference of 19 times. Based on this work, there was a significant difference in the profile and yield between the two plant organs, which may have been amplified by the attack of insect pests on the plant, especially in the aerial part. Therefore, new analyzes will be necessary to determine the chemical composition of the essential oil of the aerial part in healthy plants of *E. viscosa* and, thus, to evaluate its possibility of industrial use, such as the floral capitula.

**Keywords:** Essential oil; *Egletes viscosa*; Asteraceae; GC-MS; Aroma.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos principais tipos de estresses que uma planta sofre e que contribuem para a produção e liberação de compostos voláteis .....	25
Figura 2 - Valores do montante de importação e de exportação de óleos essenciais no Brasil, entre os anos de 2010 e 2019.....	28
Figura 3 - Método de hidrodestilação para obtenção de óleo essencial com uso do aparelho de Clevenger.....	29
Figura 4 - Esquema simplificado de um cromatógrafo a gás .....	31
Figura 5 - Esquema simplificado dos componentes e do funcionamento de um detector de espectrômetro de massas .....	33
Figura 6 - Flores de algumas espécies da família Asteraceae .....	34
Figura 7 - <i>Egletes viscosa</i> (L.) Less (macela-da-terra) em época de floração.....	35
Figura 8 - Esquema simplificado dos tipos de solo, domínios fitogeográficos e tipos de vegetação onde a <i>E. viscosa</i> se desenvolve .....	36
Figura 9 - Ocorrência de <i>E. viscosa</i> nos 18 estados brasileiros destacados em amarelo.....	36
Figura 10 - Representação simplificada do capítulo floral e da folha de <i>E. viscosa</i> (macela-da-terra).....	38
Figura 11 - Material vegetal de <i>Egletes viscosa</i> utilizado para a extração do óleo essencial ..	44
Figura 12 - Esquema geral dos procedimentos realizados no presente trabalho .....	45
Figura 13 - Sistema de extração por hidrodestilação da parte aérea de <i>Egletes viscosa</i> , em triplicata .....	46
Figura 14 - Principais etapas do tratamento de recuperação do óleo essencial extraído de <i>Egletes viscosa</i> .....	47

Figura 15 - Equipamento de CG-EM utilizado para a análise qualitativa e quantitativa dos óleos essenciais de <i>Egletes viscosa</i> .....	48
Figura 16 - Material vegetal da parte aérea de <i>Egletes viscosa</i> sendo preparado e submetido ao teste de umidade .....	50
Figura 17 – Cromatograma de CG-EM do óleo essencial dos capítulos florais de <i>Egletes viscosa</i> .....	52
Figura 18 – Cromatograma de CG-EM do óleo essencial da parte aérea de <i>Egletes viscosa</i> ..	52
Figura 19 - Espectro de massas do sabineno (1) .....	53
Figura 20 - Espectro de massas do $\beta$ -pineno (2) .....	53
Figura 21 - Espectro de massas do silvestreno (3) .....	54
Figura 22 - Espectro de massas do <i>trans</i> -carveol (4) .....	54
Figura 23 - Espectro de massas do acetato de <i>cis</i> -crisantenila (5) .....	55
Figura 24 - Espectro de massas do acetato de <i>trans</i> -pinocarveíla (6) .....	55
Figura 25 - Espectro de massas do acetato de <i>cis</i> -isopinocarveíla (7) .....	55
Figura 26 - Espectro de massas do isobutirato de linalila (8).....	56
Figura 27 - Espectro de massas do óxido de cariofileno (9) .....	56
Figura 28 - Espectro de massa do NI (10).....	56
Figura 29 - Espectro de massas do NI (11) .....	57
Figura 30 - Espectro de massas do NI (12) .....	57
Figura 31 - Espectro de massas do NI (13) .....	57
Figura 32 - Espectro de massas do 9- <i>cis</i> -retinal (14) .....	58
Figura 33 - Espectro de massas do NI (15) .....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimentos (%) encontrados na literatura para o óleo essencial do Capítulo Floral e da Parte Aérea de <i>E. viscosa</i> .....	40
Tabela 2 - Composições químicas selecionadas da literatura para o óleo essencial dos Capítulos Florais e da Parte Aérea de <i>E. viscosa</i> .....	41
Tabela 3 - Composição química qualitativa e quantitativa dos óleos essenciais dos Capítulos Florais e da Parte Aérea de <i>Egletes viscosa</i> .....	59
Tabela 4 - Informações químicas dos compostos identificados nas amostras de óleo essencial de <i>Egletes viscosa</i> .....	60
Tabela 5 - Dados referentes à extração e ao teste de umidade para triplicatas da amostra do Capítulo Floral e da Parte Aérea de <i>Egletes viscosa</i> .....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG	Cromatografia Gasosa
CG-DIC	Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização de Chamas
EI	Electron Impact (Impacto de Elétrons)
FM	Fórmula Molecular
FOB	Free on Board (Livre a bordo)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)
IR	Índice de Retenção
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização)
LMQPN	Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais
m	Massa
MM	Massa Molar
MEFS	Microextração em Fase Sólida
EM	Espectrometria de Massas
M <sup>+</sup> •	Íon Molecular
m/z	Relação Carga/Massa
NI	Não Identificado
OE-EVPA	Óleo Essencial de <i>Egletes viscosa</i> da Parte Aérea
OE-EVCF	Óleo Essencial de <i>Egletes viscosa</i> do Capítulo Floral
Ps	Percentual de Massa Seca
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
R <sub>OE</sub>	Rendimento de Óleo Essencial em Base Seca
Rp	Replicata
Tr	Tempo de Retenção
V <sub>OE</sub>	Volume de Óleo Essencial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	20
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	20
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
<b>3.1</b>	<b>Óleos essenciais: aspectos gerais</b> .....	21
<b>3.1.1</b>	<i>Definição</i> .....	21
<b>3.1.2</b>	<i>Funções biológicas</i> .....	21
<b>3.1.3</b>	<i>Constituição química</i> .....	22
<b>3.1.3.1</b>	<i>Terpenos</i> .....	22
<b>3.1.3.2</b>	<i>Fenilpropanóides</i> .....	23
<b>3.1.4</b>	<i>Fatores de variabilidade química</i> .....	23
<b>3.1.4.1</b>	<i>Quimiotipo</i> .....	23
<b>3.1.4.2</b>	<i>Órgão vegetal</i> .....	24
<b>3.1.4.3</b>	<i>Época de colheita e estágio vegetativo</i> .....	24
<b>3.1.4.4</b>	<i>Biótico</i> .....	24
<b>3.1.4.5</b>	<i>Abiótico</i> .....	26
<b>3.1.5</b>	<i>Degradação química</i> .....	26
<b>3.1.6</b>	<i>Propriedades físico-químicas</i> .....	27
<b>3.1.7</b>	<i>Mercado econômico e Aplicações</i> .....	27
<b>3.2</b>	<b>Extração de óleos essenciais por hidrodestilação</b> .....	29
<b>3.3</b>	<b>Métodos de caracterização e quantificação de óleos essenciais</b> .....	30
<b>3.3.1</b>	<i>Cromatografia Gasosa</i> .....	31
<b>3.3.2</b>	<i>Espectrometria de Massas</i> .....	32
<b>3.4</b>	<b>A família Asteraceae e a espécie <i>Egletes viscosa</i> e suas potencialidades</b> .....	33
<b>3.4.1</b>	<i>Descrição geral e ocorrência</i> .....	35

3.4.2	<i>Características botânicas</i> .....	37
3.4.3	<i>Medicina popular</i> .....	38
3.4.4	<i>Estudos</i> .....	39
3.4.4.1	<i>Farmacológicos</i> .....	39
3.4.4.2	<i>Químicos</i> .....	39
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	44
4.1	<b>Material Vegetal</b> .....	44
4.2	<b>Extração de óleos essenciais</b> .....	46
4.3	<b>Análise da composição química dos óleos essenciais</b> .....	48
4.4	<b>Teste de umidade</b> .....	50
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	52
5.1	<b>Comparação da composição química entre as diferentes partes vegetais</b> .....	52
5.2	<b>Comparação dos rendimentos entre as diferentes partes vegetais</b> .....	63
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	65
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	66



## 1 INTRODUÇÃO

A flora representa uma parte significativa da biodiversidade brasileira, contando com 43.832 espécies nativas, das quais cerca de 81% correspondem às angiospermas (FLORA DO BRASIL, 2023). As plantas desse grupo vegetal são ricas em óleos essenciais, principalmente, aquelas da classe dicotiledôneas, que incluem as famílias Asteraceae, Apiaceae, Lamiaceae, dentre outras (SIMÕES *et al.*, 2007).

De acordo com a Organização Internacional de Normalização - ISO (2013), óleo essencial é definido como um produto obtido da extração de matérias-primas vegetais através de destilação por arraste a vapor, de destilação a seco ou de processos mecânicos. Com relação às propriedades físico-químicas, o óleo essencial é constituído por uma mistura complexa com, geralmente, 20 a 200 substâncias orgânicas voláteis, lipofílicas e, frequentemente, odoríferas. Tais substâncias são oriundas do metabolismo secundário da planta para desempenhar funções biológicas variadas, em prol da sua sobrevivência e preservação (BIESKI *et al.*, 2022; SIMÕES *et al.*, 2007; TISSERAND; YOUNG, 2013).

Quanto à composição química da maioria dos óleos voláteis, os principais constituintes são derivados de terpenos e de fenilpropanóides. Os compostos terpênicos são formados e classificados por unidades de isopreno, em que os mono- (10 átomos de carbono) e os sesquiterpenos (15 átomos de carbono) prevalecem nos óleos essenciais. Quando os terpenos se encontram funcionalizados como álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres etc, são denominados de terpenóides. Os fenilpropanóides contêm uma cadeia lateral de três carbonos ligada a um anel aromático, sendo capazes, também, de incorporar diferentes substituintes (SIMÕES *et al.*, 2007).

No que se refere à quantidade e aos tipos de compostos produzidos no óleo essencial de uma planta, pode haver pequenas ou significativas variações (BAŞER; BUCHBAUER, 2020). Fatores como a genética, o órgão, a época de colheita, as interações bióticas, a técnica de extração utilizada e a produção de quimiotipos são os responsáveis por essa mudança (SIMÕES *et al.*, 2007; TISSERAND; YOUNG, 2013).

A variabilidade de estruturas químicas e de concentrações, de forma individual ou sinérgica, proporciona diferentes efeitos biológicos e propriedades aromáticas de grande interesse industrial para medicamentos, cosméticos e perfumaria. Nas indústrias de cosméticos e de perfumaria, os óleos essenciais são usualmente aplicados tanto como aromas, fragrâncias e fixadores, quanto para diminuir, no produto final, a quantidade de conservantes, devido às

atividades antifúngicas ou antibacterianas que diversos óleos voláteis possuem (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009; CARVALHO; ESTEVINHO; SANTOS, 2016; TISSERAND; YOUNG, 2013). Tais aplicações, somadas à crescente demanda por ingredientes de origem natural pelos consumidores, aumentam a demanda por óleos essenciais (AMBERG; FOGARASSY, 2019). Desse modo, em 2019, o Brasil arrecadou aproximadamente 734 milhões de dólares pela exportação desses insumos, ocupando a 29<sup>a</sup> posição do ranking mundial, e cerca de 660 milhões de dólares pela importação (BIESKI *et al.*, 2022).

Uma espécie cuja fração volátil tem potencial para diferentes usos é a *Egletes viscosa* (L.) Less (CANUTO, 2021; CORADIN; CAMILLO; PAREYN, 2018). Popularmente conhecida como macela-da-terra ou macela-do-sertão, pertence à família Asteraceae, sendo uma planta nativa do Brasil. Desenvolve-se em diversos tipos de solo e de vegetações rasteiras, principalmente, da caatinga, nas proximidades de cursos d'água, açudes, lagos etc. Essa erva silvestre e aromática possui um ciclo de vida anual e um porte pequeno, variando entre 10 a 30 centímetros de altura (CORADIN; CAMILLO; PAREYN, 2018; LORENZI; MATOS, 2002).

Tradicionalmente, a macela-da-terra é empregada como tratamento para problemas do trato gastrointestinal, usando modos de preparo diferentes, como infusão, decocção e maceração a partir de várias partes da planta (AGRA *et al.*, 2007, 2008; AGRA; FREITAS; BARBOSA FILHO, 2007; ALBUQUERQUE; ANDRADE, 2002; BARACUHY *et al.*, 2016; POVH *et al.*, 2014; ROCHA, 1919).

Vários estudos químicos e farmacológicos validaram as propriedades preditas pelo uso popular de *E. viscosa*. O primeiro estudo dos capítulos florais de *E. viscosa* data de 1992, forneceu o perfil químico do óleo essencial, sendo constituído por: acetato de *trans*-pinocarveíla (49,0%),  $\beta$ -pineno (26,8%), acetato de mirtenila (6,5%) e outros voláteis (CRAVEIRO *et al.*, 1992). Foram isoladas diversas substâncias fixas, como o ácido centipédico; a lactona do ácido hautriwaico e a ternatina. Ensaio biológicos comprovaram atividades antiespasmódica, anti-inflamatória, gastro- e hepatoprotetora para esses componentes (CALOU *et al.*, 2008; CRAVEIRO *et al.*, 1992; GUEDES *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 1996; MELO, 2006). Comprovou-se, ainda, a existência dos quimiotipos acetato de *trans*-pinocarveíla (A) e *cis*-isopinocarveíla (B) para essa espécie (CUNHA, 2003).

Tendo em vista a promissora aplicação do óleo essencial da macela-da-terra na indústria de aromas e fragrâncias, é imprescindível que haja uma quantificação da fração volátil, acompanhada pela qualidade, rastreabilidade e sustentabilidade, que são exigências do setor e do consumidor (CORRÊA JUNIOR; SCHEFFER, 2013). Além disso, embora haja muitas

investigações científicas sobre a macela-da-terra, elas se concentram nas inflorescências. Portanto, com base nos requisitos do mercado e nos insuficientes estudos sobre a variabilidade fitoquímica, o presente trabalho tem como foco determinar e comparar o rendimento e a composição química do óleo essencial da parte aérea e dos capítulos florais da *E. viscosa*, por meio da hidrodestilação e da CG-EM.

Este trabalho está essencialmente dividido em três partes: referencial teórico, na qual serão abordadas os aspectos gerais e o método de extração, de caracterização e de quantificação de óleos essenciais usados, assim como as características, os estudos mais significativos e a importância da *E. viscosa*; metodologia, na qual será descrito as condições do material vegetal e os procedimentos realizados; resultados e discussão, na qual serão apresentados os resultados obtidos e as justificativas que os fundamentam, com base na literatura.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Comparar os rendimentos e as composições químicas dos óleos essenciais dos capítulos florais e da parte aérea de *Egletes viscosa* (L.) Less.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✓ Determinar o percentual de umidade da parte aérea e dos capítulos florais.
- ✓ Determinar os rendimentos dos óleos essenciais, em base seca, de ambas partes vegetais.
- ✓ Identificar e quantificar os compostos químicos presentes nos óleos essenciais por CG-EM.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Óleos essenciais: aspectos gerais

Existem evidências de que as plantas aromáticas foram utilizadas desde a Pré-História, sendo relatadas também na Idade Antiga: em documentos com fins medicinais, como o *Papyrus Ebers* e o *Corpus Hippocratium*; em cerimônias religiosas e como especiarias. Tais usos se devem, em grande parte, às propriedades dos óleos essenciais presentes nessas plantas (BAŞER; BUCHBAUER, 2020).

##### 3.1.1 Definição

O termo “óleo essencial” tem sua origem na teoria da quintessência de Paracelsus von Hohenheim, um alquimista suíço do século XVI que defendia que a hidrodestilação de um tecido vegetal liberava a quintessência, que era a parte mais pura, concentrada e eficiente, do princípio medicinal das plantas (GUENTHER, 2014; SADGROVE; JONES, 2015). Sabe-se atualmente que o óleo essencial, ou óleo volátil, é uma mistura complexa de compostos químicos aromáticos e alifáticos que pode ser obtida a partir de diversos métodos de extração e que é secretada por estruturas especializadas de algumas plantas em resposta à fatores ambientais (BOWLES, 2003; ISO, 2013; SADGROVE; JONES, 2015).

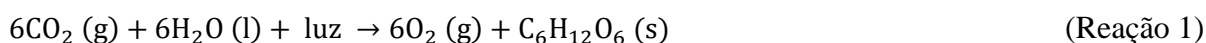
##### 3.1.2 Funções biológicas

Na natureza, a forma como ocorrem as interações ecológicas entre os seres vivos, assim como entre eles e o ambiente, influencia nos processos de reprodução e de sobrevivência. Diante disso, a produção de metabólitos secundários pelas plantas, como os óleos essenciais, fornece diversas funções biológicas vantajosas para elas. Eles podem atuar em prol da defesa contra predadores, sejam micróbios, herbívoros, insetos ou outras plantas; da reprodução das espécies, para aumentar a polinização ou para dispersar suas sementes; da proteção contra condições abióticas estressantes, como na tolerância à seca ou ao aumento de temperatura etc. Tais características advêm de um ou mais componentes dos óleos essenciais (SIMÕES *et al.*, 2007; TISSERAND; YOUNG, 2013; WINK, 2003).

Por exemplo, o óleo essencial do *Origanum vulgare* (Orégano) possui o carvacrol e o timol como principais constituintes, os quais são produzidos como sistema de defesa das plantas contra microrganismos patogênicos. Dessa forma, suas propriedades antimicrobianas e antifúngicas foram estudadas como alternativa para o controle de doenças em frutas e vegetais (NUMPAQUE *et al.*, 2011; PASTER *et al.*, 1995). Já o óleo essencial da *Mentha x piperita* (Hortelã-pimenta) é rico em mentol e mentona e é conhecido por ser um agente larvicida, assim, estudos apresentaram alto potencial inibitório no desenvolvimento de larvas de *Musca domestica* L. (mosca doméstica) por essas substâncias (KUMAR *et al.*, 2012). Por outro lado, o óleo essencial da *Rosa damascena* (Rosa damascena) possui mais de 300 compostos, que juntos formam um aroma único capaz de atrair inúmeros animais polinizadores (CSEKE; KAUFMAN; KIRAKOSYAN, 2007). Outras atividades, como antioxidante, anti-inflamatória e analgésica também são comumente relatadas (BOWLES, 2003).

### 3.1.3 Constituição química

Através do dióxido de carbono, da água e da luz solar, as plantas realizam fotossíntese, produzindo oxigênio e carboidrato (Reação 1). A partir disso, inicia-se diversas reações biossintéticas, gerando os principais compostos encontrados nos óleos essenciais (terpenos, terpenóides e fenilpropanóides) por via dois intermediários: o ácido mevalônico ( $C_6H_{12}O_4$ ) e o ácido chiquímico ( $C_7H_{10}O_5$ ) (PRICE; PRICE, 2007).



#### 3.1.3.1 Terpenos

Os terpenos são derivados do ácido mevalônico e constituídos estruturalmente por unidades de isopreno (2-metil-1,3-butadieno), isto é, múltiplos de 5 átomos de carbono, cujo acoplamento cabeça-cauda forma os mono- ( $C_{10}$ ), sesqui- ( $C_{15}$ ), di- ( $C_{20}$ ) e politerpenos ( $C_n$ ). Tais hidrocarbonetos insaturados podem ser oxidados ou reduzidos, formando compostos funcionalizados, como álcoois, cetonas, aldeídos e ésteres, sendo nomeados de terpenóides. Os principais compostos dos óleos essenciais são os monoterpênicos, que constituem 90%, e os sesquiterpênicos, os quais podem ser acíclicos, monocíclicos, bicíclicos e tricíclicos. Alguns exemplos são: mirceno e limoneno, que são monoterpênicos acíclico e monocíclico,

respectivamente; cadineno, que é um sesquiterpeno bicíclico e patchoulol, que é um álcool sesquiterpenóide tricíclico (HASHEMI; KHANEGHAH; SANT'ANA, 2018; PRICE; PRICE, 2007; SIMÕES *et al.*, 2007).

### 3.1.3.2 Fenilpropanóides

Os fenilpropanóides são biossintetizados via ácido chiquímico e possuem uma cadeia lateral de três carbonos ligada a um grupo benzênico, cuja estrutura pode ser modificada por outros grupos. Embora estejam presentes em menor quantidade, em relação aos compostos terpênicos, ainda são significativos nos óleos essenciais. Além disso, servem como parte geradora de substâncias fenólicas mais complexas, como cumarinas e lignóides. Compostos como, chavicol, (*E*)-anetol, cinamaldeído, eugenol e álcool cinâmico são exemplos de fenilpropanóides (BOWLES, 2003; PRICE; PRICE, 2007; SIMÕES *et al.*, 2007; TISSERAND; YOUNG, 2013).

### 3.1.4 Fatores de variabilidade química

A variabilidade na composição química do óleo essencial, em termos quantitativos e qualitativos, pode ocorrer tanto entre espécies distintas do mesmo gênero, como também entre indivíduos da mesma espécie. No segundo caso, há diversos fatores responsáveis por essa variação. Alguns deles são apresentados a seguir (BOWLES, 2003; SIMÕES *et al.*, 2007).

#### 3.1.4.1 Quimiotipo

Quimiotipo é o termo utilizado para caracterizar óleos essenciais com constituintes majoritários diferentes, extraídos de indivíduos vegetais da mesma espécie e com fenótipos semelhantes ou iguais. Por essa razão, recebe o nome do(s) constituinte(s) predominante(s) (POLATOGLU, 2013; SIMÕES *et al.*, 2007; TISSERAND; YOUNG, 2013). Assim, a sua ocorrência pode atribuir ao óleo essencial diferentes particularidades, como no caso do *Thymus vulgaris* (Tomilho), que dentre seus inúmeros quimiotipos, tem-se o timol ( $C_{10}H_{14}O$ ) e o carvacrol ( $C_{10}H_{14}O$ ), que são fortes antibacterianos e irritantes, e o linalol ( $C_{10}H_{18}O$ ), que é fraco antibacteriano, não irritante e sedativo. Além do odor, outra possível variação entre os quimiotipos é a coloração dos seus óleos: o quimiotipo timol apresenta-se na cor clara a

amarelada, enquanto o carvacrol na cor vermelha (BOWLES, 2003; HASHEMI; KHANEGHAH; SANT'ANA, 2018).

#### 3.1.4.2 Órgão vegetal

Os óleos essenciais são produzidos e armazenados em estruturas secretoras especializadas, presentes tanto nos órgãos vegetativos: raiz, caule e folha, como nos reprodutivos: flor, fruto e semente. Todavia, a composição química, assim como as características físico-químicas e o aroma, podem se diferenciar entre um órgão e outro. Um dos motivos dessa variação está relacionada aos tipos e a localização das estruturas secretoras, visto que elas existem de forma desigual na planta e geralmente dependem da família vegetal. Além disso, podem ser responsáveis por secretar diferentes compostos e se desenvolver em diferentes estágios, tais como os tricomas glandulares e os canais, que são exemplos encontrados na Asteraceae (BAŞER; BUCHBAUER, 2020; FIGUEIREDO *et al.*, 2008; GROTH, 2009; SIMÕES *et al.*, 2007).

#### 3.1.4.3 Época de colheita e estágio vegetativo

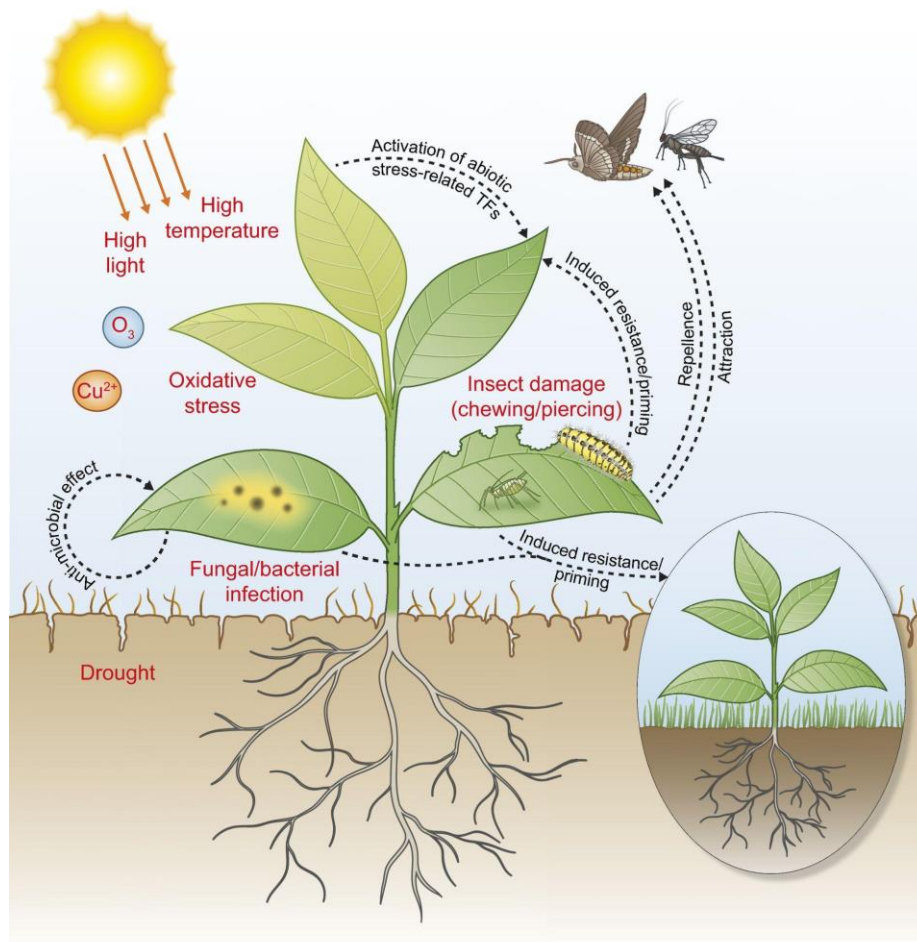
Estudos apontam uma possível correlação entre a época de colheita, estágio de desenvolvimento da planta e a composição do óleo essencial. Como exemplo, as folhas de *Achillea millefolium* (Milefólio), Asteraceae, na fase vegetativa, em janeiro, contém 80% de sesquiterpenos e na reprodutiva, entre junho e julho, apresenta 92% de monoterpenos (FIGUEIREDO *et al.*, 1992). Além disso, o tempo de colheita pode também estar associado ao rendimento do óleo. Por exemplo, em algumas plantas da família Lamiaceae, verificou-se que havia um aumento do teor do óleo volátil com o passar dos meses. Contudo, maiores teores não necessariamente compensaram o menor rendimento de biomassa das folhas secas durante o mesmo período (BASKER; PUTIEVSKY, 1978). Diante disso, a escolha da época de colheita ideal exige um estudo dos constituintes do óleo essencial durante o ciclo vegetativo da cultura, visto que é um fator importante para a obtenção de componentes químicos de interesse aliada a um maior rendimento de biomassa (FIGUEIREDO *et al.*, 2008; HUNTER, 2009).

#### 3.1.4.4 Biótico



Aspectos relacionados à própria planta e a sua relação com outros seres vivos constituem os fatores bióticos (Figura 1). Uma das interações bióticas capazes de induzir uma resposta diferente na composição e na emissão de um ou mais voláteis é a de predação. Os terpenóides, por exemplo, desempenham efeitos tóxicos e repelentes contra artrópodes ou efeitos atrativos para seus predadores naturais, ou seja, atuam de forma direta ou indireta na defesa do vegetal. Assim, dependendo do predador, assim como da sua espécie, da região do ataque e do grau de dano que a planta sofreu, há um aumento de determinado composto (ESCOBAR-BRAVO *et al.*, 2023; HASHEMI; KHANEGHAH; SANT'ANA, 2018; KANT *et al.*, 2015).

Figura 1 - Esquema dos principais tipos de estresses que uma planta sofre e que contribuem para a produção e liberação de compostos voláteis



Fonte: adaptado de Ameye *et al.* (2018)

Legenda: fatores bióticos que afetam a composição de voláteis (vermelho) e funções relatadas para os compostos voláteis (preto)

#### 3.1.4.5 Abiótico

O efeito do meio ambiente e da ação humana sobre a planta está contido nos fatores abióticos, os quais podem estar relacionados à composição do solo, à temperatura, à quantidade de água fornecida e precipitada, às técnicas agrícolas, ao tipo de extração e ao armazenamento (BAŞER; BUCHBAUER, 2020). A aplicação de temperatura e a presença de ácidos orgânicos e de íons metálicos na água destilada usada para realizar uma extração por hidrodestilação, por exemplo, pode levar a uma diferença entre a composição química encontrada nas estruturas secretoras e naquela obtida após a extração em relação aos compostos lábeis, como linalol ( $C_{10}H_{18}O$ ) e acetato de linalila ( $C_{12}H_{20}O_2$ ) (SCHMAUS; KUBECZKA, 1985; SIMÕES *et al.*, 2007).

#### 3.1.5 Degradação química

A degradação ocorre naturalmente em compostos orgânicos, todavia, pode ser acelerada em certas condições, como em temperaturas mais altas e na presença de luminosidade e de oxigênio (TISSERAND; YOUNG, 2013).

Como a maioria dos monoterpenos são alcenos, a presença da ligação  $\pi$  da dupla os tornam mais suscetíveis às reações, visto que ela é facilmente quebrada. Assim, o oxigênio atmosférico pode reagir com esses compostos em uma reação de oxidação, e, por exemplo, diminuir a eficácia das atividades biológicas dos óleos essenciais, como o do *Cymbopogon citratus* (Capim-limão), e torná-los inseguros para uso tópico, como dos óleos ricos em (+)-limoneno, cujos produtos de oxidação, dentre eles a (-)-carvona, possuem ação sensibilizante na pele (BRUICE, 2016; TISSERAND; YOUNG, 2013).

Muitos compostos termolábeis, tais como:  $\alpha$ -terpineno,  $\beta$ -pineno e acetato de  $\alpha$ -terpenila, estão presentes na composição dos óleos essenciais, principalmente quando se trata de monoterpenos e monoterpenóides. Assim, a elevada temperatura, na hidrodestilação, associada a um longo período em contato com a água e a redução de pH, é a possível causa da maior isomerização da isomentona ( $C_{10}H_{18}O$ ), presente no óleo essencial de *Calamintha nepeta*

(L.) Savi (Nêveda), em mentona ( $C_{10}H_{18}O$ ), quando comparada à extração por micro-ondas livre de solvente (MAHANTA *et al.*, 2021; RIELA *et al.*, 2008).

A luz é um fator que, em menor ou maior grau, aumenta a velocidade com que a composição química de um óleo volátil é alterada, principalmente quando se trata de monoterpenos. Isso pode ser exemplificado pelo óleo de *Foeniculum vulgare* Mill., var. *dulce Thelling* (Funcho-doce), cujo decréscimo do teor de *trans*-anetol ( $C_{10}H_{12}O$ ) foi quase duas vezes maior no armazenamento sob a luz do que no escuro, após dois meses. É relatado também que estudos anteriores descreveram diversas reações de isomerização intramolecular que são catalisadas fotoquimicamente (MISHARINA; POLSHKOV, 2005; TUREK; STINTZING, 2013).

Diante disso, a conservação desse produto natural consiste basicamente em armazená-los dessecados, isto é, secos com sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ ), em embalagens neutras e em baixas temperaturas (SIMÕES *et al.*, 2007).

### **3.1.6 Propriedades físico-químicas**

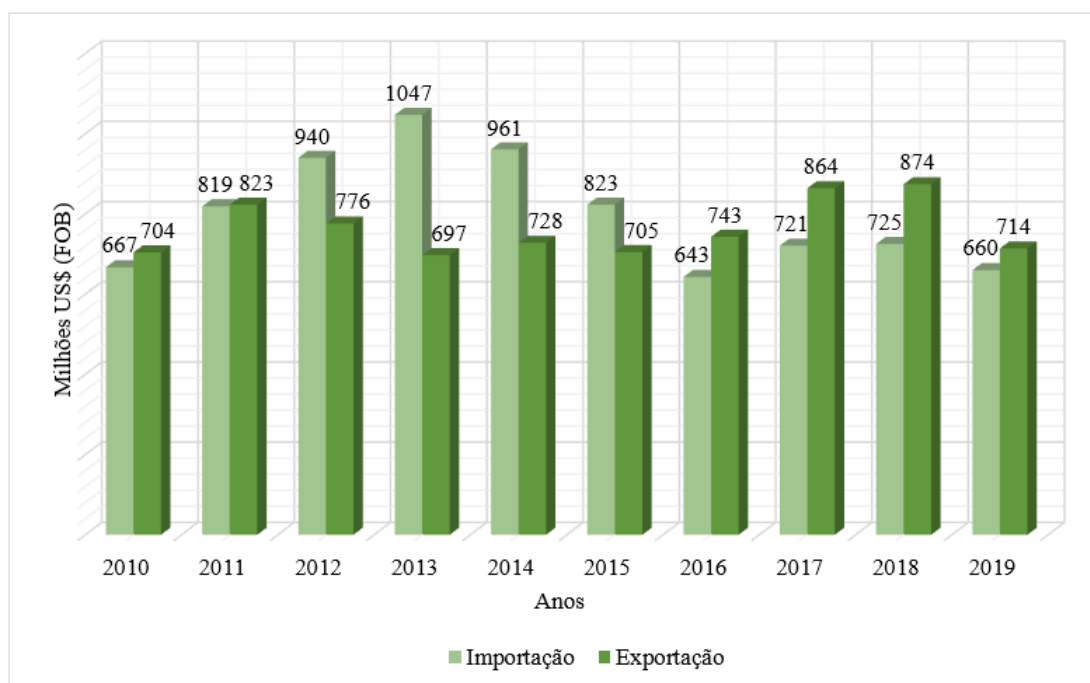
Os principais constituintes dos óleos essenciais possuem baixos pesos moleculares e pontos de ebulição, tornando-se altamente voláteis e diferindo, assim, dos óleos fixos, que se tratam de uma mistura de substâncias lipídicas que possuem extensas cadeias carbônicas. Nesse sentido, os monoterpenos contribuem com um maior percentual para o odor inicial dos óleos essenciais, mas os intensos odores percebidos, de forma geral, se parecem com a flora original. Quanto à solubilidade, são solúveis em solventes apolares orgânicos e em óleos vegetais e são insolúveis em água, sendo capazes apenas de fornecer os hidrolatos, que é um destilado aquoso com compostos que contém odor em baixas concentrações. Além disso, possuem densidade relativa entre 0,80 e 1,20; são geralmente incolores ou ligeiramente amarelados; apresentam atividade óptica e índice de refração, que são parâmetros comumente empregados no controle de qualidade (BOWLES, 2003; HUNTER, 2009; ISO, 2013; SIMÕES *et al.*, 2007; TISSERAND; YOUNG, 2013).

### **3.1.7 Mercado econômico e Aplicações**

A tendência crescente na demanda por produtos naturais pelos consumidores, as inúmeras atividades biológicas e os aromas agradáveis dos óleos essenciais são fatores que

impulsionam o mercado desse insumo. Dessa forma, dentre os 3 mil óleos essenciais já conhecidos, aqueles que possuem importância comercial, em escala mundial, correspondem a 10%. Em relação à balança comercial de 2019, o Brasil se encontrava na vigésima nona posição dentre os países que mais exportavam óleos essenciais do mundo; enquanto a primeira, a segunda e a terceira posição eram ocupadas pela França, Estados Unidos e Alemanha, respectivamente. Além disso, as exportações brasileiras foram responsáveis pela arrecadação de US\$ 734 milhões (Free on Board - FOB) e o valor gasto para as importações foi de US\$ 660 milhões (FOB), como mostra a Figura 2. Apesar das exportações terem sido maiores, algumas problemáticas como a baixa padronização da qualidade e a carência de representatividade e de investimentos no segmento são obstáculos para o Brasil, impactando no interesse internacional pela produção desse produto (BIESKI *et al.*, 2022; BIZZO *et al.*, 2009 *apud* Lawrence, B. M, 1993; BIZZO; REZENDE, 2022; SIMÕES *et al.*, 2007).

Figura 2 - Valores do montante de importação e de exportação de óleos essenciais no Brasil, entre os anos de 2010 e 2019



Fonte: adaptado de Bieski *et al.* (2022)

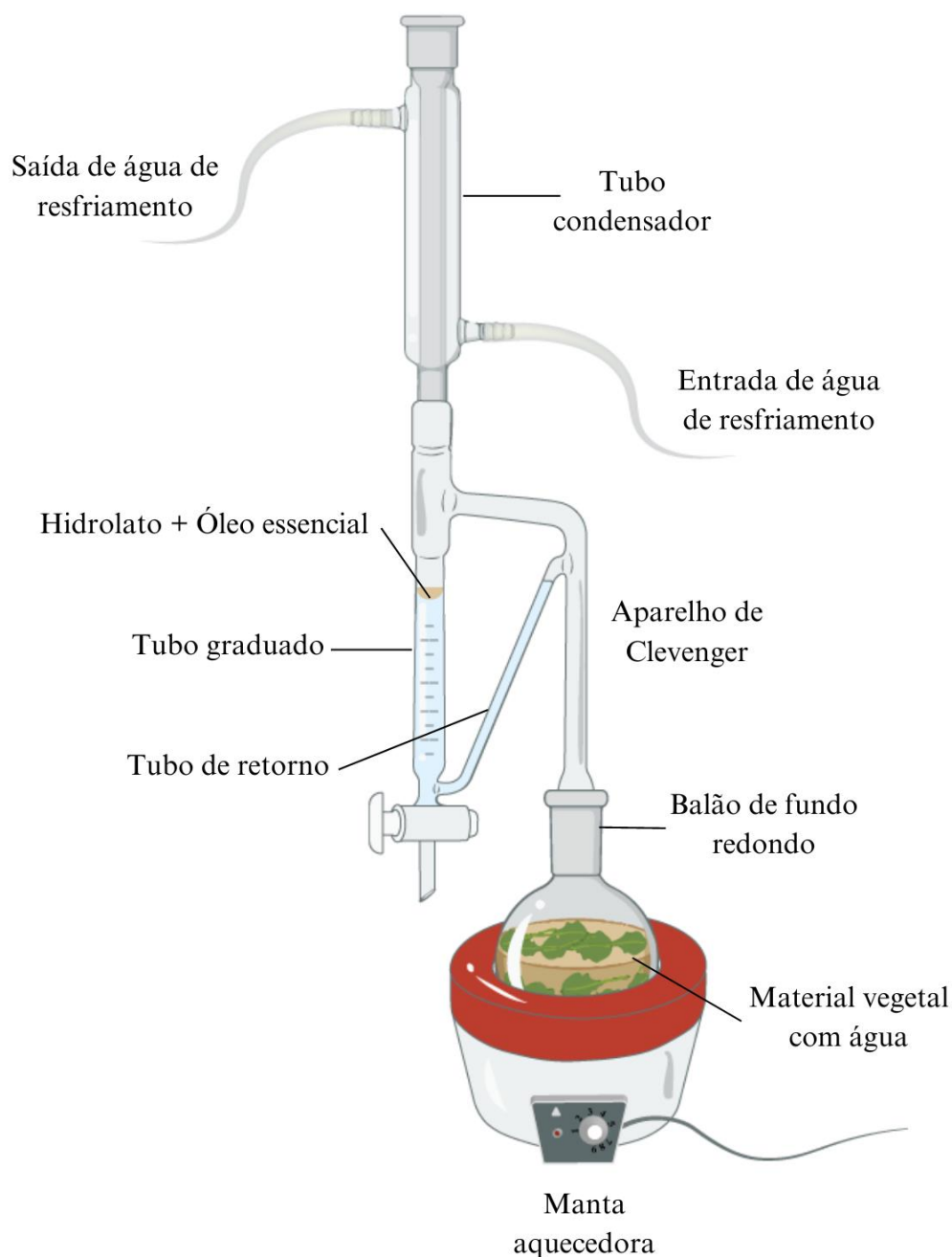
Embora a produção de óleos essenciais tenha como foco a aromaterapia, outras aplicações também são empregadas, como na formulação de perfumes, de cosméticos, de medicamentos e de alimentos. Por exemplo, as diferentes volatilidades dos compostos de óleo

essencial os tornam potenciais notas de “topo”, de “coração” e de “fundo” para a indústria de perfumaria, cujos termos se referem à ordem decrescente dos aromas percebidos após o uso de um perfume. Além disso, alguns atuam como fixadores de aromas e diminuem os conservantes em produtos cosméticos, por serem agentes antibacterianos ou antifúngicos (BIZZO; REZENDE, 2022; CARVALHO; ESTEVINHO; SANTOS, 2016; SADGROVE; JONES, 2015).

### **3.2 Extração de óleos essenciais por hidrodestilação**

A hidrodestilação é um método clássico de extração frequentemente empregado para a obtenção de óleos essenciais (Figura 3). Consiste inicialmente na imersão do material vegetal em água, no interior de um balão de fundo redondo sob aquecimento. Ao entrar em ebulição, o vapor de água rompe as células vegetais e arrasta os compostos voláteis através do aparelho de Clevenger até alcançarem o condensador acoplado. A partir disso, os vapores são condensados e caem no tubo graduado, no qual formam-se duas fases devido à diferença de densidade e de polaridade entre o hidrolato e o óleo essencial, sendo possível a leitura direta do seu volume. Todavia, uma separação completa pode ser uma dificuldade dependendo da tensão superficial de ambas fases. Além disso, para evitar que o material possa sofrer superaquecimento e carbonização, o aparelho de Clevenger permite que o excesso da fase aquosa flua de volta para o balão através do tubo de retorno, evitando que a água em contato com a biomassa se torne insuficiente para continuar a destilação (CLEVENGER, 1928; FAGBEMI; AINA; OLAJUYIGBE, 2021; HASHEMI; KHANEGHAH; SANT’ANA, 2018; OREOPOULOU; TSIMOGIANNIS; OREOPOULOU, 2019; SILVA, 1995).

Figura 3 - Método de hidrodestilação para obtenção de óleo essencial com uso do aparelho de Clevenger



Fonte: elaborada pela autora.

Apesar da possível degradação de compostos termolábeis, esse método possui as vantagens de não necessitar da desidratação prévia do material e do uso de solventes orgânicos, reduzindo os custos (OREOPOULOU; TSIMOGIANNIS; OREOPOULOU, 2019).

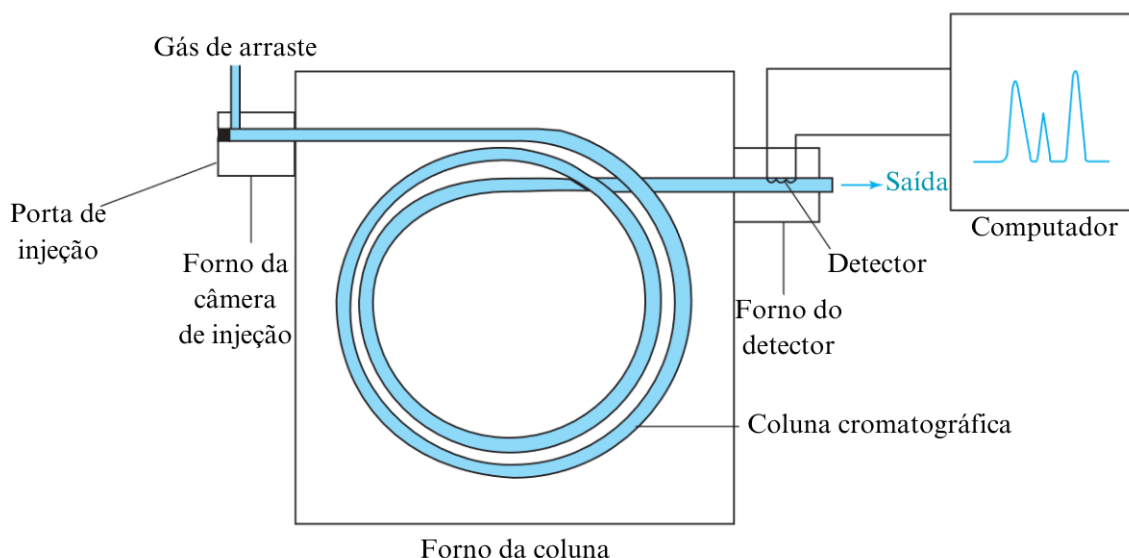
### 3.3 Métodos de caracterização e quantificação de óleos essenciais

### 3.3.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia é um método físico de separação baseado na diferença com que os componentes de uma mistura são distribuídos entre duas fases: a móvel e a estacionária. Um dos tipos é a Cromatografia Gasosa, a qual pode ser empregada para a análise de óleos essenciais devido às suas pressões de vapor relativamente altas e a qual consiste em uma fase móvel gasosa inerte e uma fase estacionária sólida ou líquida (HASHEMI; KHANEGHAH; SANT'ANA, 2018; SHELLIE, 2013).

Inicialmente, o analito é injetado no equipamento através de uma seringa hermética, sendo automaticamente volatilizada na câmara de injeção aquecida. A partir disso, a corrente de fluxo do gás de arraste ( $N_2$ , He ou  $H_2$ ) transporta as substâncias volatilizadas através da coluna cromatográfica, a qual é feita de tubos de aço inoxidável enrolados, contendo a fase estacionária, inserida dentro de um forno com temperatura controlada. Na coluna, as substâncias que possuem uma afinidade maior pela fase móvel são menos retidas na coluna do que aquelas com maior afinidade pela fase estacionária. Assim, alcançam o detector em tempos diferentes. A função de um detector, como um espectrômetro de massas, é produzir sinais elétricos proporcionais às quantidades de cada componente presente no gás de arraste. Por fim, há a geração de um cromatograma por um registrador, no qual consiste na representação gráfica de um conjunto de picos em função do tempo, baseadas na mudança de sinal detectada (GILBERT; MARTIN, 2016; HASHEMI; KHANEGHAH; SANT'ANA, 2018; MOHRIG, 2014; SHELLIE, 2013). As partes de um cromatógrafo a gás são representadas na Figura 4 a seguir.

Figura 4 - Esquema simplificado de um cromatógrafo a gás



Fonte: adaptada de Harris (2017)

### 3.3.2 Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas é uma técnica instrumental altamente sensível e capaz de auxiliar na identificação estrutural de moléculas com base no padrão de fragmentação iônica que é gerado por ela. Além disso, pode ser acoplada à cromatografia gasosa, atuando como detector e fornecendo, em conjunto, resultados quantitativos e qualitativos sobre uma amostra complexa. Isto é, os tempos de retenção e informações espectrais de massa (HARRIS, 2017; SIEGEL; SAUKKO; HOUCK, 2013).

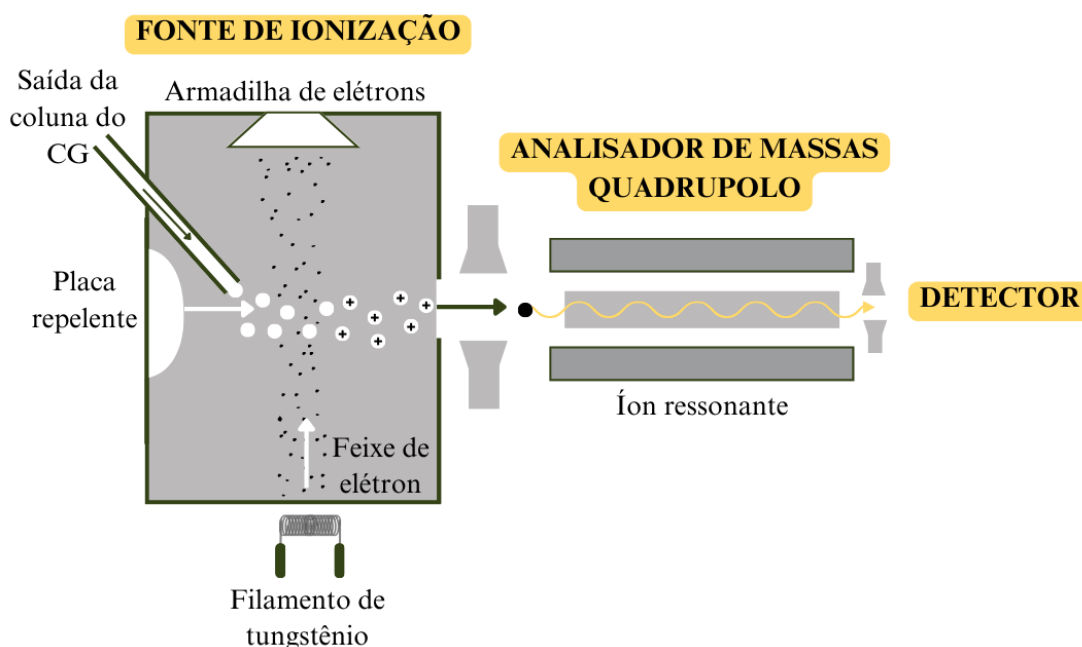
Após à separação cromatográfica pelo CG, as moléculas passam pelos três componentes do espectrômetro de massa: a fonte de íons, o analisador de massa e o detector, os quais se encontram sob alto vácuo, representados pela Figura 5. Na fonte de íons, a ionização das moléculas pode ocorrer, por exemplo, por meio da técnica de ionização por impacto de elétrons (EI), na qual, elétrons com elevada energia são bombardeados por um filamento de tungstênio aquecido e colidem com as moléculas do analito, as quais perdem ou ganham elétrons. Dessa forma, chama-se de íon molecular ( $M^+$ ) o cátion radical formado a partir da perda de um único elétron que, por sua vez, sofre um alto grau de fragmentação por essa técnica. Os íons (molecular ou fragmento) de carga positiva são direcionados para o analisador de massa pela placa repelente carregada positivamente, enquanto os de carga negativa são capturados pela armadilha de elétrons (HARRIS, 2017; MOHRIG, 2014; SHELLIE, 2013; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008).



No analisador quadrupolo, por exemplo, os íons positivos são separados de acordo com a relação massa/carga ( $m/z$ ) devido aos campos elétricos oscilantes criados por uma combinação de campos de corrente contínua e de radiofrequência, que alteram a trajetória dos íons. Assim, somente os de valores de  $m/z$  com uma oscilação estável atravessam todo o comprimento do quadrupolo e chegam ao detector. Por outro lado, os íons com outros valores de  $m/z$  adquirem oscilações instáveis e colidem entre si, desviando da trajetória do detector (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008).

Por fim, o detector traduz o sinal resultante dos íons em uma medida de corrente elétrica, sendo reconhecida pelo computador e resultando no espectro de massas: uma representação visual de abundância relativa dos íons (eixo y) em função de  $m/z$  (eixo x) (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008).

Figura 5 - Esquema simplificado dos componentes e do funcionamento de um detector de espectrômetro de massas



Fonte: adaptada de Stauffer *et al.* (2008)

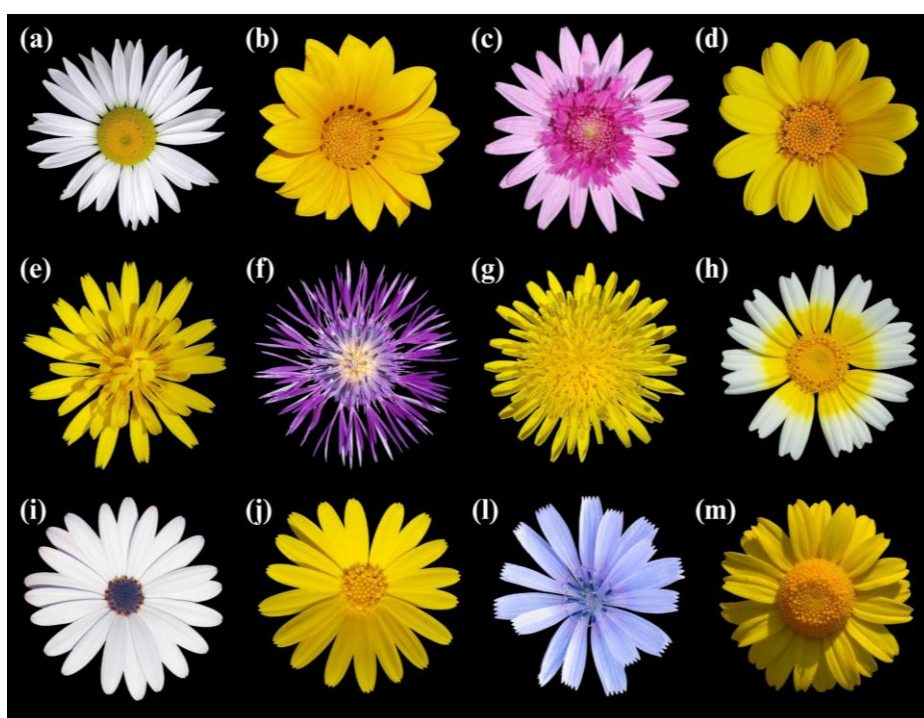
### 3.4 A família Asteraceae e a espécie *Egletes viscosa* e suas potencialidades

A flora brasileira possui uma elevada biodiversidade, sendo composta por cerca de 35,5 mil espécies de Angiospermas nativas, naturalizadas e cultivadas (FLORA DO BRASIL, 2023). Aquelas da classe dicotiledônea, isto é, as que possuem dois cotilédones (primeira folha

embrionária), compreendem a maioria das 17.500 espécies de plantas que produzem óleos essenciais, dentre elas estão as famílias Asteraceae, Lamiaceae e Apiaceae (GROTH, 2009; REGNAULT-ROGER; VINCENT; ARNASON, 2012; SIMÕES *et al.*, 2007).

A família Asteraceae possui 271 gêneros e 2.222 espécies nativas localizadas no Brasil, cujas formas de vida comumente encontradas são ervas, arbustos e subarbustos (KADEREIT; JEFFREY, 2007; POWO, 2023). Está presente em todos os biomas, como Amazônia, Caatinga e Pampa e possui como característica proeminente a presença de inflorescências do tipo capítulo (FUNK, 2009; ZAPPI *et al.*, 2015). Algumas dessas espécies são mostradas na Figura 6.

Figura 6 - Flores de algumas espécies da família Asteraceae



Legenda: (a) *Leucanthemum vulgare*; (b) *Gazania rigens*; (c) *Argyranthemum frutescens*; (d) *Cota tinctoria*; (e) *Hieracium lachenalii*; (f) *Galactites tomentosus*; (g) *Sonchus oleraceus*; (h) *Glebionis coronaria*; (i) *Osteospermum ecklonis*; (j) *Calendula arvensis*; (l) *Cichorium intybus*; (m) *Coleostephus myconis*.

Fonte: adaptado de Gaspar e Wills (2008)

Por possuir espécies fortemente diversificadas, como já descrito, é considerada evolutivamente sucedida, o que pode ser parcialmente justificada pela produção combinada de metabólitos secundários para sua defesa (CRONQUIST, 1988). Dessa forma, os óleos essenciais de Asteraceae apresentam tanto efeitos tóxicos, pela elevada quantidade de cetona tujona (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O) e de éteres fenólicos presentes na *Artemisia vulgaris* (Artemísia); quanto

benéficos, pelas atividades anti-inflamatórias encontradas na *Chamaemelum nobile* (Camomila romana), por exemplo (PRICE; PRICE, 2007). Além dessas, outro óleo essencial com potencial para diversas aplicações, inclusive farmacológicas, é o de *Egletes viscosa*.

### 3.4.1 Descrição geral e ocorrência

A *Egletes viscosa* (L.) Less, popularmente conhecida como macela-do-sertão ou macela-da-terra, é uma espécie de erva silvestre, aromática e medicinal (Figura 7). Possui um ciclo de vida anual, crescendo no começo do verão principalmente nas áreas adjacentes a corpos d'água – como açudes e lagos – e florescendo após um a três meses do período chuvoso.

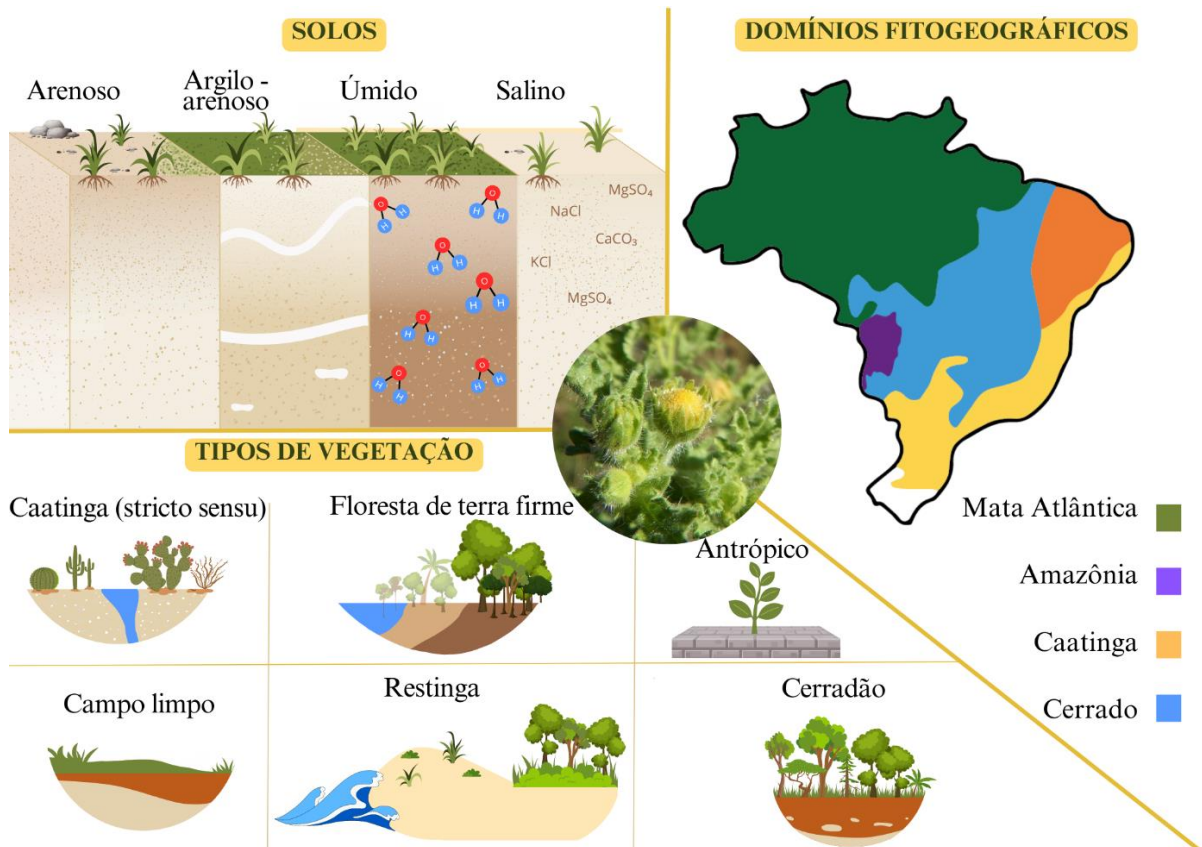
Figura 7 - *Egletes viscosa* (L.) Less (macela-da-terra) em época de floração



Fonte: Firino (2021)

Essa planta pode se desenvolver também em outros habitats, tais como nos domínios fitogeográficos Amazônia, Caatinga, Cerrado e Mata atlântica; nas vegetações Caatinga (stricto sensu), Floresta de terra firme, Área antrópica, Campo limpo, Restinga, Cerradão e nos solos arenosos, argilo-arenosos, úmidos e salinos, como mostra a Figura 8 (BORGES; TELES, 2015; CORADIN; CAMILLO; PAREYN, 2018).

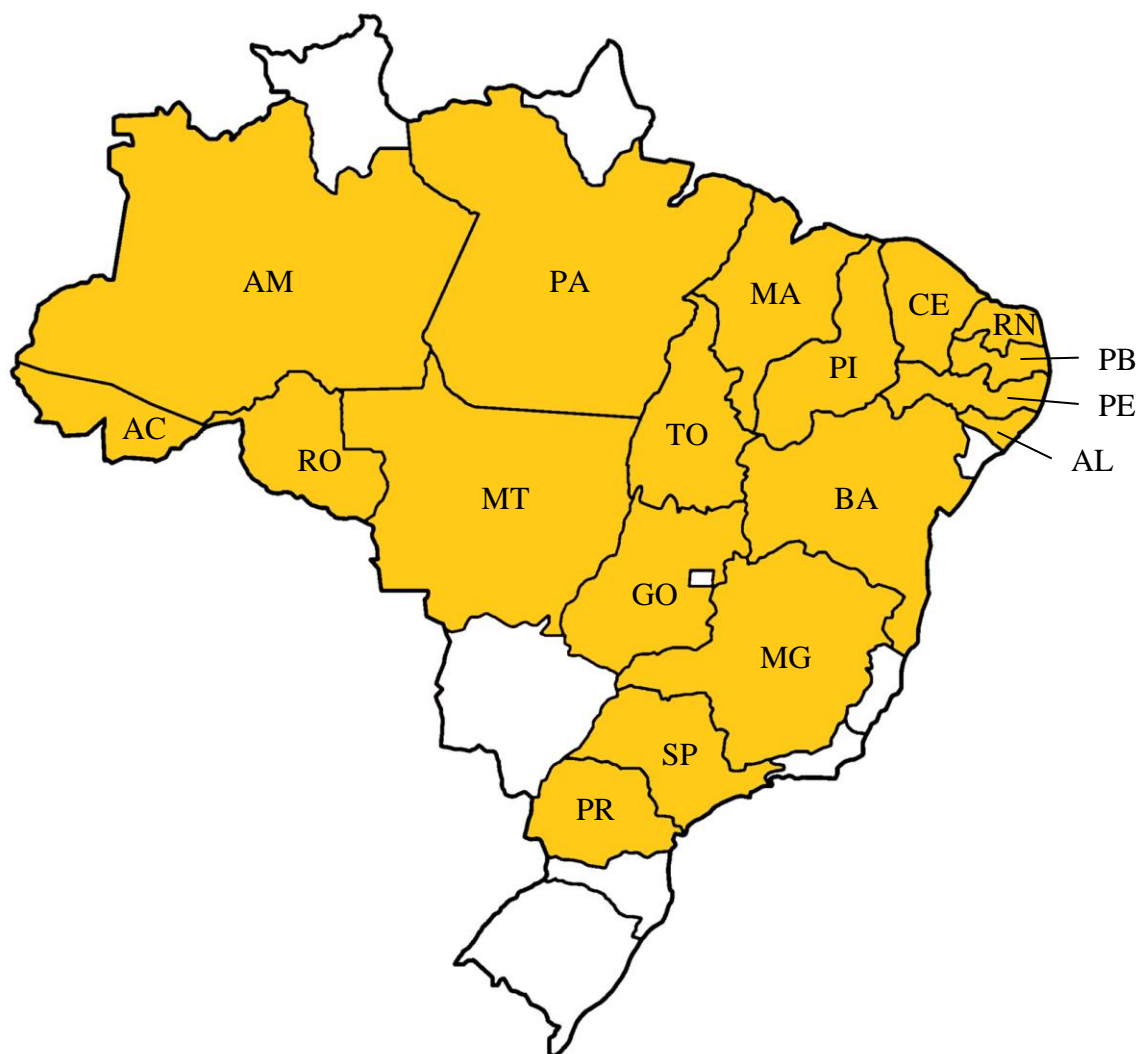
Figura 8 - Esquema simplificado dos tipos de solo, domínios fitogeográficos e tipos de vegetação onde a *E. viscosa* se desenvolve



Fonte: elaborada pela autora.

A variedade de habitats com que a macela-da-terra é capaz de se adaptar permitiu sua propagação para uma vasta área geográfica. Assim, sendo nativa da América Tropical, distribuiu-se amplamente por 18 estados brasileiros (Figura 9), cujo registro de ocorrência é maior para a região Nordeste. Embora presente em diversas localidades, classificando-a quanto ao risco de extinção como “Não-preocupante” para o Brasil, encontra-se como “População reduzida” para o Paraná (BORGES; TELES, 2015; SEMA; GTZ, 2020; SIBBR, 2014, 2020).

Figura 9 - Ocorrência de *E. viscosa* nos 18 estados brasileiros destacados em amarelo



Legenda: Acre (AC), Amazonas (AM), Pará (PA), Rondônia (RO), Tocantins (TO), Alagoas (AL), Bahia (BA), Ceará (CE), Maranhão (MA), Paraíba (PB), Pernambuco (PE), Piauí (PI), Rio Grande do Norte (RN), Goiás (GO), Mato Grosso (MT), Minas Gerais (MG), São Paulo (SP) e Paraná (PR) destacados em amarelo

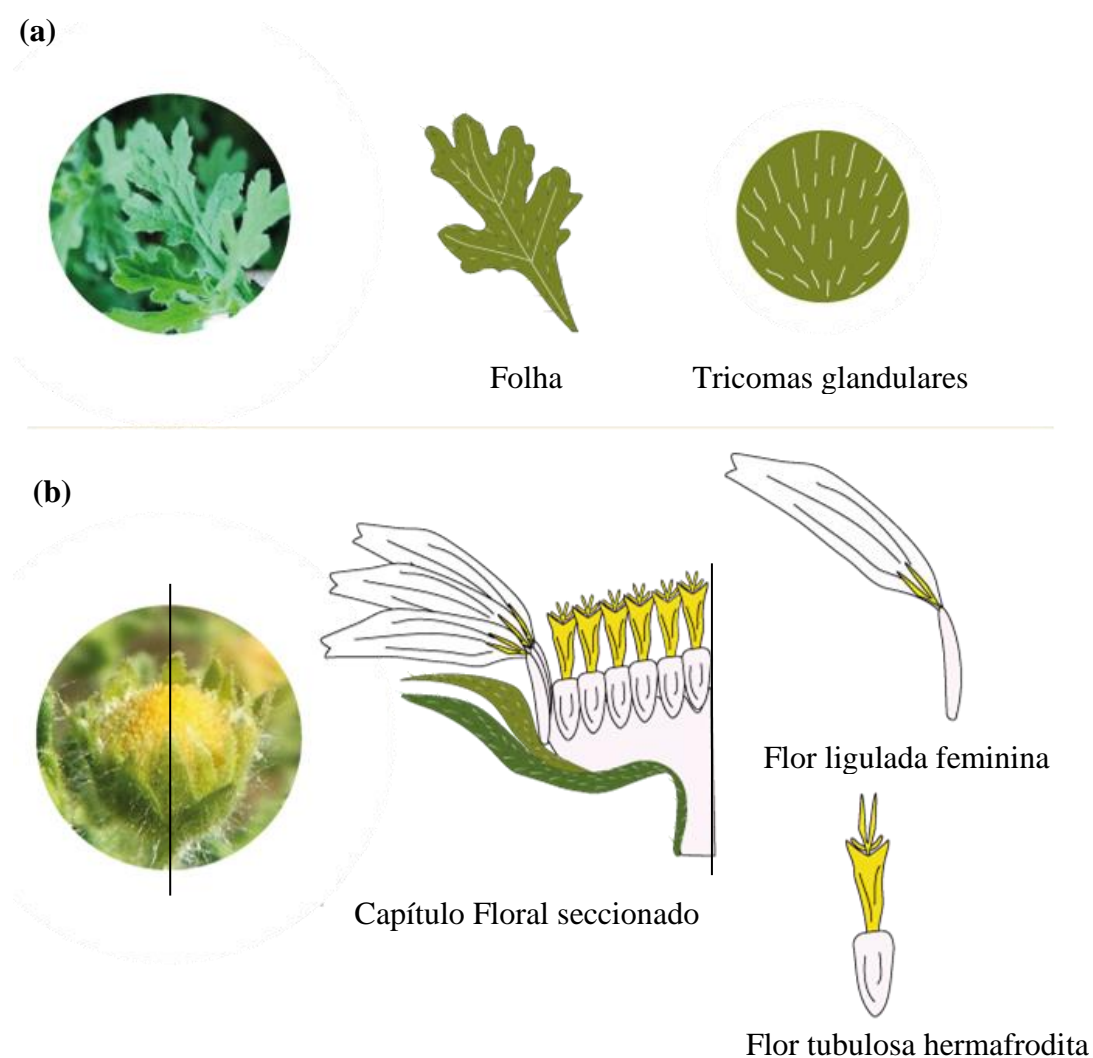
Fonte: adaptado de Borges e Teles (2015)

### 3.4.2 Características botânicas

Em relação à morfologia vegetal macroscópica de *E. viscosa*, o caule é prostrado, que cresce paralelo ao substrato, e é revestido com um conjunto de tricomas glandulares; as folhas são simples, polimorfas, alternas e com tricomas (Figura 10.a). Já os ramos, comportam flores em seu comprimento, nomeados de inflorescências do tipo capítulo, sendo axilares e terminais; as flores do raio, na periferia do capítulo, são brancas, femininas e liguladas, enquanto as do disco, na porção central, são amarelas, hermafroditas e tubulares (Figura 10.b). Por fim, os frutos são aquênios e crassos, o que significa que são secos e com textura espessa

(CORADIN; CAMILLO; PAREYN, 2018; GROTH, 2009; LORENZI; MATOS, 2002; OLIVEIRA NETO, 2021; UNIRIO, 2019).

Figura 10 - Representação simplificada do capítulo floral e da folha de *E. viscosa* (macela-da-terra)



Fonte: elaborada pela autora.

### 3.4.3 Medicina popular

Na medicina popular, *E. viscosa* é empregada como tratamento para problemas do trato gastrointestinal, que inclui sintomas como dispepsia, diarreia, indigestão, azia e dores abdominais, e para irregularidades menstruais. Para cada um, ou mais desses, é mencionado um modo de preparo diferente, como infusão, decocção e maceração a partir das inflorescências,

das folhas e dos ramos (AGRA *et al.*, 2007, 2008; AGRA; FREITAS; BARBOSA FILHO, 2007; ALBUQUERQUE; ANDRADE, 2002; BARACUHY *et al.*, 2016; POVH *et al.*, 2014; ROCHA, 1919). Além disso, suas inflorescências também são utilizadas na fabricação de travesseiros artesanais, devido ao seu aroma agradável (SILVA; ANDRADE, 2013).

### 3.4.4 Estudos

#### 3.4.4.1 Farmacológicos

Vários estudos farmacológicos validaram as propriedades preditas pelo uso popular de *E. viscosa*. Foram isoladas também, três substâncias não-voláteis: ácido centipédico, o constituinte principal; a lactona do ácido hautriwaico (tanabalina) e a ternatina. Ensaio biológicos comprovaram atividades antiespasmódica, anti-inflamatória, gastro- e hepatoprotetora para esses componentes (CALOU *et al.*, 2008; CRAVEIRO *et al.*, 1992; GUEDES *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 1996; MELO, 2006).

#### 3.4.4.2 Químicos

A composição química do óleo essencial dos capítulos florais de *E. viscosa* foi obtida pioneiramente por Craveiro (1992), a partir da extração por destilação a vapor e análise por CG-EM. Como resultado, obteve 0,7% de rendimento do óleo e 95% de identificação dos compostos. Posteriormente, Cunha (2003) descobriu a presença de dois quimiotipos para a espécie. Diante disso, o óleo essencial que contém o acetato de *trans*-pinocarveíla como o composto majoritário passou a ser denominada de quimiotipo A, enquanto aquela tendo o acetato de *cis*-isopinocarveíla, uma molécula desconhecida até então, como componente mais abundante foi denominada de quimitipo B.

De forma geral, os estudos acerca da fração volátil de *E. viscosa* se concentram nos capítulos florais, em detrimento da parte aérea. Dessa forma, o estudo de Silva Filho (2005) foi encontrado como o único relato exclusivo para a parte aérea (caules e folhas), cujo óleo era do quimiotipo B e o material botânico era de origem silvestre. Nesse trabalho, há por exemplo uma análise comparativa da composição química dessa porção vegetal antes e depois da floração da planta, cuja extração e análise foi feita por hidrodestilação e CG-EM. A partir da identificação de cerca de 45,92% dos compostos, constatou-se que o acetato de *trans*-pinocarveíla e o acetato

de *cis*-isopinocarveila estavam presentes em ambos os períodos, enquanto que o acetato de *cis*-crisantenila era inerente à parte área durante a floração.

Recentemente, Carvalho *et al.* (2021) verificaram que o método de microextração em fase sólida (MEFS) acoplada à CG-EM reduzia em 30 e em 300 vezes o tempo de extração e a biomassa vegetal utilizada, respectivamente, quando comparado à hidrodestilação. As diferenças entre os tipos de extração também refletiram na riqueza de compostos, sendo superior para a MEFS. Em ambos, todavia, as amostras de capítulos florais resultaram em uma composição predominantemente de monoterpenos e monoterpenóides.

Os principais resultados de alguns desses e de outros trabalhos estão sintetizados na Tabela 1 e 2.

Tabela 1 - Rendimentos (%) encontrados na literatura para o óleo essencial do Capítulo Floral e da Parte Aérea de *E. viscosa*

Parte da planta	Quimiotipo	Rendimento (%)	Coloração do Óleo Essencial	Referência
Capítulo Floral	A <sup>c</sup>	0,14 - 0,17 v/m	amarelos claros	Cunha (2003)
	B <sup>c</sup>	0,50 - 0,57 v/m	incolores	
	B <sup>S</sup>	0,43 - 1,80 v/m	–	Carvalho <i>et al.</i> (2021)
	B <sup>S</sup>	1,2 v/m	–	Pereira <i>et al.</i> (2022)
Parte Aérea	B <sup>S*</sup>	0,02 m/m	amarelo claro	Silva Filho (2005)
	B <sup>S#</sup>	0,05 m/m	amarelo claro	

Legenda: <sup>c</sup> = Planta cultivada; <sup>S</sup> = Planta silvestre/comercial; \* = antes da floração; # = depois da floração.



Tabela 2 - Composições químicas selecionadas da literatura para o óleo essencial dos Capítulos Florais e da Parte Aérea de *E. viscosa*

(Continua)

Compostos	IK (Lit)	Classe Química	Área relativa do pico (%)					
			Capítulos Florais				Parte Aérea	
			1 <sup>A, C</sup>	1 <sup>B, C</sup>	3 <sup>B, S</sup>	4 <sup>B, S</sup>	2 <sup>B, S*</sup>	2 <sup>B, S#</sup>
$\alpha$ -tujeno	930	MO	–	–	–	0,18	–	–
$\alpha$ -pineno	939	MO	–	–	0,21	0,37	–	–
sabineno	975	MO	–	–	1,34	0,66	–	–
$\beta$ -pineno	979	MO	–	–	3,73	5,16	–	–
mirceno	990	MO	–	–	0,21	0,36	–	–
$\alpha$ -terpineno	1017	MO	–	–	–	0,12	–	–
limoneno	1029	MO	–	–	1,80	0,67	–	–
$\gamma$ -terpineno	1059	MO	–	–	–	0,22	–	–
<i>p</i> -cimeno	1091	MO	–	–	–	0,11	–	–
1-terpineol	1133	MA	–	–	–	0,40	–	–
<i>trans</i> -pinocarveíla	1139	MA	–	1,04	0,25	0,55	1,00	0,94
<i>cis</i> -crisantenol	1164	MA	–	–	–	0,14	0,64	2,85
terpinen-4-ol	1177	MA	–	–	0,41	0,47	–	–
$\alpha$ -terpineol	1188	MA	–	–	0,32	0,42	–	–
mirtenol	1195	MA	–	–	–	0,20	–	–
<i>trans</i> -carveol	1216	MA	–	3,11	1,06	2,70	–	–
car-3-en-2-ona	1248	MC	–	–	–	0,19	–	–
acetato de linalila	1257	ME	–	–	–	0,11	–	–
acetato de <i>cis</i> -crisantenila	1265	ME	–	–	5,55	4,22	–	1,04
acetato de <i>cis</i> -verbenila	1282	ME	–	5,01	–	–	–	–
acetato de <i>trans</i> -pinocarveíla	1298	ME	84,94	17,03	6,47	10,33	7,05	7,41
acetato de <i>cis</i> -isopinocarveíla	1305	ME	1,23	69,45	64,68	68,41	2,34	17,62
acetato de <i>cis</i> -pinocarveíla	1312	ME	8,83	1,99	–	–	–	–
acetato de $\alpha$ -terpenila	1349	ME	2,01	–	–	–	–	–
acetato de mirtenila	1326	ME	–	–	–	1,01	0,90	0,66

(Conclusão)

Compostos	IK (Lit)	Classe Química	Área do pico relativa (%)					
			Capítulos Florais				Parte Aérea	
			1 <sup>A, C</sup>	1 <sup>B, C</sup>	3 <sup>B, S</sup>	4 <sup>B, S</sup>	2 <sup>B, S*</sup>	2 <sup>B, S#</sup>
isobutirato de linalila	1375	ME	–	–	3,70	0,55	–	–
acetato de geranila	1381	ME	1,21	–	0,47	–	–	–
propanoato de butila	1384	O	–	–	–	0,12 <sup>E</sup>	–	–
acetato de <i>trans</i> -mirtanol	1386	ME	–	–	1,03	–	–	–
β-cubebeno	1388	SQ	–	–	–	–	0,90	0,78
β-cariofileno	1419	SQ	–	–	0,86	0,47	6,00	5,63
α-humuleno	1454	SQ	–	–	–	–	0,55	0,67
( <i>E</i> )-β-farneseno	1456	SQ	–	–	–	–	2,90	–
γ-muuroleno	1479	SQ	–	–	0,25	–	–	–
germacreno D	1481	SQ	–	–	–	–	0,53	4,97
δ-cadineno	1523	SQ	–	–	0,17	–	0,46 <sup>E</sup>	0,57 <sup>E</sup>
elemol	1549	SA	–	–	–	–	1,20	0,94
óxido de cariofileno	1583	ST	–	1,00	–	0,27	–	–
γ-eudesmol	1632	SA	–	–	–	–	20,35 <sup>E</sup>	–
isofitol	1947	DA	–	–	–	–	0,41	–
óxido de manoila	1987	DT	–	–	–	–	2,91	–
acetato de dec-2-en-4,6-diinila	?	O	–	–	–	–	1,57	16,07
<b>Total de Monoterpenos</b>			–	–	<b>7,29</b>	<b>7,85</b>	–	–
<b>Total de Monoterpenóides</b>			<b>98,22</b>	<b>97,63</b>	<b>83,94</b>	<b>89,91</b>	<b>12,42</b>	<b>30,91</b>
<b>Total de Sesquiterpenos</b>			–	–	<b>1,28</b>	<b>0,47</b>	<b>11,34</b>	<b>12,62</b>
<b>Total de Sesquiterpenóides</b>			–	<b>1</b>	–	<b>0,27</b>	<b>21,55</b>	<b>44,47</b>
<b>Total de Diterpenóides</b>			–	–	–	–	<b>3,32</b>	–
<b>Total de Outros</b>			–	–	–	<b>0,12</b>	<b>1,57</b>	<b>16,07</b>
<b>Total identificado</b>			<b>98,22</b>	<b>98,63</b>	<b>92,51</b>	<b>98,62</b>	<b>50,20</b>	<b>60,54</b>

Legenda: IK(Lit) = Índice de Kovats da literatura (Adams, 2017); 1 = analisado por CG-EM por Cunha (2003); 2 = analisado por CG-EM por Silva Filho (2005); 3 = analisado por CG-EM por Carvalho *et al.* (2021); 4 = analisada por CG-DIC por Pereira *et al.* (2022); <sup>C</sup> = Planta cultivada; <sup>S</sup> = Planta silvestre/comercial; \* = antes da floração; # = depois da floração; <sup>E</sup> = indicativo de erro na estrutura química ou no composto na referência original; MO = Monoterpeno; MA = Álcool Monoterpenóide; MC = Cetona Monoterpenóide; ME = Éster Monoterpenóide; SQ = Sesquiterpeno; SA = Álcool Sesquiterpenóide; ST = Éter Sesquiterpenóide; DA = Álcool Diterpenóide; DT = Éter Diterpenóide; O = Outros

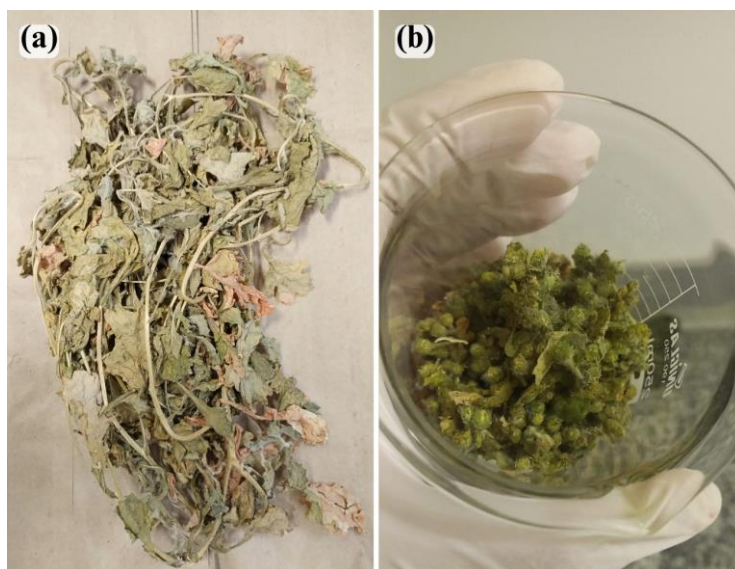
Fonte: adaptada de Cunha (2003); de Carvalho *et al.* (2021); de Silva Filho (2005) e de Pereira *et al.* (2022).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Material Vegetal

A espécie *E. viscosa* (macela-da-terra) foi cultivada em casa de vegetação da Embrapa Agroindústria Tropical, localizada no município de Fortaleza (CE). Durante o cultivo, observou-se a ocorrência de ataques de insetos à planta, particularmente da *Bemisia tabaci* (Mosca branca). Após 5 meses de plantio, realizou-se a colheita, separando-se manualmente florais da parte aérea (folhas e galhos). A matéria seca foi obtida separadamente por secagem em estufa com circulação forçada de ar, a 40 °C (GONÇALVES *et al.*, 2023). Em seguida, armazenou-se e rotulou-se as amostras em sacos de papel do tipo *Kraft*, para então serem encaminhadas ao Laboratório Multiusuário de Química e Produtos Naturais (LMQPN), da Embrapa Agroindústria Tropical (Figura 11).

Figura 11 - Material vegetal de *Egletes viscosa* utilizado para a extração do óleo essencial

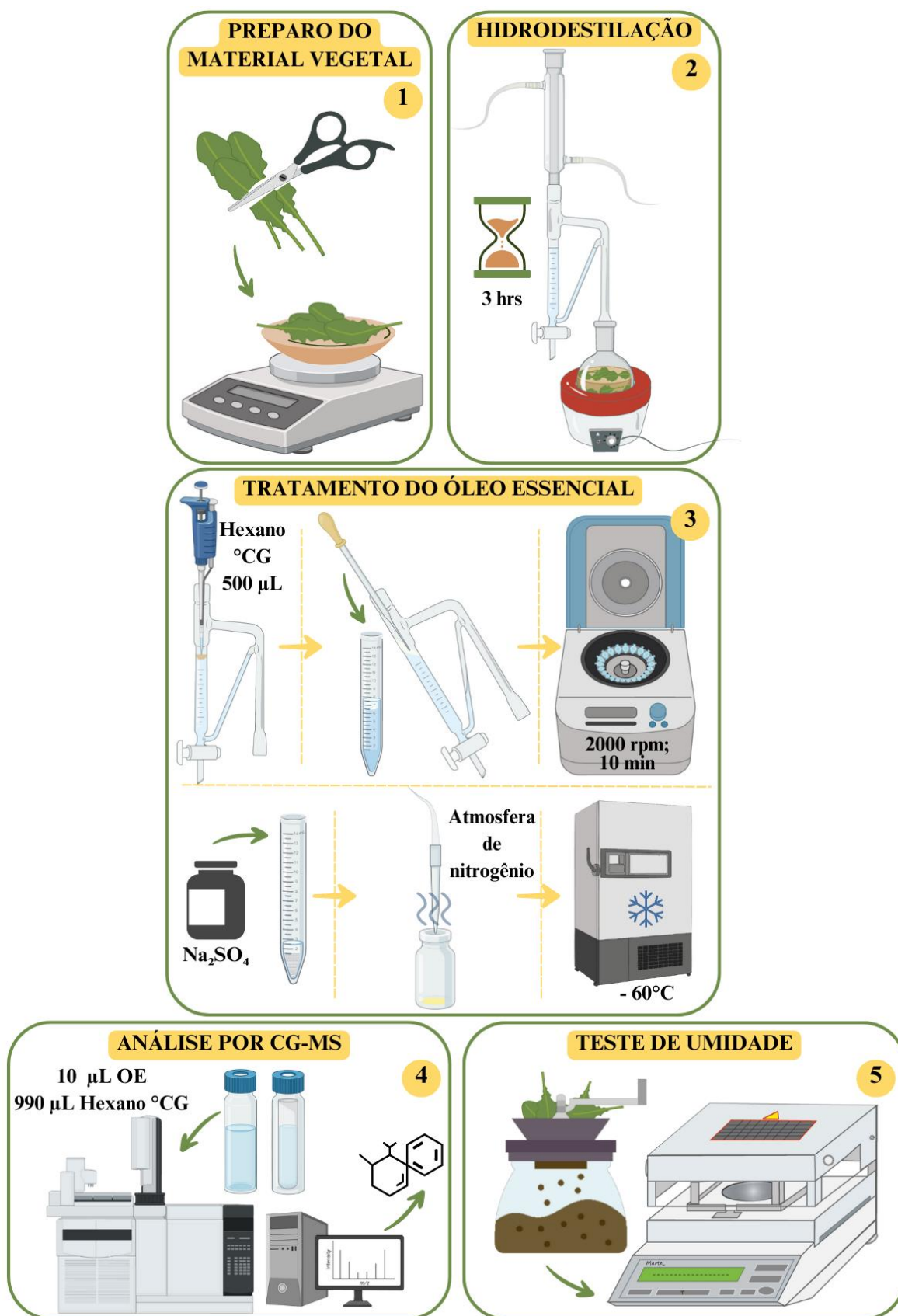


Legenda: material vegetal: (a) da parte aérea inteira, incluindo galhos e folhas e (b) dos capítulos florais

Fonte: elaborada pela autora.

As próximas etapas podem ser divididas em 5 partes: preparo do material vegetal, hidrodestilação, tratamento do óleo essencial, análise por CG-EM e teste de umidade, como mostra a Figura 12.

Figura 12 - Esquema geral dos procedimentos realizados no presente trabalho



## 4.2 Extração de óleos essenciais

Inicialmente, pesou-se 5 g do material vegetal contendo apenas os capítulos florais em balança analítica (Marte AS 5500C), inserindo-os em um balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, para realizar a extração por hidrodestilação, adicionou-se 175 mL de água destilada ao balão e montou-se o sistema em aparato do tipo Clevenger sob aquecimento com manta aquecedora e refrigeração do condensador a 10 °C com banho ultratermostaticado (Marconi MA-083).

Após 3 horas de extração, contabilizado a partir do início da ebulição da água, deixou-se o sistema (Figura 12) esfriar para adicionar 500 µL de Hexano grau CG com o auxílio de uma micropipeta automática.

Figura 13 - Sistema de extração por hidrodestilação da parte aérea de *Egletes viscosa*, em triplicata

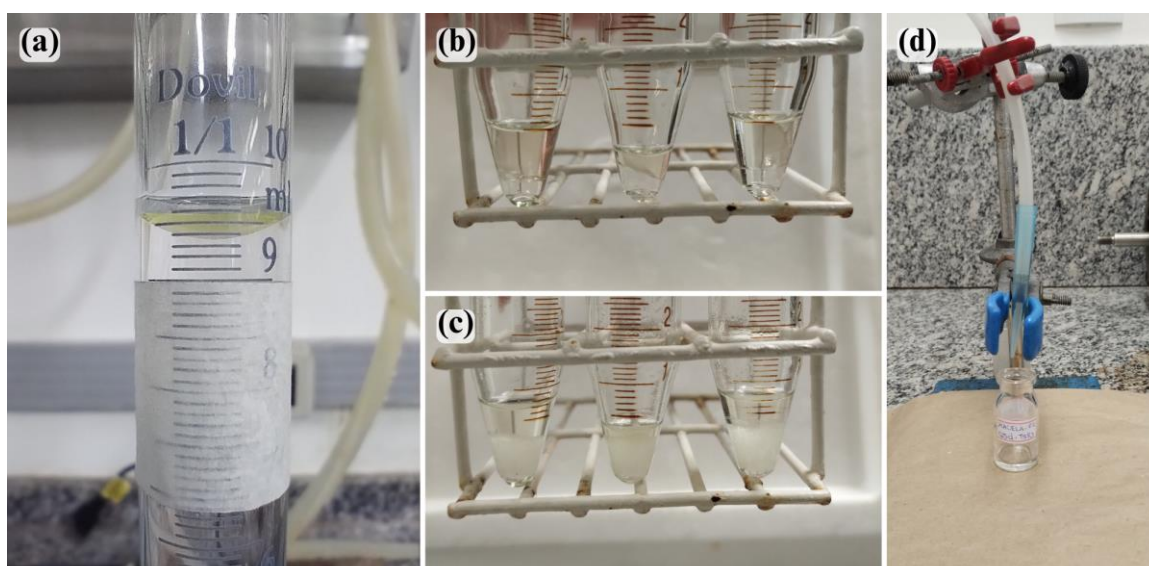


Fonte: elaborada pela autora.

Prosseguiu-se com a leitura, pelo tubo graduado, do volume de óleo essencial extraído (Figura 13.a), coleta da mistura homogênea entre o óleo e o hexano do doseador de Clevenger com uma pipeta de pasteur para um tubo de centrífuga, cujo excesso de hidrolato, na fase

inferior, foi retirada e descartada (Figura 13.b). Na etapa seguinte, usou-se uma centrífuga (EduLab 80-2B) para melhor separar o hidrolato restante da fase superior, sendo configurada para 10 minutos e 2000 rpm. Posteriormente, adicionou-se, ao tubo já centrifugado, pequenas quantidades de sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) até observar a total absorção de água residual presente (Figura 13.c). Com isso, transferiu-se o sobrenadante para um frasco limpo, pesado e rotulado, com o auxílio de uma pipeta com algodão na ponta. Por fim, secou-se o solvente em atmosfera de nitrogênio (Figura 13.d) por meio de um Liquefator de Nitrogênio (Kelvin NL280) e armazenou-se o frasco contendo apenas óleo essencial, protegido da luz por papel alumínio, no ultra freezer (ColdLab CL580-86V) a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  até a análise cromatográfica.

Figura 14 - Principais etapas do tratamento de recuperação do óleo essencial extraído de *Egletes viscosa*



Legenda: (a) óleo essencial amarelo-claro da parte aérea no doseador de Clevenger, obtido após 3h de hidrodestilação; (b) triplicata da mistura óleo essencial e hexano grau CG na fase superior e hidrolato na fase inferior dos tubos de centrífuga, após etapa de centrifugação; (c) sulfato de sódio anidro adicionado aos tubos de centrífuga para absorção de hidrolato; (d) secagem do hexano grau CG em atmosfera de nitrogênio contido no frasco de penicilina com óleo essencial

Fonte: elaborada pela autora.

O procedimento supracitado foi realizado em triplicata tanto para a amostra de capítulos florais, quanto para a parte aérea. As modificações feitas para a parte aérea incluem a pesagem de aproximadamente 44,45 g, já picotados com auxílio de uma tesoura; a adição de 602 mL de água destilada em um balão de fundo redondo de 1 L para cada réplica e a junção dos óleos

essenciais obtidos para um único frasco, devido ao pequeno volume contido em cada uma das três replicatas.

### 4.3 Análise da composição química dos óleos essenciais

Para a análise do óleo essencial da triplicata dos capítulos florais, adicionou-se 990  $\mu\text{L}$  de Hexano grau CG (MERCK) e 10  $\mu\text{L}$  de óleo essencial em um *vial* correspondente a cada replicata, com o auxílio de uma micropipeta automática.

Para a parte aérea, além de não haver triplicata dos óleos essenciais, visto que foram unidos em um único frasco, necessitou-se completar o volume de óleo essencial com hexano grau CG para obter 10  $\mu\text{L}$ , o qual foi diluído aos 990  $\mu\text{L}$  do solvente.

Além disso, a um *vial insert* de fundo chato, rotulado como “Branco Concentrado”, adicionou-se um pequeno volume de hexano grau CG, obtido a partir da secagem em atmosfera de nitrogênio de 3 mL, a fim de concentrar suas possíveis impurezas. Posteriormente, analisou-se as amostras em um cromatógrafo a gás Agilent 7890B acoplado a um espectrômetro de massa Agilent 5977A (Figura 14).

Figura 15 - Equipamento de CG-EM utilizado para a análise qualitativa e quantitativa dos óleos essenciais de *Egletes viscosa*



Fonte: elaborada pela autora.

Quanto aos parâmetros do sistema de injeção do CG, programou-se: a injeção de 1  $\mu\text{L}$  das amostras para o modo *split*, em uma razão de divisão de 100:1; o aquecimento da câmara de injeção para 250  $^{\circ}\text{C}$  e um fluxo constante do gás hélio para 1 mL/min.



Em relação à coluna cromatográfica, utilizou-se: uma rampa de temperatura iniciada em 70 °C, com um aumento de 4 °C/min até 180 °C, seguido de um aumento de 10 °C/min até 250 °C, cuja temperatura foi mantida por 10 min; um tempo de corrida igual a 35 min para os capítulos florais e a 45 min para a parte aérea. E, por fim, uma coluna capilar de sílica fundida não polar HP5-ms Ultra Inert (Agilent) de 30 metros de comprimento, de 0,25 mm de diâmetro interno e de 0,25 µm de espessura do filme, cuja fase era (5%-fenil)-metilpolisiloxano.

Quanto ao detector de massa: o analisador era do tipo quadrupolo; operou no modo de ionização de elétrons, cuja energia de ionização era de 70,007 eV e resultou em espectros de massa registrados na faixa de 40 a 600  $m/z$ .

Através do software MassHunter - Qualitative Analysis v.B.06.00 (Agilent), adquiriu-se os cromatogramas e os espectros de massa referentes aos óleos essenciais e a uma série homóloga de  $n$ -alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>34</sub>, mistura injetada previamente; além de outras informações como área relativa do pico. Ademais, considerando uma abordagem semi-quantitativa, isto é, determinando a contribuição de diferentes componentes para a área total da amostra, optou-se por configurar para 100% a soma de todas as áreas dos picos que aparecem no cromatograma. Portanto, a área do pico relativa (%) é calculada pela divisão da área do pico pela área total e multiplicada por 100. Além disso, configurou-se o filtro de pico para considerar apenas picos com área relativa igual ou maior que 1.000% do maior pico.

A partir disso, calculou-se o Índice de Kovats (IK) e o Índice de Retenção (IR) de acordo com a equação 1 e 2, respectivamente (ADAMS, 1965 *apud* ADAMS, 2017; VAN DEN DOOL; KRATZ, 1963). Em que  $Tr(P_z) \leq Tr(x) \leq Tr(P_{z+1})$ ; P<sub>z</sub> se refere ao alcano de z átomos de carbono e x se refere ao composto que está sendo calculado.

$$IK(x) = 100 P_z + 100 \times \frac{\log RT(x) - \log RT(P_z)}{\log RT(P_{z+1}) - \log RT(P_z)} \quad (1)$$

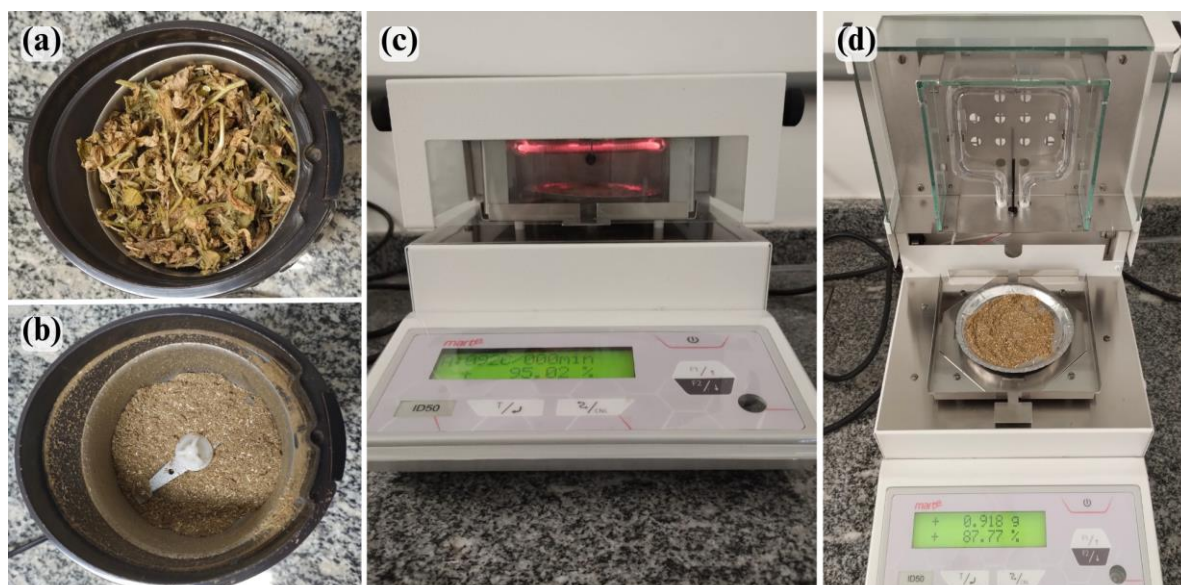
$$IR(x) = 100 P_z + 100 \times \frac{RT(x) - RT(P_z)}{RT(P_{z+1}) - RT(P_z)} \quad (2)$$

Para a identificação dos componentes voláteis, comparou-se tanto os valores de IK e de IR obtidos experimentalmente, quanto o padrão de fragmentação de massa espectral com os dados do programa NIST Mass Spectral Search v.2.0 e do Adams (2017). Os compostos identificados e não identificados (NI) do óleo essencial da parte aérea e da replicata número 3 do capítulo floral são apresentados na Tabela 3.

#### 4.4 Teste de umidade

No Laboratório de Tecnologia da Biomassa, da Embrapa Agroindústria Tropical, realizou-se o teste de umidade a partir de um determinador de umidade (Marte ID50) (Figura 15.c). Para isso, retirou-se uma amostra representativa da biomassa vegetal pré-seca dos capítulos florais e da parte aérea (Figura 15.a), triturando-as separadamente em um moedor de café (Cadence MDR302) até obter um material pulverizado e homogêneo para ambos (Figura 15.b), sendo armazenados, em dois frascos de vidros secos e rotulados, e encaminhados ao local do teste. Após isso, configurou-se o determinador de umidade para o modo auto, isto é, a secagem em uma temperatura fixa de 105 °C é cessada quando a variação de peso for menor que 0,01% durante 30 segundos. Em seguida, com o auxílio de uma espátula de alumínio, distribuiu-se uniformemente uma massa inicial média de 1,02 g no prato, a fim de evitar a retenção de umidade. Por fim, registrou-se os valores de massas finais e de percentuais de massa seca da amostra ( $P_s$ ) fornecidos pelo equipamento (Figura 15.d).

Figura 16 - Material vegetal da parte aérea de *Egletes viscosa* sendo preparado e submetido ao teste de umidade



Legenda: material vegetal da parte aérea (a) inteira e (b) triturada no moedor de café; equipamento determinador de umidade (c) em funcionamento e (d) aberto, com o material triturado distribuído uniformemente no prato e com o display mostrando a massa final e o percentual de massa seca

Fonte: elaborada pela autora.

A partir disso, é possível calcular o rendimento de óleo essencial em base seca ( $R_{OE}$ ) pela equação 3, adaptada de Santos *et al.* (2004), em que:  $V_{OE}$  é o volume de óleo essencial lido diretamente na escala do doseador de Clevenger,  $m$  é a massa de material vegetal utilizada para a extração e  $Ps$  é o percentual de massa seca fornecido pelo equipamento. Os resultados relacionados ao teste de umidade e os rendimentos de ambos materiais são apresentados na Tabela 5.

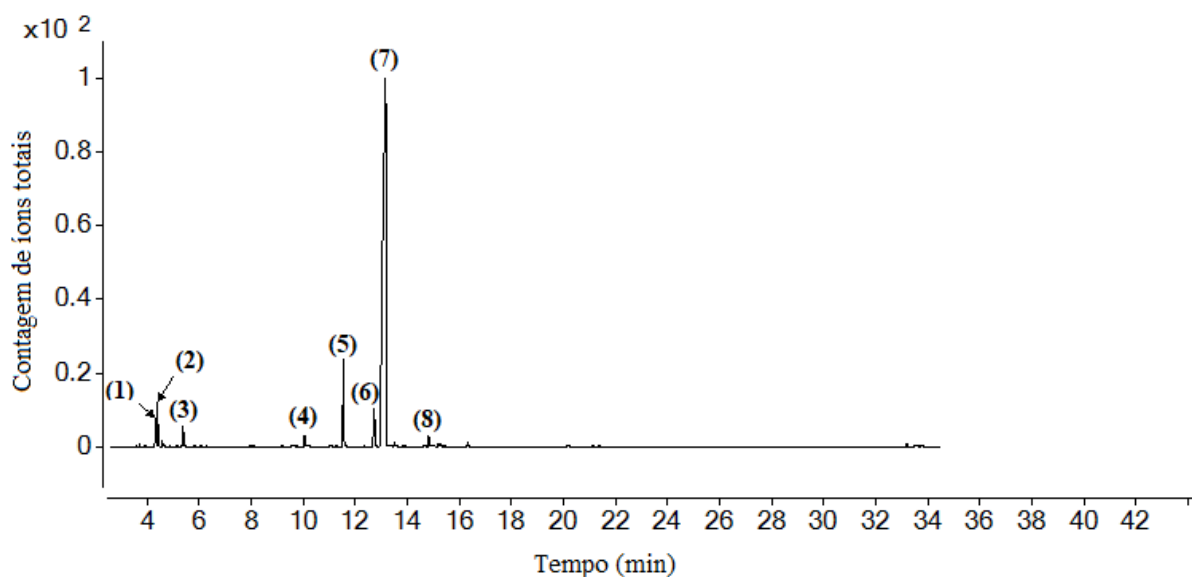
$$R_{OE} (\%) = \left( \frac{V_{OE}}{m \times Ps} \times 100 \right) \times 100 \quad (3)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Comparação da composição química entre as diferentes partes vegetais

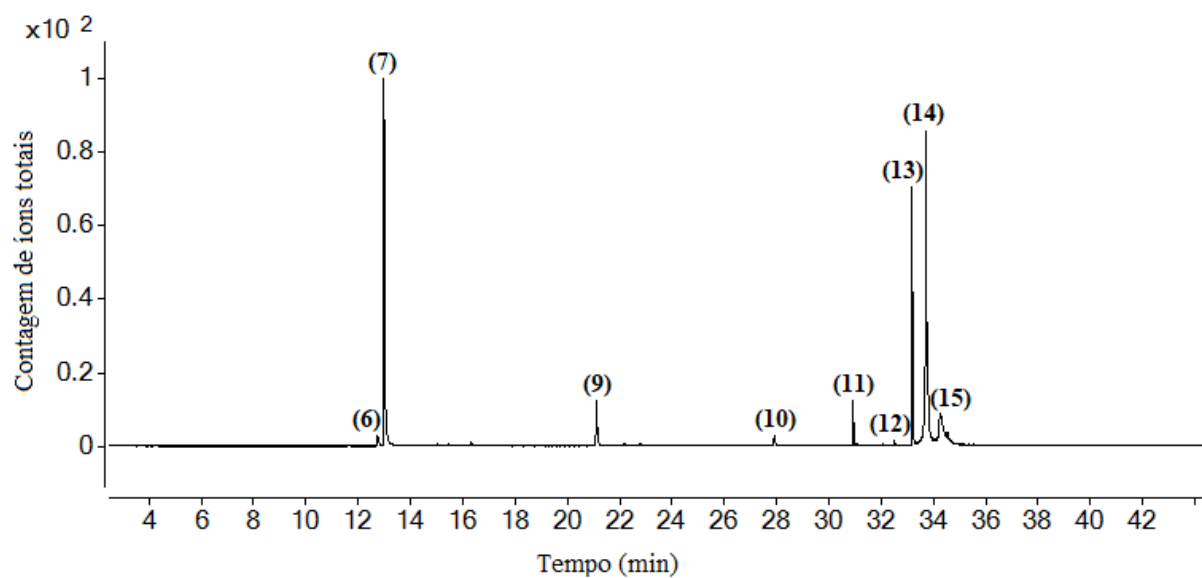
A partir da análise por CG-EM dos óleos essenciais obtidos, obteve-se os cromatogramas apresentados na Figura 17 e 18, cujo eixo y corresponde à intensidade do pico expressa na forma de contagem de íons e o eixo x é o tempo de retenção, em minutos. Cada pico foi enumerado de acordo com os compostos identificados e não identificados em ambos cromatogramas.

Figura 17 – Cromatograma de CG-EM do óleo essencial dos capítulos florais de *Egletes viscosa*



Fonte: elaborada pela autora.

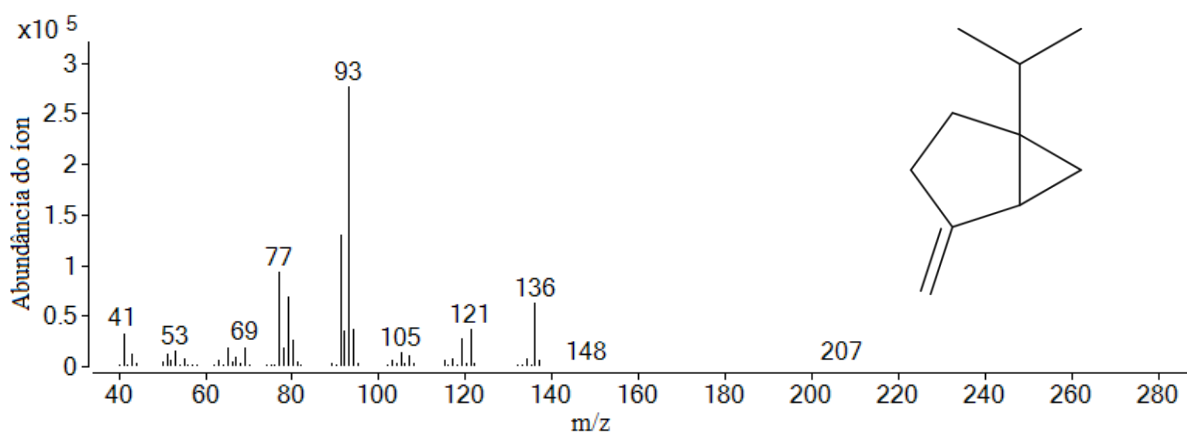
Figura 18 – Cromatograma de CG-EM do óleo essencial da parte aérea de *Egletes viscosa*



Fonte: elaborada pela autora.

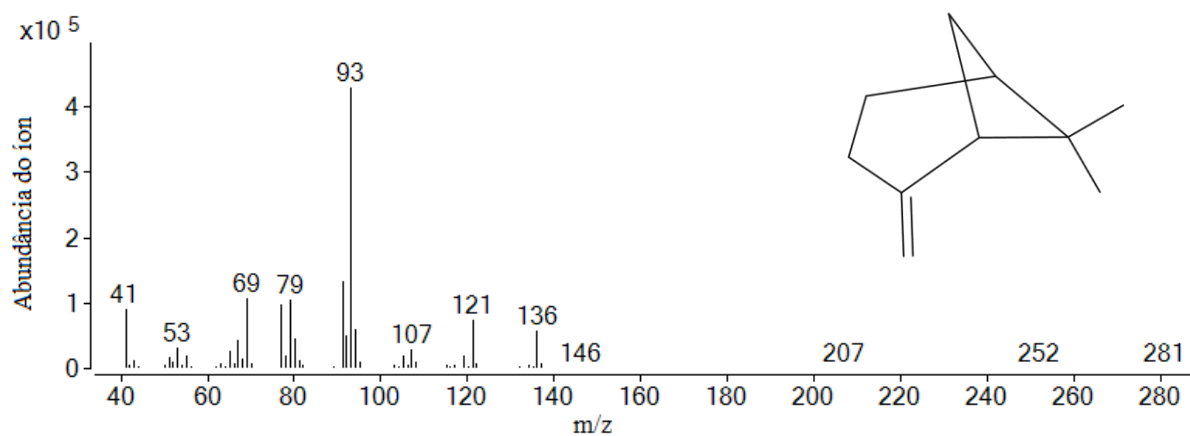
Os espectros de massas de todos os picos diferentes entre si, com abundância do íon em função de  $m/z$ , são mostrados nas Figuras 19 - 33. As estruturas químicas atribuídas com base na literatura também foram inseridas nelas.

Figura 19 - Espectro de massas do sabineno (1)



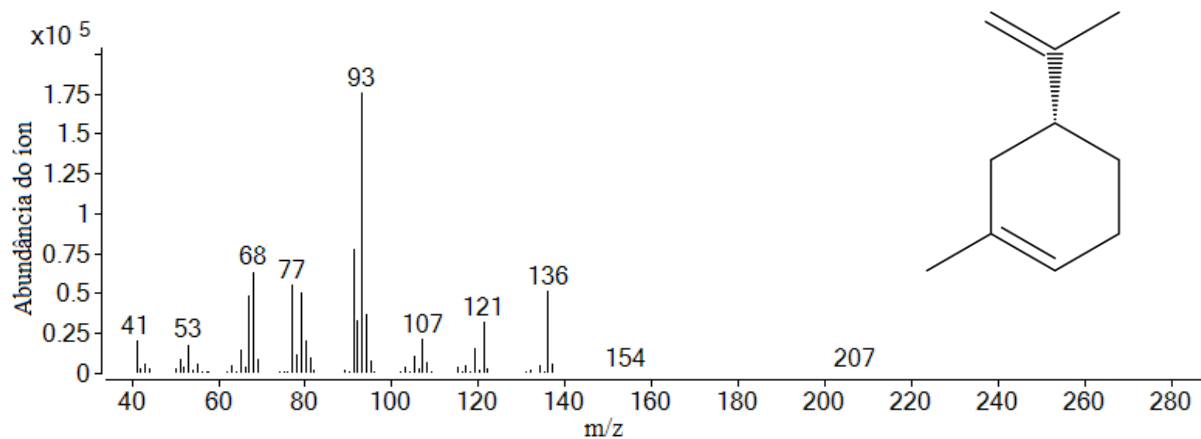
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 20 - Espectro de massas do  $\beta$ -pineno (2)



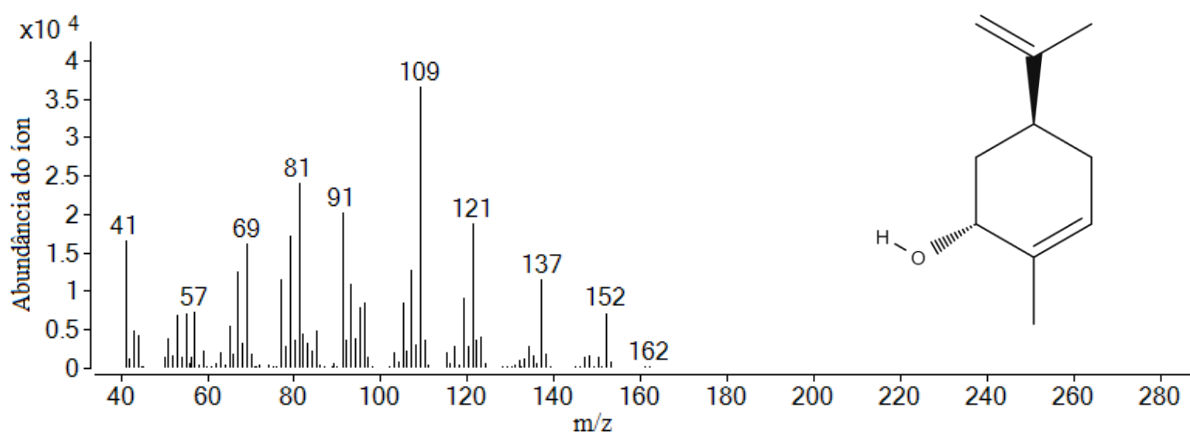
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 21 - Espectro de massas do silvestreno (3)



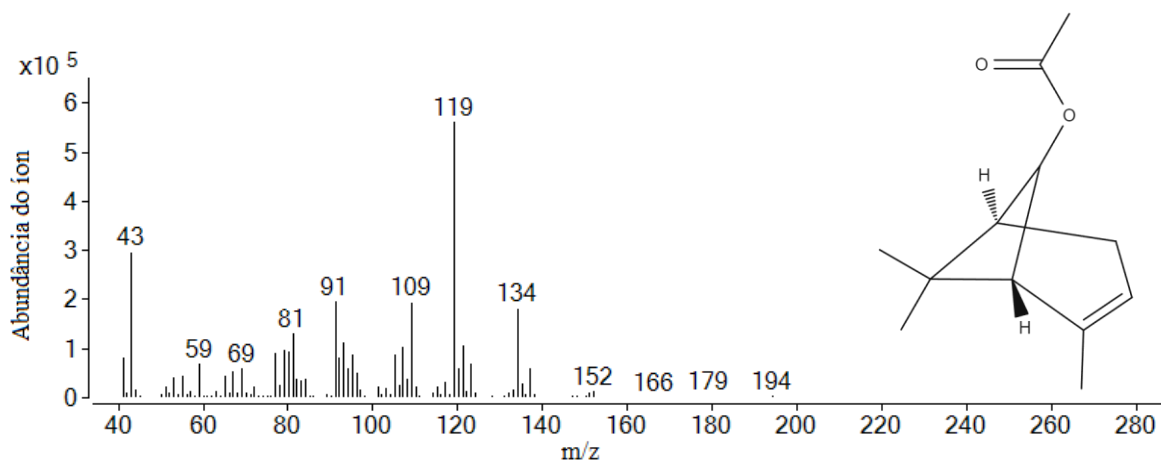
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 22 - Espectro de massas do *trans*-carveol (4)



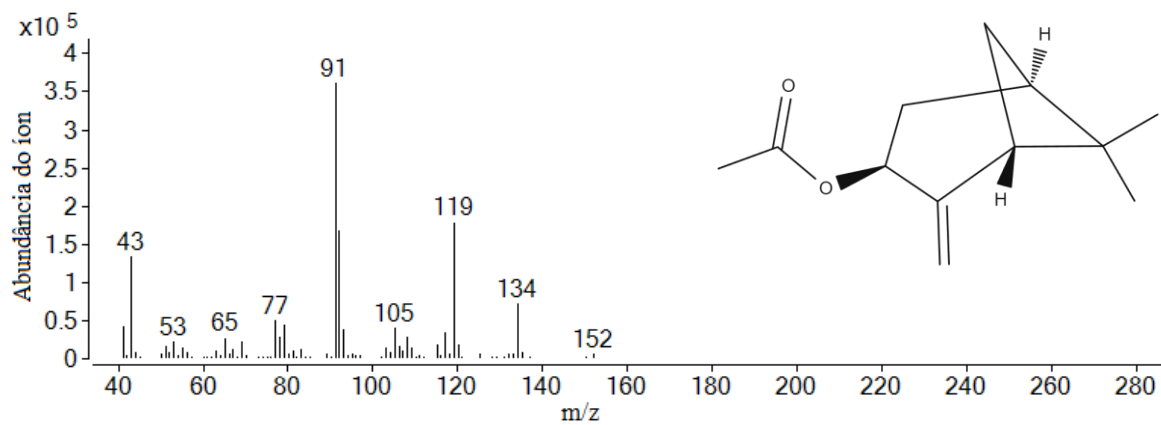
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 23 - Espectro de massas do acetato de *cis*-crisantenila (5)



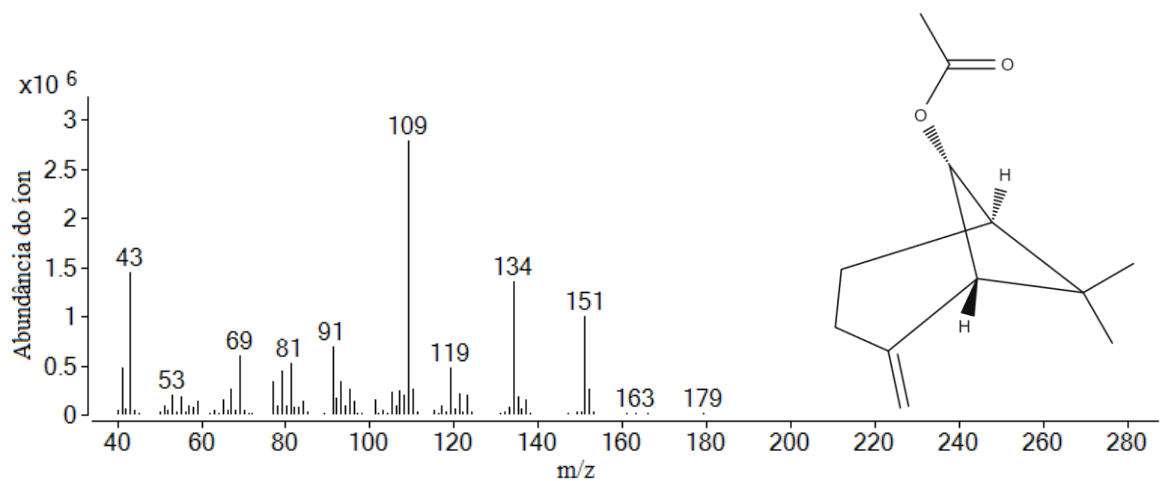
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 24 - Espectro de massas do acetato de *trans*-pinocarveíla (6)



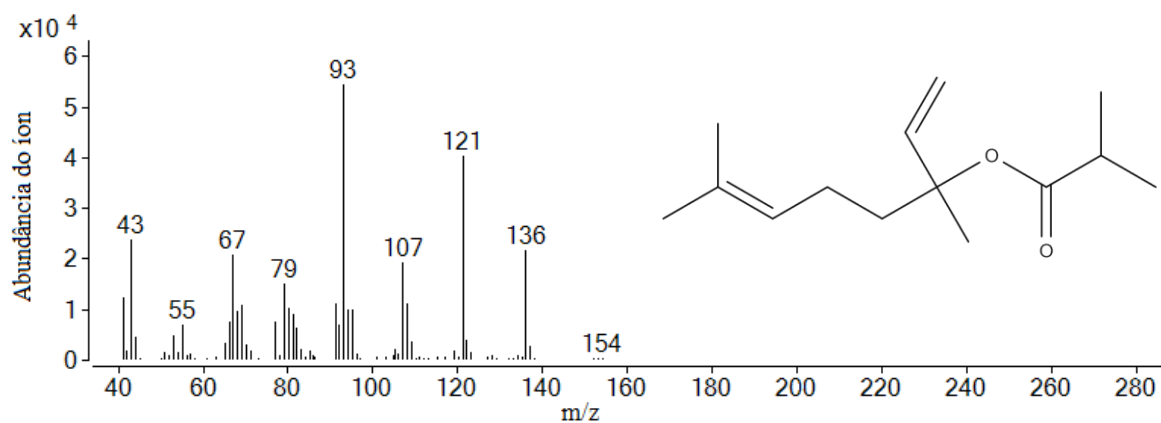
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 25 - Espectro de massas do acetato de *cis*-isopinocarveíla (7)



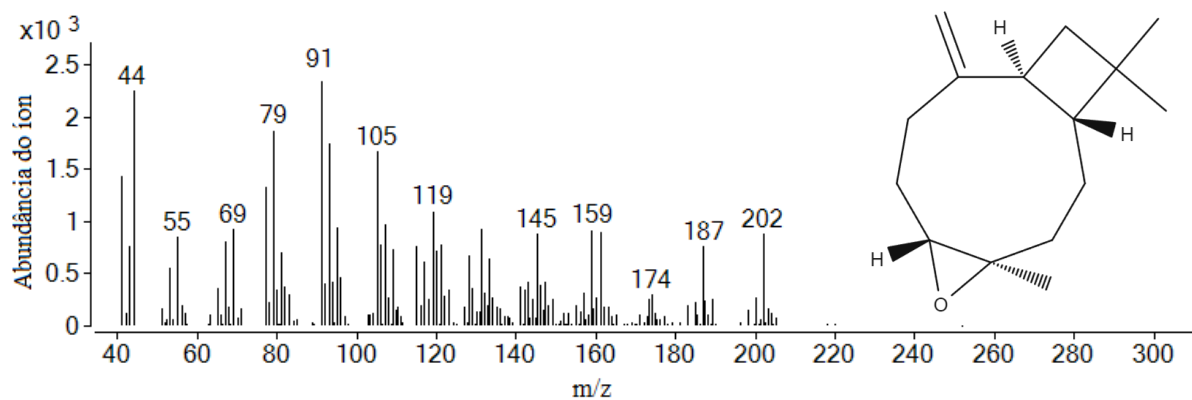
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 26 - Espectro de massas do isobutirato de linalila (8)



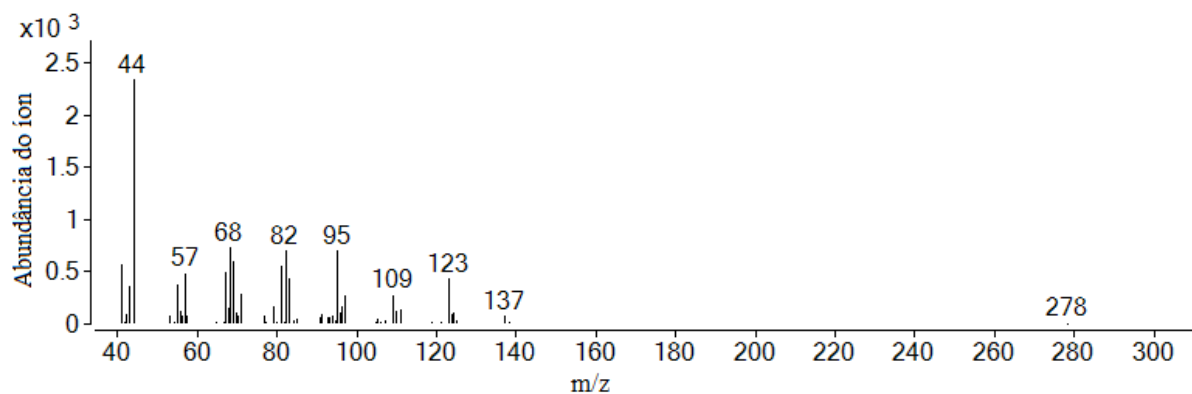
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 27 - Espectro de massas do óxido de cariofileno (9)



Fonte: elaborada pela autora.

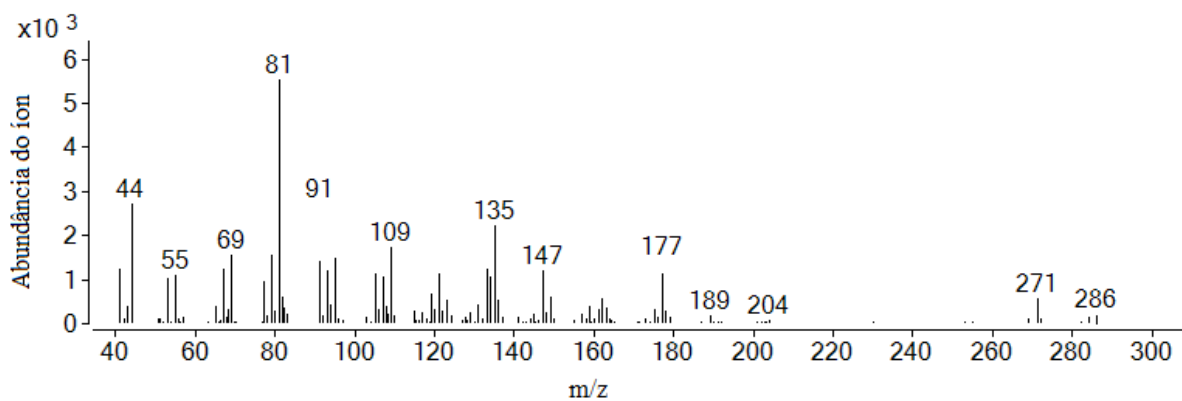
Figura 28 - Espectro de massa do NI (10)



Fonte: elaborada pela autora.

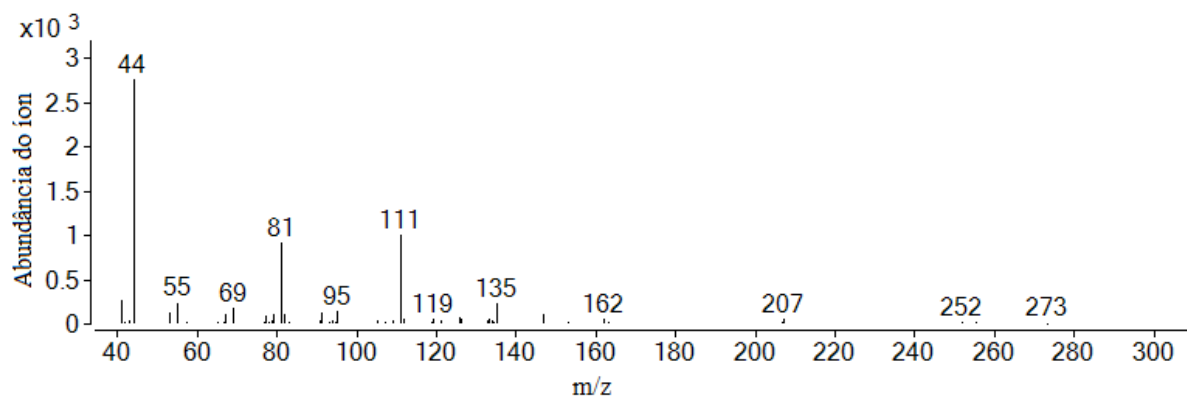


Figura 29 - Espectro de massas do NI (11)



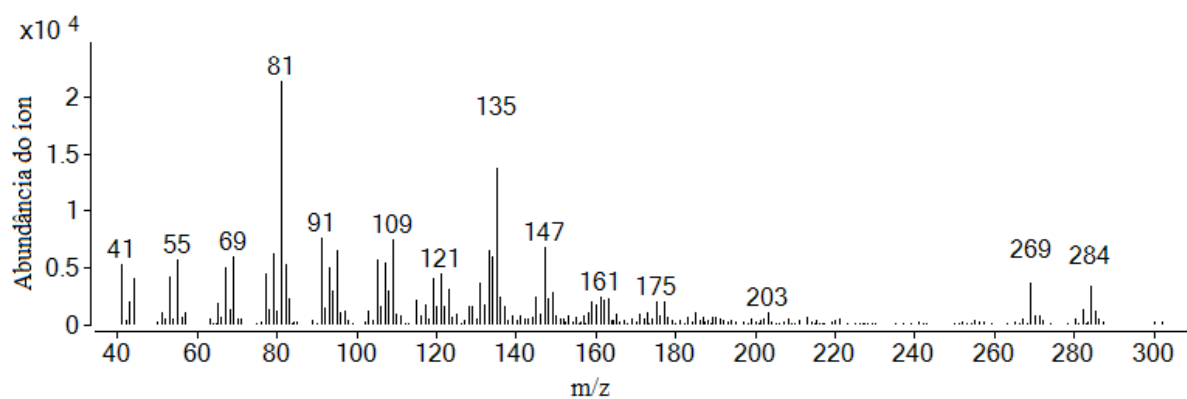
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 30 - Espectro de massas do NI (12)

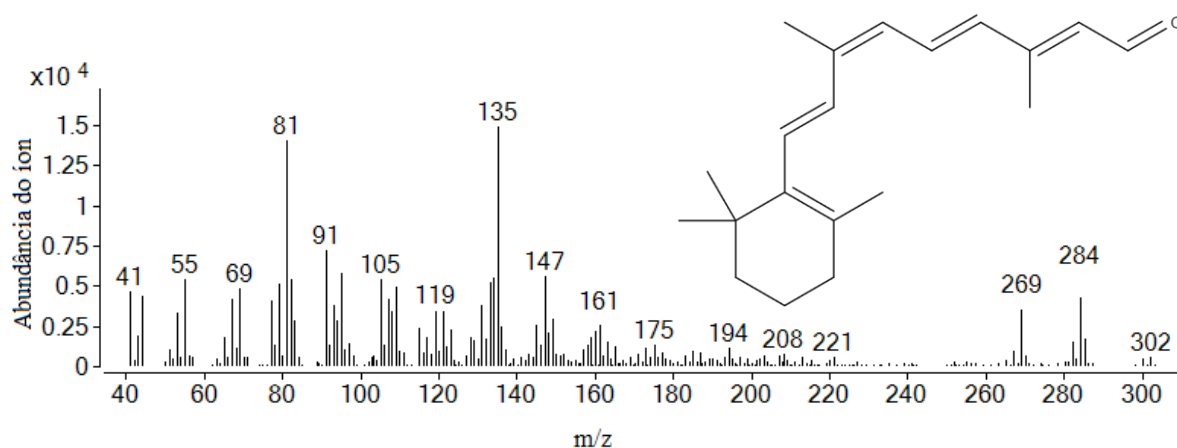
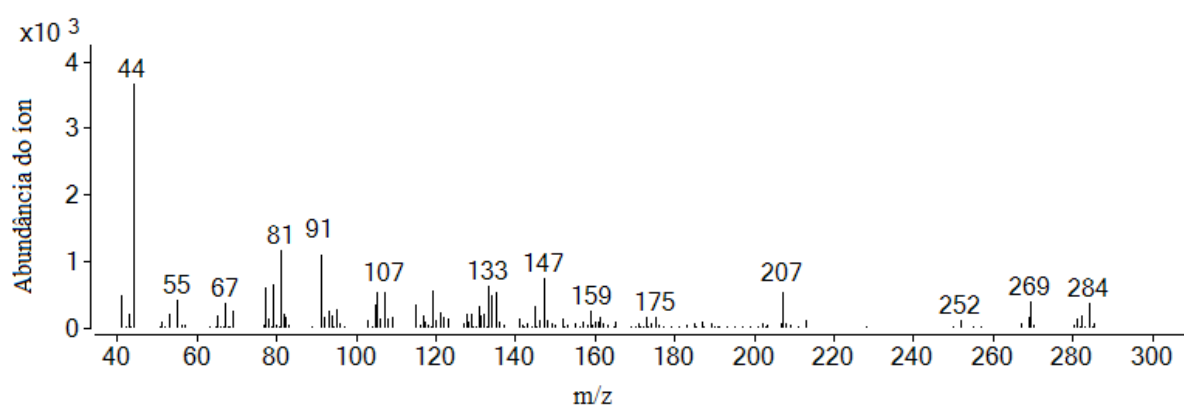


Fonte: elaborada pela autora.

Figura 31 - Espectro de massas do NI (13)



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 32 - Espectro de massas do 9-*cis*-retinal (**14**)Figura 33 - Espectro de massas do NI (**15**)

A partir da combinação de IK, de IR e das informações espectrais obtidas, fez-se um comparativo com os da literatura, construindo-se a Tabela 3, a qual também apresenta a composição volátil dos capítulos florais e da parte aérea. Os compostos que não foram determinados não possuíam valores de IK e fragmentação de massa próximos ao da literatura consultada.

Tabela 3 - Composição química qualitativa e quantitativa dos óleos essenciais dos Capítulos Florais e da Parte Aérea de *Egletes viscosa*

Compostos	Tr (min)	IK (Cal)	IR (Cal)	IK (Lit)	Área relativa do pico (%)	
					OE - EVCF	OE - EVPA
sabineno (1)	4,324	979	976	975	1,44	–
$\beta$ -pineno (2)	4,406	984	981	979	2,46	–
silvestreno (3)	5,386	1035	1031	1030	1,89	–
<i>trans</i> -carveol (4)	10,056	1214	1213	1216	1,04	–
acetato de <i>cis</i> -crisantenila (5)	11,551	1266	1263	1265	6,75	–
acetato de <i>trans</i> -pinocarveíla (6)	12,735*	1302,5*	1302,5*	1298	4,15	1,09
acetato de <i>cis</i> -isopinocarveíla (7)	13,078*	1315*	1314*	1305	81,43	28,34
isobutirato de linalila (8)	14,827	1373	1371	1375	0,84	–
óxido de cariofileno (9)	21,115	1586	1585	1583	–	4,3
NI (10)	27,922	1845	1844	–	–	0,89
NI (11)	30,932	2009	2009	–	–	2,73
NI (12)	32,509	2134	2134	–	–	0,42
NI (13)	33,19	2194	2194	–	–	11,67
9- <i>cis</i> -retinal (14)	33,718	2246	2245	2184	–	36,81
NI (15)	34,278	2301	2301	–	–	13,76
<b>Total identificado</b>					<b>100</b>	<b>70,54</b>

Legenda: Tr = Tempo de retenção obtido em HP5-MS; IK = Índice de Kovats. IR = Índice de Retenção; (Cal) = Índice calculado com base na série homóloga de n-alcenos C8-C34; (Lit) = Índice da literatura (Adams, 2017 e NIST MS Search v.2.0); \* Média dos valores correspondentes aos Capítulos Florais e à Parte Aérea; NI = não identificado.

Fonte: elaborada pela autora.

A fim de facilitar a consulta e a classificação dos componentes voláteis (1-9 e 14), reuniu-se na Tabela 4 algumas informações químicas básicas a respeito de cada um, como N° CAS, fórmula molecular, massa molecular e classe química.

Tabela 4 - Informações químicas dos compostos identificados nas amostras de óleo essencial de *Egletes viscosa*

Compostos	N° CAS	FM	MM (g/mol)	Classe Química
sabineno (1)	3387-41-5	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	MO
β-pineno (2)	127-91-3	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	MO
silvestreno (3)	1461-27-4	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	MO
<i>trans</i> -carveol (4)	1197-07-5	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	MA
acetato de <i>cis</i> -crisantenila (5)	67999-48-8	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	ME
acetato de <i>trans</i> -pinocarveíla (6)	1686-15-3	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	ME
acetato de <i>cis</i> -isopinocarveíla (7)	-	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	ME
isobutirato de linalila (8)	78-35-3	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	224	ME
óxido de cariofileno (9)	1139-30-6	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	SQ
9- <i>cis</i> -retinal (14)	514-85-2	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O	284	DA

Legenda: FM = Fórmula Molecular; MM = Massa Molecular; MO = Monoterpeno; MA = Álcool Monoterpenóide; ME = Éster Monoterpenóide; SQ = Sesquiterpeno; DA = Aldeído Diterpenóide

Fonte: elaborada pela autora.

A partir da identificação dos constituintes dos óleos essenciais e do estudo feito por Cunha (2003), é possível afirmar que as amostras se tratam do quimiotipo B, visto que o acetato de *cis*-isopinocarveíla (7) é o majoritário em relação ao acetato de *trans*-pinocarveíla (6), tanto nos capítulos florais, quanto na parte aérea.

Verifica-se também que a similaridade entre a composição química volátil de ambas partes é reduzida a somente dois compostos. Apesar disso, eles diferem quantitativamente, sendo que o acetato de *cis*-isopinocarveíla (7) compõe 81% dos capítulos florais e 28,34% da parte aérea; enquanto que o acetato de *trans*-pinocarveíla (6) compõe 4,15% dos capítulos e 1,09% da parte aérea. Com exceção desses dois compostos, como os demais estão presentes em somente uma das porções vegetais, pode-se inferir que o perfil químico sofre influência considerável a depender da parte extraída. Isso pode ser parcialmente explicado pela presença de diferentes estruturas secretoras especializadas na Asteraceae, sendo elas os tricomas glandulares, que são externos, e os canais, que são internos. Associado a isso, tais estruturas podem se desenvolver de forma assíncrona, produzir diferentes tipos de substâncias e divergir no processo secretor (FIGUEIREDO; BARROSO; PEDRO, 2006).

Através da Tabela 3 e 4, foram revelados oito compostos para os capítulos florais, dos quais 3 são monoterpenos (5,79%) e 5 são monoterpenóides (1 álcool - 1,04% e 4 ésteres -

93,17%), representando 100% da área do cromatograma. Para a parte aérea, foram identificados 2 ésteres de monoterpênóides (29,43%), 1 sesquiterpeno (4,3%) e 1 aldeído de diterpeno (36,81%), correspondendo a 70,54%. Nota-se que nos capítulos florais há apenas componentes de baixo peso molecular (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) e menores pontos de ebulição, isto é, monoterpenos e monoterpênóides. Já na parte aérea, há a inclusão de classes químicas com cadeias mais longas de carbono, sendo a soma delas maior. Resultados semelhantes para o quimiotipo B foram obtidos por Cunha (2003), nas amostras dos capítulos florais, e por Silva Filho (2005), na parte aérea do período de floração, os quais foram apresentados anteriormente na Tabela 2, do Item 3.4.5.2.

O padrão supracitado pode ser justificado ao considerar que o órgão reprodutivo é responsável prioritariamente pela função de atrair polinizadores. Assim, a liberação de metabólitos secundários altamente voláteis se torna um aspecto essencial para o sucesso reprodutivo da planta (KUROPKA; NEUGEBAUER; GLOMBITZA, 1991; MÁÑEZ; JIMÉNEZ; VILLAR, 1991).

Em paralelo, a abundância maior de compostos com cadeias maiores na porção que inclui folhas e caules pode estar interligado ao tipo de defesa da planta, isto é, se as moléculas são pré-fabricadas (constitutivas) ou produzidas após o ataque (induzidas). Na defesa constitutiva, o acúmulo de metabólitos secundários pode levar a autointoxicação, além de demandarem energia da planta para formá-los e mantê-los. Na induzida, embora não possua tais desvantagens, há um atraso no acionamento das defesas (KANT *et al.*, 2015). Os tricomas glandulares atuam de ambas maneiras e estão presentes nas folhas e nos caules da macela-da-terra (CORADIN; CAMILLO; PAREYN, 2018; KANT *et al.*, 2015). Assim, pode-se supor que, em função da volatilidade e da rapidez na resposta, haja uma compensação entre os dois tipos. Isso indicaria que os sesquiterpenos e os diterpenos atuam em uma linha de defesa primária, isto é, de maneira mais rápida, localizada e eficiente, devido a sua pré-produção, menor volatilidade e maior quantidade, respectivamente. Enquanto isso, os monoterpênóides agem na linha secundária, pois, embora haja um retardo para serem liberados, eles se dispersam amplamente no meio, mesmo em pequena quantidade, devido a sua alta volatilidade.

Os trabalhos referentes à composição do óleo essencial de *E. viscosa*, sumarizados na Tabela 2, não reportaram a presença do silvestreno (**3**), cujo teor obtido é de 1,87% para os capítulos. Além disso, há controvérsias a respeito desse composto ser considerado um artefato gerado durante a extração, resultado da conversão da mistura de  $\delta$ -3-careno e de  $\delta$ -2-careno, ou um hidrocarboneto de ocorrência natural, constituinte de alguns óleos voláteis (FENG *et al.*,

2021; PANDA, 2008; RAO; SIMONSEN, 1925). Nesse sentido, um teor semelhante de silvestreno no óleo essencial das flores (1,8%) foi relatado para a planta *Senecio royleanus*, da família Asteraceae (BISHT *et al.*, 2011). Em paralelo, nos estudos acerca da macela-da-terra, Craveiro (1992) foi o único que encontrou o composto  $\delta$ -3-careno (2,7%). Diante disso, embora não se possa afirmar que se trata de um artefato ou um constituinte da fração volátil, esta é a primeira vez que se reporta o silvestreno nos capítulos florais da *E. viscosa*.

Em relação à parte aérea, o constituinte majoritário é o 9-*cis*-retinal (**14**), fazendo parte de 36,81% do óleo. De forma geral, compostos diterpênicos são menos frequentes na porção volátil (TISSERAND; YOUNG, 2013) e, assim como o composto anterior, esse não foi mencionado na literatura divulgada para a macela-da-terra. Contudo, ele faz parte de 2,82% do óleo essencial extraído da resina de oleogoma da *Boswellia carterii* (Olíbano), uma planta da família Burseraceae (MIKHAEIL *et al.*, 2003). Nessa espécie, os constituintes diterpênicos pertencem à classe química mais abundante (42,5%), tal como na parte aérea de *E. viscosa*. Além disso, esse aldeído diterpenóide é um metabólito da Vitamina A, a qual possui propriedades antioxidantes. Essa função biológica é exibida também pelos aldeídos monoterpênoides e atua como resposta ao estresse oxidativo (Figura 1, Item 3.1.4.4) causado pela produção de oxigênio e de espécies reativas de oxigênio durante a fotossíntese (Reação 1) e a respiração, a qual ocorre através das folhas. A radiação ultravioleta também é responsável pelos danos oxidativos e atingem principalmente a superfície foliar (BOWLES, 2003; TAIZ *et al.*, 2018; TISSERAND; YOUNG, 2013). Tais processos naturais da planta e uma maior incidência solar sobre ela poderia esclarecer, ainda que parcialmente, a presença de um alto teor de 9-*cis*-retinal (**14**) na porção aérea.

Atribuiu-se o pico 9 (Figura 18) a este diterpenóide (**14**) porque, apesar da diferença entre o IR calculado (2245) e o IR não polar estimado em escala n-alcenos (2184), os valores fornecidos pelo software NIST: do R.Mach (797) e da probabilidade (40,2%), foram bons. Somado a isso, em algumas das frações voláteis da parte aérea da mesma espécie – que foram extraídas e analisadas com a amostra discutida, mas que não foram inseridos neste trabalho – resultaram em parâmetros similares aos citados, contribuindo para a decisão.

Por fim, retomando a Tabela 3, pode-se classificar as composições químicas quanto ao tempo de retenção. A dos capítulos é formada por aqueles com Tr menores, entre 4,324 e 14,827 min; enquanto que a da parte aérea (folhas e caules) são maiores, entre 21,115 e 34,278 min, desconsiderando o (6) e (7). Nesse contexto, como a coluna cromatográfica usada é não polar, com a fase estacionária de (5%-fenil)-metilpolisiloxano, pode-se afirmar que os compostos não

identificados (**10-13** e **15**) possuem a mesma natureza química, visto que eles interagiram mais fortemente com ela e, por consequência, foram eluídos depois. Estudos posteriores podem ser realizados para a suas determinações estruturais, a partir do isolamento por coluna cromatográfica, seguida da análise por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e de Carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ), por exemplo.

## 5.2 Comparação dos rendimentos entre as diferentes partes vegetais

A extração da macela-da-terra por hidrodestilação e o teste de umidade – descrita no Item 4.2 e 4.4, respectivamente – conduziu aos resultados detalhados na Tabela 5, na qual contém: a quantidade de biomassa utilizada para a extração; o volume de óleo essencial lido no doseador de Clevenger; o percentual de biomassa seca registrado pelo determinador de massa e a coloração-intensidade percebida dos óleos durante a extração.

Tabela 5 - Dados referentes à extração e ao teste de umidade para triplicatas da amostra do Capítulo Floral e da Parte Aérea de *Egletes viscosa*

Parâmetros	Capítulo Floral			Parte Aérea		
	R <sub>p1</sub>	R <sub>p2</sub>	R <sub>p3</sub>	R <sub>p1</sub>	R <sub>p2</sub>	R <sub>p3</sub>
Biomassa (g)	5,00	5,03	5,00	44,45	44,45	44,63
Volume de Óleo Essencial (mL)	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Percentual de Biomassa Seca (%)	84,07	84,07	84,07	90,78	90,78	90,78
Rendimento (% v/m)*	4,76	4,72	4,76	0,25	0,25	0,25
Coloração-Intensidade	amarelo-escuro			amarelo-claro		

Legenda: \*Calculado de acordo com a equação 3, do Item 4.4, baseado na matéria seca; R<sub>p</sub> = Replicata.

Fonte: elaborada pela autora.

Os cálculos para os rendimentos acima foram efetuados com base no percentual de matéria seca, obtidos pela análise de alíquotas de aproximadamente 1 g pelo determinador de umidade. Com base na Tabela 5, percebe-se que o rendimento médio de 4,74% (v/m) para a amostra dos capítulos florais é aproximadamente 19 vezes maior que o da parte aérea, equivalente a 0,25% (m/v). A produção de óleo essencial pelas inflorescências está relacionada à alocação de recursos energéticos para a reprodução da planta, visto que elas foram coletadas

no período de floração e os compostos voláteis possuem grande importância para a atração de polinizadores (FIGUEIREDO; BARROSO; PEDRO, 2006). Além disso, esses metabólitos secundários, também possuem a função de defender a planta contra ataques de predadores, devido aos seus efeitos repelentes e tóxicos, por exemplo (ESCOBAR-BRAVO *et al.*, 2023). Diante disso, a presença moderada de insetos sugadores no cultivo da macela-da-terra, como a *Bemisia tabaci* (mosca branca) (GONÇALVES *et al.*, 2023), pode ter contribuído para o significativo incremento de óleo essencial nos capítulos como estratégia adaptativa para proteger esse órgão, visto que ele é fundamental para a perpetuação da espécie. No entanto, ressalta-se que a presença elevada desses predadores pode levar a uma redução da biomassa vegetal, comprometendo a extração comercial do óleo essencial para a porção floral ou para a foliar, mesmo apresentando rendimentos razoáveis e elevados, respectivamente.



## 6 CONCLUSÃO

A extração por hidrodestilação com aparelho de Clevenger dos capítulos florais e da parte aérea de *Egletes viscosa* (L.) Less permitiu a obtenção de um óleo essencial de mesma coloração amarela, mas em diferentes intensidades. O rendimento, calculado com base na matéria seca, foi cerca de 19 vezes maior para o órgão reprodutivo (4,74%) quando comparado à parte aérea do vegetal (0,25%).

A análise por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa da fração volátil extraída, resultou na identificação de 100% dos compostos do óleo essencial dos capítulos florais, sendo 3 monoterpenos (5,79%) e 5 monoterpenóides (1 álcool - 1,04% e 4 ésteres - 93,17%) e de 70,54% para a parte aérea, sendo 2 ésteres de monoterpenóides (29,43%), 1 sesquiterpeno (4,3%) e 1 aldeído diterpênico (36,81%). A partir disso, foi possível constatar que o óleo essencial estudado se trata do quimiotipo B, devido à presença majoritária do acetato de *cis*-isopinocarveíla em relação ao acetado de *trans*-pinocarveíla. Entre os caracterizados, dois são reportados pela primeira vez na espécie, o 9-*cis*-retinal, um metabólito da Vitamina A, e o silvestreno.

Tendo em vista os resultados obtidos, tem-se a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a caracterização dos compostos não identificados por este trabalho; além da investigação acerca do controle de insetos sob o cultivo da macela-da-terra e dos fatores que levaram à presença do 9-*cis*-retinal, a fim de aumentar o rendimento da biomassa vegetal e contribuir para o interesse comercial pela parte aérea, através desse composto e suas potencialidades farmacêuticas.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. 4.1. ed. Carol Stream, Ill: Allured Pub. Corp, 2017.
- AGRA, M. de F. et al. Sinopse da Flora Medicinal do Cariri Paraibano. **Oecologia brasiliensis**, [s. l.], v. 11, p. 323–330, 2007.
- AGRA, M. de F.; FREITAS, P. F. de; BARBOSA FILHO, J. M. Synopsis of the plants known as medicinal and poisonous in Northeast of Brazil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 114–140, 2007.
- ALBUQUERQUE, U. P. de; ANDRADE, L. de H. C. Uso de recursos vegetais da caatinga: o caso do agreste do estado de pernambuco (nordeste do brasil). **Interciencia**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 336–346, 2002.
- AMBERG, N.; FOGARASSY, C. Green Consumer Behavior in the Cosmetics Market. **Resources**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 137, 2019.
- AMEYE, M. *et al.* Green leaf volatile production by plants: a meta-analysis. **New Phytologist**, [s. l.], v. 220, n. 3, p. 666–683, 2018.
- BARACUHY, J. G. de V. *et al.* Plantas medicinais de uso comum no Nordeste do Brasil. [s. l.], 2016. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/28747>. Acesso em: 4 mar. 2023.
- BAŞER, K. H. C.; BUCHBAUER, G. (org.). **Handbook of essential oils: science, technology, and applications**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2020.
- BASKER, D.; PUTIEVSKY, E. Seasonal Variation in the Yields of Herb and Essential Oil in Some Labiatae Species. **Journal of Horticultural Science**, [s. l.], v. 53, n. 3, p. 179–183, 1978.
- BIESKI, I. G. C. *et al.* Potencial econômico e terapêutico dos óleos essenciais mais utilizados no Brasil. **Revista Fitos**, [s. l.], v. 15, n. Supl 1, p. 125–137, 2022.
- BISHT, C. M. S. *et al.* 1,10β-Epoxy-6-oxofuranoeremophilane and Other Terpenoids from the Essential Oil of *Senecio royleanus* DC. **Journal of Essential Oil Research**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 102–104, 2011.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.
- BIZZO, H.; REZENDE, C. O MERCADO DE ÓLEOS ESSENCIAIS NO BRASIL E NO MUNDO NA ÚLTIMA DÉCADA. **Química Nova**, [s. l.], 2022. Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=9443&nomeArquivo=RV2022-0027.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=9443&nomeArquivo=RV2022-0027.pdf). Acesso em: 28 maio 2023.
- BORGES, R.A.X.; TELES, A. M. **Egletes in Flora e Funga do Brasil**. [S. l.], 2015. Disponível em: <http://floradobrasil2015.jbrj.gov.br/FB16093>. Acesso em: 4 jun. 2023.
- BORGES, R.A.X.; TELES, A. M. **Egletes in Lista de Espécies da Flora do Brasil**. [S. l.],

2015. Disponível em: <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB16094>. Acesso em: 2 jun. 2023.

BOWLES, E. J. **The chemistry of aromatherapeutic oils**. 3. ed. Crows Nest, N.S.W: Allen & Unwin, 2003.

BRUICE, P. Y. **Organic chemistry**. 8. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson, 2016.

CALOU, I. B. F. *et al.* Topically Applied Diterpenoids from *Egletes viscosa* (Asteraceae) Attenuate the Dermal Inflammation in Mouse Ear Induced by Tetradecanoylphorbol 13-Acetate- and Oxazolone. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 1511–1516, 2008.

CANUTO, K. M. **Desenvolvimento de um sistema de cultivo de macela-da-terra (*Egletes viscosa*) para produção de óleo essencial para a indústria de aromas e fragrâncias**. [s. l.], 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.gov.br/busca-de-projetos/-/projeto/221056/desenvolvimento-de-um-sistema-de-cultivo-de-macela-da-terra-egletes-viscosa-para-producao-de-oleo-essencial-para-a-industria-de-aromas-e-fragrancias>. Acesso em: 3 mar. 2023.

CARVALHO, I. T.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Application of microencapsulated essential oils in cosmetic and personal healthcare products - a review. **International Journal of Cosmetic Science**, [s. l.], v. 38, n. 2, p. 109–119, 2016.

CLEVENGER, J. F. Apparatus for the Determination of Volatile Oil\*. **The Journal of the American Pharmaceutical Association (1912)**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 345–349, 1928.

CORADIN, L. (ed); CAMILLO, J. (ed); PAREYN, F. G. C. (ed). **Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial: plantas para o futuro: região Nordeste**. Brasília, DF: MMA: Ministério do Meio Ambiente, 2018. (Biodiversidade, v. 51). *E-book*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/publicacoes-mma>. Acesso em: 2 mar. 2023.

CORRÊA JUNIOR, C.; SCHEFFER, M. C. **Boas Práticas Agrícolas (BPA) de Plantas Medicinais, Aromáticas e Condimentares**. Curitiba: Instituto Emater, 2013.

CRAVEIRO, A. A. *et al.* Essential Oil from Flower Heads of *Egletes viscosa* Less. **Journal of Essential Oil Research**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 639–640, 1992.

CSEKE, L. J.; KAUFMAN, P. B.; KIRAKOSYAN, A. The Biology of Essential Oils in the Pollination of Flowers. **Natural Product Communications**, [s. l.], v. 2, n. 12, p. 1934578X0700201, 2007.

CUNHA, A. N. **Aspectos químicos do estudo interdisciplinar (químico, farmacológico, botânico e agrônomo) de *Egletes viscosa* Less**". 2003. Universidade Federal do Ceará, [s. l.], 2003.

ESCOBAR-BRAVO, R. *et al.* Dynamic environmental interactions shaped by vegetative plant volatiles. **Natural Product Reports**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 840–865, 2023.

FAGBEMI, K. O.; AINA, D. A.; OLAJUYIGBE, O. O. Soxhlet Extraction versus Hydrodistillation Using the Clevenger Apparatus: A Comparative Study on the Extraction of a Volatile Compound from *Tamarindus indica* Seeds. **The Scientific World Journal**, [s. l.],

v. 2021, p. 1–8, 2021.

FENG, X. *et al.* Chemical composition and diversity of the essential oils of *Juniperus rigida* along the elevations in Helan and Changbai Mountains and correlation with the soil characteristics. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 159, p. 113032, 2021.

FIGUEIREDO, A. C. *et al.* Composition of the Essential Oils from Leaves and Flowers of *Achillea millefolium* L. ssp. *millefolium*. **Flavour and Fragrance Journal**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 219–222, 1992.

FIGUEIREDO, A. C. *et al.* Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils. **Flavour and Fragrance Journal**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 213–226, 2008.

FIGUEIREDO, A. C.; BARROSO, J. G.; PEDRO, L. G. As plantas aromáticas e medicinais. Factores que afectam a produção. *Em: POTENCIALIDADES E APLICAÇÕES DAS PLANTAS AROMÁTICAS E MEDICINAIS*. 3. ed. [S. l.: s. n.], 2006. p. 1–18.

FIRINO, F. G. **macela (*Egletes viscosa*)**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.inaturalist.org/photos/148524438>. Acesso em: 2 jun. 2023.

FLORA DO BRASIL. **Flora e Funga do Brasil**. [S. l.], 2023. Disponível em: <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/listaBrasil/ConsultaPublicaUC/ConsultaPublicaUC.do#CondicaoTaxonCP>. Acesso em: 7 mar. 2023.

FUNK, V. A. (org.). **Systematics, evolution, and biogeography of the compositae**. Washington, DC: IAPT, International Association for Plant Taxonomy, 2009.

GASPAR, J. A.; WILLS, T. **A poster of twelve different species of flowers of the family Asteraceae, belonging to the three most representative subfamilies: Asteroideae, Cichorioideae and Carduoideae**. [S. l.], 2008. Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Asteracea\\_poster\\_3.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Asteracea_poster_3.jpg). Acesso em: 1 jun. 2023.

GILBERT, J. C.; MARTIN, S. F. **Experimental organic chemistry: a miniscale and microscale approach**. 5. ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning, 2016. (Brooks/Cole laboratory series for organic chemistry).

GONÇALVES, M. W. O. *et al.* Estudo preliminar sobre a época de colheita na produção de macela-da-terra (*Egletes viscosa*, Less.). **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 5412–5424, 2023.

GROTH, D. **Glossário Ilustrado de Morfologia**. Brasília: [s. n.], 2009. *E-book*. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/sementes-e-mudas/publicacoes-sementes-e-mudas/glossario-ilustrado-de-morfologia/view>. Acesso em: 4 mar. 2023.

GUEDES, M. M. *et al.* Gastroprotective Mechanisms of Centipedic Acid, a Natural Diterpene from *Egletes viscosa* LESS. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 1351–1355, 2008.

GUENTHER, E. **The essential oils-Vol 1: History-origin in plants-production-analysis**. [S. l.]: Read Books Ltd, 2014.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 9. ed. [S. l.: s. n.], 2017.

HASHEMI, S. M. B.; KHANEGHAH, A. M.; SANT'ANA, A. de S. **Essential oils in food processing: chemistry, safety and applications**. Hoboken (N.J.): IFT press / Wiley Blackwell, 2018. (IFT Press Series).

HUNTER, M. **Essential oils: art, agriculture, science, industry and entrepreneurship (a focus on the Asia-Pacific region)**. New York: Nova Science Publishers, 2009. (Agriculture issues and policies series).

ISO. **ISO 9235:2013(en) Aromatic natural raw materials — Vocabulary**. [S. l.], 2013. Disponível em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9235:ed-2:v1:en>. Acesso em: 28 fev. 2023.

KADEREIT, J. W.; JEFFREY, C. (org.). **Flowering plants: Eudicots, Asterales**. Berlin; New York: Springer, 2007. (The families and genera of vascular plants, v. 8).

KANT, M. R. *et al.* Mechanisms and ecological consequences of plant defence induction and suppression in herbivore communities. **Annals of Botany**, [s. l.], v. 115, n. 7, p. 1015–1051, 2015.

KUMAR, P. *et al.* Efficacy of *Mentha piperita* and *Mentha citrata* essential oils against housefly, *Musca domestica* L. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 39, p. 106–112, 2012.

KUROPKA, G.; NEUGEBAUER, M.; GLOMBITZA, K.-W. Essential Oils of *Achillea ptarmica*. **Planta Medica**, [s. l.], v. 57, n. 05, p. 492–494, 1991.

LIMA, M. A. S. *et al.* Biologically active flavonoids and terpenoids from *Egletes viscosa*. **Phytochemistry**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 217–223, 1996.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2002.

MAHANTA, B. P. *et al.* Thermolabile essential oils, aromas and flavours: Degradation pathways, effect of thermal processing and alteration of sensory quality. **Food Research International**, [s. l.], v. 145, p. 110404, 2021.

MÁÑEZ, S.; JIMÉNEZ, A.; VILLAR, A. Volatiles of *Sideritis mugronensis* Flower and Leaf. **Journal of Essential Oil Research**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 395–397, 1991.

MELO, C. M. Estudo da atividade antiinflamatória e antinociceptiva da lactona do ácido hawtriwaico, diterpeno de *egletes viscosa* less, em camundongos: possíveis mecanismos. [s. l.], 2006. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/2257>. Acesso em: 4 mar. 2023.

MIKHAEIL, B. R. *et al.* Chemistry and Immunomodulatory Activity of Frankincense Oil. **Zeitschrift für Naturforschung C**, [s. l.], v. 58, n. 3–4, p. 230–238, 2003.

MISHARINA, T. A.; POLSHKOV, A. N. Antioxidant Properties of Essential Oils: Autoxidation of Essential Oils from Laurel and Fennel and of Their Mixtures with Essential Oil from Coriander. **Applied Biochemistry and Microbiology**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 610–618, 2005.

MOHRIG, J. R. **Laboratory techniques in organic chemistry: supporting inquiry-driven experiments**. 4. ed. New York, NY: W.H. Freeman, 2014.

NUMPAQUE, M. A. *et al.* Thymol and carvacrol: biotransformation and antifungal activity against the plant pathogenic fungi *Colletotrichum acutatum* and *Botryodiplodia theobromae*. **Tropical Plant Pathology**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 3–13, 2011.

OLIVEIRA NETO, E. V. D. **Asteraceae medicinais ocorrentes no estado de Pernambuco**. 2021. bachelorThesis - Brasil, [s. l.], 2021. Disponível em: <http://repository.ufrpe.br/handle/123456789/3649>. Acesso em: 4 mar. 2023.

OREOPOULOU, A.; TSIMOGIANNIS, D.; OREOPOULOU, V. Extraction of Polyphenols From Aromatic and Medicinal Plants: An Overview of the Methods and the Effect of Extraction Parameters. *Em: POLYPHENOLS IN PLANTS*. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 243–259. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128137680000256>. Acesso em: 29 maio 2023.

PANDA, H. **Handbook on oleoresin and pine chemicals: (rosin, terpene derivatives, tall oil, resin & dimer acids)**. Delhi, India.: Asia Pacific Business Press, 2008.

PASTER, N. *et al.* Antifungal Activity of Oregano and Thyme Essential Oils Applied as Fumigants Against Fungi Attacking Stored Grain. **Journal of Food Protection**, [s. l.], v. 58, n. 1, p. 81–90, 1995.

POVH, J. A. *et al.* Estudo Etnobotânico de plantas medicinais na comunidade Boa Vista, Prata – MG. **Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research medium**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 3, 2014.

POWO. **Plants of the World Online. Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew**. [S. l.], 2023. Disponível em: <http://www.plantsoftheworldonline.org/>. Acesso em: 1 jun. 2023.

PRICE, S.; PRICE, L. **Aromatherapy for health professionals**. 3. ed. Philadelphia, PA: Churchill Livingstone/Elsevier, 2007.

RAO, B. S.; SIMONSEN, J. L. CCCXLII.—The occurrence of sylvestrene. **J. Chem. Soc., Trans.**, [s. l.], v. 127, n. 0, p. 2494–2499, 1925.

REGNAULT-ROGER, C.; VINCENT, C.; ARNASON, J. T. Essential Oils in Insect Control: Low-Risk Products in a High-Stakes World. **Annual Review of Entomology**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 405–424, 2012.

RIELA, S. *et al.* Effects of solvent-free microwave extraction on the chemical composition of essential oil of *Calamintha nepeta* (L.) Savi compared with the conventional production method. **Journal of Separation Science**, [s. l.], v. 31, n. 6–7, p. 1110–1117, 2008.

ROCHA, F. D. D. **Botanica medica cearense**. Ceará: [s. n.], 1919. p. 74 *E-book*. Disponível em: <https://www.biodiversitylibrary.org/bibliography/63779>.

SADGROVE, N.; JONES, G. A Contemporary Introduction to Essential Oils: Chemistry, Bioactivity and Prospects for Australian Agriculture. **Agriculture**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 48–102, 2015.

SANTOS, A. S. *et al.* **Descrição de sistema e de métodos de extração de óleos essenciais e determinação de umidade de biomassa em laboratório.** 2004. Disponível em: Acesso em: 11 jun. 2023.

SCHMAUS, G.; KUBECZKA, K.-H. The Influence of Isolation Conditions on the Composition of Essential Oils Containing Linalool and Linalyl Acetate. *Em*: SVENDSEN, A. B.; SCHEFFER, J. J. C. (org.). **Essential Oils and Aromatic Plants.** Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. p. 127–134. *E-book.* Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5137-2\\_10](http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5137-2_10). Acesso em: 25 maio 2023.

SEMA; GTZ. **Lista Vermelha da Flora Ameaçada no Estado do Paraná (SEMA, 1995) - atualização de grafias.** 2020.

SHELLIE, R. A. Gas Chromatography. *Em*: ENCYCLOPEDIA OF FORENSIC SCIENCES. [S. l.]: Elsevier, 2013. p. 579–585. *E-book.* Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123821652002452>. Acesso em: 30 maio 2023.

SIBBR. **Catálogo Taxonômico da Fauna do Brasil e Lista da Flora do Brasil 2020.** [S. l.], 2020. Disponível em: <https://ala-bie.sibbr.gov.br/ala-bie/species/285169#>.

SIBBR. **Lista Vermelha de Ameaça da Flora Brasileira 2014 do CNCFlora.** [S. l.], 2014. Disponível em: <http://cncflora.jbrj.gov.br/portal/pt-br/listavermelha>. Acesso em: 4 jun. 2023.

SIEGEL, J. A.; SAUKKO, P. J.; HOUCK, M. M. **Encyclopedia of forensic sciences.** 2. ed. London, UK Waltham, MA, USA: Elsevier, Academic Press, 2013.

SILVA, K. T. D. **A Manual on the Essential Oil Industry.** [S. l.: s. n.], 1995.

SILVA, A. A.; ANDRADE, L. D. H. C. Utilização de espécies de Asteraceae por comunidades rurais do nordeste do Brasil: relatos em Camocim de São Félix, Pernambuco. **Biotemas**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 93–104, 2013.

SILVA FILHO, F. A. e. **Estudo fitoquímico de *Egletes viscosa* Less (Asteraceae), Quimiotipo-B.** 2005. Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza-CE, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.

SIMÕES, C. M. de O. *et al.* **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 6. ed. Porto Alegre: [s. n.], 2007.

STAUFFER, E.; DOLAN, J. A.; NEWMAN, R. Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry. *Em*: FIRE DEBRIS ANALYSIS. [S. l.]: Elsevier, 2008. p. 235–293. *E-book.* Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780126639711500129>. Acesso em: 30 maio 2023.

TAIZ, L. *et al.* **Fundamentals of plant physiology.** 1. ed. New York, NY: Published in the United States of America by Oxford University Press, 2018.

TISSERAND, R.; YOUNG, R. **Essential oil safety: a guide for health care professionals.**

2. ed. Edinburgh: Elsevier Ltd, 2013.

TUREK, C.; STINTZING, F. C. Stability of Essential Oils: A Review: Stability of essential oils. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 40–53, 2013.

UNIRIO. **Glossário — Herbário**. [S. l.], 2019. Disponível em: <http://www.unirio.br/ccbs/ibio/herbariohuni/glossario-da-colecao-didatica-do-canto-das-flores>. Acesso em: 4 mar. 2023.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. [s. l.], 1963. Disponível em: <http://worldveg.tind.io/record/1766>.

WINK, M. Evolution of secondary metabolites from an ecological and molecular phylogenetic perspective. **Phytochemistry**, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 3–19, 2003.

ZAPPI, D. C. *et al.* Growing knowledge: an overview of Seed Plant diversity in Brazil. **Rodriguésia**, [s. l.], v. 66, n. 4, p. 1085–1113, 2015.