

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE ALCACHOFRA
(*Cynara scolymus* L.) POR CROMATOGRÁFIA GASOSA
MONODIMENSIONAL E BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

CAROLINE SAUCIER

Porto Alegre, julho de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CAROLINE SAUCIER

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE ALCACHOFRA
(*Cynara scolymus* L.) POR CROMATOGRAFIA GASOSA
MONODIMENSIONAL E BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

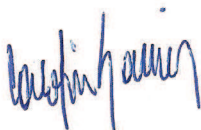
Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora:
Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques

Porto Alegre, julho de 2013.

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações, as quais foram devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre fevereiro de 2011 e julho de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Professora Doutora Rosângela Assis Jacques.



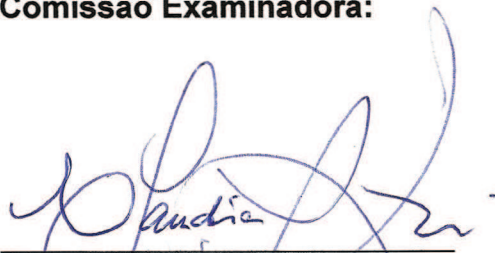
Caroline Saucier
Mestranda



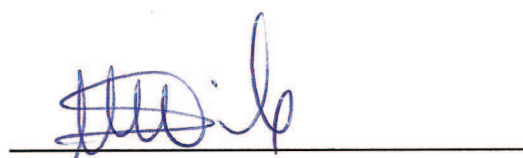
Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques
Orientadora

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada na sua forma final pela orientadora e pela comissão examinadora do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGQ/UFRGS).

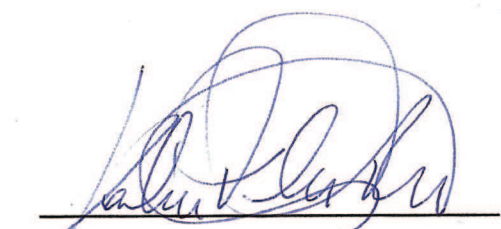
Comissão Examinadora:



Prof. Dra. Cláudia Alcaraz Zini
UFRGS



Prof. Dra. Márcia Messias da Silva
UFRGS



Prof. Dra. Valéria Flores Péres
UFCSPA



Prof. Dra. Rosângela Assis Jacques
Orientadora

“O amor nunca falha.”

1 Coríntios 13:8

*“Você não sabe o quão forte é até que
ser forte seja sua única alternativa.”*

Desconhecido

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À profa. Rosângela Jacques, pela orientação, confiança e incentivo. Agradeço por todo o amadurecimento profissional proporcionado ao longo deste trabalho.

À profa. Eline Caramão, pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica.

À profa. Cláudia Zini, pelas valiosas sugestões e questionamentos realizados ao longo do trabalho.

À profa. Claudia Cardoso, pelas importantes contribuições técnicas.

Ao prof. José Vladimir de Oliveira e à Sibeles Rosso, por possibilitarem a realização das extrações por fluido supercrítico na UFSC.

Aos colegas do laboratório, pelo apoio técnico, amizade e por tornarem o ambiente de trabalho tão agradável.

Ao aluno de Iniciação Científica Allan Polidoro, pela inestimável colaboração na execução deste trabalho, sempre com muita responsabilidade e presteza.

À Anaí Loreiro e ao Marcelo Migliorini, pela inesgotável disposição para ajudar.

Aos colegas Jaderson Schneider, Marcia Brasil e Elisabete Machado, pelo grande auxílio durante as análises cromatográficas e o tratamento dos dados.

À Adriana Aita, pela ajuda na montagem da exsiccata da alcachofra.

Aos colegas de mestrado Carla Ruschel, Marcus Fraga e Claudia Silva, pelo companheirismo durante as horas de estudo.

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Química da UFRGS, pelo apoio técnico.

À minha família, pelo amor e incentivo.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE ESTE TRABALHO

Resumos em Eventos Científicos

Saucier, C.; Polidoro, A.S.; dos Santos, A.L.; Jacques, R.A.; Cardoso, C.A.L.; Vieira, M.C.; Caramão, E.B. “Análise qualitativa de extratos apolares das folhas de *Campomaneisa guazumifolia* empregando cromatografia gasosa”, XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XIV), 2012, Florianópolis.

dos Santos, A.L.;, Saucier, C.; Polidoro, A.S.; Jacques, R.A.; Cardoso, C.A.L.; Vieira, M.C.; Caramão, E.B. “Análise qualitativa de extratos apolares das folhas de *Campomaneisa adamantium* empregando cromatografia gasosa”, XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XIV), 2012, Florianópolis.

dos Santos, A.L.;, Saucier, C.; Polidoro, A.S.; Jacques, R.A.; Cardoso, C.A.L.; Vieira, M.C.; Caramão, E.B. “Análise qualitativa do óleo essencial das folhas de *Campomaneisa guazumifolia*”, XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XIV), 2012, Florianópolis.

Polidoro, A.S.; dos Santos, A.L.; Saucier, C.; Péres, V.F.; Moura, D.J.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. “Extração por fluido supercrítico e análise qualitativa por GC/qMS das folhas de *Plantago major*”, XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XIV), 2012, Florianópolis.

Saucier, C.; Polidoro, A.S.; dos Santos, A.L.; Schneider, J.K.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. “Characterization of artichoke (*Cynara scolymus* L.) essential oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC/qMS)”, 15th International Symposium on Extraction Technologies, 2013, João Pessoa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	4
1.1.1. Objetivo Geral	4
1.1.2. Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ALCACHOFRA (<i>Cynara scolymus</i> L.)	6
2.2. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO APLICÁVEIS A PLANTAS	13
2.2.1. Extração Assistida por Ultrassom	14
2.2.2. Extração por Fluido Supercrítico	16
2.2.3. Extração por Hidrodestilação	18
2.2.3.1. Óleos Essenciais	20
2.3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE AMOSTRAS VEGETAIS	23
2.3.1. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. PREPARO DA AMOSTRA	29
3.2. MATERIAIS E SOLVENTES	30
3.3. EMPREGO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE ALCACHOFRA	30
3.3.1. Extração Assistida por Ultrassom	30
3.3.1.1. Extração Sequencial	30
3.3.1.2. Extrato Hidroalcoólico	32
3.3.2. Extração por Fluido Supercrítico	33
3.3.3. Extração por Hidrodestilação	36
3.4. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	37
3.4.1. Extratos Obtidos por Extração Assistida por Ultrassom	37
3.4.2. Extratos Obtidos por Extração por Fluido Supercrítico e Hidrodestilação	37

3.5. TRATAMENTO DOS DADOS	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. EMPREGO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE ALCACHOFRA	41
4.1.1. Extração Assistida por Ultrassom	41
4.1.1.1. Extração Sequencial	41
4.1.1.2. Extrato Hidroalcoólico	50
4.1.2. Extração por Fluido Supercrítico	57
4.1.3. Extração por Hidrodestilação	63
4.2. RESUMO DOS RESULTADOS	82
5. CONCLUSÕES	84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
7. ANEXO	97

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Exemplos da aplicação de ultrassom na extração de plantas	15
Tabela II	Aplicações da extração com fluido supercrítico a plantas	17
Tabela III	Exemplos de trabalhos científicos que utilizaram hidrodestilação com Clevenger para extração de óleos essenciais de plantas	19
Tabela IV	Rendimentos dos extratos obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial expressos em percentagem de massa de extrato (g) em relação à massa de material vegetal seco (% m/m)	41
Tabela V	Resultados das análises dos extratos de folhas de alcachofra obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial com hexano, diclorometano e acetato de etila	43
Tabela VI	Rendimentos dos extratos expressos em percentagem de massa de extrato (g) obtida após extração líquido-líquido em relação à massa de extrato liofilizado (% m/m)	50
Tabela VII	Resultados das análises dos extratos obtidos por extração líquido-líquido com hexano, diclorometano e acetato de etila a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra	52
Tabela VIII	Resultados das análises dos extratos de folhas de alcachofra obtidos por extração por fluido supercrítico com CO ₂ e com CO ₂ + 5% de acetato de etila	58
Tabela IX	Resultados da análise por cromatografia gasosa monodimensional do óleo essencial das folhas de alcachofra	64
Tabela X	Resultados da análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente do óleo essencial das folhas de alcachofra	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema representativo da planta de alcachofra com suas partes comestíveis e folhas em destaque	6
Figura 2	Esquema das fórmulas estruturais dos derivados do ácido cafeoilquínico presentes em alcachofra	8
Figura 3	Fórmulas estruturais dos flavonoides apigenina (A), luteolina (B), cianidina (C), peonidina (D) e delphinidina (E)	9
Figura 4	Fórmulas estruturais dos glicosídeos de flavonas identificados em tecidos de alcachofra: (A) luteolina-7-O-glicosídeo (cinarosídeo), (B) luteolina-7-O-rutinosídeo (escolimosídeo), (C) apigenina-7-O-glicosídeo e (D) apigenina-7-O-rutinosídeo	10
Figura 5	Fórmulas estruturais de algumas antocianinas identificadas em cabeças de alcachofra. (A) cianidina 3-O- β -glicosídeo, (B) cianidina 3-O- β -soforosídeo, (C) cianidina 3-cafeoilglicosídeo, (D) cianidina 3,5-diglicosídeo, (E) cianidina 3-(3"-malonil)glicosídeo, (F) cianidina 3-(6"-malonil)glicosídeo, (G) peonidina 3-O- β -glicosídeo e (H) peonidina 3-(6"-malonil)glicosídeo	11
Figura 6	Fórmula estrutural da inulina	12
Figura 7	Fórmulas estruturais das lactonas sesquiterpênicas cinaropicrina (A) e grosheimina (B)	13
Figura 8	Esquema simplificado de um processo de extração supercrítica composto por: (A) cilindro de CO ₂ , (B) bomba de alta pressão, (C) célula de extração, (D) válvula de descompressão e (E) frasco coletor	18
Figura 9	Esquema de extração de óleo essencial com o equipamento de Clevenger	19
Figura 10	Esqueleto de isopreno formado por cinco carbonos e fórmula estrutural de uma unidade de isopreno	20
Figura 11	Estruturas de algumas moléculas de terpenos para visualização do arranjo das unidades de isopreno	21

Figura 12	Esquema do arranjo “cabeça-cauda” dos esqueletos carbonados dos mono e sesquiterpenos	22
Figura 13	Diagrama representativo das partes de um equipamento empregado em cromatografia gasosa bidimensional abrangente	24
Figura 14	Geração e visualização do sinal cromatográfico por GCxGC	26
Figura 15	Esquema de funcionamento do modulador de <i>loop</i>	27
Figura 16	Fotografia da exsicata da planta de alcachofra (<i>Cynara scolymus</i> L.)	29
Figura 17	Fotografia do banho de ultrassom utilizado na extração das folhas de alcachofra	31
Figura 18	Fluxograma do procedimento de extração assistida por ultrassom sequencial para obtenção dos extratos das folhas de alcachofra	32
Figura 19	Fluxograma do procedimento de extração para obtenção do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra	33
Figura 20	Esquema representativo da unidade de extração por fluido supercrítico utilizada nos experimentos. (A) cilindro de CO ₂ , (B) e (C) banhos termostáticos, (D) extrator, (E) frasco coletor, (F) bomba de alta pressão, (G) medidor de pressão e (H) válvula micrométrica com sistema de aquecimento	34
Figura 21	Fotografia da unidade de SFE utilizada nos experimentos	35
Figura 22	Fluxograma do procedimento de extração por fluido supercrítico das folhas de alcachofra	35
Figura 23	Fotografia do aparelho de Clevenger durante o processo de hidrodestilação das folhas de alcachofra	36
Figura 24	Fluxograma do procedimento de hidrodestilação das folhas de alcachofra	36
Figura 25	Cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial com (A) hexano, (B) diclorometano e (C) acetato de etila	42
Figura 26	Espectros de massas da grosheimina da amostra (A) e da biblioteca NIST 05 (B) e do lupeol da amostra (C) e da biblioteca NIST 05 (D)	49

Figura 27	Influência do solvente na composição dos extratos obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial em termos das áreas cromatográficas percentuais das classes químicas de compostos tentativamente identificados	50
Figura 28	Cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por extração líquido-líquido com (A) hexano, (B) diclorometano e (C) acetato de etila a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra	51
Figura 29	Influência do solvente na composição dos extratos obtidos por extração líquido-líquido em termos das áreas cromatográficas percentuais das classes químicas de compostos tentativamente identificados	56
Figura 30	Cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por extração por fluido supercrítico com (A) CO ₂ e (B) CO ₂ + 5% de acetato de etila	57
Figura 31	Influência do uso de cossolvente na composição dos extratos obtidos por extração por fluido supercrítico em termos das áreas percentuais das classes químicas de compostos tentativamente identificados	62
Figura 32	Cromatograma de corrente iônica total do óleo essencial das folhas de alcachofra (A) e ampliações do mesmo (B) e (C)	63
Figura 33	Diagrama de cores do óleo essencial das folhas de alcachofra	66
Figura 34	Diagrama tridimensional do óleo essencial das folhas de alcachofra	66
Figura 35	Gráfico de dispersão de todas as classes e subclasses de compostos identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente	75
Figura 36	Gráfico de dispersão dos aldeídos identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente	76
Figura 37	Gráfico de dispersão dos norisoprenoides identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente	76

- Figura 38** Gráfico de dispersão dos monoterpenos e sesquiterpenos identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente **77**
- Figura 39** Exemplo de separação na segunda dimensão de dois compostos do óleo essencial das folhas de alcachofra que apresentaram tempos de retenção semelhantes na primeira dimensão. (A) benzaldeído ($^1t_R = 21$ min; $^2t_R = 1,72$ s) e (B) (*Z*)-2-heptenal ($^1t_R = 20,75$ min; $^2t_R = 1,12$ s) **78**
- Figura 40** Exemplo de separação na segunda dimensão de três compostos do óleo essencial de folhas de alcachofra que apresentaram tempos de retenção semelhantes na primeira dimensão. (A) di-hidroactinolídeo ($^1t_R = 58,75$ min; $^2t_R = 2,95$ s), (B) 2,4,4-trimetil-3-(3-metilbutil)-ciclo-hex-2-enona ($^1t_R = 58,33$ min; $^2t_R = 1,84$ s) e (C) pseudoionona ($^1t_R = 58,67$ min; $^2t_R = 1,72$ s) **79**
- Figura 41** Exemplo de separação na segunda dimensão de quatro compostos do óleo essencial de folhas de alcachofra que apresentaram tempos de retenção semelhantes na primeira dimensão. (A) oxoforona ($^1t_R = 33,50$ min; $^2t_R = 2,02$ s), (B) cânfora ($^1t_R = 33,58$ min; $^2t_R = 1,63$ s), (C) *cis*-verbenol ($^1t_R = 33,58$ min; $^2t_R = 1,39$ s) e (D) 5-etil-6-metil-(*E*)-3-hepten-2-ona ($^1t_R = 33,67$ min; $^2t_R = 1,15$ s) **79**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

¹D	Primeira dimensão
1D-GC	Cromatografia gasosa monodimensional (do inglês <i>one-dimensional gas chromatography</i>)
¹t_R	Tempo de retenção na primeira dimensão
²D	Segunda dimensão
²t_R	Tempo de retenção na segunda dimensão
GC/qMS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (do inglês <i>gas chromatography with quadrupole mass spectrometry</i>)
GC×GC	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês <i>two-dimensional gas chromatography</i>)
GC×GC/qMS	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (do inglês <i>two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry</i>)
HD	Hidrodestilação
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês <i>high performance liquid chromatography</i>)
LLE	Extração líquido-líquido (do inglês <i>liquid-liquid extraction</i>)
LTPRI	Índice de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês <i>linear temperature programmed retention index</i>)
m/z	Massa/carga
SCAN	Modo de operação de varredura
SFE	Extração por fluido supercrítico (do inglês <i>supercritical fluid extraction</i>)
SIM	Monitoramento de íon selecionado (do inglês <i>single ion monitoring</i>)
TIC	Cromatograma de corrente iônica total (do inglês <i>total ion current chromatogram</i>)
UAE	Extração assistida por ultrassom (do inglês <i>ultrasonic-assisted extraction</i>)

RESUMO

A alcachofra (*Cynara scolymus* L.), planta herbácea perene que pertence à família Asteraceae, é amplamente cultivada em todo o mundo. As folhas secas de alcachofra têm sido utilizadas na medicina popular principalmente por suas atividades colerética e hepatoprotetora. Neste trabalho três diferentes técnicas de extração (extração assistida por ultrassom - UAE, extração por fluido supercrítico - SFE e hidrodestilação - HD) foram empregadas no estudo da composição química das folhas de alcachofra. A identificação dos compostos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC×GC/qMS). Os compostos majoritários tentativamente identificados nos extratos de folhas de alcachofra obtidos por UAE foram grosheimina, β -amirina, lupeol, fitol, ácido linoleico, ácido palmítico e hidrocarbonetos de cadeia longa. Para os extratos obtidos por SFE, os constituintes mais abundantes foram lupeol e hidrocarbonetos de cadeia longa. Os extratos hidroalcoólicos das folhas de alcachofra exibiram alto conteúdo dos compostos bioativos grosheimina e lupeol. O óleo essencial das folhas de alcachofra apresentou 142 compostos, classificados essencialmente como terpenos, sesquiterpenos, norisoprenoides, lactonas, álcoois, ácidos graxos, cetonas e aldeídos. Os componentes majoritários positivamente e tentativamente identificados foram 2,2-dimetil-4-pentenal, furfural, (*E*)-2-hexenal, benzaldeído, α -metil- γ -butirolactona, 1-octen-3-ona, acetaldeído benzênico, (*E*)- β -damascenona, β -ionona, díciclo-hexil-metanona e dihidroactinolídeo. Estes resultados demonstram o maior poder de resolução e capacidade de pico da GC×GC/qMS em relação à GC/qMS. O presente estudo representa uma importante contribuição para o conhecimento da composição química das folhas de alcachofra, principalmente para seus componentes voláteis.

ABSTRACT

Artichoke (*Cynara scolymus* L.) is an herbaceous perennial plant, which belongs to the Asteraceae family, which is widely cultivated all over the world. Dried leaves of artichoke have long been used in folk medicine for their choleric and hepatoprotective activities. In this work three different extraction techniques (ultrasonic-assisted extraction - UAE, supercritical fluid extraction - SFE and hydrodistillation - HD) were employed in the study of chemical composition of the artichoke leaves. Compound identification was accomplished by gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC/qMS) and two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC×GC/qMS). Major compounds tentatively identified in the UAE extracts of artichoke leaves were grosheimin, β -amiryn, lupeol, phytol, linoleic acid, palmitic acid and long chain hydrocarbons. From SFE extract, lupeol and long chain hydrocarbons were the most abundant constituents. Hydroalcoholic extracts from artichoke leaves exhibited higher content of bioactive compounds grosheimin and lupeol. The essential oil from artichoke's leaves showed 142 compounds, which essentially were classified as terpenes, sesquiterpenes, norisoprenoids, lactones, alcohols, fatty acids, ketones and aldehydes. Major components positively and tentatively identified were 2,2-dimethyl-4-pentenal, furfural, (*E*)-2-hexenal, benzaldehyde, α -methyl- γ -butirolactone, 1-octen-3-one, benzene acetaldehyde, (*E*)- β -damascenone, β -ionone, dicyclohexylmethanone and dihydroactinidiolide. These results demonstrated the higher resolving power and peak capacity of GC×GC/qMS against GC/qMS. Current study represents an important contribution to the knowledge of the chemical composition of artichoke leaves, mainly to its volatile components.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A utilização de plantas para tratamento, cura e prevenção de doenças é uma das mais antigas formas de prática medicinal. Aproximadamente 80% de todos os medicamentos do mundo foram originalmente obtidos de plantas, especialmente as encontradas em regiões tropicais.^{1,2}

Planta medicinal é toda espécie vegetal, cultivada ou não, utilizada com propósitos terapêuticos.³ Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), são considerados medicamentos fitoterápicos os obtidos com emprego exclusivo de plantas medicinais ou suas partes, frescas ou secas, que apresentam efeitos de cura, alívio, tratamento ou prevenção de doenças ou afetam qualquer função do organismo humano.⁴ Não se considera medicamento fitoterápico aquele que inclui na sua composição substâncias ativas isoladas, sintéticas ou naturais, nem as associações dessas com extratos vegetais. Os medicamentos fitoterápicos, assim como todos os medicamentos, são caracterizados pelo conhecimento de sua eficácia e dos riscos de seu uso, assim como pela reprodutibilidade e constância de sua qualidade.⁵

O Ministério da Saúde possui políticas de incentivo ao uso de plantas medicinais e fitoterápicos através do Sistema Único de Saúde (SUS). O objetivo é garantir à população brasileira o acesso seguro e uso racional de plantas medicinais e fitoterápicos, promovendo o uso sustentável da biodiversidade, o desenvolvimento da agricultura familiar e da indústria nacional.⁶ Em 2008, foi divulgada a Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS (RENISUS), com base em uma lista de espécies vegetais já utilizadas nos serviços de saúde estaduais e municipais, no conhecimento tradicional e popular e em estudos químicos e farmacológicos. Essas espécies têm potencial para ampliar o número de fitoterápicos financiados pelo Governo Federal. No entanto, são necessárias pesquisas complementares que confirmem sua segurança e eficácia, definam a indicação de uso e a forma farmacêutica mais adequada, bem como a possibilidade de cultivo e produção.⁷ Entre as plantas medicinais presentes na RENISUS está a alcachofra (*Cynara scolymus* L.), cujas folhas são amplamente utilizadas em preparações fitoterápicas, com principal indicação para problemas hepáticos.⁸⁻¹¹

Existem vários métodos descritos na literatura científica para determinação dos constituintes químicos de extratos vegetais. Um dos procedimentos considerados mais adequados é a preparação de extratos hidroalcoólicos. Este tipo de extrato representa a forma farmacêutica mais usada para produtos obtidos de plantas medicinais. Após a secagem, os extratos podem ser utilizados em preparações sólidas, tais como cápsulas e comprimidos.¹²⁻¹⁴ De acordo com o Formulário de Fitoterápicos da Farmacopeia Brasileira, os extratos hidroalcoólicos de folhas de alcachofra (*Cynara scolymus* L.) possuem diversas indicações terapêuticas.¹⁵

Devido à complexidade inerente aos extratos de matrizes vegetais, a sua caracterização química geralmente envolve uma etapa de preparação da amostra para separação das substâncias de interesse da matriz da planta.¹⁶ Diversos fatores devem ser levados em consideração para a escolha da técnica de preparação, tais como as propriedades químicas dos compostos a serem extraídos, as características do material vegetal, seu grau de divisão, o meio extrator (solvente) a ser empregado, o método de extração, o custo do processo e a finalidade do extrato.¹⁷

A cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de amostras vegetais. Contudo, apesar do contínuo desenvolvimento dos equipamentos, técnicas e métodos analíticos, muitas vezes não é possível obter uma separação satisfatória dos constituintes de uma dada mistura devido à complexidade das amostras (elevado número de componentes, semelhanças estruturais, presença de isômeros e ampla faixa de concentrações dos analitos). Neste contexto, surge a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) como alternativa promissora para a análise de compostos em plantas. A GCxGC apresenta vantagens sobre a 1D-GC, tais como aumento de resolução, aumento de sensibilidade, possibilidade de distribuição organizada dos analitos no espaço bidimensional, de acordo com as semelhanças e diferenças das suas estruturas químicas e aumento da capacidade de pico.¹⁸⁻²³

As publicações científicas que empregam cromatografia gasosa (GC) para caracterização química da alcachofra são escassas. Além disso, a literatura não apresenta estudos que abordem a utilização da técnica de GCxGC com esta finalidade.

Tendo em vista a importância da ampliação do conhecimento científico acerca de plantas medicinais, bem como as potencialidades da GC×GC para análise de diferentes amostras complexas, este trabalho compreende a caracterização dos compostos das folhas de alcachofra (*Cynara scolymus* L.) empregando 1D-GC e GC×GC. Para tanto, foram utilizadas diferentes técnicas de extração: extração assistida por ultrassom, extração por fluido supercrítico e hidrodestilação.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Utilizar diferentes técnicas de extração (extração assistida por ultrassom, extração por fluido supercrítico e hidrodestilação) e cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente na análise dos compostos químicos das folhas de alcachofra.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Adaptar métodos de extração dos compostos das folhas de alcachofra usando as técnicas de extração assistida por ultrassom, extração por fluido supercrítico e hidrodestilação, comparando-as qualitativamente e semi-quantitativamente;
- Caracterizar os diferentes extratos por cromatografia gasosa monodimensional acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS, do inglês *gas chromatography/mass spectrometry*);
- Caracterizar os extratos hidroalcoólicos das folhas de alcachofra obtidos por extração assistida por ultrassom através da GC/qMS;
- Caracterizar o óleo essencial obtido por GC/qMS e por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC×GC/qMS, do inglês *two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry*);
- Verificar o potencial da GC×GC/qMS na separação e identificação dos compostos presentes no óleo essencial das folhas de alcachofra.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ALCACHOFRA (*Cynara scolymus* L.)

A alcachofra (*Cynara scolymus* L.), planta herbácea perene da família Asteraceae, é originária da região mediterrânea e tem sido utilizada mundialmente para fins alimentícios e medicinais.²⁴⁻²⁶ Esta planta é amplamente cultivada por causa de suas grandes inflorescências imaturas, conhecidas como “cabeças”, com brácteas e receptáculos comestíveis, que representam um importante componente da dieta mediterrânea e constituem uma fonte rica de compostos bioativos, fibras e minerais. Adicionalmente, suas folhas têm sido utilizadas desde os tempos antigos por seus efeitos benéficos e terapêuticos.²⁷⁻²⁹ A **Figura 1** apresenta um esquema da planta de alcachofra com suas partes comestíveis e folhas em destaque.

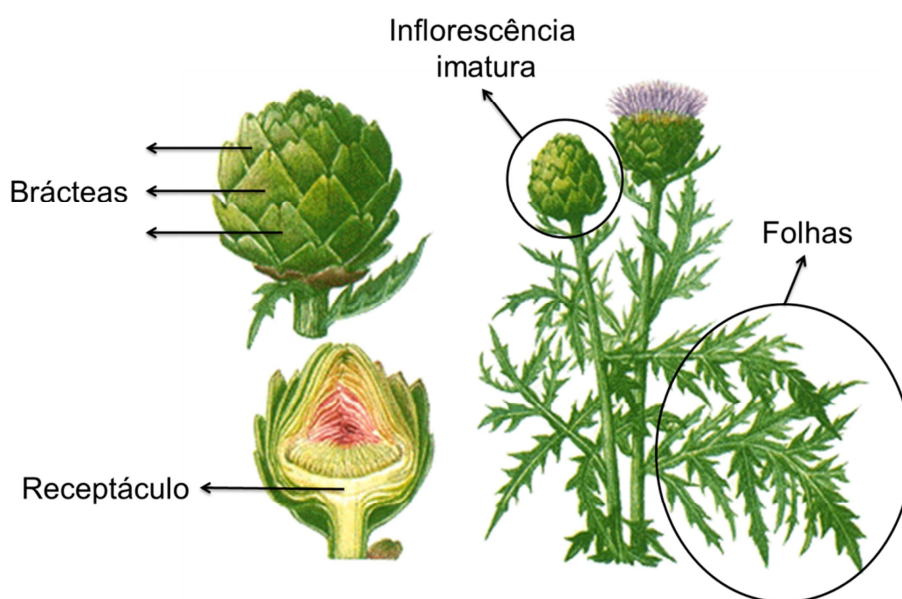


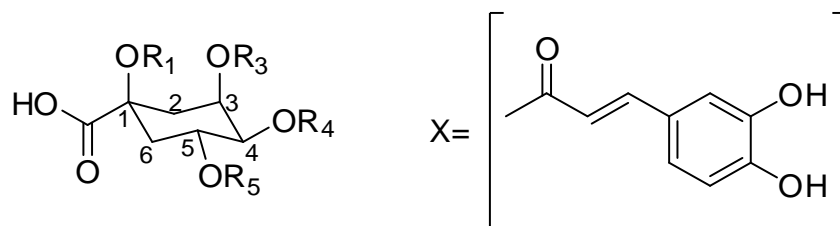
Figura 1. Esquema representativo da planta de alcachofra com suas partes comestíveis e folhas em destaque.

A contribuição da alcachofra para a economia agrícola da região mediterrânea é significativa, com uma produção anual de cerca de 770000 toneladas (t) (acima de 60% da produção total mundial, com mais de 80000 hectares de terra cultivada). A Itália lidera a produção mundial (aproximadamente 474000 t), seguida por Espanha (215000 t), França (55000 t) e Grécia (25000 t). Também há cultivo de alcachofra no

Oriente (Turquia e Irã), no norte da África (Egito, Marrocos, Argélia e Tunísia), na América do Sul (Argentina, Brasil, Chile e Peru), nos Estados Unidos e na China (65000 t), onde o cultivo tem aumentado.^{30,31}

A alcachofra desempenha um importante papel na nutrição humana. As propriedades nutricionais e farmacêuticas das cabeças e folhas de alcachofra estão ligadas a sua composição química diferenciada, que inclui altos níveis de compostos polifenólicos e inulina. Os derivados do ácido cafeoilquínico são os principais compostos fenólicos presentes, sendo que os ácidos mono e dicafeoilquínicos são os núcleos majoritários. Outros polifenóis, como os flavonóides apigenina e luteolina (ambos presentes como glicosídeos e rutinosídeos, respectivamente), tem sido identificados em tecidos de alcachofra.^{26,31,38} Assim como outros membros da família Asteraceae, a alcachofra sintetiza e acumula inulina, polissacarídeo pertencente ao grupo das fructanas, como maior reserva de carboidratos.³⁰

Vários derivados do ácido cafeoilquínico estão presentes em alcachofra. O composto identificado em extratos de alcachofra (cabeças e folhas) mais conhecido deste grupo, apesar de não ser o mais bundante, é a cinarina (ácido 1,3-O-dicafeoilquínico). Esta molécula foi isolada e caracterizada em extratos de folha de alcachofra pela primeira vez por Panizzi e Scarpati, em 1954.³⁴ Foi realizada uma abordagem multidisciplinar para identificar os componentes da alcachofra responsáveis por estimular a produção de secreção biliar e o metabolismo do colesterol. Os autores obtiveram uma substância cristalina que apresentava estes efeitos biológicos. Outros derivados do ácido cafeoilquínico identificados em extratos de alcachofra são: ácido 1-O-cafeoilquínico, ácido 3-O-cafeoilquínico (ácido neoclorogênico), ácido 4-O-cafeoilquínico (ácido criptoclorogênico), ácido 5-O-cafeoilquínico (ácido clorogênico), ácido 1,4-O-dicafeoilquínico, ácido 1,5-O-dicafeoilquínico, ácido 3,4-O-dicafeoilquínico, ácido 3,5-O-dicafeoilquínico e ácido 4,5-O-dicafeoilquínico. Todos estes compostos podem ser encontrados tanto nas folhas quanto nas cabeças de alcachofra e suas concentrações relativas nos extratos dependem do solvente, do pH, e da temperatura utilizados para a extração.^{35,38} Na **Figura 2** pode ser observado um esquema com as fórmulas estruturais dos derivados do ácido cafeoilquínico mencionados.



Ácido 1-O-Cafeoilquínico: $R_1=X$, $R_3=H$, $R_4=H$ e $R_5=H$

Ácido 3-O-Cafeoilquínico ou Ácido Neoclorogênico: $R_1=H$, $R_3=X$, $R_4=H$ e $R_5=H$

Ácido 4-O-Cafeoilquínico ou Ácido Criptoclorogênico: $R_1=H$, $R_3=H$, $R_4=X$ e $R_5=H$

Ácido 5-O-Cafeoilquínico ou Ácido Clorogênico: $R_1=H$, $R_3=H$, $R_4=H$ e $R_5=X$

Ácido 1,3-O-Dicafeoilquínico ou Cinarina: $R_1=X$, $R_3=X$, $R_4=H$ e $R_5=H$

Ácido 1,4-O-Dicafeoilquínico: $R_1=X$, $R_3=H$, $R_4=X$ e $R_5=H$

Ácido 1,5-O-Dicafeoilquínico: $R_1=X$, $R_3=H$, $R_4=H$ e $R_5=X$

Ácido 3,4-O-Dicafeoilquínico: $R_1=H$, $R_3=X$, $R_4=X$ e $R_5=H$

Ácido 3,5-O-Dicafeoilquínico: $R_1=H$, $R_3=X$, $R_4=H$ e $R_5=X$

Ácido 4,5-O-Dicafeoilquínico: $R_1=H$, $R_3=H$, $R_4=X$ e $R_5=X$

Figura 2. Esquema das fórmulas estruturais dos derivados do ácido cafeoilquínico presentes em alcachofra.³⁰

Entre os derivados do ácido cafeoilquínico, o ácido clorogênico é o mais abundante (39%), seguido dos ácidos 1,5-O-dicafeoilquínico (21%) e 3,4-O-dicafeoilquínico (11%), tendo como base o conteúdo total de ácidos cafeoilquínicos. O percentual de cinarina presente nos extratos metanólicos de alcachofra é muito baixo (aproximadamente 1,5%). É importante ressaltar que o conteúdo destes compostos em tecidos de alcachofra é fortemente dependente do estágio fisiológico da planta: pode variar de 8% em base seca em tecidos jovens a menos de 1% em tecidos mais velhos.^{37,38}

Além dos derivados do ácido cafeoilquínico, outros compostos fenólicos pertencentes à classe dos flavonoides, como as flavonas apigenina e luteolina, e as antocianidinas cianidina, peonidina e delphinidina têm sido identificados em alcachofra. Suas fórmulas estruturais podem ser visualizadas na **Figura 3**. Glicosídeos de apigenina e luteolina têm sido detectados em cabeças e folhas de alcachofra, enquanto os pigmentos de antocianinas foram encontrados somente nas cabeças. Do ponto de vista quantitativo, os flavonoides são considerados constituintes minoritários em relação ao conteúdo total de compostos fenólicos (cerca de 10% ou menos) em tecidos de alcachofra. Apesar disso, a luteolina é um

forte antioxidante que protege as lipoproteínas de baixa densidade (LDL, do inglês *low density lipoproteins*), enquanto os pigmentos de antocianina, além de serem benéficos à saúde, desempenham um importante papel na aparência de alimentos a base de plantas e, conseqüentemente, na sua aceitação pelos consumidores.³⁹

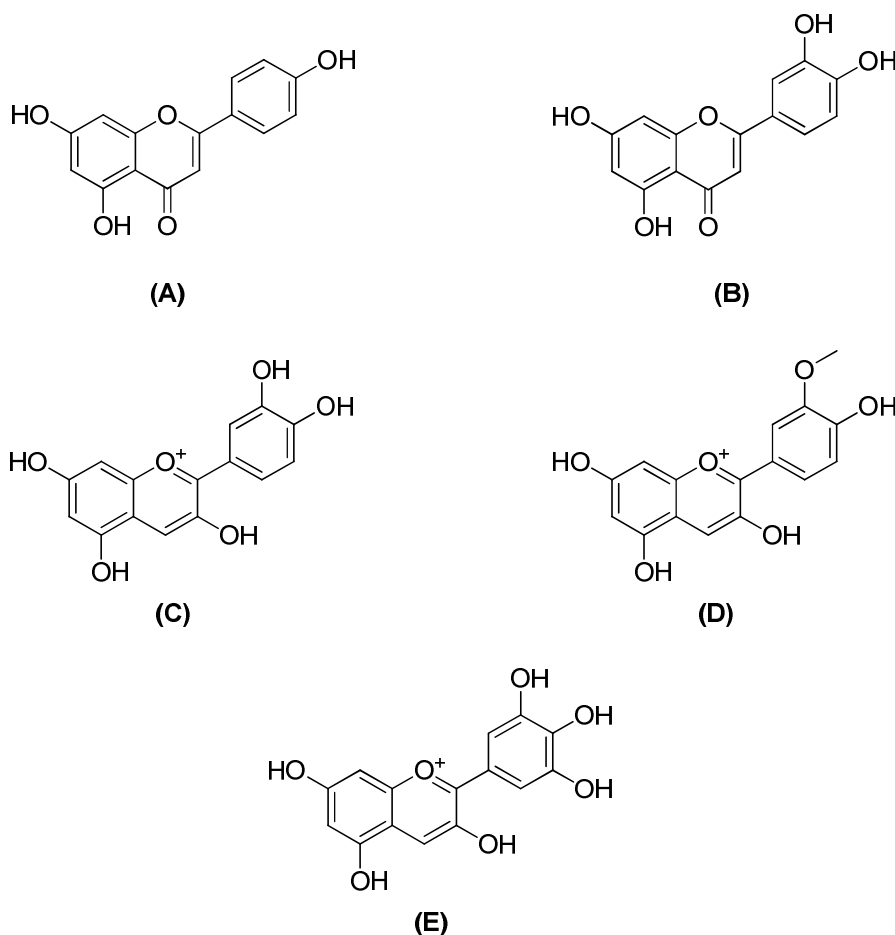


Figura 3. Fórmulas estruturais dos flavonoides apigenina (A), luteolina (B), cianidina (C), peonidina (D) e delphinidina (E).

Na **Figura 4** são apresentados os mais representativos glicosídeos de flavonas identificados em tecidos de alcachofra.^{8,9,40}

Os pigmentos de antocianinas são responsáveis pela presença das cores azul, púrpura, vermelho e tons intermediários em plantas. Geralmente um aumento na pigmentação devido à presença de antocianinas é considerado um atributo positivo de alimentos vegetais. O padrão de cores das antocianinas em cabeças de alcachofra, que varia de verde a violeta, foi investigado inicialmente por Foury e Aubert⁴¹ e por Pifferi e Vaccari⁴², que identificaram tentativamente alguns glicosídeos

de cianidina: cianidina 3-O- β -glicosídeo, cianidina 3-O- β -soforosídeo, cianidina 3-cafeoilglicosídeo, cianidina 3-cafeoilsoforosídeo, cianidina 3-dicafeoilsoforosídeo e cianidina 3,5-diglicosídeo. Mais recentemente, em um estudo realizado por Schütz *et al.*⁴³, as principais antocianinas presentes em cabeças de alcachofra foram cianidina 3,5-diglicosídeo, cianidina 3-O- β -glicosídeo, cianidina 3,5-malonildiglicosídeo, cianidina 3-(3''-malonil)glicosídeo e cianidina 3-(6''-malonil)glicosídeo. Além das principais antocianinas, diversos compostos minoritários, constituídos por outras agliconas que não as cianidinas, têm sido encontrados. Entre eles, dois derivados de peonidina e um derivado de delphinidina foram caracterizados por HPLC-ESI-MS: os dois derivados de peonidina foram identificados como peonidina 3-O- β -glicosídeo e peonidina 3-(6''-malonil)glicosídeo. Na **Figura 5**, podem ser observadas algumas antocianinas presentes em cabeças de alcachofra.

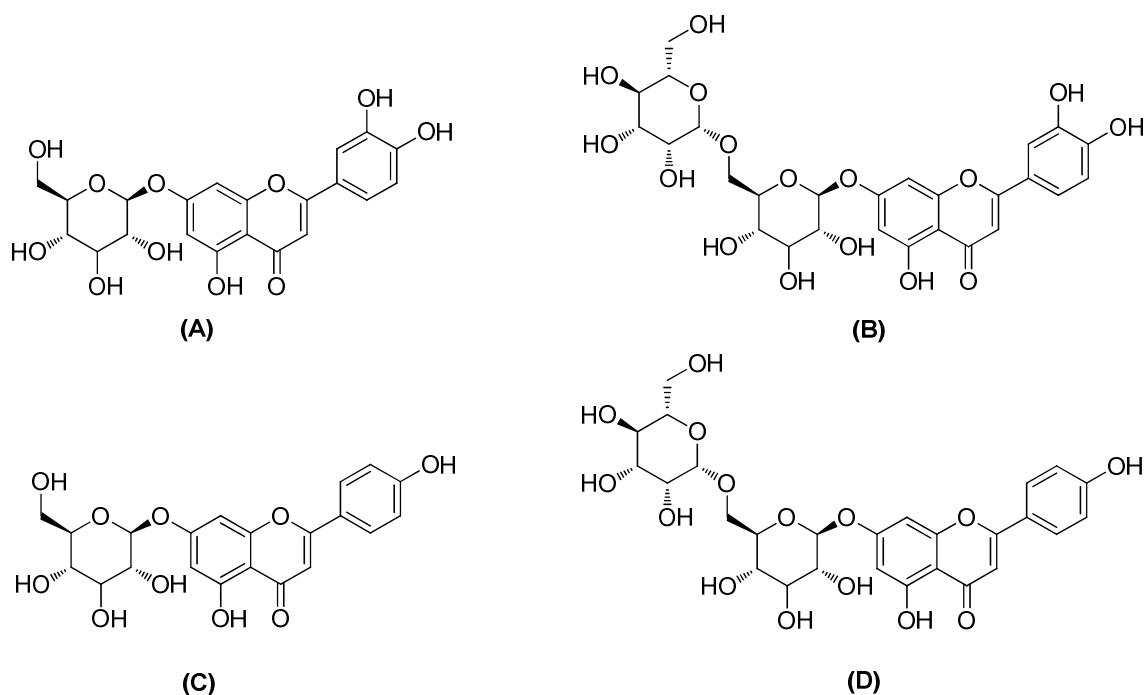


Figura 4. Fórmulas estruturais dos glicosídeos de flavonas identificados em tecidos de alcachofra: (A) luteolina-7-O-glicosídeo (cinarosídeo), (B) luteolina-7-O-rutinosídeo (escolimosídeo), (C) apigenina-7-O-glicosídeo e (D) apigenina-7-O-rutinosídeo.

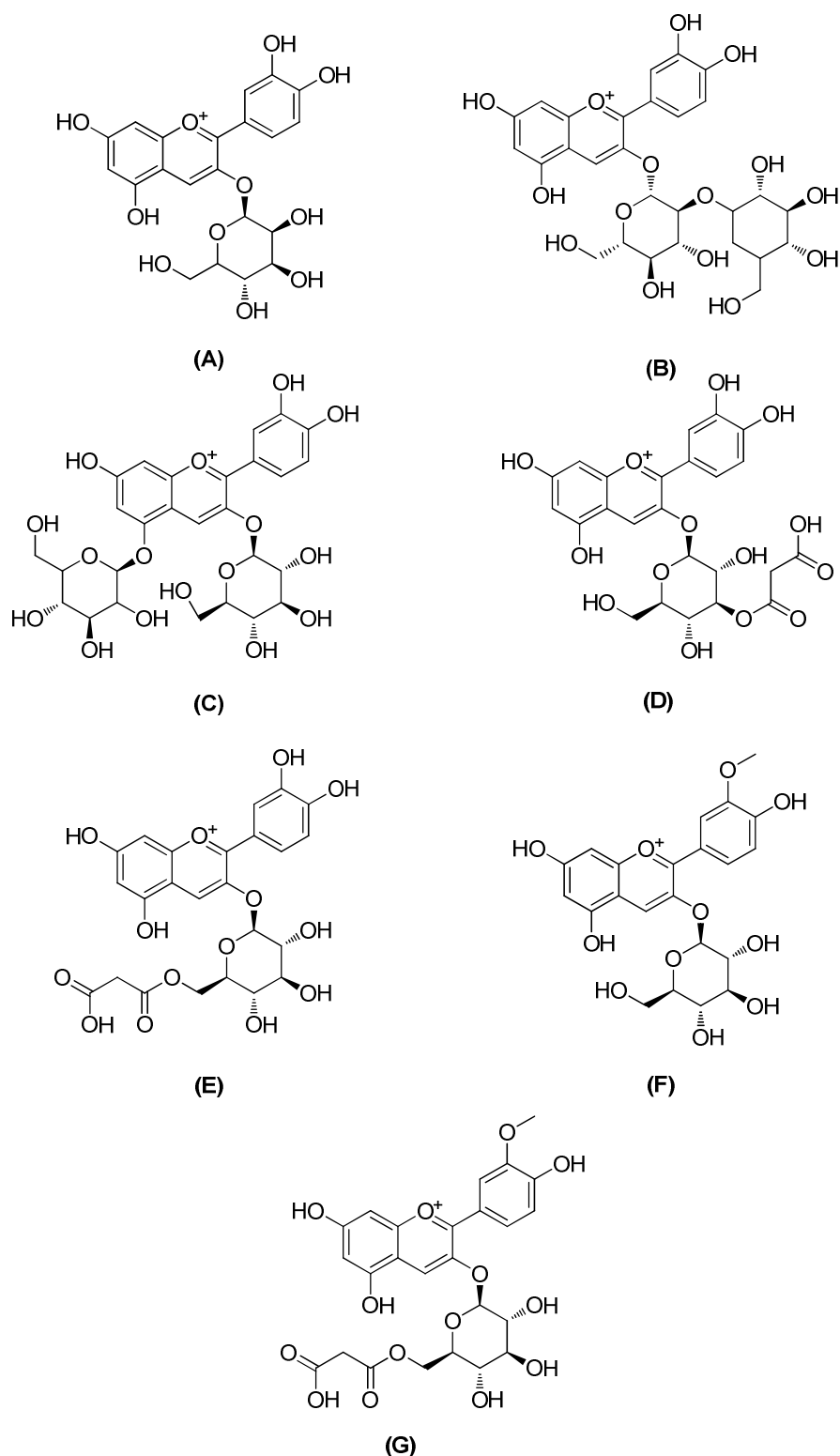


Figura 5. Fórmulas estruturais de algumas antocianinas identificadas em cabeças de alcachofra. (A) cianidina 3-O- β -glicosídeo, (B) cianidina 3-O- β -soforosídeo, (C) cianidina 3-cafeoilglicosídeo, (D) cianidina 3,5-diglicosídeo, (E) cianidina 3-(3''-malonil)glicosídeo, (F) cianidina 3-(6''-malonil)glicosídeo, (G) peonidina 3-O- β -glicosídeo e (H) peonidina 3-(6''-malonil)glicosídeo.

Moléculas de inulina (**Figura 6**) com grau de polimerização de até 200, maior valor conhecido para este composto em plantas, estão presentes em alcachofra. A inulina não é digerida no intestino delgado, pois os humanos não possuem enzimas necessárias para sua hidrólise. Outra razão para o recente interesse em inulinas é a publicação de dados que mostraram sua influência positiva na composição da flora intestinal, e possíveis efeitos benéficos na absorção de minerais, composição de lipídios no sangue e prevenção de câncer do cólon. Adicionalmente, a inulina é uma fibra com baixo valor calórico, com potencial para uso na produção de alimentos com teor reduzido de gorduras.⁴⁴⁻⁴⁸

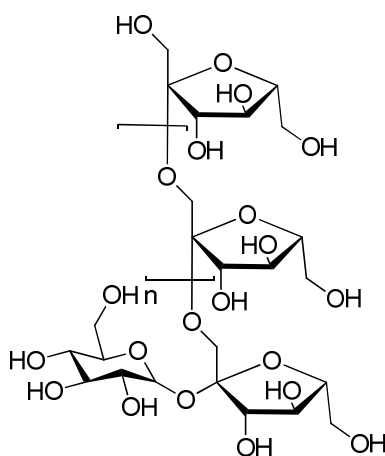


Figura 6. Fórmula estrutural da inulina.

Os terpenos constituem uma grande variedade de substâncias vegetais, formadas pela condensação de um número variável de unidades de isopreno. Os compostos terpênicos são os constituintes majoritários dos óleos essenciais e estão entre os principais compostos voláteis presentes na alcachofra, assim como em outras plantas da família Asteraceae.¹⁷ Alguns estudos apontaram como constituintes mais abundantes em extratos de cabeças, folhas e raízes de alcachofra os monoterpenos α -pineno e linalol; e os sesquiterpenos β -bisaboleno, β -cubeno, cariofileno, óxido de cariofileno e β -selineno.⁴⁹⁻⁵³ Na medicina popular, assim como na terapêutica, plantas contendo derivados terpênicos têm sido utilizadas, por exemplo, como sedativas, ansiolíticas, anticonvulsiantes, antidepressivas e analgésicas.⁵⁴

O sabor amargo característico de extratos alcoólicos de folhas de alcachofra é devido principalmente à presença de lactonas sesquiterpênicas, entre as quais estão

a cinaropicrina e a grosheimina (**Figura 7**). A cinaropicrina é responsável por aproximadamente 80% do sabor amargo, seguida da grosheimina, presente em quantidades bem menores.^{8,55} Têm sido atribuídas diversos tipos de atividades biológicas às lactonas sesquiterpênicas.⁵⁶ Pesquisas relacionaram a sua presença com atividades antimicrobiana, anticarcinogênica (leucemia), antiespasmódica e anti-inflamatória presentes nos extratos de cabeças e folhas de alcachofra.^{24,57-60}

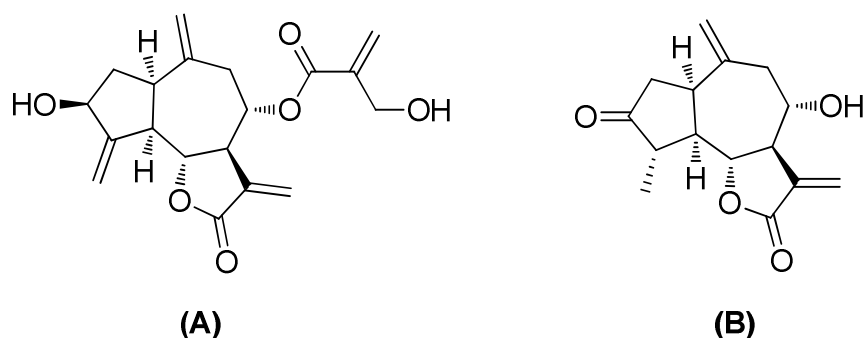


Figura 7. Fórmulas estruturais das lactonas sesquiterpênicas cinaropicrina (A) e grosheimina (B).

As folhas secas de alcachofra são conhecidas e utilizadas na medicina popular por possuírem atividade colerética e hepatoprotetora, relacionadas à presença de cinarina. Em vários testes farmacológicos, extratos das folhas de alcachofra, obtidos com diferentes tipos de solventes, mostraram atividades anticarcinogênica, antioxidante, antibacteriana, anti-AIDS, diurética e efeito de indução de colerese (produção de secreção biliar). Também foi estudada sua habilidade de inibir a síntese do colesterol e a oxidação do LDL. Estas amplas indicações terapêuticas não puderam ser atribuídas a um único composto, mas a uma série de compostos ativos, que proporcionam efeitos farmacológicos sinérgicos.^{28,36,39,40}

2.2. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO APLICÁVEIS A PLANTAS

Um extrato de planta pode ser definido como os compostos obtidos de plantas frescas ou secas, ou parte das plantas (flores, folhas, semente, raiz e casca) por diferentes métodos de extração. De forma geral, os compostos ativos são obtidos juntamente com outros materiais presentes na massa vegetal (extrato).⁶³

A utilização de técnicas modernas de preparação de amostras que apresentem vantagens sobre os métodos convencionais, também chamados oficiais (descritos em farmacopeias de diversos países), tem um papel importante no que diz respeito à obtenção de um maior conhecimento sobre a composição das plantas.⁶³

Podem ser citadas diversas técnicas de extração empregadas em amostras vegetais: microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*), extração assistida por ultrassom (UAE, do inglês *ultrasonic-assisted extraction*), extração por fluido supercrítico (SFE, do inglês *supercritical fluid extraction*) e extração com líquidos pressurizados (PLE, do inglês *pressurized liquid extraction*) ou extração acelerada com solvente (ASE, do inglês *accelerated solvent extraction*) e extração assistida por micro-ondas (MAE, do inglês *microwave-assisted extraction*). Estas técnicas são mais rápidas, utilizam menor quantidade de solventes, diminuem a degradação da amostra, podem eliminar a etapa de *clean-up* da amostra e/ou as etapas de concentração antes das análises cromatográficas, melhoram a eficiência de extração, seletividade e são de fácil automação.⁶⁴⁻⁶⁸ A seguir estão apresentadas as técnicas de extração que foram utilizadas neste trabalho: extração assistida por ultrassom, extração por fluido supercrítico e hidrodestilação.

2.2.1. Extração Assistida por Ultrassom

É uma técnica que emprega energia das ondas sonoras transmitidas em frequência superior à da capacidade auditiva humana, acima de 20 kHz. Estas ondas sonoras criam uma variação de pressão no líquido, provocando a cavitação, formação espontânea de bolhas em um líquido abaixo do seu ponto de ebulição.⁶⁹

Durante o processo de cavitação, há criação, aumento e implosão de cavidades de vapor e gases em um líquido, proporcionando um contato mais efetivo entre a matriz e o solvente. Quando a pressão do sistema é positiva ocorre a compressão das bolhas de vapor e, quando a pressão é negativa, é verificado como resultado “vácuo” e ocorre a expansão. Esse ciclo de compressão-expansão é responsável pela geração das cavidades. Em um líquido com partículas sólidas dispersas, os gases são adsorvidos nos poros das partículas. Quando ocorre a compressão, os gases ou vapores, no interior das cavidades, são comprimidos para o interior da partícula; já na etapa de expansão são direcionados para fora da

mesma. Devido a esses fenômenos, há aumento no tamanho das cavidades, que se direcionam para o interior do líquido e separam-se da partícula.⁷⁰

Existem, basicamente, dois tipos de aparelhos geradores de ondas ultrassônicas para fins analíticos: o banho e a sonda. No banho de ultrassom, as ondas sonoras são transmitidas por um gerador de frequência localizado na base do recipiente metálico do equipamento. A energia é transmitida através de um líquido, usualmente água, para o frasco com a amostra. Nesse caso, há dispersão da energia e, portanto, menor influência nos sistemas reacionais. A sonda é teoricamente mais eficiente, pois a fonte geradora de energia encontra-se em contato direto com o meio reacional.^{71,72}

Algumas células das plantas se encontram na forma de glândulas (externas ou internas) preenchidas com óleo. Uma característica das glândulas externas é que a membrana é muito fina e pode ser facilmente destruída pelo colapso das bolhas de cavitação próximo à parede das células. Assim, a ação das ondas ultrassônicas facilita a penetração dos solventes nas células e a liberação do conteúdo do óleo no solvente.^{63,73} O ultrassom também pode causar alargamento dos poros da parede celular e melhorar a transferência de massa. Ocasionalmente pode ocorrer ruptura da parede celular, resultando no aumento da eficiência de extração e/ou redução do tempo de extração.^{73,74}

A **Tabela I** apresenta alguns exemplos de utilização do ultrassom para extração de compostos de plantas.

Tabela I. Exemplos da aplicação de ultrassom na extração de plantas.

Matriz	Fração	Referência
Casca de laranja	Polifenóis	Khan <i>et al.</i> ⁷⁵
Folha de oliva	Fenóis	Japón-Lujan <i>et al.</i> ⁷⁶
Erva-mate	Cafeína	Jacques <i>et al.</i> ⁷⁷
Pimentão	Capsaicinóides	Boonkird <i>et al.</i> ⁷⁸
Cascas de frutas cítricas	Carotenóides	Gao <i>et al.</i> ⁷⁹
Milho	Polissacarídeos	Maran <i>et al.</i> ⁸⁰
Cenoura	Carotenóides	Li <i>et al.</i> ⁸¹
<i>Schisandra chinensis</i>	Lignanas	Guo <i>et al.</i> ⁸²
Casca de laranja	Óleo essencial	Allaf <i>et al.</i> ⁸³

2.2.2. Extração por Fluido Supercrítico

Na extração por fluido supercrítico (SFE), gases pressurizados são empregados como solventes acima de sua temperatura crítica e de sua pressão crítica. A temperatura crítica é a temperatura mais alta na qual um gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. Por sua vez, a pressão crítica é a pressão mais elevada na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura.⁸⁴

A SFE se diferencia das outras técnicas pela possibilidade de produção de extratos isentos de solvente e sem degradação térmica. Além disso, permite o controle da seletividade do processo.⁸⁵

Esta técnica explora as propriedades dos fluidos supercríticos: densidade próxima à dos líquidos, difusividade intermediária entre gases e líquidos e baixa viscosidade, característica dos gases. Estas propriedades tornam altos os rendimentos, uma vez que as altas densidades dos fluidos conferem grande poder de solvatação, enquanto os baixos valores de viscosidade combinados com os altos valores de difusividade fornecem alto poder de penetração na matriz sólida.⁸⁶⁻⁸⁹

O CO₂ supercrítico é completamente miscível em hidrocarbonetos de baixo peso molecular e em compostos orgânicos oxigenados. Sua solubilidade em água é pequena, o que possibilita sua utilização na extração de compostos orgânicos de soluções aquosas. Possui alta volatilidade, comparado com qualquer composto orgânico, facilitando a separação e possibilitando a recuperação do produto e sua recirculação como solvente. As suas propriedades de transporte são favoráveis, pois apresenta baixa viscosidade e alto coeficiente de difusão. Além disso, seu ponto crítico é alcançado a uma temperatura próxima à ambiente (31,3 °C) e à pressão relativamente baixa (73 atm).⁹⁰ Substâncias de alta polaridade também podem ser extraídas com CO₂ supercrítico em altas densidades (altas pressões de operação) e/ou mediante o emprego de cossolventes, com os quais é possível aumentar o espectro de substâncias solúveis em CO₂. Estes cossolventes, normalmente solventes orgânicos, são misturados ao CO₂ em baixas concentrações para aumentar o rendimento do processo.^{87,91}

A seletividade é uma das principais características da SFE e pode também ser controlada mediante o ajuste das condições de temperatura e pressão do processo, dentro da região supercrítica. A definição das condições de extração

(temperatura e pressão) indica o poder de solvatação do solvente e, quanto maior o poder de solvatação, maior não somente a solubilidade de um determinado composto, como o número de compostos solubilizáveis de uma mistura. Desta forma, a alta solubilidade significa baixa seletividade e vice-versa, sendo que a definição da seletividade do solvente ou de misturas de solventes através das condições de processo determinam a qualidade dos extratos.^{85,91} Tais características dos meios supercríticos são de grande valia para a extração e a obtenção de produtos naturais, tanto que para este fim têm sido amplamente empregados.⁹²⁻⁹⁴ Na **Tabela II** são apresentadas algumas referências bibliográficas sobre a técnica de extração por fluido supercrítico aplicada à extração de produtos naturais.

Tabela II. Aplicações da extração com fluido supercrítico a plantas.

Matriz	Fração	Referência
<i>Salvia officinalis</i> L.	Açúcares e terpenos	Glisic <i>et al.</i> ⁹⁵
<i>Anoectochilus roxburghii</i>	Fitosteróis	Huang <i>et al.</i> ⁹⁶
<i>Valiriana officinalis</i> L.	Sesquiterpenos	Zizovic <i>et al.</i> ⁹⁷
<i>Braccharis dracunculifolia</i>	Fenóis	Piantino <i>et al.</i> ⁹⁸
<i>Matricaria chamomilla</i>	Óleo essencial	Kotnik <i>et al.</i> ⁹⁹
<i>Garcinia mangostana</i>	Xantonas	Zarena <i>et al.</i> ¹⁰⁰
Maçã	Triterpenos	Lesellier <i>et al.</i> ¹⁰¹
<i>Azadirachta siamensis</i>	Triterpenos	Ismadji <i>et al.</i> ¹⁰²
<i>Usnea barbata</i> L.	Ácido úsnico	zizovic <i>et al.</i> ¹⁰³

Um esquema do sistema de extração por CO₂ supercrítico pode ser visualizado na **Figura 8**. O CO₂ é fornecido ao sistema através de um reservatório sob pressão (A). A pressão de operação, se superior à do cilindro, é obtida por uma bomba de alta pressão (B). O solvente percola a matriz do soluto na célula de extração (C) A pressão da mistura solvente-soluto é reduzida através da válvula de descompressão (D). A mistura gás-soluto é recolhida no frasco coletor para posterior análise (E).

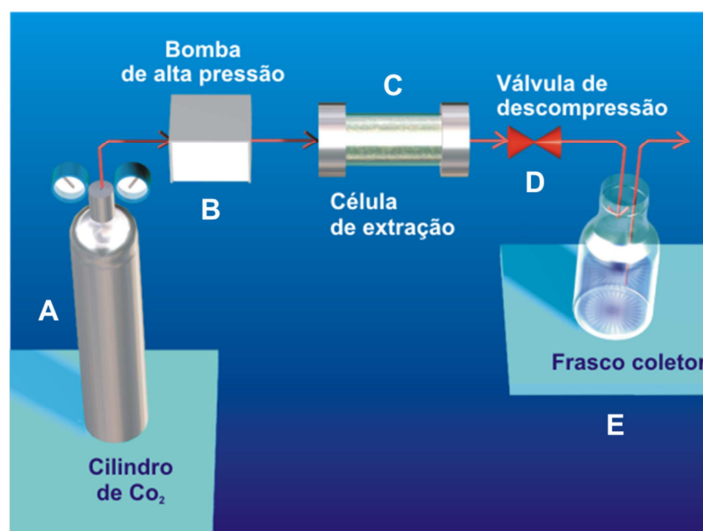


Figura 8. Esquema simplificado de um processo de extração supercrítica composto por: (A) cilindro de CO₂, (B) bomba de alta pressão, (C) célula de extração, (D) válvula de decompressão e (E) frasco coletor.

2.2.3. Extração por Hidrodestilação

O princípio da hidrodestilação (HD) está baseado na Lei de Dalton. A pressão de vapor total de um sistema composto por dois líquidos imiscíveis é igual à soma das suas pressões de vapor parciais. Como os líquidos são imiscíveis, cada qual exerce a mesma pressão de vapor que exerceria sozinho, quaisquer que sejam as suas quantidades relativas. Sob pressão constante, o sistema é mais volátil do que qualquer um de seus componentes e sua temperatura de ebulição é inferior à temperatura de ebulição dos componentes puros.¹⁰⁴ Em um sistema constituído por água e óleo essencial, o ponto de ebulição da mistura sob pressão atmosférica será um pouco menor do que 100 °C. Assim, mesmo analitos com pontos de ebulição acima de 300 °C, como os álcoois sesquiterpênicos, podem ser arrastados abaixo de 100 °C.¹⁰⁵

Quando a mistura de material vegetal e água entra em ebulição, os vapores liberados são conduzidos ao condensador. Os produtos obtidos são o óleo essencial e a fração aquosa, que são separados por densidade.¹⁷ É uma técnica simples e de baixo custo e utiliza somente água como solvente. Entretanto, há possibilidade de decomposição dos analitos devido à alta temperatura empregada.¹⁰⁵

O equipamento de Clevenger (**Figura 9**) é um dos mais utilizados para extrações de óleos essenciais em escala laboratorial.¹⁰⁶⁻¹¹²

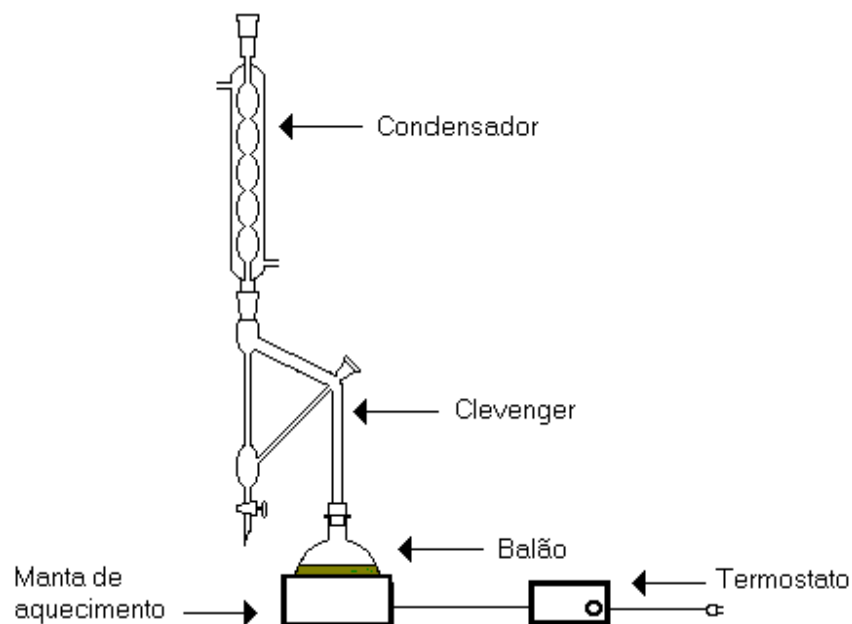


Figura 9. Esquema de extração de óleo essencial com o equipamento de Clevenger.

A **Tabela III** apresenta alguns exemplos de utilização de hidrodestilação com Clevenger para extração de óleos essenciais de plantas.

Tabela III. Exemplos de trabalhos científicos que utilizaram hidrodestilação com Clevenger para extração de óleos essenciais de plantas.

Matriz	Referência
<i>Artemisia dracunculus</i> L.	Chauhan <i>et al.</i> ¹¹³
<i>Lavandula angustifolia</i>	Fakhari <i>et al.</i> ¹¹⁴
<i>Thymus vulgaris</i> L.	Golmakani <i>et al.</i> ¹¹⁵
<i>Hyssopus officinalis</i> L.	Hatipoglu <i>et al.</i> ¹¹⁶
<i>Machilus zuihoensis</i>	Ho <i>et al.</i> ¹¹⁷
<i>Artemisia absinthium</i> L.	Martín <i>et al.</i> ¹¹⁸
<i>Thymus daenensis</i> L.	Rahimmalek <i>et al.</i> ¹¹⁹
<i>Laurus nobilis</i> L.	Sellami <i>et al.</i> ¹²⁰
<i>Melissa officinalis</i> L.	Sodré <i>et al.</i> ¹²¹
Pau-rosa	Souza <i>et al.</i> ¹²²
Pimenteira	Torres <i>et al.</i> ¹²³

2.2.3.1. Óleos Essenciais

Os óleos essenciais representam uma pequena fração da composição das plantas, mas conferem características importantes às plantas aromáticas utilizadas nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de fragrâncias. Possuem uma composição complexa, de dezenas a centenas de constituintes, especialmente hidrocarbonetos (terpenos e sesquiterpenos) e compostos oxigenados (álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, fenóis, óxidos, lactonas, éteres e outros). Ambos os grupos de compostos são responsáveis pelo aroma e sabor dos óleos essenciais. Os componentes individuais podem estar presentes em proporções bem distintas no óleo: de traços a 90% ou mais (limoneno em óleo essencial de laranja, por exemplo). O aroma do óleo resulta da combinação de todos os seus constituintes. Os compostos presentes em nível de traços são igualmente importantes, pois conferem aos óleos um aroma característico. Portanto, é importante que a proporção natural dos componentes seja mantida durante a extração do óleo essencial de plantas pelo procedimento escolhido. As técnicas de destilação por arraste a vapor são tradicionalmente empregadas para este fim.⁹⁰

Os terpenos, compostos majoritários dos óleos essenciais, constituem uma família ampla e estruturalmente variada de moléculas derivadas de unidades de isopreno (**Figura 10**), dispostas predominantemente em um arranjo de ligações “cabeça-cauda”.¹²⁴

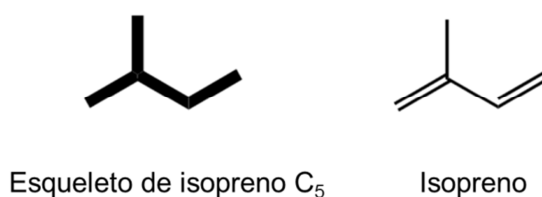


Figura 10. Esqueleto de isopreno formado por cinco carbonos e fórmula estrutural de uma unidade de isopreno.

As estruturas típicas dos terpenos contêm esqueletos de carbono (C₅)_n e são classificadas como monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅), diterpenos (C₂₀), sesterpenos (C₂₅), triterpenos (C₃₀) e tetraterpenos (C₄₀). No entanto, poucos terpenos naturais possuem uma combinação cabeça-cauda linear de unidades de

isopreno, como geraniol (C₁₀), farnesol (C₁₅) e geraniol geraniol (C₂₀). Esqualeno (C₃₀) e fitoeno (C₄₀), embora constituídos inteiramente por unidades de isopreno, apresentam uma ligação do tipo cauda-cauda no centro da molécula. Adicionalmente, muitos terpenos são modificados por reações de ciclização, mas o arranjo cabeça-cauda das unidades de isopreno ainda pode ser visualizado, como ocorre nas moléculas de mentol, bisaboleno e taxadieno. Estas estruturas podem ser observadas na **Figura 11**.¹²⁴

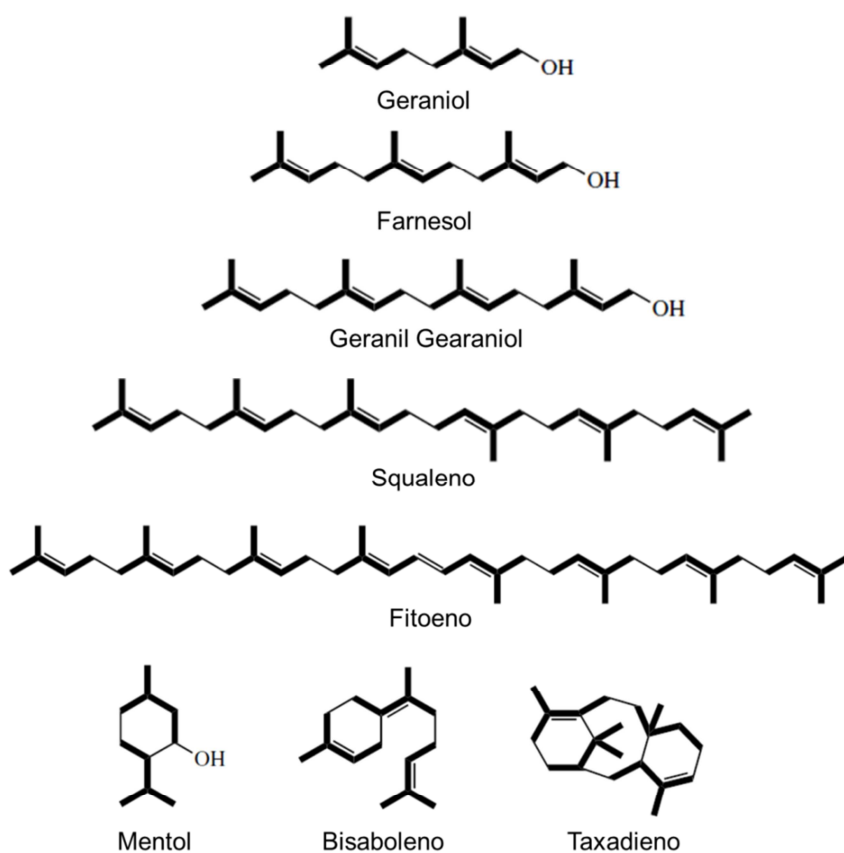


Figura 11. Estruturas de algumas moléculas de terpenos para visualização do arranjo das unidades de isopreno.

Os terpenos mais frequentemente encontrados em óleos voláteis são os monoterpenos (cerca de 90%) e os sesquiterpenos. A **Figura 12** apresenta o arranjo “cabeça-cauda” dos esqueletos de carbono dos mono e sesquiterpenos.¹⁷

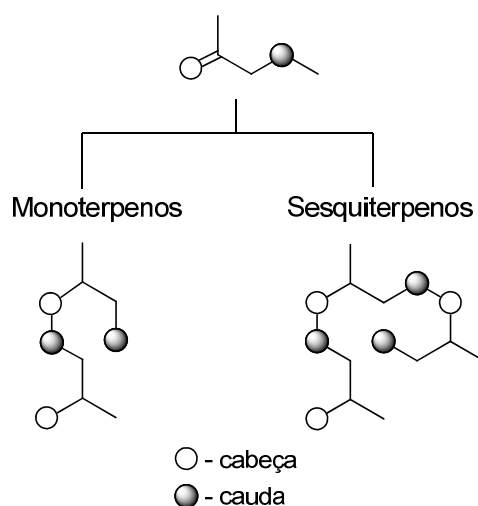


Figura 12. Esquema do arranjo “cabeça-cauda” dos esqueletos carbonados dos mono e sesquiterpenos.

A escolha da planta para utilização do seu óleo essencial é realizada tendo como critério o seu uso terapêutico e etnobotânico, presença de determinadas substâncias ativas ou de acordo com sua disponibilidade.¹²⁵ O óleo essencial de alecrim, por exemplo, apresenta monoterpenos, especialmente α -pineno e canfeno¹²⁶, sendo a ação antimicrobiana verificada frente a linhagens bacterianas e também sobre linhagens de leveduras.¹²⁷ Mentol, mentona, mentofurano, terpineno, limoneno, cineol, felandreno e α -pineno são as principais substâncias do óleo essencial de hortelã pimenta. O óleo essencial de capim-cidreira é composto de mirceno, neral, geranial e outras substâncias e é utilizado na medicina popular para o tratamento de resfriados, disenteria, dores de cabeça, tranquilizante e antiespasmódico¹²⁸, sendo frequentes os relatos sobre sua ação antimicrobiana.¹²⁹ O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) é bem conhecido na culinária como tempero e há muito tempo os chineses já o utilizavam na medicina. Geralmente utilizado no tratamento de disenteria, malária, reumatismo e resfriados, seu óleo é composto por uma diversidade de terpenos.¹³⁰ O óleo essencial de canela (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) é utilizado como flavorizante, aromatizante e conservante natural de alimentos e estudos mostraram a sua capacidade de inibir fungos¹³¹ e bactérias¹³². Foram identificados 23 constituintes no óleo essencial obtido de folhas de canela, sendo o eugenol a substância que apresentou maior percentual (60%) em sua composição. A partir de galhos foram identificados 36 substâncias com predominância dos monoterpenos α e β -pineno, α -felandreno, *p*-cimeno, limoneno,

linalol, sequiterpenos α -copaeno, β -cariofileno, óxido de cariofileno e os alilbenzenos ϵ -cinamaldeído e aceto de ϵ -cinamila.¹³³ O cravo-da-índia (*Caryophyllus aromaticus*), pertencente à família Myrtaceae, apresenta grande quantidade de óleo essencial, entre 15 e 25%, tendo como principal constituinte o eugenol¹³⁴. Este composto possui atividades antibacteriana e antifúngica, tendo se mostrado o mais ativo componente quando testado frente a linhagens de *E. coli*.¹³⁵

2.3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE AMOSTRAS VEGETAIS

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados por cromatografia gasosa, sendo que esta separação está baseada na diferente distribuição da amostra entre a fase estacionária (sólida ou líquida) e a fase móvel (gás). A amostra, por meio de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no injetor possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades físico-químicas e as da fase estacionária, são retidas por tempos característicos e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias.¹³⁶

A cromatografia gasosa monodimensional tem sido empregada como ferramenta padrão para análise de compostos voláteis e semi-voláteis provenientes de plantas. No entanto, a 1D-GC não possui resolução e poder de separação requeridos para obtenção dos melhores resultados em termos de separação e identificação dos analitos. Este problema persiste mesmo com o desenvolvimento de diversos tipos de detectores, incluindo os espectrômetros de massas. Muitas vezes a separação de todos os componentes das amostras continua inatingível, devido à complexidade da matriz (elevado número de componentes, semelhanças estruturais, presença de isômeros e ampla faixa de concentrações dos analitos). Assim, há grande semelhança entre os tempos de retenção de diversos analitos, independentemente da fase estacionária utilizada, o que ocasiona co-eluições. Estas co-eluições são frequentemente impossíveis de detectar e identificar via GC/MS, mesmo com o uso do modo SIM (monitoramento de íon selecionado, do inglês *single ion monitoring*). Outro problema resulta da ampla faixa de concentrações dos analitos nessas matrizes. Os analitos presentes em nível de traços, que muitas

vezes são compostos ativos biologicamente, podem não ser detectados se co-eluírem com compostos de alta concentração. Estas limitações, inerentes às matrizes complexas em geral, levaram ao surgimento de novas técnicas cromatográficas, entre as quais a cromatografia gasosa bidimensional abrangente.^{137,138}

2.3.1. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente é uma técnica relativamente nova e que apresenta grande poder de separação. Baseia-se na separação dos compostos através de duas colunas cromatográficas de diferentes mecanismos de separação acopladas em série, sendo a coluna da primeira dimensão (¹D) comumente de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 a 0,32 mm. A coluna da segunda dimensão (²D) deve ser mais curta, do tipo *fast-GC*, para que o perfil de separação obtido na ¹D seja mantido.¹³⁹ A **Figura 13** apresenta um diagrama representativo de um sistema de GCxGC.

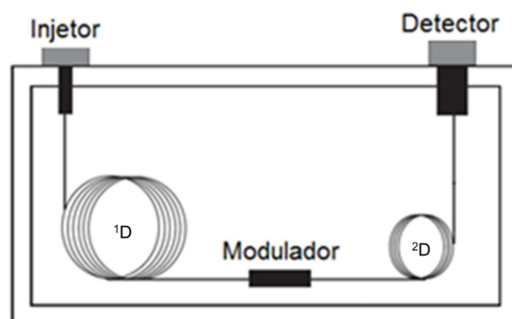


Figura 13. Diagrama representativo das partes de um equipamento empregado em cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

O modulador é acoplado entre as duas colunas, sendo que sua função é de amostrar e focalizar as frações eluídas da primeira coluna e, em seguida, liberar essa porção, rapidamente, para a segunda coluna. O modulador, ao focalizar o efluente proveniente da primeira coluna e introduzir o mesmo na segunda dimensão, deve fazê-lo em uma frequência correta de amostragem para que a resolução cromatográfica encontrada na primeira separação seja mantida. Este período de amostragem corresponde à duração de um ciclo completo de modulação e ao tempo

de separação na coluna da segunda dimensão. Devido ao tempo de separação da segunda dimensão ser muito curto, geralmente de 2 a 10 segundos, a separação na segunda coluna é essencialmente isotérmica.¹⁴⁰⁻¹⁴²

O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo o efluente da primeira dimensão ou uma parte representativa do mesmo seja introduzido na segunda dimensão, sem perda das características da separação na ¹D. Na separação abrangente, três fatores devem ser verificados: (1) todos os constituintes da amostra estão sujeitos a duas separações de mecanismos distintos; (2) os constituintes da amostra separados na ¹D seguirão separados na ²D; (3) o perfil de eluição de ambas as colunas é mantido.¹⁴³ Geralmente, a fase estacionária da ¹D é apolar, ou de baixa polaridade, onde o processo de separação ocorre por diferença no ponto de ebulição dos analitos. Já a coluna da ²D possui fase estacionária polar, ou de média polaridade (separação por polaridade). A eficiência da separação depende, entre outros fatores, do tipo de amostra e do conjunto de colunas empregado na primeira e segunda dimensão.^{117,118}

Em geral, a GCxGC apresenta quatro vantagens sobre a 1D-GC: (1) aumento de resolução; (2) aumento de sensibilidade devido à reconcentração da banda do soluto no modulador na ²D, favorecendo a detecção de componentes em nível de traços, (3) possibilidade de distribuição organizada dos analitos no espaço bidimensional, de acordo com as semelhanças e diferenças das suas estruturas químicas e aumento da capacidade de pico. A retenção nas duas colunas através de diferentes mecanismos de interação analito – fase estacionária faz com que a capacidade teórica de pico na GCxGC seja igual ao produto das capacidades de pico das duas dimensões.^{144,145}

Do mesmo modo como ocorre na 1D-GC, a GCxGC também proporciona informações qualitativas e quantitativas a respeito de uma amostra. Contudo, a representação gráfica dos resultados é diferenciada. Através de *softwares* específicos, são gerados gráficos tridimensionais, onde o eixo x é representado pela separação na ¹D, o eixo y, a separação na ²D. Um terceiro eixo, z, representa a intensidade do sinal gerado pelo detector.¹⁴⁰ A **Figura 14** mostra a geração e visualização do sinal cromatográfico por GCxGC.

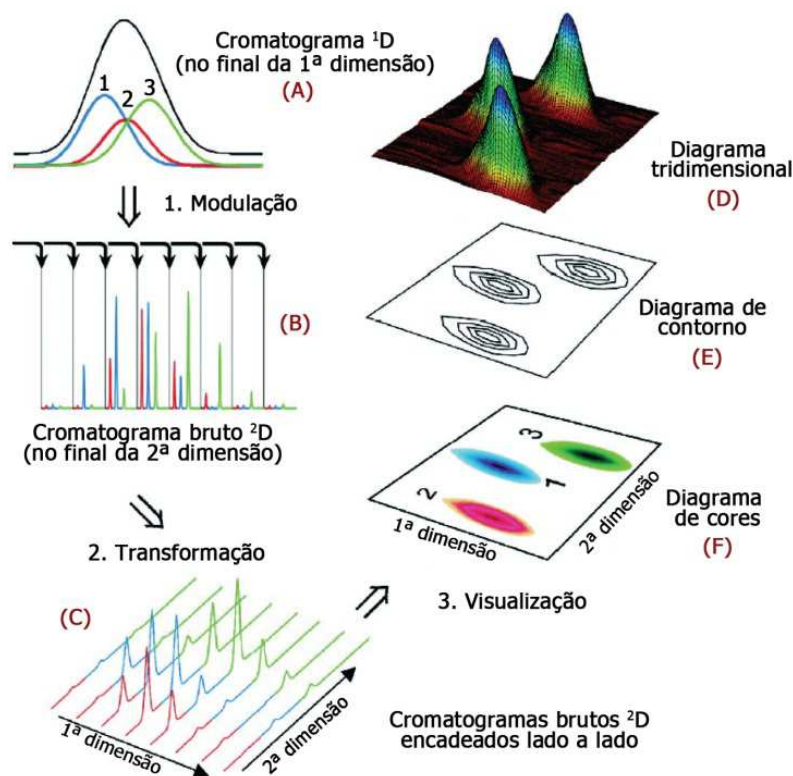


Figura 14. Geração e visualização do sinal cromatográfico por GCxGC.¹⁴⁰

Na **Figura 14** pode ser observada uma banda cromatográfica composta por três analitos que não foram separados na 1ª D **(A)**. Esta banda é amostrada e injetada na segunda coluna na forma de pulsos estreitos e periódicos pelo modulador. Cada pico eluído da primeira coluna é fatiado de três a quatro vezes ou mais, dependendo da demanda analítica, em um sistema cromatográfico, o que resulta na formação de, no mínimo, três cromatogramas consecutivos da separação ocorrida na 2ª D **(B)**, gerando o cromatograma bruto da 2ª D. Através do uso de *softwares* específicos, cada cromatograma individual da 2ª D é fatiado e disposto lado a lado **(C)**. Para facilitar a interpretação dos dados, os cromatogramas são convertidos em diagramas tridimensionais **(D)**, onde a altura dos picos é representada por linhas de contornos ou por uma escala de cores. O *software* utiliza o período de modulação e o tempo em que ocorrem os pulsos de injeção para a segunda coluna para fatiar o cromatograma original e gerar o cromatograma da segunda dimensão.¹⁴⁰

O modulador utilizado neste trabalho foi o de *loop*, desenvolvido por Ledford e colaboradores.¹⁴⁴ Conforme ilustra a **Figura 15**, este tipo de modulador emprega um jato de nitrogênio frio e outro quente direcionados para um tubo capilar na forma de *loop*. Através do jato frio, são formados dois pontos de resfriamento no tubo capilar,

que aprisionam as bandas cromatográficas. Enquanto o jato frio funciona continuamente, o jato quente atua periodicamente, aquecendo os pontos resfriados e liberando os analitos aprisionados anteriormente pelo jato frio. A modulação ocorre pelos pulsos de jato quente, que são ligados e desligados periodicamente.¹⁴⁴

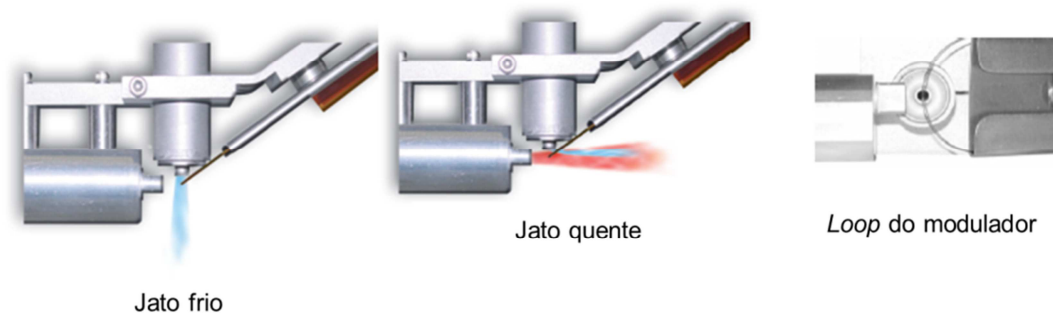


Figura 15. Esquema de funcionamento do modulador de *loop*.¹⁴⁶

Os sistemas de detecção para GC×GC devem apresentar alta taxa de aquisição de dados e pequeno volume interno para evitar alargamento dos picos.¹⁴⁷ O detector de espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (TOFMS, do inglês *time of flight mass spectrometry*) é o mais utilizado nas análises por GC×GC, justamente porque alcança a taxa de aquisição de dados requerida (50 - 100 Hz) para este tipo de análise, mas possui alto custo. O analisador de massas do tipo quadrupolo apresenta uma desvantagem em relação ao TOF, que é a baixa taxa de varredura. Recentemente foram desenvolvidos quadrupolos “mais rápidos”, com taxas de aquisição que chegam a mais de 50 Hz, que são compatíveis com a velocidade de geração de picos da GC×GC. Contudo, ainda é necessário otimizar o sistema de detecção para a obtenção de uma maior velocidade de aquisição de dados. O analisador de massas do tipo quadrupolo tem a vantagem de poder operar no modo de varredura ou no modo SIM (monitoramento de íon selecionado, do inglês *single ion monitoring*). No modo de varredura, uma determinada faixa de razões massa/carga a ser analisada é determinada; já no modo SIM, a sensibilidade é aumentada devido ao monitoramento de poucos íons, fazendo com que ocorra um aumento na taxa de aquisição dos dados, mas perda da informação espectral.^{147,148}

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PREPARO DA AMOSTRA

A alcachofra (*Cynara scolymus* L.) foi adquirida de um produtor local no município de Riozinho, Rio Grande do Sul, em fevereiro de 2011. Após a coleta, o material vegetal foi seco em estufa à lenha de aço inox pelo produtor em temperatura entre 35 e 40 °C, durante 72 h. A sua herborização, processo de preparação do material coletado para preservá-lo em uma coleção de plantas denominada herbário¹⁷, foi realizada no Laboratório de Angiospermas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. A exsicata da alcachofra, ou seja, a planta herborizada e acondicionada em uma pasta de papel¹⁷, pode ser observada na **Figura 16**. A identificação foi realizada pelo Dr. Eduardo Pasini, (Instituto de Biociências/ Departamento de Botânica da UFRGS). A planta foi catalogada no herbário da UFRGS (ICN: 166985). Para os estudos realizados durante este trabalho, as folhas foram separadas manualmente dos caules, trituradas e armazenadas em papel alumínio.



Figura 16. Fotografia da exsicata da planta de alcachofra (*Cynara scolymus* L.).

3.2. MATERIAIS E SOLVENTES

Os solventes empregados nas extrações e análises cromatográficas foram acetato de etila, diclorometano, hexano e etanol, grau pesticida ou equivalente da Merck (Darmstadt, Alemanha). A água utilizada foi tratada pelo sistema Milli-Q da Millipore (Billerica, Massachusetts, USA).

O gás hélio empregado nas análises cromatográficas (pureza superior a 99,999%), o gás nitrogênio (pureza entre 97 e 99,999%) utilizado no processo de evaporação dos solventes das amostras e o nitrogênio líquido, necessário para a modulação do sistema de GCxGC, foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil).

Os padrões de alcanos lineares (C_6 até o C_{30}), com grau de pureza acima de 98%, foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA), onde n em C_n indica o número de carbonos na molécula do alcano linear.

3.3. EMPREGO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE ALCACHOFRA

3.3.1. Extração Assistida por Ultrassom

3.3.1.1. Extração Sequencial

O banho de ultrassom da marca Unique (Indaiatuba, SP, Brasil) modelo USC 1800, com potência de 220 W, frequência de 40 kHz e volume de 3,8 L, foi utilizado para as extrações sequenciais das folhas de alcachofra (**Figura 17**). A água do banho do equipamento foi mantida à temperatura de 50 ± 5 °C. Foram empregadas as condições utilizadas por Jacques *et al.*⁷⁷ para a extração de compostos orgânicos da erva-mate com adaptações. Para a realização dos experimentos, condensadores de refluxo foram conectados a erlenmeyers de 400 mL. O sistema de refrigeração com água operou entre 0 e 5 °C, Foram adicionados 7,5 g ($\pm 0,001$ g) de amostra, pesados em balança analítica Ohaus, modelo Adventurer (Pine Brook, New Jersey, USA) e também 225 mL de hexano para o início das extrações. Os solventes subsequentes empregados na extração sequencial foram diclorometano e acetato de etila. A relação massa de amostra:volume de solvente 1:30 foi mantida ao longo

de todas os experimentos. O tempo de cada extração foi de 180 min. Cada extrato foi filtrado separadamente e os solventes foram evaporados em evaporador rotatório Steroglass, modelo Strike 202 (Perugia, Italia), a $T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo submetidos a fluxo de nitrogênio logo após a evaporação, antes do armazenamento a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$. As extrações foram realizadas em triplicata. Para as análises cromatográficas, foram preparadas soluções em diclorometano de 1000 mg L^{-1} dos extratos de maior rendimento. Na **Figura 18** está apresentado um fluxograma do procedimento de extração assistida por ultrassom sequencial descrito acima.



Figura 17. Fotografia do banho de ultrassom utilizado na extração das folhas de alcachofra.

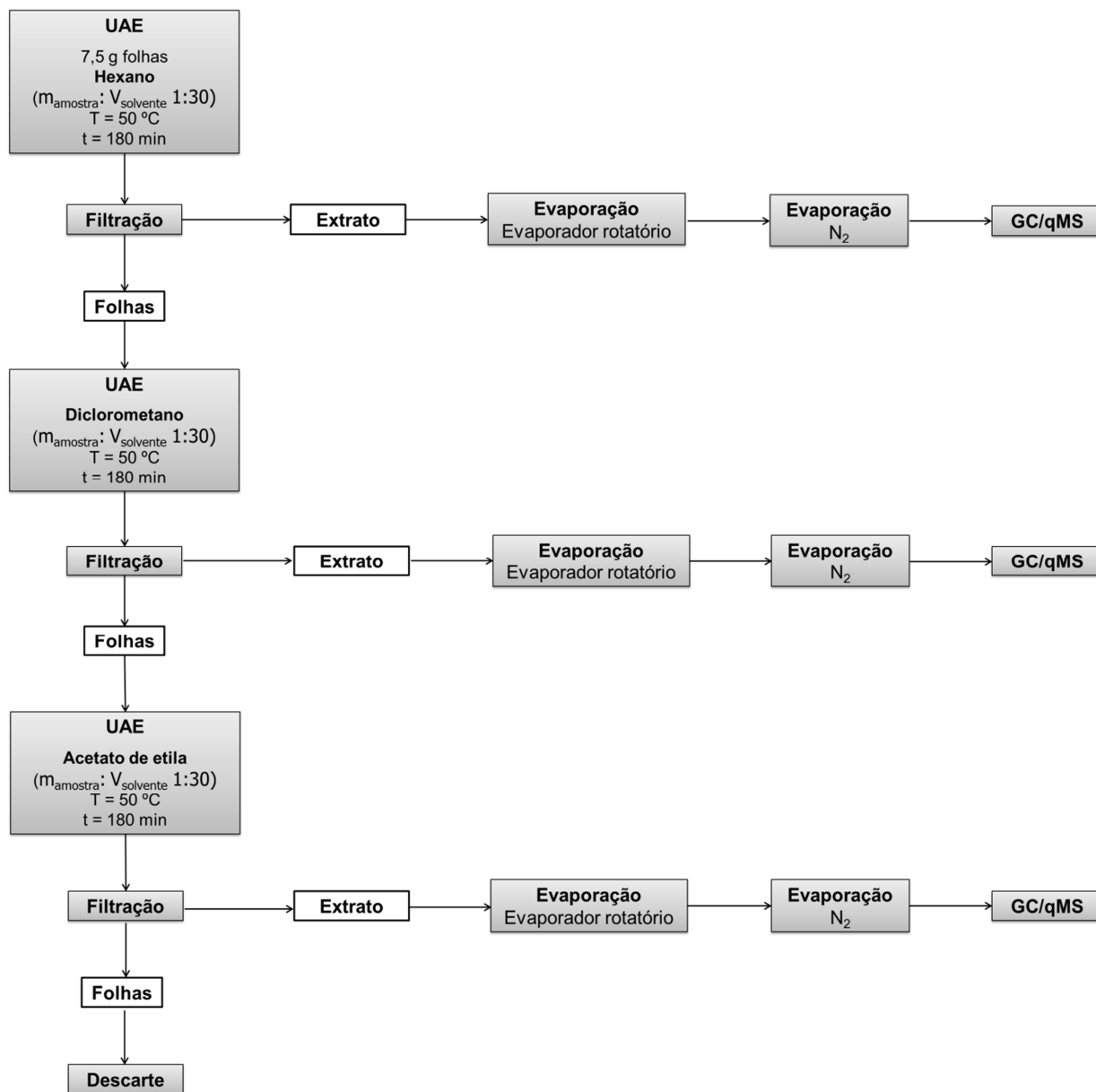


Figura 18. Fluxograma do procedimento de extração assistida por ultrassom sequencial para obtenção dos extratos das folhas de alcachofra.

3.3.1.2. Extrato Hidroalcoólico

Para a obtenção do extrato hidroalcoólico, folhas de alcachofra foram submetidas à UAE com solução de etanol 60% (triplicata). O equipamento, as condições de extração e as quantidades de amostra e solvente foram os mesmos utilizados nos experimentos de UAE sequencial descritos no **Item 3.3.1.1**. Após filtração, os extratos foram concentrados em evaporador rotatório a $T < 50\text{ °C}$ e secos em liofilizador modelo Supermodulyo (Thermo Fisher Scientific, EUA). Estes

extratos foram diluídos em 6,8 mL de água e submetidos à extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) sequencial com hexano, diclorometano e acetato de etila, respectivamente (três vezes de 5 mL para cada solvente).¹⁵⁶ Os solventes das três frações foram evaporados sob nitrogênio e as frações secas foram pesadas para cálculo de rendimento e armazenadas a -17 °C. Soluções em diclorometano de 1000 mg L⁻¹ dos extratos de maior rendimento foram analisadas via GC/qMS. Na **Figura 19** está apresentado um fluxograma do procedimento de extração para obtenção do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra.

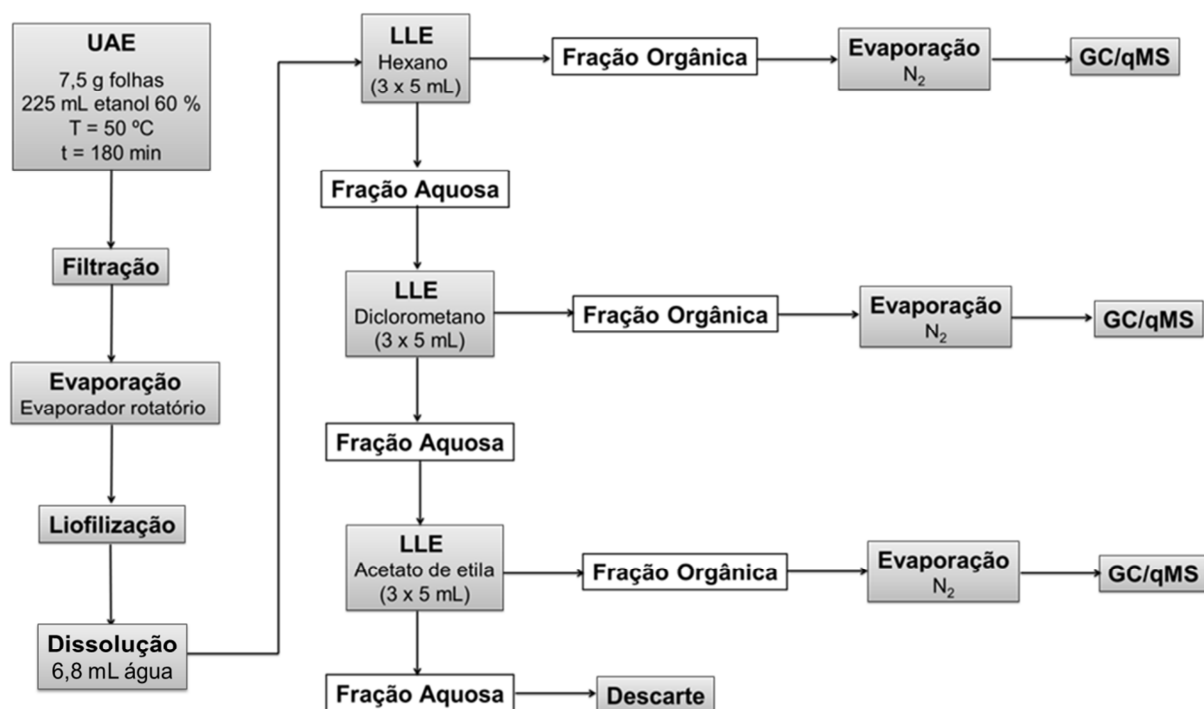


Figura 19. Fluxograma do procedimento de extração para obtenção do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra.

3.3.2. Extração por Fluido Supercrítico

Os experimentos de SFE foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O extrator supercrítico utilizado operou a uma pressão máxima de 300 bar e vazões de solvente de 1,67 g/min a 13,33 g/min. A unidade de SFE disponível no LATESC foi completamente desenvolvida e construída pelo Laboratório *Thermische*

Verfahrenstechnik da Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH), na Alemanha.

A unidade de SFE é constituída de um cilindro de CO₂ com 99,9 % de pureza (White Martins, Brasil), que alimenta diretamente a linha de extração. O CO₂ segue para um banho termostático (C10-K10, Thermo Haake, Karlsruhe) com temperatura programada para 1 °C. O extrator é constituído de um cilindro de aço inox de volume de 103 mL e extremidades rosqueadas. A linha que liga a bomba ao extrator, bem como a linha após o extrator, é mantida em um banho termostático (MQBTZ99-20, Microquímica, Palhoça, SC) programado para manter a temperatura em 65 °C, de modo a evitar o congelamento da válvula micrométrica. No início do processo de extração, a válvula (Maximator Cat no 3710.0104) é mantida fechada e, após a pressurização do solvente, é aberta para permitir a passagem do CO₂ para o extrator. O extrator é mantido na temperatura de extração desejada através de um banho termostático (Thermo Haake, DC30-B30). A **Figura 20** apresenta um esquema da unidade de SFE e a **Figura 21**, uma fotografia da mesma.

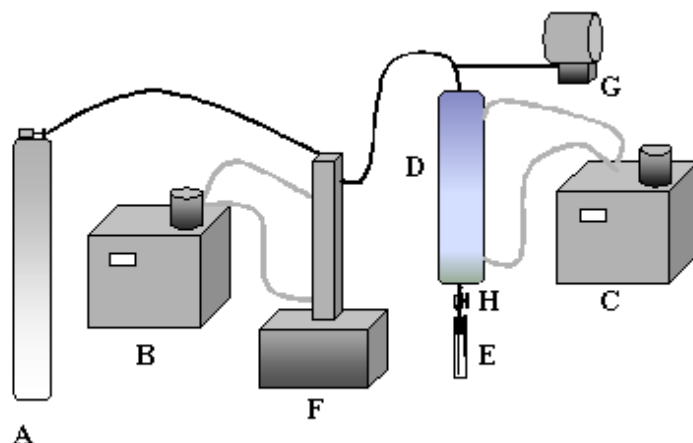


Figura 20: Esquema representativo da unidade de extração por fluido supercrítico utilizada nos experimentos. (A) cilindro de CO₂, (B) e (C) banhos termostáticos, (D) extrator, (E) frasco coletor, (F) bomba de alta pressão, (G) medidor de pressão e (H) válvula micrométrica com sistema de aquecimento.



Figura 21. Fotografia da unidade de SFE utilizada nos experimentos.

Foram pesados 20 g ($\pm 0,001$ g) de folhas de alcachofra para cada extração. Os experimentos foram realizados somente com CO₂ como solvente e utilizando CO₂ com 5 % de acetato de etila como cossolvente. Foi empregado somente acetato de etila como cossolvente devido à incompatibilidade química do hexano e do diclorometano com o material que constitui as partes internas da bomba (de acordo com o manual do equipamento). As condições foram: vazão de solvente de 5 g/min, pressão de 300 bar, temperatura de 50 °C e tempo de 240 min. Os extratos foram secos sob nitrogênio, pesados para cálculo de rendimento e armazenados a - 17 °C.⁹¹ Para as análises cromatográficas, foram preparadas soluções em diclorometano de 1000 mg L⁻¹ dos extratos. A **Figura 22** mostra um fluxograma do procedimento de extração por fluido supercrítico descrito acima.

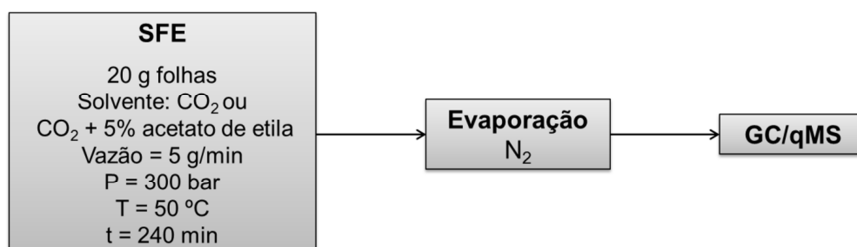


Figura 22. Fluxograma do procedimento de extração por fluido supercrítico das folhas de alcachofra.

3.3.3. Extração por Hidrodestilação

O aparelho de Clevenger utilizado na hidrodestilação é apresentado na **Figura 23**. Em um balão de vidro de 2 L, foram colocados 100 g ($\pm 0,001$ g) de folhas de alcachofra e 700 mL de água Milli-Q. O tempo de extração foi de 4 h, a partir do momento da ebulição. O sistema de refrigeração empregado operou entre 0 e 5 °C, para minimizar a perda dos compostos voláteis. A mistura de água e óleo essencial (produto da hidrodestilação), foi submetida três vezes à extração líquido-líquido com diclorometano na proporção de 1:1. Após, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro (Nuclear, Brasil) e armazenada a - 17 °C.¹⁴⁹ A **Figura 24** apresenta um fluxograma do procedimento de hidrodestilação das folhas de alcachofra.



Figura 23. Fotografia do aparelho de Clevenger durante o processo de hidrodestilação das folhas de alcachofra.

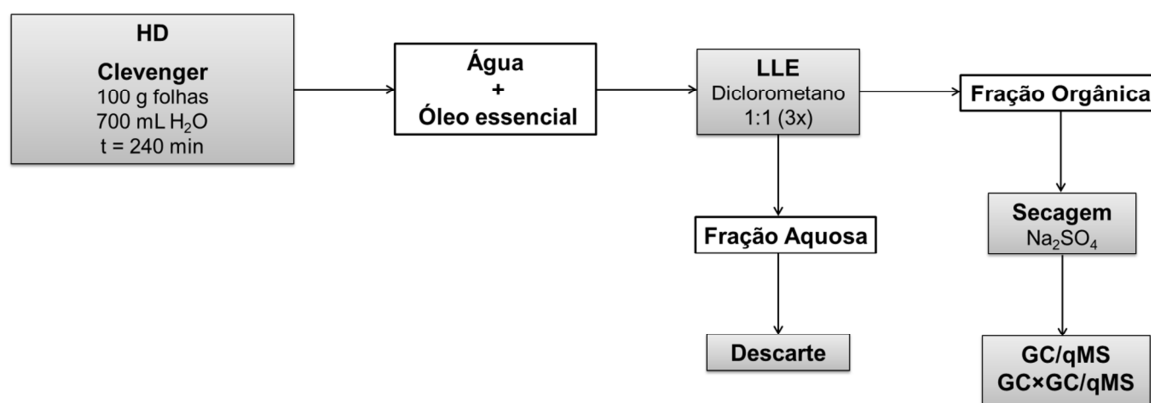


Figura 24. Fluxograma do procedimento de hidrodestilação das folhas de alcachofra.

3.4. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

3.4.1. Extratos Obtidos por Extração Assistida por Ultrassom

Os extratos obtidos por UAE sequencial e as frações do extrato hidroalcoólico obtidas por LLE sequencial foram analisados em um cromatógrafo gasoso modelo GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu (Kioto, Japão). A coluna capilar utilizada foi uma ZB-5MS (fase estacionária contendo 95% de dimetil polisiloxano e 5% de grupamentos fenila), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária (Phenomenex, Torrance, CA, USA). O gás de arraste foi hélio, com um fluxo de 0,91 mL/min. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íons foram mantidas a 300 °C. A energia para ionização por impacto eletrônico foi de 70 eV. O modo de análise adotado foi o de varredura de espectro total (*full scan*), com m/z de 40 a 500 Daltons. O volume de injeção foi de 0,5 µL no modo *splitless*. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min até 300 °C, permanecendo nesta temperatura por 20 min.¹⁵⁰

3.4.2. Extratos Obtidos por Extração por Fluido Supercrítico e Hidrodestilação

As análises dos extratos obtidos por SFE e do óleo essencial obtido por HD foram realizadas em um cromatógrafo gasoso modelo GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu (Kioto, Japão). A coluna capilar da primeira dimensão foi uma OV-5 (fase estacionária contendo 95% de dimetil polisiloxano e 5% de grupamentos fenila), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura de fase estacionária (Ohio Valley Specialty Company, USA). Na segunda dimensão, foi utilizada uma coluna capilar DB-17MS (fase estacionária contendo 50% de grupamentos fenila e 50% de dimetil polisiloxano) de 2,15 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18 µm de espessura de fase estacionária, adquirida da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). O gás de arraste foi hélio, com um fluxo de 0,91 mL/min. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íons foram mantidas a 300 °C. A energia para ionização por impacto eletrônico foi de 70 eV. O modo de análise adotado foi o de varredura de espectro total (*full scan*), com m/z de 40 a 500 Daltons. O volume de injeção foi de 0,5 µL no

modo *splitless*. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min até 300 °C, permanecendo nesta temperatura por 20 min.¹⁵⁰ Para a análise bidimensional do óleo essencial, foi utilizado um modulador do tipo *loop* (ZX1- GCxGC, Zoex, Houston, TX, USA) com gás resfriado por nitrogênio líquido e gás aquecido pelo forno do cromatógrafo. Nas análises monodimensionais (extratos obtidos por SFE e óleo essencial obtido por HD), este modulador foi desligado. O período de modulação empregado foi de 5 s, com duração do jato quente de 10% do período de modulação (0,5 s).

3.5. TRATAMENTO DOS DADOS

Para o tratamento dos dados mono e bidimensionais, foram utilizados os *softwares* GCMS Solutions 2.6 (Shimadzu, Japão) e GC Image 2.2b1 (Zoex Corporation, Houston, Texas, USA), respectivamente.

Na GCxGC, após a integração dos picos, realizada pelo *software*, é gerado um diagrama de cores, onde os picos são representados por *blobs*. O termo *blob*, na literatura relacionada a processamento de imagem digital, significa um conjunto de *pixels* que são mais brilhantes, ou mais escuros, que a região ao seu redor.¹⁵¹

A identificação tentativa dos compostos das folhas de alcachofra foi efetivada através da comparação dos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês *linear temperature programmed retention index*) obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica¹⁴⁹ empregando-se a coluna DB-5. Para tanto, foram utilizadas uma mistura de alcanos lineares (C₆-C₃₀) e a equação de Van den Dool e Kratz.^{153,154}

$$LTPRI = 100 n + 100 \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right)$$

Onde:

- **LTPRI** é o índice de retenção com programação linear de temperatura;
- **t_{Ri}** é o tempo de retenção do composto desconhecido;
- **t_{R(n)}** é o tempo de retenção do alcano linear menos retido pela fase estacionária do que o composto i;

- $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do alcano linear mais retido pela fase estacionária do que o composto i ;

Para a análise bidimensional, esse cálculo foi realizado somando-se os tempos de retenção da 1D e da 2D de cada composto. A validação deste procedimento foi realizada por von Müllen *et al.*¹⁵⁵ Uma relação linear foi obtida a partir dos índices de retenção calculados através da GC×GC/TOFMS (cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry*) para trinta padrões de compostos voláteis e os índices apresentados na literatura para 1D-GC. Foram identificados através deste procedimento compostos voláteis de óleo essencial de eucalipto. Os compostos foram considerados tentativamente identificados por LTPRI apenas quando o valor da diferença (em módulo) entre o LTPRI da literatura e o LTPRI experimental foi menor ou igual a 10 unidades para dados monodimensionais e 15 unidades para dados bidimensionais.

Para a realização da identificação tentativa dos compostos encontrados nos extratos das folhas de alcachofra, também foram comparados os seus espectros de massas com aqueles da biblioteca de espectros de massas NIST versão 05, sendo considerado um valor mínimo de similaridade de 80% na GC/qMS e 700 na GC×GC/qMS.

Foram considerados majoritários os compostos com áreas percentuais acima de 1% na GC/qMS e volumes percentuais acima de 1% na GC×GC/qMS.

Os dados obtidos por GC×GC/qMS foram transferidos para uma planilha do *software* Microsoft ExcelTM para que fossem construídos gráficos de dispersão ($^1t_R \times ^2t_R$) a fim de melhorar a visualização da separação e da distribuição dos compostos no espaço bidimensional.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. EMPREGO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE ALCACHOFRA

4.1.1. Extração Assistida por Ultrassom

4.1.1.1. Extração Sequencial

Na **Tabela IV** estão apresentados os resultados obtidos quanto ao rendimento das extrações sequenciais utilizando banho de ultrassom. Os rendimentos (η) foram expressos em percentagem de massa de extrato (g) em relação à massa de material vegetal seco (% m/m).

Tabela IV. Rendimentos dos extratos obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial expressos em percentagem de massa de extrato (g) em relação à massa de material vegetal seco (% m/m).

Solvente	η (% m/m) $\pm \sigma$
Hexano	1,90 \pm 0,26
Diclorometano	5,63 \pm 0,14
Acetato de etila	1,35 \pm 0,32

O rendimento dos extratos depende do solvente utilizado e aumenta conforme aumenta sua polaridade. Os materiais vegetais contêm componentes hidrofílicos e hidrofóbicos, mas o conteúdo de compostos solúveis em água é muito maior.⁹⁵ Assim, são esperados maiores rendimentos com o emprego de solventes mais polares. Contudo, conforme pode ser verificado na **Tabela IV**, não foi observado este comportamento para os rendimentos dos extratos das folhas de alcachofra obtidos por ultrassom, pois os experimentos foram realizados de forma sequencial.

Na **Figura 25** são apresentados os cromatogramas de corrente iônica total dos extratos das folhas de alcachofra obtidos por UAE sequencial com hexano, diclorometano e acetato de etila. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.1** da parte experimental. A **Tabela V** apresenta os compostos positivamente

e tentativamente identificados e suas classes, bem como seus respectivos tempos de retenção, áreas percentuais, índices de retenção calculados e índices de retenção da literatura.

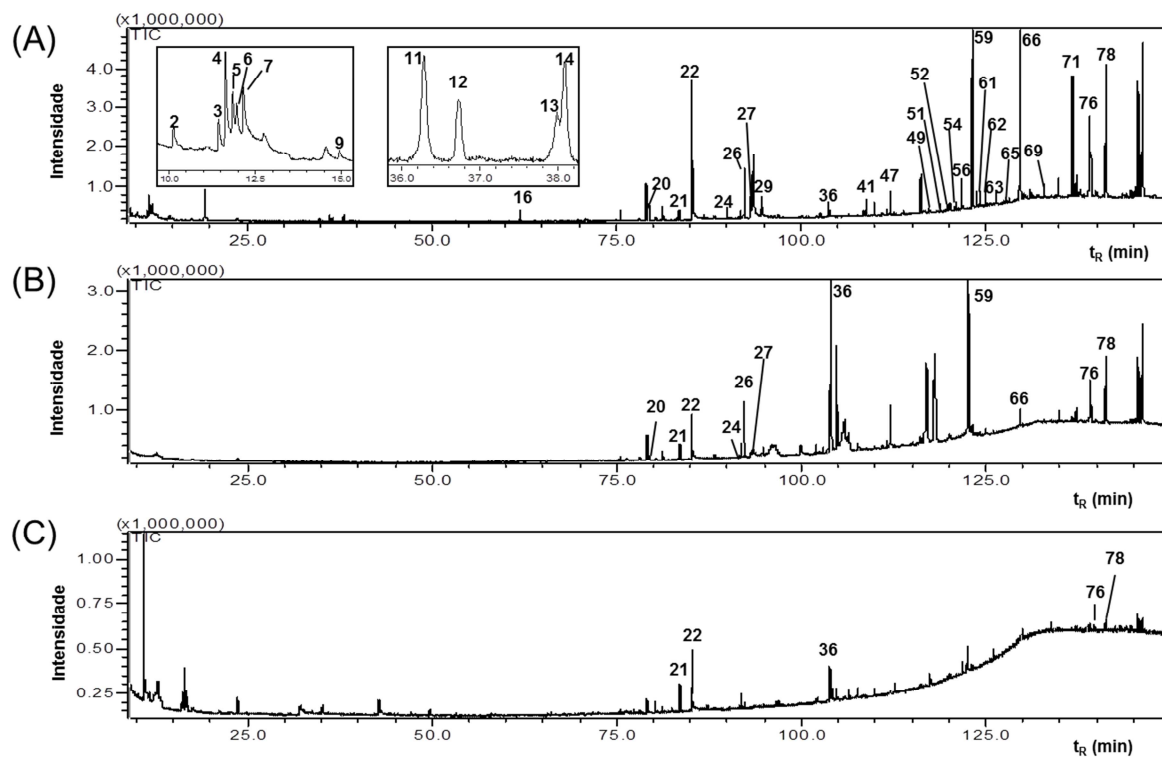


Figura 25. Cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial com (A) hexano, (B) diclorometano e (C) acetato de etila. Os números dos picos correspondem aos compostos apresentados na **Tabela V**. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.1** da parte experimental.

Tabela V. Resultados das análises dos extratos de folhas de alcachofra obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial com hexano, diclorometano e acetato de etila.

	Composto	Classe	LTPRI _L	Hexano			Diclorometano			Acetato de Etila		
				t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E
1	NI	-	-	9,34	0,14	767	-	-	-	-	-	-
2	3-Metil-3-pentanol ³	Álcool	-	10,14	0,22	779	-	-	-	-	-	-
3	3-Hexanona ²	Cetona	795	11,44	0,21	797	-	-	-	-	-	-
4	2-Hexanona ²	Cetona	801	11,64	0,69	800	-	-	-	-	-	-
5	1-Metilciclopentanol ²	Álcool	796	11,84	0,26	800	-	-	-	-	-	-
6	3-Hexanol ²	Álcool	802	11,96	0,25	801	-	-	-	-	-	-
7	2-Hexanol ²	Álcool	801	12,17	0,30	805	-	-	-	-	-	-
8	NI	-	-	14,56	0,18	845	-	-	-	-	-	-
9	3-Metilciclopentanona ²	Cetona	847	14,94	0,07	851	-	-	-	-	-	-
10	NI	-	-	-	-	-	-	-	-	16,61	5,22	879
11	<i>m</i> -Diisopropilbenzeno ³	HC aromático	-	36,28	0,18	1150	-	-	-	-	-	-
12	1- <i>t</i> -Butil-4-etilbenzeno ³	HC aromático	-	36,73	0,11	1156	-	-	-	-	-	-
13	2-Metil-2-fenilpentano ³	HC aromático	-	37,99	0,11	1173	-	-	-	-	-	-
14	<i>p</i> -Diisopropilbenzeno ²	HC aromático	1175	38,08	0,20	1174	-	-	-	-	-	-
15	NI	-	-	-	-	-	-	-	-	42,80	7,64	1239
16	Di-hidroactinidiolídeo ²	Norisoprenoide	1532	62,02	0,04	1531	-	-	-	-	-	-
17	NI	-	-	75,48	0,08	1768	75,47	0,12	1767	-	-	-
18	NI	-	-	-	-	-	78,14	0,11	1818	-	-	-
19	NI	-	-	79,12	1,08	1837	79,12	0,84	1837	79,11	3,63	1837
20	Fitona ²	Cetona	1842	79,36	0,57	1841	79,36	0,20	1841	-	-	-
21	Palmitato de metila ²	Éster de ácido graxo	1925	83,58	0,29	1925	83,58	0,54	1925	83,58	7,98	1925
22	Ácido palmítico ²	Ácido graxo	1958	85,27	7,97	1959	85,20	3,20	1958	85,17	13,51	1957
23	NI	-	-	-	-	-	88,28	0,12	2022	-	-	-
24	Linoleato de metila ²	Éster de ácido graxo	2092	91,56	0,06	2092	91,56	0,11	2092	-	-	-

Composto	Classe	LTPRI _L	Hexano			Diclorometano			Acetato de Etila			
			t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	
25	NI	-	91,89	0,22	2099	91,88	0,47	2099	91,88	4,70	2099	
26	Fitol ²	Diterpeno oxigenado	2110	92,31	1,63	2108	92,31	0,51	2108	-	-	-
27	Ácido linoleico ²	Ácido graxo	2130	93,23	1,16	2129	93,23	0,13	2129	-	-	-
28	NI	-	-	93,51	3,23	2135	93,49	0,25	2135	-	-	-
29	Ácido esteárico ²	Ácido graxo	2162	94,61	0,26	2160	-	-	-	-	-	-
30	NI	-	-	94,79	0,33	2164	94,78	0,32	2164	-	-	-
31	NI	-	-	-	-	-	99,91	0,81	2282	-	-	-
32	NI	-	-	-	-	-	102,04	0,48	2333	-	-	-
33	NI	-	-	102,62	0,09	2347	-	-	-	-	-	-
34	NI	-	-	-	-	-	102,94	0,22	2355	-	-	-
35	NI	-	-	-	-	-	103,66	0,30	2372	-	-	-
36	Grosheimina ³	Sesquiterpeno Oxigenado	-	103,87	0,21	2378	103,96	14,19	2380	103,84	17,24	2377
37	NI	-	-	-	-	-	104,80	4,71	2400	104,71	3,77	2398
38	NI	-	-	-	-	-	105,86	4,86	2427	-	-	-
39	NI	-	-	106,45	0,11	2442	106,45	2,76	2442	106,44	2,77	2442
40	NI	-	-	108,45	0,14	2493	-	-	-	-	-	-
41	Pentacosano ¹	HC saturado linear	2500	108,79	0,17	2501	-	-	-	-	-	-
42	NI	-	-	111,02	0,05	2560	-	-	-	-	-	-
43	NI	-	-	111,66	0,18	2577	111,66	0,32	2577	-	-	-
44	NI	-	-	112,09	0,81	2588	112,09	1,62	2588	-	-	-
45	NI	-	-	113,83	0,10	2636	-	-	-	-	-	-
46	NI	-	-	116,08	0,57	2699	-	-	-	-	-	-
47	Heptacosano ¹	HC saturado linear	2700	116,25	1,33	2703	-	-	-	-	-	-
48	NI	-	-	-	-	-	116,95	9,25	2723	-	-	-
49	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	117,39	0,13	2735	-	-	-	-	-	-

Composto	Classe	LTPRI _L	Hexano			Diclorometano			Acetato de Etila		
			t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E
50	NI	-	-	-	-	118,07	12,82	2754	-	-	-
51	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	118,82	0,29	2775	-	-	-	-	-
52	Octacosano ¹	HC saturado linear	2800	119,77	0,19	2802	-	-	-	-	-
53	NI	-	-	120,18	0,21	2814	-	-	-	-	-
54	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	120,83	0,11	2833	-	-	-	-	-
55	NI	-	-	121,07	0,19	2840	-	-	-	-	-
56	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	121,73	0,10	2860	-	-	-	-	-
57	NI	-	-	-	-	-	-	-	122,47	7,63	2882
58	NI	-	-	-	-	122,62	19,21	2887	-	-	-
59	Nonacosano ¹	HC saturado linear	2900	123,19	8,38	2904	123,17	0,28	2903	-	-
60	NI	-	-	123,75	0,50	2920	-	-	-	-	-
61	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	124,23	0,51	2935	-	-	-	-	-
62	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	125,03	0,56	2959	-	-	-	-	-
63	Triacotano ¹	HC saturado linear	3000	126,48	0,41	2994	-	-	-	-	-
64	NI	-	-	127,81	0,13	3031	-	-	-	-	-
65	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	128,28	0,23	3044	-	-	-	-	-
66	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	129,70	23,03	3083	129,66	0,63	3072	-	-
67	NI	-	-	130,31	0,09	3099	-	-	-	-	-
68	NI	-	-	131,04	0,24	3120	-	-	-	-	-
69	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	132,95	0,46	3172	-	-	-	-	-
70	NI	-	-	134,86	0,81	3225	134,86	0,54	3211	-	-
71	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	136,76	5,54	3277	-	-	-	-	-

	Composto	Classe	LTPRI _L	Hexano			Diclorometano			Acetato de Etila		
				t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E
72	NI	-	-	137,30	0,92	3292	137,28	0,70	3276	-	-	-
73	NI	-	-	137,72	0,13	3303	-	-	-	-	-	-
74	NI	-	-	137,87	0,39	3307	-	-	-	-	-	-
75	NI	-	-	138,37	0,15	3321	-	-	-	-	-	-
76	β-amirina ²	Triterpeno oxigenado	3337	139,18	4,23	3343	139,17	2,37	3327	139,12	3,12	3336
77	NI	-	-	139,92	0,30	3364	-	-	-	-	-	-
78	Lupeol ³	Triterpeno oxigenado	-	141,28	7,96	3401	141,27	4,47	3383	141,26	5,41	3394
79	NI	-	-	144,04	0,34	3477	-	-	-	-	-	-
80	NI	-	-	144,68	0,32	3495	-	-	-	-	-	-
81	NI	-	-	145,23	0,67	3510	-	-	-	-	-	-
82	NI	-	-	145,65	7,70	3521	145,62	5,36	3500	145,59	11,23	3513
83	NI	-	-	146,25	10,19	3538	146,23	6,85	3516	146,18	6,15	3529
84	NI	-	-	149,31	0,53	3622	-	-	-	-	-	-

NI: composto não indentificado, HC: hidrocarboneto, t_R (min): tempo de retenção em minutos, A (%): área percentual, LTPRI_E: LTPRI obtido experimentalmente, LTPRI_L: LTPRI obtido da literatura (biblioteca NIST), ¹Compostos positivamente identificados através de co-injeção com padrões, ²Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas e LTPRI obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica, ³Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica. Nestes casos o nome do composto foi sugerido apesar da incerteza desta identificação, ⁴Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica com designação da classe química.

O cromatograma de corrente iônica total do extrato de UAE sequencial com hexano das folhas de alcachofra, **Figura 25 (A)**, apresentou 5 compostos positivamente identificados e 31 compostos tentativamente identificados. Os constituintes majoritários foram ácido palmítico (22; 7,97%), fitol (26; 1,63%), ácido linoleico (27; 1,16%), heptacosano (47; 1,33%), nonacosano (59; 8,38%), dois hidrocarbonetos saturados ramificados (66; 23,03%) e (71; 5,54%), β -amirina (76; 4,23%) e lupeol (78; 7,96%). Os números entre parênteses correspondem aos números dos compostos na **Tabela V** e suas respectivas áreas percentuais.

Para o extrato de UAE sequencial com diclorometano das folhas de alcachofra, cujo cromatograma pode ser observado na **Figura 25 (B)**, foi positivamente identificado 1 composto e tentativamente identificados 12 compostos. Os compostos majoritários foram ácido palmítico (22; 3,20%), grosheimina (36; 14,19%), β -amirina (76; 2,37%) e lupeol (78; 4,47%).

O cromatograma de corrente iônica total do extrato de UAE sequencial com acetato de etila das folhas de alcachofra, **Figura 25 (C)**, apresentou 5 compostos tentativamente identificados. Os compostos majoritários foram palmitato de metila (21; 7,98%), ácido palmítico (22; 13,51%), grosheimina (30; 17,24%), β -amirina (76; 3,12%) e lupeol (78; 5,41%).

Pela comparação da composição dos extratos obtidos com os diferentes solventes é possível verificar que o hexano possibilitou a identificação de um maior número de compostos. No entanto, foram observadas maiores áreas percentuais dos compostos majoritários ácido palmítico e grosheimina com a utilização de acetato de etila. Em todos os extratos foram tentativamente identificados ácido palmítico, palmitato de metila, grosheimina, β -amirina e lupeol.

A lactona sesquiterpênica grosheimina, neste estudo classificada como sesquiterpeno oxigenado, está presente principalmente em plantas da família Asteraceae, como a alcachofra.^{55,157} A grosheimina é reportada na literatura científica como um dos compostos responsáveis pelos efeitos de diminuição do colesterol, atividade antioxidante e anti-hiperlipidêmica de extratos de folhas de alcachofra.^{55,157} As lactonas sesquiterpênicas da classe dos guaianolídeos, à qual pertence a grosheimina, possuem atividade antituberculose.^{124,158,159}

Na **Figura 26** estão apresentados os espectros de massas da grosheimina **(A)** da amostra e **(B)** da biblioteca NIST 05. A comparação destes espectros permitiu a identificação deste composto. É possível observar que o padrão de fragmentação

da grosheimina na amostra é semelhante ao encontrado na biblioteca. Estão presentes em ambos os espectros de massas os fragmentos com m/z 41, 67, 69, 97, 121, 137, 165, 200, 244 e o íon molecular, com m/z 262.

A β -amirina, triterpeno oxigenado tentativamente identificado em todos os extratos, é um dos compostos triterpenoides mais abundantes na natureza. Trabalhos científicos sugerem seu grande potencial como medicamento. Pesquisas de misturas de α e β -amirina confirmaram suas atividades gastroprotetora, antiprurítica, hepatoprotetora, ansiolítica e antidepressiva.^{160,161} Martelanc *et al.*¹⁶¹ verificaram a presença de β -amirina em repolho branco (*Brassica oleracea* L.) através de extração com diclorometano e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta e espectrometria de massas. Em outro estudo, Aragão *et al.* extraíram da resina da almacegueira (*Protium heptaphyllum*) α e β -amirina. Os compostos foram caracterizados por infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton e de carbono 13.¹⁶⁰

O triterpeno oxigenado lupeol, tentativamente identificado em todos os extratos obtidos por UAE, tem sido reportado na literatura científica como antioxidante, anti-inflamatório, inibidor de crescimento de tumores e protetor contra o aumento do colesterol. Além disso, devido à sua difícil síntese, é importante que o lupeol seja isolado de plantas.^{162,163}

Os espectros de massas do lupeol (**C**) da amostra e (**D**) da biblioteca NIST 05 estão apresentados na **Figura 26**. A comparação destes espectros permitiu a identificação deste composto. É possível observar que o padrão de fragmentação do lupeol na amostra é semelhante ao encontrado na biblioteca. Estão presentes em ambos os espectros de massas os fragmentos com m/z 43, 55, 68, 81, 95, 109, 135, 147, 175, 189, 207, 218, e o íon molecular, com m/z 426.

O fitol (26) foi tentativamente identificado nos extratos com hexano e diclorometano. É um álcool diterpênico, neste trabalho classificado como diterpeno oxigenado. É utilizado na produção sintética das vitaminas K1 e E e como fixador na indústria de perfumes.¹⁶⁴

Os éster de ácido graxo palmitato de metila também foi tentativamente identificado em todos os extrato obtidos por UAE sequencial. O linoleato de metila foi tentativamente identificado nos extratos com hexano e diclorometano. Esses compostos são constituintes de uma das principais classes que compõe as ceras que recobrem as folhas dos vegetais. Essas ceras são misturas complexas de

compostos de cadeias longas, tais como ácidos graxos, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, compostos alifáticos polinucleares e compostos fenólicos.¹⁶⁵

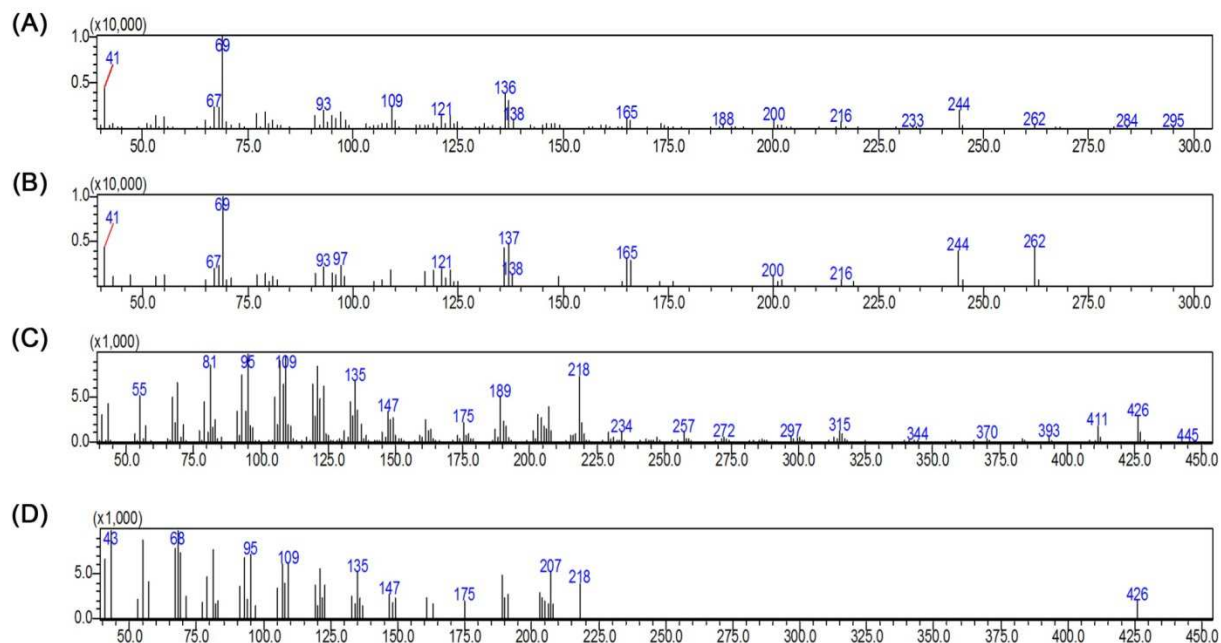


Figura 26. Espectros de massas da grosheimina da amostra (A) e da biblioteca NIST 05 (B) e do lupeol da amostra (C) e da biblioteca NIST 05 (D).

Na **Figura 27** é possível visualizar a influência do solvente nas áreas percentuais obtidas para as diferentes classes químicas de compostos positivamente e tentativamente identificados. A utilização de hexano levou à obtenção de maiores áreas percentuais para álcoois, cetonas, hidrocarbonetos saturados lineares, hidrocarbonetos saturados ramificados, hidrocarbonetos aromáticos e para o triterpeno oxigenado lupeol. Com diclorometano, foi obtida uma maior área percentual para compostos não identificados. Com acetato de etila, foi possível obter maiores áreas percentuais para ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos, bem como para o sesquiterpeno oxigenado grosheimina.

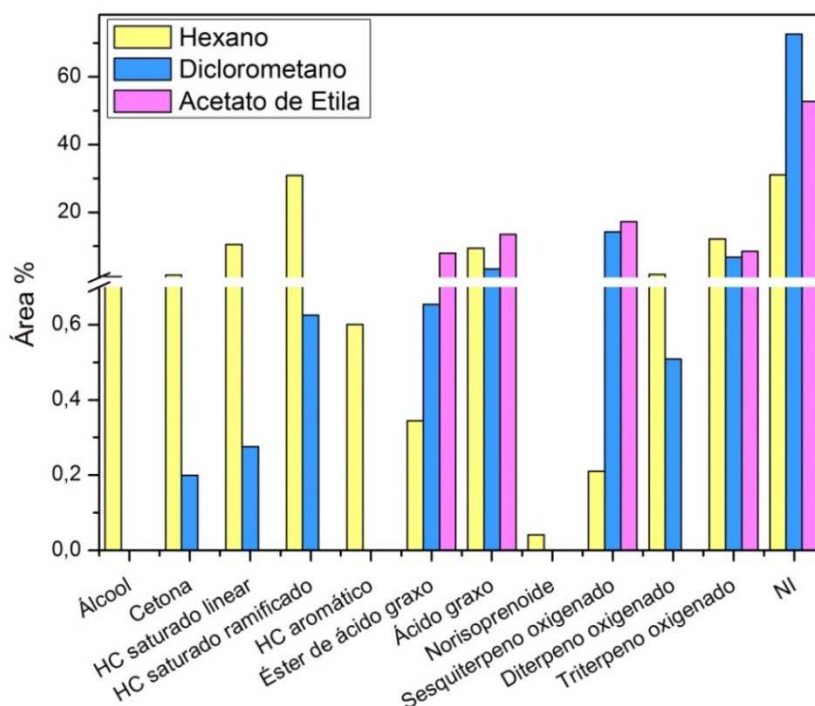


Figura 27. Influência do solvente na composição dos extratos obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial em termos das áreas cromatográficas percentuais das classes químicas de compostos tentativamente identificados.

4.1.1.2. Extrato Hidroalcoólico

O rendimento de extrato hidroalcoólico (60% etanol/água) liofilizado das folhas de alcachofra em relação à massa do material vegetal seco foi de $18,13 \% \pm 1,1$ (m/m). Na **Tabela VI** estão apresentados os resultados obtidos quanto ao rendimento das extrações sequenciais líquido-líquido com hexano, diclorometano e acetato de etila. Os rendimentos (η) foram expressos em percentagem de massa de extrato (g) obtida após a LLE em relação à massa de extrato liofilizado (% m/m).

Tabela VI. Rendimentos dos extratos expressos em percentagem de massa de extrato (g) obtida após extração líquido-líquido em relação à massa de extrato liofilizado (% m/m).

Solvente	η (% m/m) $\pm \sigma$
Hexano	$0,31 \pm 0,08$
Diclorometano	$0,85 \pm 0,12$
Acetato de etila	$0,79 \pm 0,13$

Na **Figura 28** são apresentados os cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por LLE com hexano, diclorometano e acetato de etila a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.1** da parte experimental. A **Tabela VII** apresenta os compostos tentativamente identificados e suas classes, bem como seus respectivos tempos de retenção, áreas percentuais, índices de retenção calculados e índices de retenção da literatura.

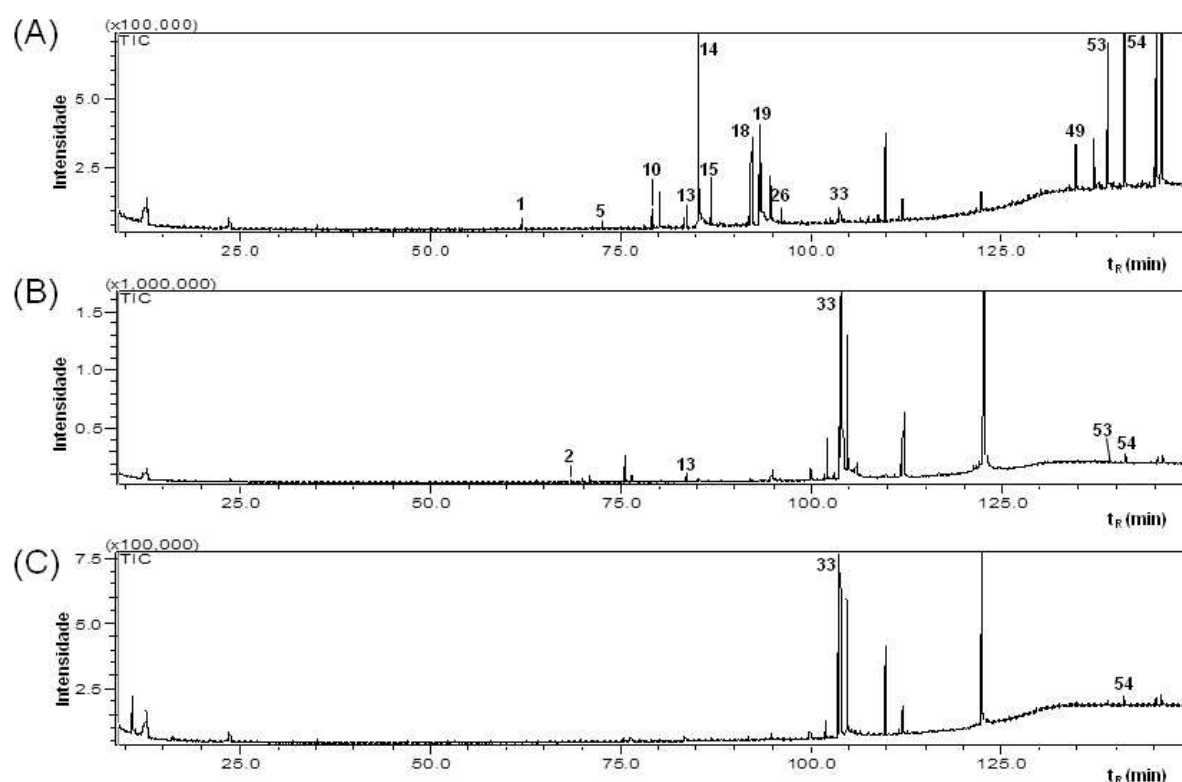


Figura 28. Cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por extração líquido-líquido com (A) hexano, (B) diclorometano e (C) acetato de etila a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra. Os números dos picos correspondem aos compostos apresentados na **Tabela VII**. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.1** da parte experimental.

Tabela VII. Resultados das análises dos extratos obtidos por extração líquido-líquido com hexano, diclorometano e acetato de etila a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra.

	Composto	Classe	LTPRI _L	Hexano			Diclorometano			Acetato de etila		
				t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E
1	Di-hidroactinidiolídeo ¹	Norisoprenoide	1525	61,99	0,09	1531	-	-	-	-	-	-
2	3-Oxo- α -ionol ¹	Norisoprenoide	1632	-	-	-	68,42	0,10	1640	-	-	-
3	NI	-	-	-	-	-	69,89	0,14	1666	-	-	-
4	NI	-	-	-	-	-	70,92	0,18	1684	-	-	-
5	Pentadecanal ¹	Aldeído	1715	72,65	0,09	1715	-	-	-	-	-	-
6	NI	-	-	-	-	-	75,44	0,91	1767	75,45	1,55	1767
7	NI	-	-	-	-	-	76,38	0,30	1784	76,39	1,54	1785
8	NI	-	-	78,11	0,16	1817	-	-	-	-	-	-
9	NI	-	-	79,07	0,32	1836	-	-	-	-	-	-
10	Fitona ¹	Cetona	1842	79,32	0,56	1841	-	-	-	-	-	-
11	NI	-	-	81,26	0,16	1878	-	-	-	-	-	-
12	NI	-	-	83,23	0,10	1918	-	-	-	-	-	-
13	Palmitato de metila ¹	Éster de ácido graxo	1925	83,53	0,29	1924	83,54	0,16	1924	-	-	-
14	Ácido palmítico ¹	Ácido graxo	1958	85,19	15,62	1958	-	-	-	-	-	-
15	Palmitato de etila ¹	Éster de ácido graxo	1993	86,85	1,30	1992	-	-	-	-	-	-
16	NI	-	-	88,24	0,17	2021	-	-	-	-	-	-
17	NI	-	-	91,83	0,24	2098	91,84	0,12	2098	-	-	-
18	Fitol ¹	Diterpeno Oxigenado	2110	92,26	2,80	2107	-	-	-	-	-	-
19	Ácido linoleico ¹	Ácido graxo	2130	93,15	2,59	2127	-	-	-	-	-	-
20	NI	-	-	93,41	5,95	2133	-	-	-	-	-	-
21	NI	-	-	94,54	1,46	2158	-	-	-	-	-	-
22	NI	-	-	94,82	1,58	2165	94,75	0,38	2163	-	-	-
23	NI	-	-	-	-	-	94,91	0,12	2167	-	-	-

	Composto	Classe	LTPRI _L	Hexano			Diclorometano			Acetato de etila		
				t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E
24	NI	-	-	-	-	95,74	0,12	2185	-	-	-	
25	NI	-	-	-	-	95,91	0,09	2189	-	-	-	
26	Estearato de etila ¹	Éster de ácido graxo	2193	96,03	0,22	2192	-	-	-	-	-	
27	NI	-	-	-	-	99,87	1,03	2281	99,83	5,42	2280	
28	NI	-	-	-	-	101,76	0,28	2326	101,76	9,50	2326	
29	NI	-	-	-	-	102,00	1,89	2332	102,00	18,91	2332	
30	NI	-	-	102,56	0,10	2346	-	-	-	-	-	
31	NI	-	-	-	-	102,89	0,17	2354	-	-	-	
32	NI	-	-	-	-	103,67	4,36	2373	103,58	2,72	2371	
33	Grosheimina ²	Sesquiterpeno oxigenado	-	103,80	0,55	2376	103,99	31,32	2381	103,84	1,66	2377
34	NI	-	-	-	-	104,77	5,63	2400	104,71	4,85	2398	
35	NI	-	-	-	-	105,36	0,08	2414	-	-	-	
36	NI	-	-	-	-	105,52	0,16	2418	-	-	-	
37	NI	-	-	-	-	105,94	0,82	2429	-	-	-	
38	NI	-	-	106,39	0,09	2441	-	-	-	-	-	
39	NI	-	-	108,79	0,19	2502	-	-	-	-	-	
40	NI	-	-	-	-	110,96	0,13	2559	-	-	-	
41	NI	-	-	111,61	0,21	2576	111,61	0,51	2576	111,62	22,01	2576
42	NI	-	-	112,02	0,60	2587	112,05	2,27	2587	112,04	2,83	2587
43	NI	-	-	-	-	116,69	0,11	2716	-	-	-	
44	NI	-	-	-	-	121,32	0,40	2845	-	-	-	
45	NI	-	-	-	-	122,04	0,34	2865	-	-	-	
46	NI	-	-	122,40	0,83	2880	122,65	46,37	2882	122,48	4,11	2883
47	NI	-	-	128,57	0,19	3042	-	-	-	-	-	
48	NI	-	-	129,77	0,13	3075	-	-	-	-	-	

	Composto	Classe	LTPRI _L	Hexano			Diclorometano			Acetato de etila		
				t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E
49	NI	-	-	134,78	2,02	3214	-	-	-	-	-	-
50	NI	-	-	137,19	2,37	3280	-	-	-	-	-	-
51	NI	-	-	137,81	0,45	3297	-	-	-	-	-	-
52	NI	-	-	138,24	0,25	3309	-	-	-	-	-	-
53	β -amirina ¹	Triterpeno oxigenado	3337	139,06	7,65	3332	139,06	0,20	3340	-	-	-
54	Lupeol ²	Triterpeno oxigenado	-	141,16	16,05	3390	141,17	0,41	3398	141,16	7,43	3406
55	NI	-	-	144,52	0,28	3483	-	-	-	-	-	-
56	NI	-	-	145,09	1,12	3498	-	-	-	-	-	-
57	NI	-	-	145,48	13,89	3509	145,49	0,37	3518	145,45	7,17	3527
58	NI	-	-	146,09	19,33	3526	146,06	0,56	3534	146,07	10,30	3544

NI: composto não indentificado, t_R (min): tempo de retenção em minutos, A (%): área percentual, LTPRI_E: LTPRI obtido experimentalmente, LTPRI_L: LTPRI obtido da literatura (biblioteca NIST), ¹Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas e LTPRI obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica, ²Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica. Nestes casos o nome do composto foi sugerido apesar da incerteza desta identificação.

O cromatograma de corrente iônica total do extrato de LLE com hexano obtido a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra, **Figura 28 (A)**, apresentou 12 compostos tentativamente identificados. Os constituintes majoritários foram ácido palmítico (14; 15,62%), palmitato de etila (15; 1,30%), fitol (18; 2,80%), ácido linoleico (19; 2,59%), β -amirina (53; 7,65%) e lupeol (54; 16,05%). Os números entre parênteses correspondem aos números dos compostos na **Tabela VII** e suas respectivas áreas percentuais.

Para o extrato de LLE com diclorometano obtido a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra, cujo cromatograma pode ser observado na **Figura 28 (B)**, foram tentativamente identificados 5 compostos. O composto majoritário foi a grosheimina (33; 31,32%).

O cromatograma de corrente iônica total do extrato de LLE com acetato de etila obtido a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra, **Figura 28 (C)**, apresentou 2 compostos tentativamente identificados, grosheimina (33; 1,66%) e lupeol (54; 7,43%).

Pela comparação da composição dos extratos obtidos com os diferentes solventes a partir do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra é possível verificar que o hexano possibilitou a identificação de mais compostos e a obtenção de uma maior área percentual para o lupeol. No entanto, com diclorometano e acetato de etila foram obtidas maiores áreas percentuais para grosheimina.

Na **Figura 29** é possível visualizar a influência do solvente nas áreas percentuais obtidas para as diferentes classes químicas de compostos tentativamente identificados nos extratos obtidos por LLE do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra. A utilização de hexano levou à obtenção de maiores áreas percentuais para o aldeído pentadecanal, a cetona fitona, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, o diterpeno oxigenado fitol e triterpenos oxigenados. Com diclorometano, foram obtidas maiores áreas percentuais para norisoprenoides e para o sesquiterpeno oxigenado grosheimina. Com acetato de etila, foram obtidas maiores áreas percentuais para compostos não identificados.

É possível comparar os resultados das análises dos extratos de folhas de alcachofra em termos das áreas percentuais de compostos bioativos. Os extratos hidroalcoólicos submetidos à extração líquido-líquido sequencial apresentaram maiores áreas percentuais para grosheimina e lupeol do que os extratos obtidos por UAE sequencial.

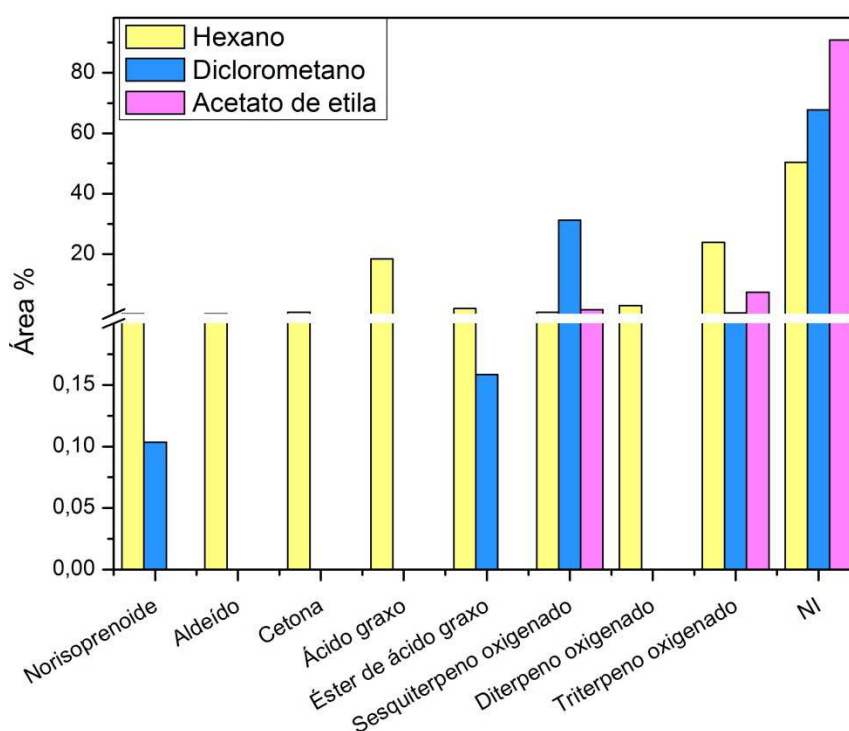


Figura 29. Influência do solvente na composição dos extratos obtidos por extração líquido-líquido em termos das áreas cromatográficas percentuais das classes químicas de compostos tentativamente identificados.

Noldin *et al.*¹⁶⁶ estudaram a composição química das folhas de alcachofra (*Cynara scolymus* L.). Neste trabalho foi obtido um extrato em metanol das folhas por maceração. A seguir, este extrato foi particionado com solventes de polaridade crescente (hexano, diclorometano, acetato de etila e butanol). Os extratos foram caracterizados por cromatografia em camada delgada e ressonância magnética nuclear de próton. Os principais compostos encontrados em cada fração foram: lupeol na fração de hexano, cinaropicrina (lactona sesquiterpênica) na fração de diclorometano, cinarosídeo (flavonoide) na fração de acetato de etila e escolimosídeo (flavonoide) na fração de butanol.

4.1.2. Extração por Fluido Supercrítico

Os resultados obtidos para os rendimentos das extrações somente com CO₂ e com CO₂ + acetato de etila como co-solvente foram 1,6 % e 3,3 % respectivamente, expressos em percentagem de massa de extrato (g) em relação à massa de material vegetal seco (% m/m).

Os cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por SFE com CO₂ e CO₂ + 5% de acetato de etila estão apresentados na **Figura 30**. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.2** da parte experimental. A **Tabela VIII** apresenta os compostos positivamente e tentativamente identificados e suas classes, bem como seus respectivos tempos de retenção, áreas percentuais, índices de retenção calculados e índices de retenção da literatura.

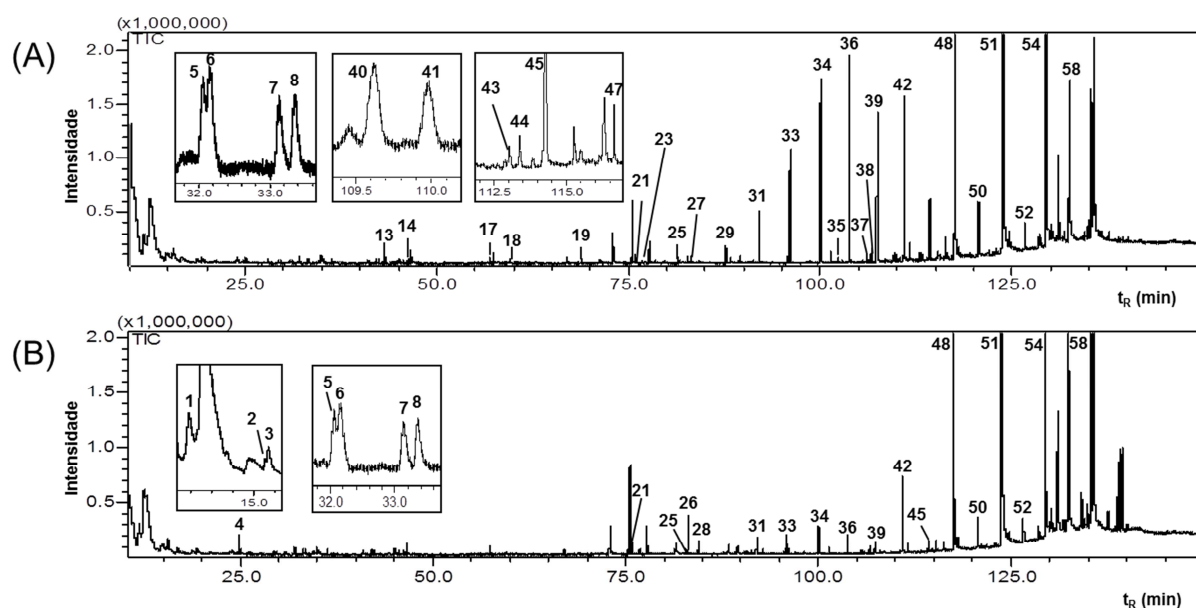


Figura 30. Cromatogramas de corrente iônica total dos extratos obtidos por extração por fluido supercrítico com (A) CO₂ e (B) CO₂ + 5% de acetato de etila. Os números dos picos correspondem aos compostos apresentados na **Tabela VIII**. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.2** da parte experimental.

Tabela VIII. Resultados das análises dos extratos de folhas de alcachofra obtidos por extração por fluido supercrítico com CO₂ e com CO₂ + 5% de acetato de etila.

	Composto	Classe	LTPRI _L	CO ₂		CO ₂ + Acetato de etila			
				t _R (min)	A %	LTPRI _E	t _R (min)	A %	LTPRI _E
1	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	-	-	-	11,88	0,83	824
2	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	-	-	-	15,53	0,04	856
3	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	-	-	-	15,69	0,19	860
4	4-Etil-3-hexanona ³	Cetona	-	-	-	-	25,1	0,07	1016
5	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	32,06	0,09	1116	32,06	0,11	1116
6	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	32,16	0,16	1117	32,16	0,18	1117
7	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	33,13	0,06	1131	33,13	0,09	1131
8	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	33,35	0,09	1134	33,35	0,08	1134
9	NI	-	-	-	-	-	36,34	0,10	1177
10	NI	-	-	-	-	-	41,04	0,09	1245
11	NI	-	-	-	-	-	42,09	0,08	1261
12	NI	-	-	42,37	0,05	1265	42,36	0,08	1264
13	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	43,30	0,11	1278	-	-	-
14	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	46,33	0,06	1324	-	-	-
15	NI	-	-	-	-	-	45,03	0,12	1304
16	NI	-	-	-	-	-	46,13	0,05	1321
17	Pentadecano ¹	HC saturado linear	1500 ^a	56,95	0,12	1494	-	-	-
18	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	59,59	0,03	1539	-	-	-
19	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	68,99	0,06	1709	-	-	-
20	NI	-	-	75,61	1,11	1838	75,59	1,51	1838
21	Fitona ²	Cetona	1844 ^b	75,92	0,14	1844	75,90	0,19	1844
22	NI	-	-	-	-	-	76,82	0,07	1863
23	NI	-	-	76,83	0,06	1863	-	-	-
24	NI	-	-	77,70	0,59	1881	77,69	0,79	1880
25	Ácido palmítico ²	Ácido Graxo	1960 ^b	81,48	0,07	1960	81,50	0,22	1961

Composto	Classe	LTPRI _L	CO ₂			CO ₂ + Acetato de etila			
			t _R (min)	A %	LTPRI _E	t _R (min)	A %	LTPRI _E	
26	Palmitato de etila ²	Éster de ácido graxo	1993 ^b	-	-	-	83,01	0,04	1993
27	Eicosano ¹	HC saturado linear	2000 ^a	83,25	0,06	1998	-	-	-
28	Octadecanal ²	Aldeído	2021 ^b	-	-	-	84,20	0,05	2019
29	Heneicosano ¹	HC saturado linear	2100 ^a	87,73	0,32	2097	-	-	-
30	NI	-	-	-	-	-	88,34	0,20	2112
31	Docosano ¹	HC saturado linear	2200 ^a	92,01	0,93	2197	91,98	0,08	2197
32	NI	-	-	-	-	-	92,86	0,07	2218
33	Tricosano ¹	HC saturado linear	2300 ^b	96,11	2,07	2297	96,08	0,17	2297
34	Tetracosano ¹	HC saturado linear	2400 ^a	100,03	3,34	2397	100,01	0,52	2397
35	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	102,41	0,08	2460	-	-	-
36	Pentacosano ¹	HC saturado linear	2500 ^a	103,81	3,75	2497	103,77	0,33	2496
37	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	106,09	0,15	2560	-	-	-
38	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	106,44	0,05	2570	-	-	-
39	Hexacosano ¹	HC saturado linear	2600 ^b	107,43	2,78	2597	107,4	0,21	2596
40	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	109,62	0,14	2662	-	-	-
41	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	109,98	0,12	2673	-	-	-
42	Heptacosano ¹	HC saturado linear	2700 ^b	110,92	3,03	2700	110,89	1,37	2700
43	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	113,03	0,12	2761	-	-	-
44	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	113,38	0,10	2771	-	-	-
45	Octacosano ¹	HC saturado linear	2800 ^b	114,27	1,19	2797	114,25	0,19	2796
46	NI	-	-	115,3	0,12	2829	115,27	0,18	2828
47	HC ⁴	HC saturado ramificado	-	116,67	0,08	2873	-	-	-
48	Nonacosano ¹	HC saturado linear	2900 ^b	117,54	11,42	2901	117,52	11,84	2900
49	NI	-	-	118,13	0,16	2919	118,11	0,16	2918
50	Triacotano ¹	HC saturado linear	3000 ^b	120,65	1,23	2997	120,63	0,65	2996
51	Hentriacotano ¹	HC saturado linear	3100 ^b	123,77	35,79	3098	123,76	35,96	3091

Composto	Classe	LTPRI _L	CO ₂			CO ₂ + Acetato de etila			
			t _R (min)	A %	LTPRI _E	t _R (min)	A %	LTPRI _E	
52	Dotriacontano ¹	HC saturado linear	3200 ^b	126,63	0,56	3187	126,61	0,44	3178
53	NI	-	-	128,48	0,21	3245	-	-	-
54	Trtriacontano ¹	HC saturado linear	3300 ^b	129,51	8,39	3278	129,49	7,89	3266
55	NI	-	-	130,16	0,49	3298	130,13	0,68	3286
56	NI	-	-	131,11	2,27	3328	131,10	2,97	3315
57	NI	-	-	-	-	-	132,35	0,65	3353
58	Lupeol ³	Triterpeno oxigenado	-	132,51	4,92	3372	132,49	6,47	3358
59	NI	-	-	-	-	-	134,16	0,92	3409
60	NI	-	-	-	-	-	134,29	0,64	3413
61	NI	-	-	-	-	-	134,56	0,18	3421
62	NI	-	-	134,95	0,63	3449	134,91	0,76	3432
63	NI	-	-	135,37	4,87	3462	135,35	6,58	3445
64	NI	-	-	135,74	6,98	3473	135,73	10,20	3457
65	NI	-	-	137,66	0,19	3534	137,66	0,42	3516
66	NI	-	-	-	-	-	138,94	1,93	3555
67	NI	-	-	-	-	-	139,37	2,37	3568

NI: composto não indentificado, HC: hidrocarboneto, t_R (min): tempo de retenção em minutos, A (%): área percentual, LTPRI_E: LTPRI obtido experimentalmente, LTPRI_L: LTPRI obtido da literatura, ^aAdams, ^bbiblioteca NIST, ¹Compostos positivamente identificados através de co-injeção com padrões, ²Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas e LTPRI obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica, ³Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica. Nestes casos o nome do composto foi sugerido apesar da incerteza desta identificação, ⁴Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica com designação da classe química.

O cromatograma de corrente iônica total dos extratos das folhas de alcachofra obtidos por extração com fluido supercrítico com CO₂, **Figura 30 (A)**, apresentou 15 composto positivamente identificados e 19 compostos tentativamente identificados. Os compostos majoritários, foram os hidrocarbonetos saturados lineares tricosano (33; 2,07%), tetracosano (34; 3,34%), pentacosano (36; 3,75%), hexacosano (39; 2,78%), heptacosano (42; 3,03%), octacosano (45; 1,19%), nonacosano (48; 11,42%), triacontano (50; 1,23%), hentriacontano (51; 35,79%) e tritriacontano (54; 8,39%) e o triterpeno oxigenado lupeol (58; 4,92%). Os números entre parênteses correspondem aos números dos compostos na **Tabela VIII** e suas respectivas áreas percentuais.

No cromatograma de corrente iônica total dos extratos das folhas de alcachofra obtidos por extração com fluido supercrítico com CO₂ + 5% de acetato de etila, apresentado na **Figura 30 (B)**, foram positivamente identificados 12 compostos e tentativamente identificados 13 compostos. Os hidrocarbonetos saturados lineares heptacosano (42; 1,37%), nonacosano (48; 11,84%), hentriacontano (51; 35,96%) e tritriacontano (54; 7,89%) e o triterpeno oxigenado lupeol (58; 6,47%) foram os majoritários.

Para os dois extratos obtidos, os principais compostos tentativamente identificados foram hidrocarbonetos lineares de cadeia longa e o triterpeno oxigenado lupeol. Como é possível observar na **Tabela VIII**, a extração empregando somente CO₂ como solvente levou à obtenção de um número maior de hidrocarbonetos, mas a extração com acetato de etila como cossolvente possibilitou identificar a cetona 4-etil-3-hexanona, o éster de ácido graxo palmitato de etila e o aldeído octadecanal.

Na **Figura 31**, é possível visualizar a influência do uso de cossolvente nas áreas percentuais obtidas para as diferentes classes químicas de compostos positivamente e tentativamente identificados. A utilização de 5% de acetato de etila levou à obtenção de maiores áreas percentuais para aldeídos, cetonas, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, compostos não identificados e para o triterpeno oxigenado lupeol.

As condições de extração utilizadas nos experimentos de SFE (pressão de 300 bar, temperatura de 50 °C e tempo de 240 min), com consumo de CO₂ de 60 kg CO₂/kg planta, favoreceram a obtenção de compostos de alta massa molecular,

como hidrocarbonetos de cadeia longa, o que está de acordo com a literatura científica.

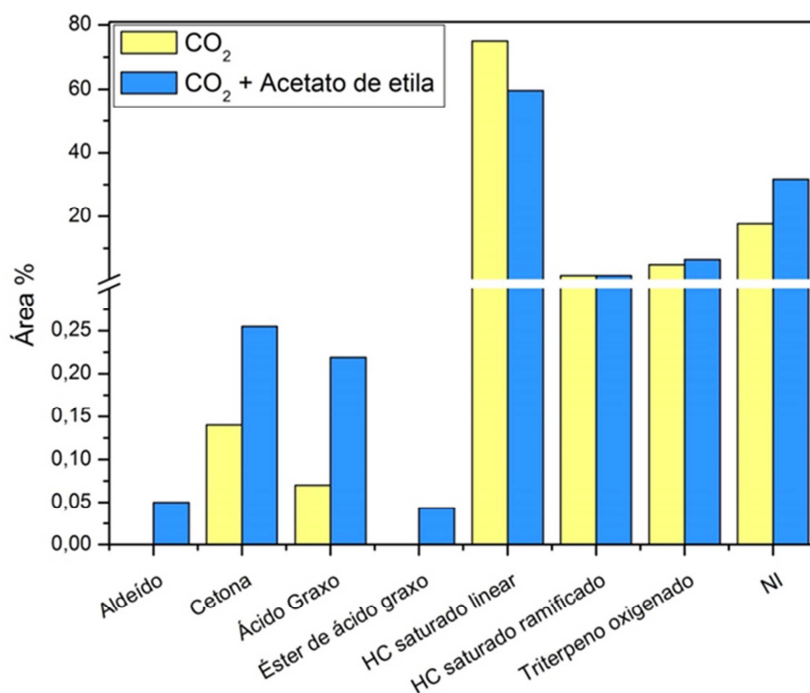


Figura 31. Influência do uso de cossolvente na composição dos extratos obtidos por extração por fluido supercrítico em termos das áreas percentuais das classes químicas de compostos tentativamente identificados.

Glisic *et al.*⁹⁵ empregaram a SFE com CO₂ como solvente em diferentes condições de temperatura e pressão no estudo da composição de extratos de sálvia (*Salvia officinalis* L.). Foram identificados via GC/qMS principalmente terpenos, ésteres e ceras. Os autores verificaram que a extração realizada a 150 bar e 50 °C com alto consumo de CO₂ (> 37 kg CO₂/ kg planta) foi favorável para obtenção de compostos de alta massa molecular (triterpenos, ésteres e ceras). Por outro lado, extrações com consumo de CO₂ entre 3 e 10 kg CO₂/ kg planta, nas mesmas condições de pressão e temperatura, favoreceram a obtenção de compostos com massa molecular mais baixa, como monotepenos e monotepenos oxigenados. Tempos de extração longos e alta pressão (300 bar), com temperatura de 50 °C foram favoráveis para extração de compostos de alta massa molecular. O aumento da solubilidade destes compostos a 300 bar e, conseqüentemente, o aumento do rendimento dos extratos ocorreu juntamente com decréscimo da seletividade para compostos mais leves.

Hamburger *et al.*¹⁶⁷ estudaram o efeito da pressão no rendimento de extratos de plantas medicinais, como a camomila. Com pressões a partir de 300 bar, os rendimentos dos extratos aumentaram, bem como os rendimentos para compostos lipofílicos, como ésteres de cadeia longa.

4.1.3. Extração por Hidrodestilação

Na **Figura 32** é apresentado o cromatograma de corrente iônica total do óleo essencial de folhas de alcachofra. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.2** da parte experimental. A **Tabela IX** apresenta os compostos positivamente e tentativamente identificados e suas classes, bem como seus respectivos tempos de retenção, áreas percentuais, índices de retenção calculados e índices de retenção da literatura.

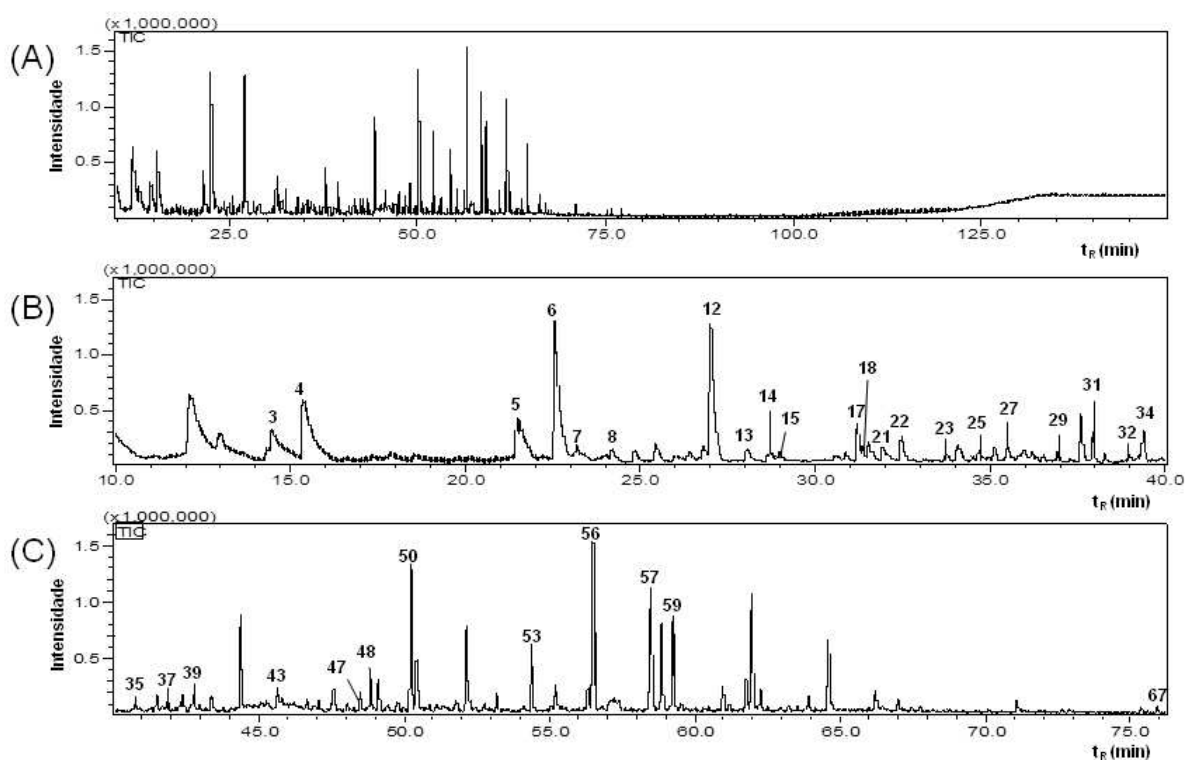


Figura 32. Cromatograma de corrente iônica total do óleo essencial das folhas de alcachofra (A) e ampliações do mesmo (B) e (C). Os números dos picos correspondem aos compostos apresentados na **Tabela IX**. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.2** da parte experimental.

Tabela IX. Resultados da análise por cromatografia gasosa monodimensional do óleo essencial das folhas de alcachofra.

	Composto	Classe	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
1	NI	-	12,14	7,93	785	-
2	NI	-	13,01	0,66	804	-
3	Furfural ¹	Aldeído	14,47	1,84	834	828 ^a
4	(E)-2-Hexenal ¹	Aldeído	15,37	1,42	853	846 ^a
5	Benzaldeído ¹	Aldeído	21,48	1,44	961	952 ^a
6	1-Octen-3-ona ¹	Cetona	22,55	11,30	978	980 ^b
7	6-Metil-5-hepten-2-ona ¹	Norisoprenóide	23,19	0,37	988	981 ^a
8	Octanal ¹	Aldeído	24,21	0,40	1004	998 ^a
9	NI	-	24,83	0,51	1012	-
10	NI	-	25,44	1,15	1021	-
11	NI	-	26,81	0,66	1041	-
12	Acetaldeído benzênico ¹	Aldeído	27,01	8,86	1044	1036 ^a
13	(E)-2-Octenal ¹	Aldeído	28,05	0,62	1058	1060 ^b
14	Acetofenona ¹	Cetona	28,62	0,11	1067	1059 ^a
15	(E,E)-3,5-Octadien-2-ona ¹	Cetona	28,98	0,25	1072	1072 ^b
16	NI	-	30,88	0,30	1099	-
17	Nonanal ¹	Aldeído	31,21	1,68	1103	1100 ^a
18	(E)-6-Metil-3,5-heptadien-2-ona ¹	Norisoprenóide	31,35	0,62	1106	1106 ^b
19	NI	-	31,53	0,92	1108	-
20	NI	-	31,66	0,33	1110	-
21	Álcool fenílico ¹	Álcool	31,93	0,46	1114	1107 ^a
22	Isoforona ¹	Cetona	32,47	1,18	1122	1118 ^a
23	3-Nonen-2-ona ¹	Cetona	33,74	0,26	1140	1141 ^b
24	NI	-	34,09	0,59	1145	-
25	(E,Z)-2,6-Nonadienal ¹	Aldeído	34,68	0,30	1153	1150 ^a
26	NI	-	35,13	0,59	1159	-
27	1-Fenil-1-propanona	Cetona	35,52	0,49	1165	1164 ^b
28	NI	-	36,52	0,20	1179	-
29	4-Metil-acetofenona ¹	Cetona	36,93	0,36	1185	1179 ^a
30	NI	-	37,60	1,97	1195	-
31	Safranal ¹	Monoterpeno oxigenado	37,95	1,15	1200	1196 ^a
32	Decanal ¹	Aldeído	38,29	0,28	1205	1201 ^a
33	NI	-	38,99	0,14	1215	-
34	β-Ciclocitral ¹	Monoterpeno oxigenado	39,39	1,35	1221	1220 ^b
35	Neral ¹	Monoterpeno oxigenado	40,77	0,22	1241	1235 ^a
36	NI	-	41,50	0,60	1252	-
37	β-Homociclocitral ¹	Norisoprenóide	41,87	0,24	1257	1254 ^b
38	NI	-	42,40	0,57	1265	-
39	Geranial ¹	Monoterpeno oxigenado	42,76	0,80	1270	1264 ^a
40	NI	-	43,35	0,26	1279	-
41	NI	-	43,39	0,42	1280	-

	Composto	Classe	t _R (min)	A (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
42	NI	-	44,38	3,40	1294	-
43	<i>p</i> -Vinilguaiaicol ¹	Fenilpropanóide	45,66	0,68	1314	1314 ^b
44	NI	-	45,79	0,25	1316	-
45	NI	-	47,50	0,20	1342	-
46	NI	-	47,59	0,75	1344	-
47	Eugenol ¹	Fenilpropanóide	48,51	0,69	1358	1356 ^a
48	γ -Nonalactona ¹	Lactona	48,86	0,85	1363	1358 ^a
49	NI	-	49,12	1,08	1367	-
50	(<i>E</i>)- β -Damescenona ¹	Norisoprenóide	50,24	5,02	1385	1386 ^a
51	NI	-	50,45	1,95	1388	-
52	NI	-	52,80	0,17	1426	-
53	Geranil acetona ¹	Norisoprenóide	54,40	2,23	1452	1455 ^a
54	NI	-	55,22	0,98	1465	-
55	NI	-	56,338	0,68	1484	-
56	β -Ionona ¹	Norisoprenóide	56,34	6,05	1487	1487 ^a
57	Diciclo-hexil-metanona ²	Cetona	56,51	5,18	1520	-
58	NI	-	58,50	2,96	1526	-
59	Di-hidroactinidiolídeo ¹	Norisoprenóide	58,86	3,43	1533	1532 ^b
60	NI	-	59,25	0,83	1563	-
61	NI	-	60,98	4,11	1580	-
62	NI	-	61,98	0,72	1585	-
63	NI	-	62,26	0,14	1602	-
64	NI	-	63,24	0,45	1615	-
65	NI	-	63,92	2,59	1627	-
66	NI	-	64,60	0,63	1657	-
67	Fitona ¹	Cetona	66,22	0,19	1844	1844 ^b

NI: composto não indentificado, HC: hidrocarboneto, t_R (min): tempo de retenção em minutos, A (%): área percentual, LTPRI_E: LTPRI obtido experimentalmente, LTPRI_L: LTPRI obtido da literatura, ^aAdams, ^bbiblioteca NIST, ¹Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas e LTPRI obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica, ²Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica. Nestes casos o nome do composto foi sugerido apesar da incerteza desta identificação.

O óleo essencial das folhas de alcachofra apresentou em sua composição (**Figura 32 A**) 33 compostos tentativamente identificados. Os compostos majoritários foram furfural (3; 1,84%), (*E*)-2-hexenal (4; 1,42%), benzaldeído (5; 1,44%), 1-octen-3-ona (6; 11,30%), acetaldeído benzênico (12; 8,86%), nonanal (17; 1,68%), isoforona (22; 1,18%), safranal (31; 1,15%), β -ciclocitral (34; 1,35%), (*E*)- β -damescenona (50; 5,02%), geranil acetona (53; 2,23%), β -ionona (56; 6,05%), diciclo-hexil-metanona (57; 5,18%) e dihidroactinidiolídeo (59; 3,43%). Os números

entre parênteses correspondem aos números dos compostos na **Tabela IX** e suas respectivas áreas percentuais.

Na **Figura 33** é apresentado o diagrama de cores do óleo essencial das folhas de alcachofra. O diagrama tridimensional da mesma amostra pode ser observado na **Figura 34**. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.2** da parte experimental. A **Tabela X** apresenta os compostos tentativamente identificados e suas classes, bem como seus respectivos tempos de retenção na primeira dimensão, tempos de retenção na segunda dimensão, volumes percentuais, índices de retenção calculados e índices de retenção da literatura.

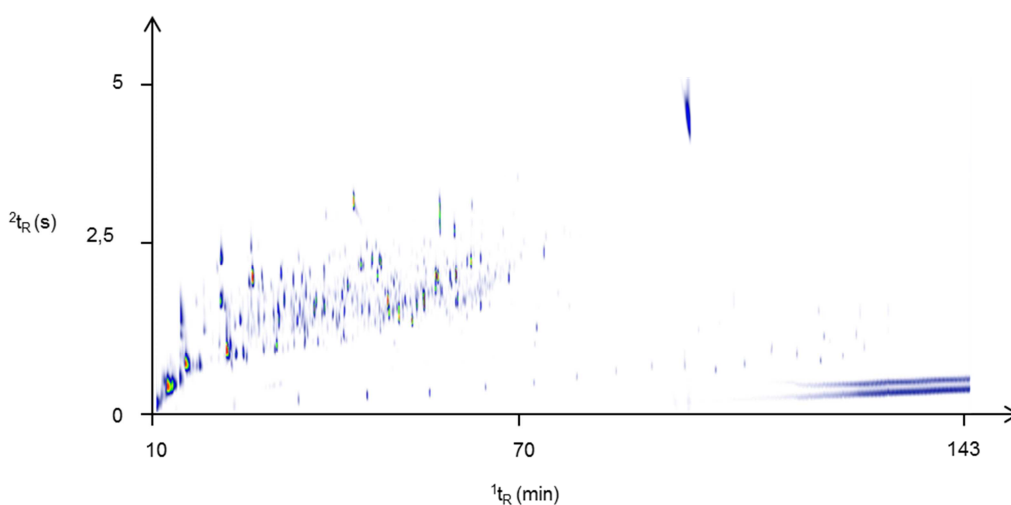


Figura 33. Diagrama de cores do óleo essencial das folhas de alcachofra. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.2** da parte experimental.

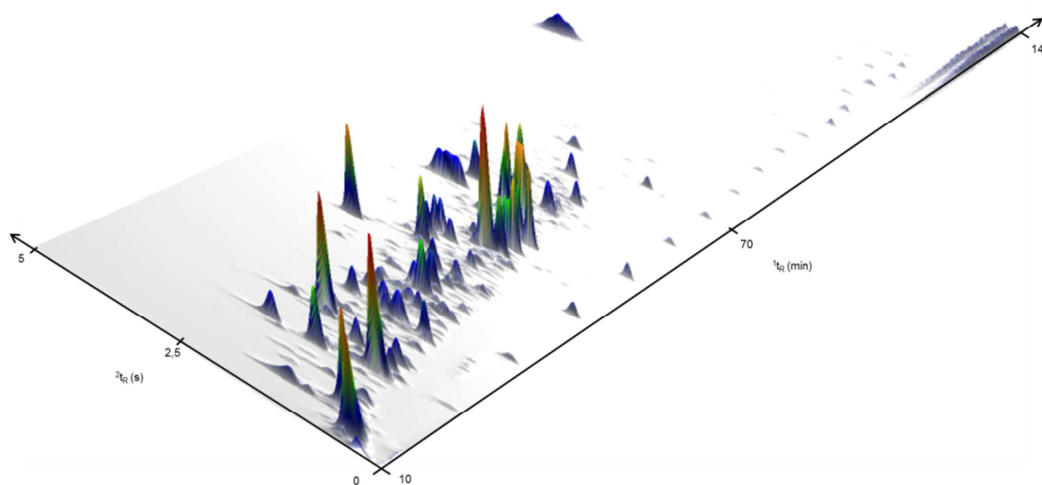


Figura 34. Diagrama tridimensional do óleo essencial das folhas de alcachofra. As condições cromatográficas estão descritas no **Item 3.4.2** da parte experimental.

Tabela X. Resultados da análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente do óleo essencial das folhas de alcachofra.

	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	V (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
1	NI	-	10,83	0,37	0,45	762	-
2	2,3-Di-hidro-3-metil-furano ³	Furano	11,00	0,58	0,38	766	-
3	4-Pentalal ³	Aldeído	11,33	0,58	0,51	773	-
4	NI	-	11,92	0,52	4,79	786	-
5	NI	-	12,33	0,85	0,27	795	-
6	2,2-Dimetil-4-pentalal ³	Aldeído	12,67	0,55	2,81	802	-
7	NI	-	14,00	0,64	1,10	831	-
8	Furfural ²	Aldeído	14,08	1,54	1,65	833	828 ^a
9	NI	-	14,08	0,97	0,17	833	-
10	3-Furfural ²	Aldeído	14,17	1,27	0,36	835	831 ^b
11	NI	-	14,67	0,88	0,27	846	-
12	(E)-2-Hexenal ²	Aldeído	15,00	0,82	3,75	853	846 ^a
13	2,4-Hexadien-1-ol ³	Álcool	16,17	0,85	0,46	878	-
14	NI	-	16,58	0,82	0,10	887	-
15	2-Ciclopenteno-1,4-diona ²	Cetona	16,75	1,75	0,57	891	884 ^b
16	2-Heptanona ²	Cetona	16,92	0,82	0,35	895	889 ^a
17	Heptanal ²	Aldeído	17,42	0,82	0,96	904	901 ^a
18	(E,E)-2,4-Hexadienal ³	Aldeído	18,08	1,33	0,45	915	907 ^a
19	NI	-	18,08	1,87	0,46	915	-
20	NI	-	19,33	0,91	0,32	935	-
21	Dihidro-3-(2H)-tiofenona ²	Cetona	20,42	2,20	0,34	953	952 ^b
22	6-Metil-2-heptanona ²	Cetona	20,67	0,91	0,17	957	956 ^b
23	(Z)-2-Heptenal ²	Aldeído	20,75	1,12	0,39	958	964 ^b
24	Benzaldeído ²	Aldeído	21,00	1,72	1,47	962	952 ^a
25	α-Metil-γ-butirolactona ²	Lactona	21,08	2,35	1,53	964	957 ^b
26	7-Oxabiciclo[4.1.0]heptan-2-ona ³	Cetona	21,67	1,66	0,23	973	-
27	NI	-	22,00	1,63	0,14	979	-
28	1-Octen-3-ona ²	Cetona	22,08	1,06	3,85	980	980 ^b
29	6-Metil-5-hepten-2-ona ²	Norisoprenoide	22,67	1,12	0,74	989	981 ^a
30	2-Pentil-furano ²	Furano	22,83	0,85	0,23	992	993 ^b
31	(E,E)-2,4-Heptadienal ²	Aldeído	23,50	1,39	0,30	1003	1003 ^b
32	Octanal ²	Aldeído	23,67	1,00	0,72	1005	998 ^a
33	NI	-	24,33	1,48	0,78	1015	-
34	NI	-	24,92	1,00	0,67	1023	-
35	2-Etil-1-hexanol ²	Álcool	25,50	0,94	0,36	1031	1030 ^b
36	NI	-	25,50	1,36	0,09	1032	-
37	2,2,6-Trimetil-ciclo-hexanona ²	Cetona	25,75	1,42	0,50	1035	1035 ^b
38	Álcool benzílico ²	Álcool	25,92	1,99	0,45	1038	1026 ^a
39	NI	-	26,25	2,50	0,70	1043	-
40	NI	-	26,25	1,72	0,23	1042	-
41	NI	-	26,33	1,33	0,18	1044	-
42	Acetaldeído benzênico ²	Aldeído	26,50	2,08	2,90	1046	1036 ^a

	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	V (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
43	NI	-	26,75	1,36	0,17	1050	-
44	(E)-2-Octenal ²	Aldeído	27,50	1,48	0,69	1060	1060 ^b
45	NI	-	27,50	1,96	0,19	1061	-
46	γ-Caprolactona ²	Lactona	27,50	2,53	0,25	1061	1063 ^b
47	Acetofenona ²	Cetona	28,08	2,11	0,40	1069	1059 ^a
48	4-Metil-benzaldeído ²	Aldeído	28,25	1,93	0,17	1071	1076 ^b
49	Octanol ²	Álcool	28,42	1,06	0,34	1074	1063 ^a
50	(E,E)-3,5-Octadien-2-ona ²	Cetona	28,50	1,51	0,32	1075	1072 ^b
51	(Z)-5-Undeceno ³	HC insaturado	28,92	1,18	0,15	1081	-
52	o-Guaiacol ²	Fenilpropanóide	29,67	1,96	0,23	1092	1087 ^a
53	HC ⁴	HC saturado ramificado	30,00	0,52	0,09	1096	-
54	NI	-	30,08	1,57	0,34	1098	-
55	1-Nonen-4-ol ²	Álcool	30,17	1,33	0,13	1099	1109 ^b
56	Undecano ¹	HC saturado linear	30,25	0,52	0,14	1100	1100 ^a
57	Linalol ²	Monoterpeno oxigenado	30,33	1,03	0,26	1101	1095 ^a
58	Nonanal ²	Aldeído	30,67	1,12	0,75	1106	1100 ^a
59	(E)-6-Metil-3,5-heptadien-2-ona ²	Norisoprenoide	30,83	1,63	0,51	1109	1107 ^b
60	2,5-Dimetil-ciclo-hexanol ²	Álcool	31,00	1,48	0,68	1111	1099 ^b
61	HC ⁴	HC saturado ramificado	31,17	0,55	0,08	1113	-
62	Álcool fenetílico ²	Álcool	31,42	2,11	0,60	1117	1107 ^a
63	HC ⁴	Hidrocarboneto saturado ramificado	31,50	0,55	0,09	1118	-
64	2,4-Dimetil-2,4-heptadienal ²	Aldeído	31,58	1,51	0,12	1119	1129 ^b
65	NI	-	31,67	2,26	0,15	1121	-
66	(Z)-2-Undeceno ²	HC insaturado	31,75	1,06	0,17	1122	1114 ^b
67	Isoforona ²	Cetona	31,92	1,75	0,66	1124	1118 ^a
68	NI	-	32,33	1,90	0,12	1130	-
69	NI	-	32,58	1,09	0,16	1133	-
70	3-Nonen-2-ona ²	Cetona	33,17	1,72	0,30	1142	1141 ^b
71	trans-3-Nonen-2-ona ²	Cetona	33,25	1,33	0,09	1143	1144 ^b
72	Oxoforona ²	Cetona	33,50	2,02	0,46	1147	1147 ^b
73	Cânfora ²	Monoterpeno oxigenado	33,58	1,63	0,24	1148	1141 ^a
74	cis-Verbenol ²	Monoterpeno oxigenado	33,58	1,39	0,14	1148	1147 ^b
75	5-Etil-6-metil-(E)-3-hepten-2-ona ²	Cetona	33,67	1,15	0,16	1149	1144 ^b
76	4-(5-Metil-2-furânil)-2-butanona ³	Cetona	34,00	1,78	0,20	1154	-
77	(E,Z)-2,6-Nonadienal ²	Aldeído	34,25	1,45	0,50	1157	1150 ^a
78	2-Fenil-propenal ²	Aldeído	34,42	2,38	0,26	1160	1161 ^b
79	(E)-2-Nonenal ²	Aldeído	34,58	1,60	0,37	1162	1162 ^a
80	NI	-	34,58	1,33	0,09	1162	-
81	Propiofenona ²	Cetona	35,00	2,05	0,34	1168	1164 ^b
82	p-Menta-1,5-dien-8-ol ²	Monoterpeno oxigenado	35,17	1,54	0,41	1170	1166 ^a
83	NI	-	35,42	1,12	0,23	1174	-

	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	V (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
84	1-Nonanol ²	Álcool	35,50	1,36	0,35	1175	1165 ^a
85	Ácido caprílico ²	Ácido graxo	35,58	1,21	0,15	1176	1177 ^b
86	Terpinen-4-ol ²	Monoterpeno oxigenado	35,83	1,33	0,11	1180	1174 ^a
87	2-Etil-1-deceno ³	HC insaturado	36,00	1,27	0,21	1182	-
88	NI	-	36,33	1,45	0,16	1187	-
89	4-Metil-acetofenona ²	Cetona	36,42	2,14	0,27	1188	1179 ^a
90	<i>p</i> -Cimen-8-ol ²	Monoterpeno oxigenado	36,42	1,78	0,18	1188	1179 ^a
91	NI	-	37,08	1,63	1,03	1198	-
92	Safranal ²	Monoterpeno oxigenado	37,42	1,75	0,64	1203	1196 ^a
93	Decanal ²	Aldeído	37,75	1,18	0,19	1207	1201 ^a
94	NI	-	38,50	1,57	0,25	1218	-
95	3-Fenil-butanal ³	Aldeído	38,58	1,78	0,14	1220	-
96	NI	-	38,67	1,15	0,13	1221	-
97	Cumarano ²	Monoterpeno oxigenado	38,83	2,20	0,53	1223	1223 ^b
98	β -Ciclocitral ²	Monoterpeno oxigenado	38,92	1,66	0,70	1224	1224 ^b
99	Benzotiazol ²	Tiazol	39,17	2,98	0,23	1228	1227 ^b
100	NI	-	39,33	1,72	0,23	1230	-
101	Nerol ²	Monoterpeno oxigenado	39,42	1,36	0,19	1231	1227 ^a
102	2-Pentil-ciclopentanona ³	Cetona	39,67	1,87	0,09	1235	-
103	NI	-	39,75	2,35	0,22	1237	-
104	NI	-	40,25	2,41	0,09	1244	-
105	Neral ²	Monoterpeno oxigenado	40,33	1,54	0,44	1245	1235 ^a
106	Carvona ²	Monoterpeno oxigenado	40,50	1,84	0,08	1247	1239 ^a
107	NI	-	40,83	1,81	0,18	1252	-
108	NI	-	40,92	1,48	0,14	1253	-
109	Geraniol ²	Monoterpeno oxigenado	41,17	1,42	0,11	1257	1249 ^a
110	Piperitona ²	Monoterpeno oxigenado	41,25	1,84	0,09	1258	1249 ^a
111	β -Homociclocitral ²	Norisoprenoide	41,42	1,51	0,19	1260	1261 ^b
112	γ -Octanolactona ²	Lactona	41,50	2,38	0,12	1262	1262 ^b
113	(<i>E</i>)-2-Decenal ²	Aldeído	41,58	1,66	0,16	1263	1264 ^a
114	NI	-	41,75	1,18	0,12	1265	-
115	NI	-	41,92	1,84	0,37	1268	-
116	1,12-Tridecadieno ³	HC insaturado	42,17	2,02	0,17	1271	-
117	Ácido pelargônico ²	Ácido graxo	42,17	1,30	0,27	1271	1267 ^a
118	NI	-	42,25	1,54	0,10	1272	-
119	Geranial ²	Monoterpeno oxigenado	42,33	1,60	0,25	1274	1264 ^a
120	2-Fenil-2-butenal ²	Aldeído	42,42	2,47	0,14	1275	1273 ^b
121	Isopiperitenona ²	Monoterpeno oxigenado	42,42	2,14	0,07	1275	1272 ^b
122	(<i>E</i>)-2-Decen-1-ol ²	Álcool	42,67	1,21	0,18	1278	1271 ^a

	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	V (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
123	NI	-	42,92	1,96	0,54	1282	-
124	NI	-	43,17	1,57	0,12	1286	-
125	3-Etóxi-benzaldeído ³	Aldeído	43,25	2,23	0,10	1287	-
126	Anetol ²	Fenilpropanóide	43,33	1,96	0,13	1288	1282 ^a
127	<i>p</i> -menta-1(7),8(10)-dien-9-ol ³	Monoterpeno oxigenado	43,58	1,78	0,23	1292	-
128	2-Undecanona ²	Cetona	43,75	1,21	0,07	1294	1293 ^a
129	NI	-	43,83	1,54	0,08	1295	-
130	Indol ²	Nitrogenado	43,92	3,19	1,41	1297	1290 ^a
131	NI	-	43,92	1,81	0,08	1297	-
132	NI	-	44,17	1,93	0,11	1300	-
133	NI	-	44,25	1,63	0,10	1302	-
134	NI	-	44,58	1,66	0,24	1307	-
135	NI	-	44,75	2,26	0,28	1309	-
136	<i>p</i> -Vinilguaiacol ²	Fenilpropanóide	45,17	2,26	0,71	1316	1316 ^b
137	(<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal ²	Aldeído	45,33	1,63	0,35	1318	1315 ^a
138	NI	-	45,42	1,90	0,13	1320	-
139	NI	-	45,58	2,29	0,30	1322	-
140	NI	-	45,75	1,42	0,13	1325	-
141	NI	-	45,83	1,72	0,18	1326	-
142	NI	-	46,17	2,56	0,29	1332	-
143	Megastigma-4,6(<i>Z</i>),8(<i>Z</i>)-trieno ²	Norisoprenoide	46,42	1,63	0,31	1335	1324 ^b
144	NI	-	46,58	1,63	0,31	1338	-
145	NI	-	46,92	1,99	0,08	1343	-
146	Piperitenona ²	Monoterpeno oxigenado	47,00	2,26	0,19	1345	1340 ^a
147	1-Metóxi-4-metil-biciclo[2.2.2]octano ²	C ₁₀ H ₁₈ O	47,08	2,35	0,46	1346	1341 ^b
148	NI	-	47,33	1,93	0,11	1350	-
149	NI	-	47,33	1,57	0,09	1350	-
150	Ioneno ²	Norisoprenoide	47,58	1,45	0,16	1353	1349 ^b
151	NI	-	47,75	2,53	0,17	1356	-
152	1,2-Di-hidro-1,1,6-trimetil-naftaleno ²	Norisoprenoide	47,75	1,72	0,16	1356	1355 ^b
153	Eugenol ²	Fenilpropanóide	48,00	2,11	0,70	1360	1356 ^a
154	NI	-	48,00	1,48	0,19	1360	-
155	NI	-	48,08	1,78	0,10	1361	-
156	γ -Nonalactona ²	Lactona	48,33	2,35	0,47	1365	1358 ^a
157	(<i>Z</i>)- β -Damascenona ²	Norisoprenoide	48,33	1,66	0,23	1365	1361 ^a
158	Ácido cáprico ²	Ácido graxo	48,50	1,33	0,24	1368	1373 ^b
159	Óxido de piperitenona ²	Monoterpeno oxigenado	48,58	2,29	0,68	1369	1366 ^a
160	NI	-	48,67	1,60	0,10	1370	-
161	NI	-	48,83	1,96	0,10	1373	-
162	NI	-	49,00	1,51	0,21	1375	-
163	NI	-	49,25	1,51	0,15	1379	-
164	Bifenilo ²	HC insaturado	49,25	2,41	0,13	1380	1375 ^a

	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	V (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
165	Isolongifoleno ²	Sesquiterpeno	49,58	1,60	0,11	1385	1386 ^b
166	(E)-β-Damascenona ²	Norisoprenoide	49,75	1,75	1,59	1387	1386 ^a
167	5-Metil-indol ²	Nitrogenado	49,92	3,07	0,15	1390	1381 ^b
168	NI	-	50,00	1,57	0,89	1391	-
169	NI	-	50,42	2,05	0,15	1398	-
170	NI	-	50,67	1,60	0,31	1402	-
171	NI	-	50,83	1,99	0,30	1404	-
172	6,10-Dimetil-2-undecanona ²	Cetona	50,92	1,15	0,12	1405	1407 ^b
173	Metileugenol ²	Fenilpropanóide	51,00	2,14	0,07	1407	1403 ^a
174	NI	-	51,25	1,84	0,10	1411	-
175	NI	-	51,33	1,66	0,24	1412	-
176	NI	-	51,33	2,08	0,06	1412	-
177	7,8-Di-hidro-3,4-dehidro-β-ionona ²	Norisoprenoide	51,67	1,51	0,97	1418	1424 ^b
178	NI	-	51,67	1,63	0,35	1418	-
179	NI	-	51,75	1,93	0,19	1419	-
180	NI	-	51,75	2,47	0,15	1419	-
181	NI	-	52,00	2,14	0,08	1423	-
182	NI	-	52,33	1,69	0,08	1429	-
183	NI	-	52,75	1,75	0,32	1435	-
184	NI	-	52,92	2,14	0,13	1438	-
185	NI	-	53,08	1,66	0,13	1441	-
186	NI	-	53,67	1,72	0,23	1450	-
187	NI	-	53,67	2,83	0,07	1451	-
188	NI	-	53,92	2,44	0,14	1454	-
189	Geranil acetona ²	Norisoprenoide	53,92	1,48	0,86	1454	1455 ^a
190	NI	-	54,42	1,93	0,09	1462	-
191	HC ⁴	HC saturado ramificado	54,42	0,73	0,06	1462	-
192	NI	-	54,75	1,69	0,55	1468	-
193	NI	-	54,75	2,41	0,10	1468	-
194	γ-Decalactona ²	Lactona	54,92	2,20	0,11	1471	1465 ^a
195	NI	-	55,08	1,81	0,15	1473	-
196	NI	-	55,08	1,39	0,13	1473	-
197	NI	-	55,42	1,90	0,15	1479	-
198	NI	-	55,50	1,48	0,10	1480	-
199	Massoia lactona ³	Lactona	55,58	2,47	0,10	1482	-
200	NI	-	55,58	1,96	0,07	1481	-
201	Dihidro-β-ionona ²	Norisoprenoide	55,83	1,84	0,33	1485	1485 ^b
202	NI	-	56,00	2,32	0,13	1488	-
203	β-Ionona ²	Norisoprenoide	56,08	1,72	1,94	1489	1487 ^a
204	NI	-	56,25	0,85	0,08	1492	-
205	NI	-	56,33	2,17	0,15	1494	-
206	δ-Decalactona ²	Lactona	56,67	2,41	0,11	1499	1493 ^a
207	α-Farneseno ²	Sesquiterpeno	56,75	1,84	0,20	1500	1506 ^a
208	NI	-	57,00	1,87	0,09	1505	-

	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	V (%)	LTPRI _E	LTPRI _L
209	NI	-	57,08	2,56	0,10	1506	-
210	NI	-	57,33	1,90	0,22	1510	-
211	NI	-	57,58	2,17	0,16	1515	-
212	Diciclo-hexil-metanona ³	Cetona	58,00	2,11	1,32	1522	-
213	NI	-	58,00	1,93	0,48	1522	-
214	NI	-	58,08	2,83	0,14	1523	-
215	NI	-	58,33	1,90	0,12	1527	-
216	NI	-	58,42	2,08	1,06	1529	-
217	Pseudoionona ²	Norisoprenoide	58,67	1,72	0,11	1533	1527 ^b
218	Di-hidroactinidiolídeo ²	Norisoprenoide	58,75	2,95	1,44	1535	1537 ^b
219	NI	-	58,75	1,93	0,13	1535	-
220	2,4,4-Trimetil-3-(3-metilbutil)-ciclo-hex-2-enona ³	Cetona	58,83	1,84	0,09	1536	-
221	NI	-	59,08	1,90	0,23	1540	-
222	NI	-	59,25	2,26	0,07	1543	-
223	NI	-	59,50	2,20	0,07	1548	-
224	NI	-	59,58	1,72	0,12	1549	-
225	NI	-	59,92	1,57	0,15	1554	-
226	NI	-	60,00	2,29	0,05	1556	-
227	NI	-	60,50	2,11	0,57	1565	-
228	(E)-Nerolidol ²	Sesquiterpeno oxigenado	60,50	1,48	0,12	1564	1561 ^a
229	NI	-	60,75	1,96	0,22	1569	-
230	Ledol ²	Sesquiterpeno oxigenado	60,92	1,51	0,07	1572	1569 ^a
231	NI	-	61,08	2,26	0,16	1575	-
232	NI	-	61,50	2,11	1,25	1582	-
233	Espatuleno ²	Sesquiterpeno oxigenado	61,50	1,72	0,28	1582	1577 ^a
234	Óxido de cariofileno ²	Sesquiterpeno oxigenado	61,83	1,78	0,56	1587	1582 ^a
235	NI	-	62,00	1,99	0,17	1590	-
236	NI	-	62,42	1,30	0,07	1597	-
237	Epóxido de isoaromadendreno ²	Sesquiterpeno oxigenado	62,75	1,75	0,15	1603	1594 ^b
238	NI	-	63,08	1,75	0,20	1609	-
239	Epóxido de humuleno II ²	Sesquiterpeno oxigenado	63,25	1,81	0,08	1613	1608 ^a
240	NI	-	63,42	2,29	0,30	1616	-
241	NI	-	63,42	1,54	0,11	1616	-
242	NI	-	64,08	2,32	0,98	1628	-
243	Benzofenona ²	Fenilpropanóide	64,25	3,13	0,21	1631	1626 ^a
244	Cubenol ²	Sesquiterpeno oxigenado	64,33	1,66	0,13	1633	1627 ^a
245	NI	-	64,50	2,53	0,06	1636	-
246	NI	-	64,75	1,87	0,14	1640	-
247	τ-Cadinol ²	Sesquiterpeno oxigenado	65,00	1,75	0,13	1645	1638 ^a
248	Hediona ³	Cetona	65,67	2,05	0,14	1657	-
249	cis-γ-6-Dodecenolactona ²	Lactona	65,75	1,66	0,32	1659	1657 ^b

Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	V (%)	LTPRI _E	LTPRI _L	
250	Óxido de bisabolol II ²	Sesquiterpeno oxigenado	65,75	2,35	0,39	1659	1656 ^a
251	Ageratocromeno ²	Flavonoide	65,92	2,68	0,08	1662	1658 ^a
252	NI	-	66,00	2,89	0,10	1664	-
253	NI	-	66,50	2,05	0,17	1673	-
254	γ-Dodecalactona ²	Lactona	67,00	2,20	0,17	1682	1676 ^a
255	α-Bisabolol ²	Sesquiterpeno oxigenado	67,25	1,69	0,11	1686	1685 ^a
256	NI	-	67,33	1,96	0,13	1688	-
257	Heptadecano ²	HC saturado linear	67,92	0,94	0,05	1698	1700 ^a
258	NI	-	68,25	2,11	0,21	1705	-
259	NI	-	68,75	2,08	0,08	1715	-
260	NI	-	69,17	2,20	0,10	1723	-
261	NI	-	69,25	2,59	0,07	1725	-
262	NI	-	72,50	2,41	0,08	1788	-
263	NI	-	73,33	2,59	0,11	1804	-
264	Fitona ²	Cetona	75,42	1,36	0,23	1846	1846 ^b
265	NI	-	75,75	2,50	0,10	1853	-
266	NI	-	77,00	2,68	0,13	1878	-
267	Farnesil acetona ²	Norisoprenoide	79,08	1,84	0,10	1921	1920 ^b
268	Pentacosano ¹	HC saturado linear	103,25	1,33	0,07	2498	2500 ^a

NI: composto não indentificado, HC: hidrocarboneto, ¹t_R (min): tempo de retenção na primeira dimensão em minutos, ²t_R (s): tempo de retenção na segunda dimensão em segundos, V (%): volume percentual, LTPRI_E: LTPRI obtido experimentalmente, LTPRI_L: LTPRI obtido da literatura, ^aAdams, ^bbiblioteca NIST, ¹Compostos positivamente identificados através de co-injeção com padrões, ²Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas e LTPRI obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica, ³Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica. Nestes casos o nome do composto foi sugerido apesar da incerteza desta identificação, ⁴Compostos tentativamente identificados através da comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica com designação da classe química.

Através da análise por GCxGC/qMS, foram positivamente identificados 2 compostos e tentativamente identificados 140 compostos. Os majoritários foram 2,2-dimetil-4-pental (6; 2,81%), furfural (8; 1,65%), (*E*)-2-hexenal (12; 3,75%), benzaldeído (24; 1,47%), α-metil-γ-butirolactona (25; 1,53%), 1-octen-3-ona (28; 3,85%), acetaldeído benzênico (42; 2,90%), indol (130; 1,41%), (*E*)-β-damescenona (166; 1,59%), β-ionona (203; 1,94%), dicitlo-hexil-metanona (212; 1,32%) e dihidroactinidiolídeo (218; 1,44%). Os números entre parênteses correspondem aos números dos compostos na **Tabela X** e seus respectivos volumes percentuais.

Os compostos voláteis mais comumente encontrados em plantas possuem entre 5 e 20 carbonos e incluem terpenos, fenilpropanóides, álcoois de cadeia curta, aldeídos, cetonas, fenóis e lactonas.¹⁸ Os resultados obtidos para o óleo essencial das folhas de alcachofra estão de acordo com o que é reportado na literatura científica, pois as classes com maior número de compostos tentativamente identificados foram as de álcoois, aldeídos, cetonas, fenilpropanóides e terpenos (monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados).

O diagrama de cores da **Figura 33** e o diagrama tridimensional da **Figura 34** ilustram a melhor separação obtida com a utilização da GCxGC/qMS. Foi possível identificar positivamente e tentativamente um maior número de compostos para o óleo essencial das folhas de alcachofra através da GCxGC/qMS (142) do que por GC/qMS (33). Esta diferença pode ser explicada pela maior capacidade de pico e seletividade da GCxGC.¹⁴⁴

Para melhor visualização do aumento da capacidade de pico obtido pela técnica de GCxGC/qMS, foram construídos gráficos de dispersão ($^1t_R \times ^2t_R$). A **Figura 35** apresenta o gráfico de dispersão de todas as classes e subclasses de compostos positivamente e tentativamente identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra (ácidos graxos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenilpropanóides, furanos, hidrocarbonetos insaturados, hidrocarbonetos saturados lineares, hidrocarbonetos saturados ramificados, lactonas, monoterpenos oxigenados, norisoprenóides, sesquiterpenos, sesquiterpenos oxigenados e outros).

No óleo essencial das folhas de alcachofra foram encontrados vários compostos com tempos de retenção semelhantes na 1D , o que indica a possibilidade de co-eluições, quando as análises foram realizadas por cromatografia gasosa multidimensional, com a mesma coluna empregada na 1D . Através do emprego da GCxGC, o número de co-eluições diminuiu consideravelmente, pois vários componentes foram separados cromatograficamente na 2D .

Foram construídos gráficos de dispersão para algumas classes e subclasses de compostos positivamente e tentativamente identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra. Nas **Figuras 36** e **37** estão apresentados os gráficos de dispersão para aldeídos e norisoprenóides respectivamente. Os monoterpenos e sesquiterpenos estão distribuídos no mesmo gráfico de dispersão na **Figura 38**.

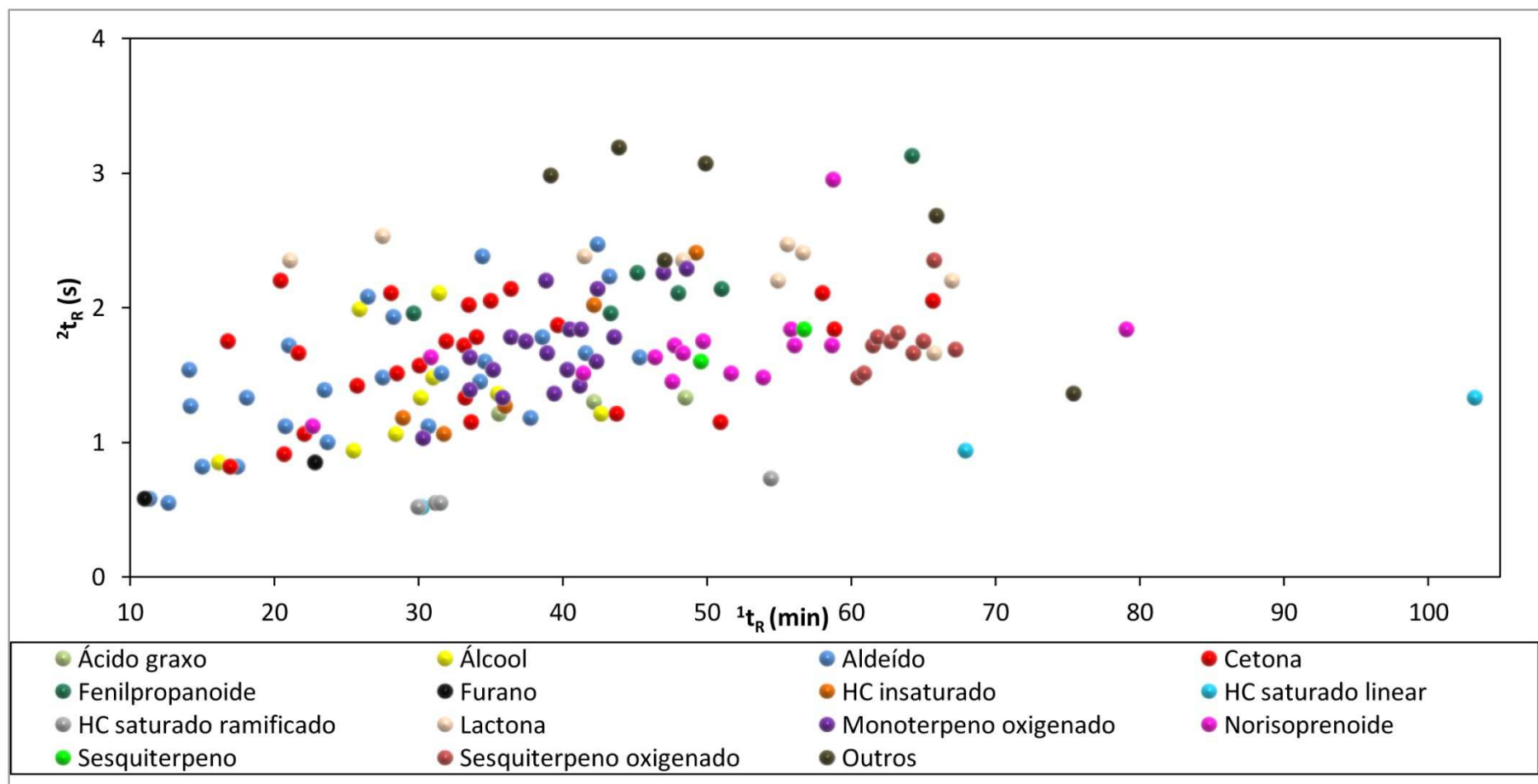


Figura 35. Gráfico de dispersão de todas as classes e subclasses de compostos identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

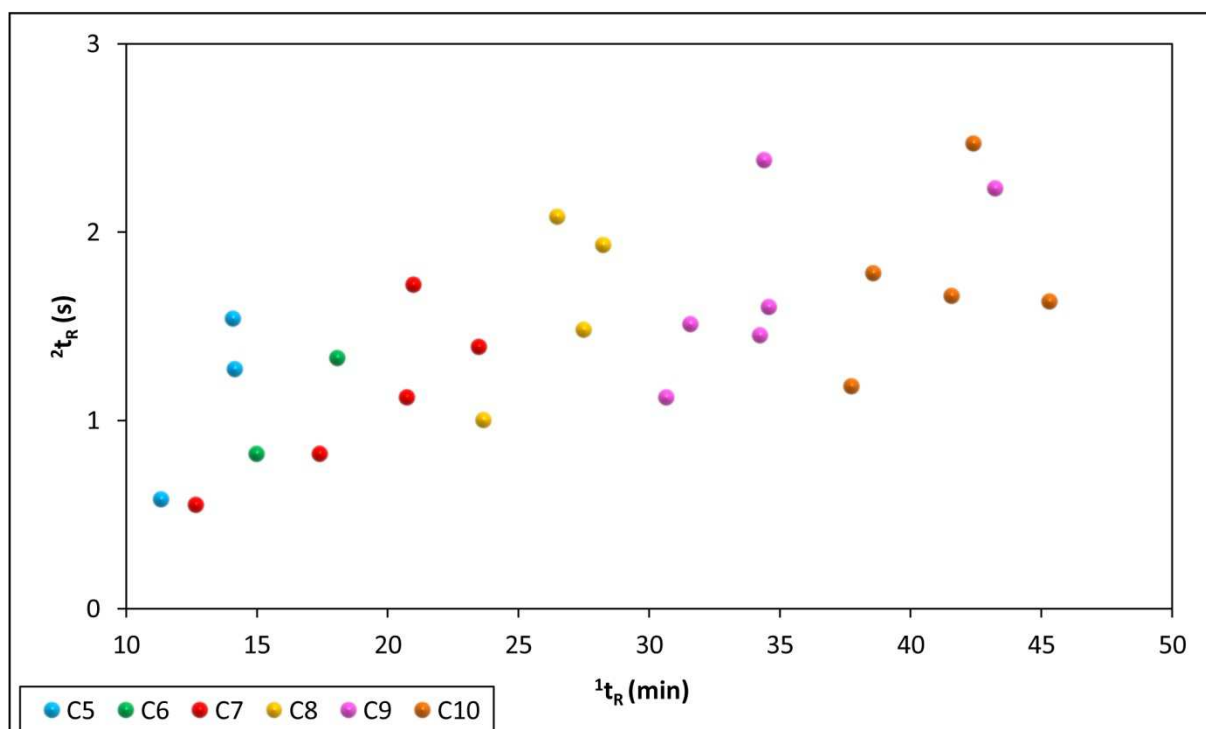


Figura 36. Gráfico de dispersão dos aldeídos identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

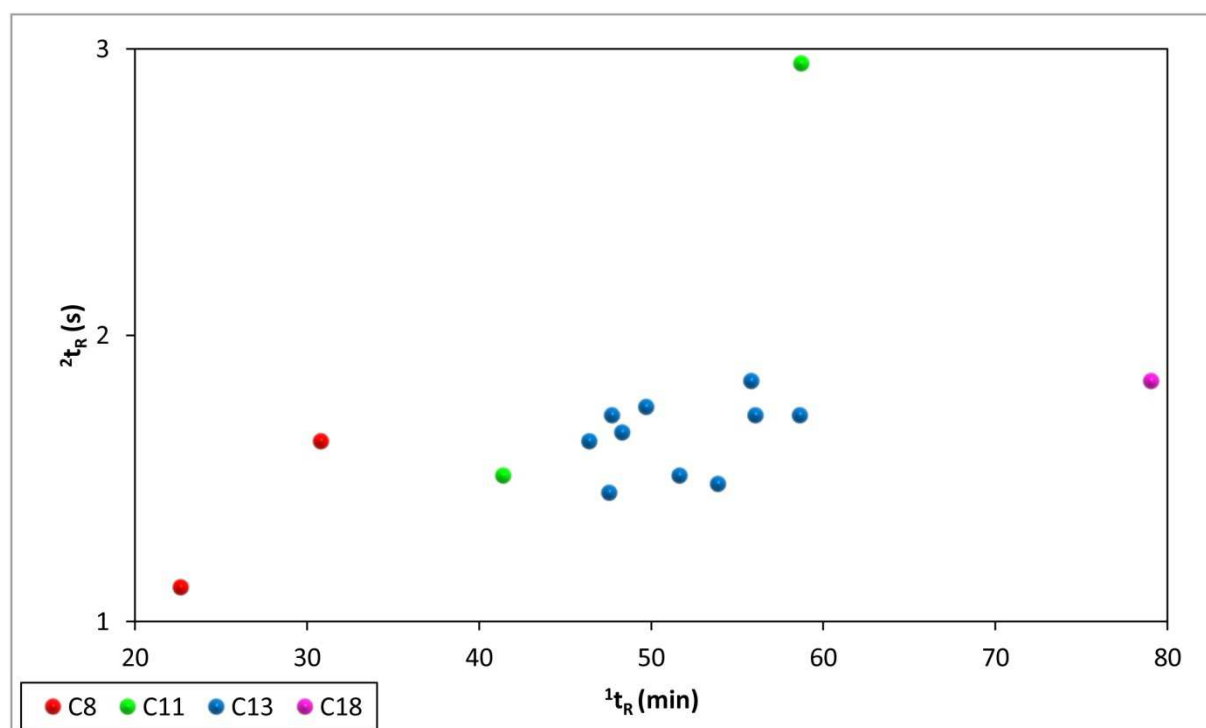


Figura 37. Gráfico de dispersão dos norisoprenoides identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

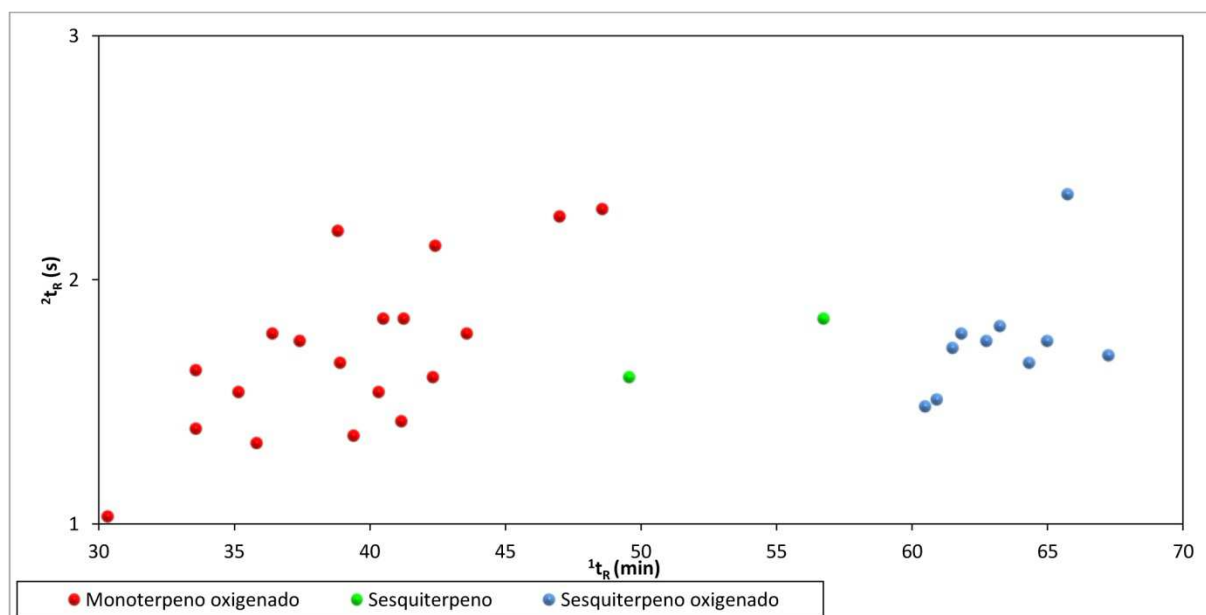


Figura 38. Gráfico de dispersão dos monoterpenos e sesquiterpenos identificados no óleo essencial das folhas de alcachofra por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Na **Figura 36** é possível observar uma tendência à estruturação na distribuição dos aldeídos no gráfico de dispersão por causa da diferença entre os números de carbonos das subclasses de compostos.

Os norisoprenoides com 13 carbonos (**Figura 37**) possuem tempos de retenção na $1^{\circ}D$ e na $2^{\circ}D$ muito próximos devido às semelhanças estruturais. Apesar destas semelhanças foi possível a separação de isômeros, como por exemplo (*Z*)- β -damascenona e (*E*)- β -damascenona. A β -damascenona está presente nos óleos essenciais de diversas plantas. É um composto altamente odorífero, com uma fragrância forte e agradável. Por estas razões, possui um papel importante na indústria de perfumes e flavorizantes. Esta substância também é considerada um componente chave no odor de muitas bebidas alcoólicas, como whisky, rum, vinho e cerveja. A β -damascenona também tem sido identificada em frutas (maçã, pêssego e uva) e em algumas bebidas não alcoólicas, como chá e café.¹⁶⁸

Na **Figura 38** é possível observar a separação dos monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados. Estas três subclasses aparecem em regiões bem definidas do espaço cromatográfico. Os monoterpenos oxigenados possuem polaridade semelhante aos sesquiterpenos oxigenados, pois estes compostos têm um átomo de oxigênio em sua estrutura. Assim, os tempos de

retenção na 2D são próximos. No entanto, os monoterpenos oxigenados eluem em tempos de retenção menores na 1D , pois possuem, em sua maioria, 10 átomos de carbono na estrutura, enquanto os sesquiterpenos oxigenados possuem 15 átomos de carbono. Este tipo de estruturação para monoterpenos e sesquiterpenos também foi observada nas análises por GCxGC dos óleos essenciais de *Pinus* spp. e *Rosmarinus officinalis* realizados por Mateus *et al.*¹⁸ e Omar *et al.*¹⁶⁹ respectivamente.

As **Figuras 39, 40 e 41** ilustram exemplos de algumas separações na segunda dimensão observadas no óleo essencial das folhas de alcachofra. Os espectros de massas dos compostos permitem verificar a sua fragmentação distinta, possibilitando que os mesmos sejam tentativamente identificados.

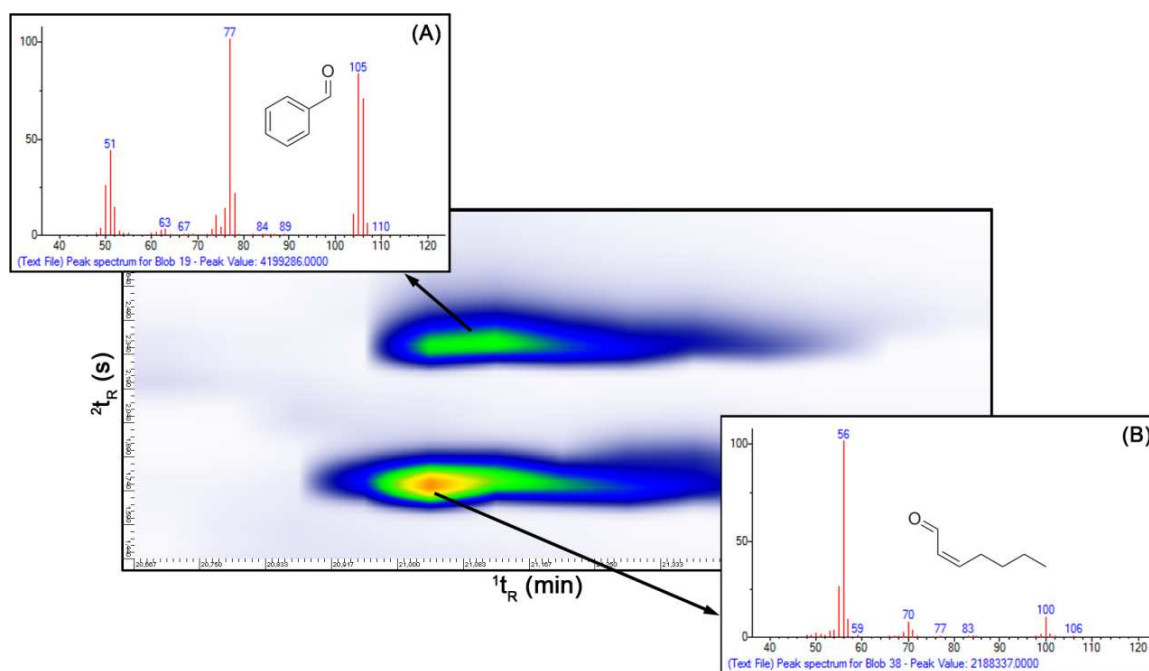


Figura 39. Exemplo de separação na segunda dimensão de dois compostos do óleo essencial das folhas de alcachofra que apresentaram tempos de retenção semelhantes na primeira dimensão. (A) benzaldeído ($^1t_R = 21$ min; $^2t_R = 1,72$ s) e (B) (*Z*)-2-heptenal ($^1t_R = 20,75$ min; $^2t_R = 1,12$ s).

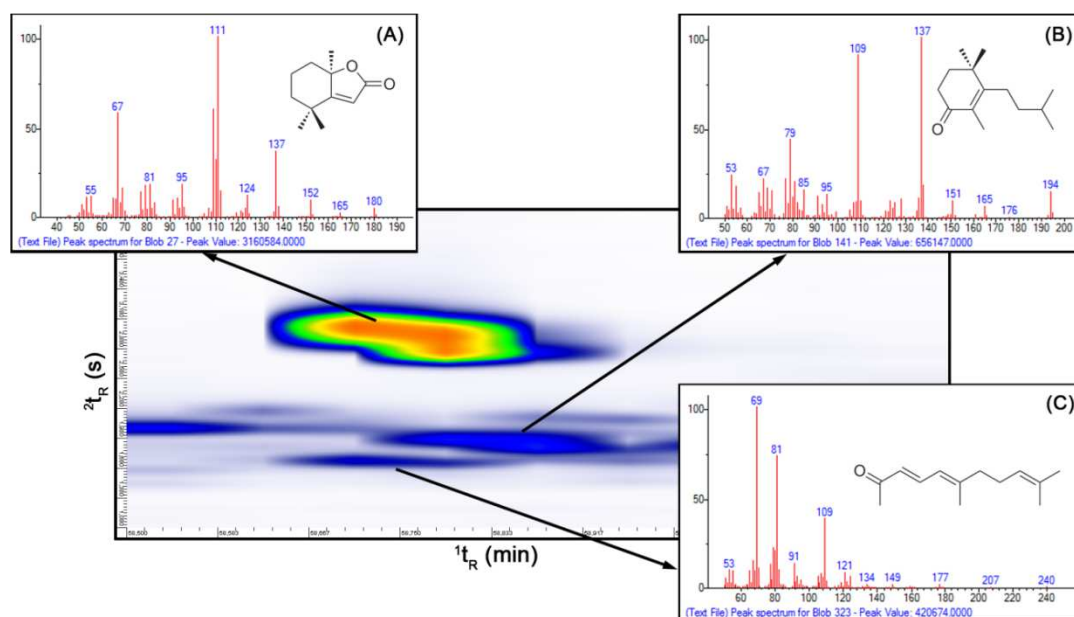


Figura 40. Exemplo de separação na segunda dimensão de três compostos do óleo essencial de folhas de alcachofra que apresentaram tempos de retenção semelhantes na primeira dimensão. (A) di-hidroactinólídeo ($1^{\text{t}}t_{\text{R}} = 58,75$ min; $2^{\text{t}}t_{\text{R}} = 2,95$ s), (B) 2,4,4-trimetil-3-(3-metilbutil)-ciclo-hex-2-enona ($1^{\text{t}}t_{\text{R}} = 58,33$ min; $2^{\text{t}}t_{\text{R}} = 1,84$ s) e (C) pseudoionona ($1^{\text{t}}t_{\text{R}} = 58,67$ min; $2^{\text{t}}t_{\text{R}} = 1,72$ s).

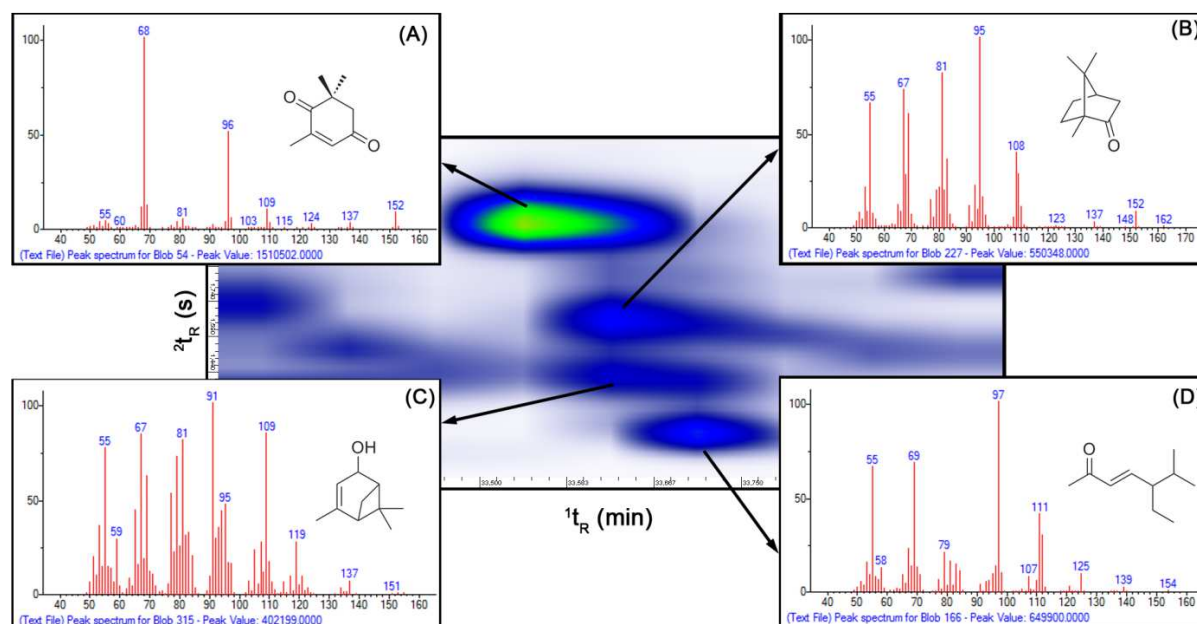


Figura 41. Exemplo de separação na segunda dimensão de quatro compostos do óleo essencial de folhas de alcachofra que apresentaram tempos de retenção semelhantes na primeira dimensão. (A) oxoforona ($1^{\text{t}}t_{\text{R}} = 33,50$ min; $2^{\text{t}}t_{\text{R}} = 2,02$ s), (B) cânfora ($1^{\text{t}}t_{\text{R}} = 33,58$ min; $2^{\text{t}}t_{\text{R}} = 1,63$ s), (C) *cis*-verbenol ($1^{\text{t}}t_{\text{R}} = 33,58$ min; $2^{\text{t}}t_{\text{R}} = 1,39$ s) e (D) 5-etil-6-metil-(*E*)-3-hepten-2-ona ($1^{\text{t}}t_{\text{R}} = 33,67$ min; $2^{\text{t}}t_{\text{R}} = 1,15$ s).

Diversos monoterpenos possuem atividade antitumoral, exibindo não somente a habilidade de prevenir a formação ou evolução de câncer, mas também de provocar a regressão de tumores malignos. Os monoterpenos nerol e geraniol, presentes no óleo essencial das folhas de alcachofra, podem exibir atividade contra o microrganismo *Mycobacterium tuberculosis*, causador de tuberculose, como citado na literatura.^{124,158} Mais de cinquenta sesquiterpenos provenientes de plantas medicinais têm mostrado efetividade contra tuberculose, doença que infecta aproximadamente oito milhões de pessoas e causa dois milhões de mortes anualmente em todo o mundo.^{124,158}

As lactonas sesquiterpênicas estão amplamente distribuídas em organismos terrestres e aquáticos e são bem conhecidas por sua ampla variedade de atividades biológicas. A atividade anti-inflamatória de diversas plantas medicinais pode resultar da presença de uma ou mais lactonas sesquiterpênicas.^{124,158} O α -bisabolol, tentativamente identificado no óleo essencial das folhas de alcachofra, é um terpenoide isolado das flores da camomila (*Matricaria chamomilla*) e é comumente usado em medicamentos fitoterápicos para tratamento de inflamações cutâneas, como agente antibacteriano e antifúngico.^{124,158}

A fitona foi tentativamente identificada no óleo essencial das folhas de alcachofra. Estudos apontaram a fitona como um dos principais compostos de plantas medicinais (*Leonurus japonicus* Houtt. e *Centaureum erythraea* Rafn.) com atividade antibacteriana. A composição dos óleos essenciais dessas plantas, obtidos por hidrodestilação, foi investigada por GC/qMS.^{170,171} Adicionalmente, a fitona é um importante intermediário na síntese da vitamina E em laboratório.¹⁷²

Existem poucos estudos na literatura sobre compostos voláteis e semivoláteis presentes em alcachofra. Bach *et al.*⁴⁹ avaliaram a composição do *headspace* das raízes de alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus* L.) por GC/qMS. As raízes dessa planta possuem baixo valor calórico e altos teores de inulina, fibras e minerais, tendo assim grande potencial para aproveitamento na indústria de alimentos. Foram tentativamente identificados 41 compostos, principalmente terpenos. Entre as classes de compostos presentes, foi possível citar monoterpenos, sesquiterpenos, aldeídos, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos alifáticos, as mesmas classes obtidas na caracterização do óleo essencial realizada no presente estudo.

Em outro estudo, os compostos voláteis presentes nas folhas de alcachofra (*Cynara scolymus* L.) foram extraídos através de um sistema de *headspace*

dinâmico onde foram tentativamente identificados 23 compostos por GC/qMS. Os majoritários foram selineno, benzaldeído, óxido de cariofileno e álcool fenetílico.⁵² Os três últimos compostos foram encontrados no óleo essencial de folhas de alcachofra analisado neste trabalho.

Guillén-Ríos *et al.*⁵¹ pesquisaram a composição química de extratos com diclorometano de inflorescências de alcachofra (*Cynara scolymus* L.). Através da análise por GC/qMS, os principais compostos encontrados foram β -selineno, *trans*-cariofileno, limoneno, acetato de isoamila, aromadendreno, benzaldeído e 2-hexanol. Há semelhanças nos resultados de Guillén-Ríos *et al.* com os obtidos para o óleo essencial da alcachofra neste trabalho. Em ambos os estudos foram tentativamente identificados benzaldeído e 2-hexenol, bem como álcoois e compostos terpenoides

Buttery *et al.*⁵⁰ analisaram o óleo essencial de cabeças de alcachofra (*Cynara scolymus* L.) obtido por destilação por arraste a vapor via GC/qMS. Foram tentativamente identificados heptanal, octanal, nonanal, decanal, 1-octen-3-ona, 2-pentilfurano, furfural, benzaldeído, acetaldeído benzênico, álcool benzílico, linalol, 4-terpineol, compostos também presentes no óleo essencial das folhas de alcachofra analisado neste estudo.

No trabalho realizado por Hadaruga *et al.*⁵³, foram analisadas por GC/qMS algumas plantas da família Asteraceae. Flores, folhas, raízes e caules de alcachofra (*Cynara scolymus* L.) foram submetidos à destilação por arraste a vapor. O composto majoritário nas folhas, caules e raízes foi o β -cubebeno. Nas folhas, (*E*)-2-hexenal foi o composto majoritário. O (*E*)-2-hexenal (12) também foi um dos compostos majoritários encontrados no óleo essencial das folhas de alcachofra no presente estudo.

4.2. RESUMO DOS RESULTADOS

Os principais resultados deste trabalho estão resumidos a seguir:

- O solvente hexano possibilitou a identificação de um maior número de compostos nas extrações assistidas por ultrassom sequenciais das folhas de alcachofra. No entanto, foram observadas maiores áreas percentuais dos compostos majoritários ácido palmítico e grosheimina com a utilização de acetato de etila. Em todos os extratos foram tentativamente identificados ácido palmítico, palmitato de metila, grosheimina, β -amirina e lupeol, compostos com atividades biológicas benéficas;
- Quanto à caracterização do extrato hidroalcoólico das folhas de alcachofra, foi possível verificar que o solvente hexano possibilitou a identificação de um maior número de compostos e a obtenção de uma maior área percentual para o lupeol. No entanto, com diclorometano e acetato de etila foram obtidas maiores áreas percentuais para grosheimina. Estas substâncias possuem diversos efeitos benéficos, tais como diminuição do colesterol, atividade antioxidante, anti-inflamatória e inibição de crescimento de tumores;
- Os extratos hidroalcoólicos submetidos à extração líquido-líquido sequencial com hexano, diclorometano e acetato de etila apresentaram maiores áreas percentuais para os compostos bioativos grosheimina e lupeol do que os extratos obtidos por extração assistida por ultrassom sequencial;
- Comparando as técnicas de extração assistida por ultrassom sequencial e extração por fluido supercrítico é possível observar que a quantidade de compostos positivamente e tentativamente identificados foi semelhante. No entanto, com UAE sequencial foi obtida uma maior variedade de classes de compostos. Os compostos majoritários foram ácido palmítico, fitol, ácido linoleico, hidrocarbonetos saturados lineares e ramificados, grosheimina, β -amirina e lupeol. Utilizando SFE, os constituintes majoritários foram hidrocarbonetos saturados lineares e lupeol;
- Os compostos majoritários tentativamente identificados para os dois tipos de extratos obtidos por extração por fluido supercrítico das folhas de alcachofra foram hidrocarbonetos lineares de cadeia longa e o triterpeno oxigenado

lupeol. A extração empregando somente CO₂ como solvente levou à obtenção de um número maior de hidrocarbonetos, mas a extração com acetato de etila como cossolvente possibilitou identificar o éster de ácido graxo palmitato de etila e o aldeído octadecanal;

- A cromatografia gasosa bidimensional abrangente proporcionou um grande avanço na separação e, portanto, na identificação tentativa dos constituintes do óleo essencial das folhas de alcachofra. O ganho de seletividade obtido com a ²D e a obtenção de uma distribuição organizada de grupamentos de compostos semelhantes no espaço 2D demonstraram a superioridade da técnica bidimensional em relação à monodimensional. Foi possível identificar positivamente e tentativamente um maior número de compostos através da GC×GC/qMS (142) do que com a GC/qMS (33). As classes com maiores áreas percentuais de compostos positivamente e tentativamente identificados por GC×GC/qMS foram ácidos graxos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenilpropanóides, furanos, hidrocarbonetos insaturados, hidrocarbonetos saturados lineares, hidrocarbonetos saturados ramificados, lactonas, monoterpenos oxigenados, norisoprenoides, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados. Os compostos majoritários tentativamente identificados foram 2,2-dimetil-4-pentenal, furfural, (*E*)-2-hexenal, benzaldeído, α-metil-γ-butirolactona, 1-octen-3-ona, acetaldeído benzênico, (*E*)-β-damascenona, β-ionona, dicitlo-hexil-metanona e dihidroactinidiolídeo. Compostos coeluídos na ¹D foram separados com o emprego da GC×GC/qMS;
- No óleo essencial das folhas de alcachofra foi possível verificar a presença de diferentes classes de compostos bioativos, principalmente fenilpropanóides, lactonas, monoterpenos oxigenados, norisoprenoides, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados;
- A técnica de hidrodestilação levou à identificação de um maior número de compostos com atividade biológica do que as outras técnicas de extração empregadas neste estudo.

5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

As diferentes técnicas de extração (extração assistida por ultrassom, extração por fluido supercrítico e hidrodestilação) aliadas à capacidade analítica da cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente e também à utilização dos índices de retenção com programação linear de temperatura possibilitaram a caracterização dos compostos das folhas de alcachofra.

As publicações científicas que empregam cromatografia gasosa para caracterização química da alcachofra são escassas. Além disso, a literatura não apresenta estudos que abordem a utilização da técnica de GCxGC com esta finalidade.

Este trabalho consiste em uma importante contribuição para o conhecimento da composição química das folhas de alcachofra (*Cynara scolymus* L.), amplamente empregadas em preparações fitoterápicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cseke, L.J. *Natural products from plants*; 2ª ed.; CRC Press: Boca Ratón, 2006.
2. Veiga Junior, V.F.; Pinto, A.C.; Maciel, M.A.M. *Quim. Nova* **2005**, 28, 519.
3. Ministério da Saúde - Formulário de Fitoterápicos da Farmacopeia Brasileira, http://www.anvisa.gov.br/farmacopeiabrasileira/conteudo/Formulario_de_Fitoterapicos_da_Farmacopeia_Brasileira.pdf (acessado em 07/02/2013).
4. ANVISA - Matéria-prima Vegetal, <http://www.sbcd.org.br/eventos/arquivos/ResolucaoAnvisa.html> (acessado em 08/02/2013).
5. ANVISA - Medicamentos Fitoterápicos, <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Medicamentos/Assunto+de+Interesse/Medicamentos+fitoterapicos> (acessado em 07/02/2013).
6. Ministério da Saúde - Programa Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos, http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/plantas_medicinais.pdf (acessado em 07/02/2013).
7. Ministério da Saúde - Plantas de Interesse ao SUS, http://portal.saude.gov.br/portal/saude/profissional/visualizar_texto.cfm?idtxt=30277 (acessado em 07/02/2013).
8. Fritsche, J.; Beindorff, C.; Dachtler, M.; Zhang, H.; Lammers, J. *Eur. Food Res. Technol.* **2002**, 215, 149.
9. Schütz, K.; Kammerer, D.; Carle, R.; Schieber, A. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52, 4090.
10. Wang, M.; Simon, J.E.; Aviles, I.F.; He, K.; Zheng, Q.Y.; Tadmor, Y. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 601.
11. Ministério da Saúde - RENISUS, <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/RENISUS.pdf> (acessado em 07/02/2013).
12. Bilia, A.R.; Bergonzi, M.C.; Gallori, S.; Mazzi, G.; Vincieri, F.F.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, 30, 613.

13. Karioti, A.; Fani, E.; Vincieri, F.F.; Bilia, A.R.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2011**, *55*, 479.
14. Cechinel-Filho, V.; Yunes, R.A.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 99.
15. Ministério da Saúde - ANVISA
http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/conteudo/Formulario_d_e_Fitoterapicos_da_Farmacopeia_Brasileira.pdf (acessado em 05/06/2013).
16. Jacques, R.A.; Dariva, C.; De Oliveira, J.V.; Caramão, E.B. *Anal. Chim. Acta.* **2008**, *625*, 70.
17. Simões, C.M.O. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*; 6^a ed.; Porto Alegre: Editora da UFRGS e Florianópolis: Editora da UFSC, 2010.
18. Mateus, E.; Barata, R.C.; Zrostlíková, J.; da Silva, M.D.R.G.; Paiva, M.R. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 1845.
19. Cordero, C.; Rubiolo, P.; Sgorbini, B.; Galli, M.; Bicchi, C. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1132*, 268
20. Cordero, C.; Zebelo, S.A.; Gnavi, G.; Griglione, A.; Bicchi, C.; Maffei, M.E.; Rubiolo, P. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *402*, 1941.
21. Herrero, M.; Ibáñez, E.; Cifuentes, A.; Bernal, J. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 7110.
22. Mateus, E.; da Silva, M.D.R.G.; Zrostlíková, J.; Chaves, H.; Neves, D.A. S.; Rosa, E.M. *Química* **2010**, 49.
23. Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1054*, 3.
24. Emendörfer, F.; Emendörfer, F.; Bellato, F.; Noldin, V. F.; Cechinel-Filho, V.; Yunes, R.A.; Delle Monache, F.; Cardozo, A.M. *Biol. Pharm. Bull.* **2005**, *28*, 902.
25. Jiménez-Escrig, A.; Dragsted, L.O.; Daneshvar, B.; Pulido, R.; Saura-Calixto, F. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 5540.
26. Orlovskaya, T.V.; Luneva, I.L.; Chelombit'ko, V.A. *Chem. Nat. Compd.* **2007**, *43*, 196.
27. Fratianni, F.; Tucci, M.; de Palma, M.; Pepe, R.; Nazzaro, F. *Food Chem.* **2007**, *104*, 1282.
28. Pandino, G.; Courts, F.L.; Lombardo, S.; Mauromicale, G.; Williamson, G. *J. Agric. Food Chem* **2010**, *58*, 1026.

29. Pandino, G.; Lombardo, S.; Mauromicale, G.; Williamson, G. *Food Chem.* **2011**, *126*, 417.
30. Lattanzio, V.; Kroon, P.A.; Linsalata, V.; Cardinali, A. *J. Funct. Food* **2009**, *1*, 131.
31. Lombardo, S.; Pandino, G.; Mauromicale, G.; Knödler, M.; Carle, R.; Schieber, A. *Food Chem.* **2010**, *119*, 1175.
32. Mulinacci, N.; Prucher, D.; Peruzzi, M.; Romani, A.; Pinelli, P.; Giaccherini, C.; Vincieri, F.F. *J. Pharmaceut. Biomed.* **2004**, *34*, 349.
33. Schütz, K.; Persike, M.; Carle, R.; Schieber, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 1511.
34. Panizzi, L., Scarpati, M.L. *Nature* **1954**, *174*, 1062.
35. Lattanzio, V.L., Linsalata, V., Palmieri, S., Van Sumere, C.F. *Food Chem.* **1989**, *33*, 93.
36. Lattanzio, V.L., Cardinali, A., Di Venere, D., Linsalata, V., Palmieri, S. *Food Chem.* **1994**, *50*, 1.
37. Adzet, T.; Puigmacia, M.; *J. Chromatogr. A* **1985**, *348*, 447.
38. Lattanzio, L.V.; Cicco, N.; Linsalata, V. *Acta Horticulturae* **2005**, *681*, 421.
39. Brown, J.E.; Rice-Evans, C.A. *Free Radical Research*, **1998**, *29*, 247.
40. Sanchez-Rabaneda, F.; Jáurequi, O.; Lamuela-Raventos, R.M.; Bastida, J.; Viladomat, F.; Codina, C.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1008*, 57.
41. Foury, C., Aubert, S. *Annales d'Amélioration des Plantes*, **1977**, *27*, 603.
42. Pifferi, P.G.; Vaccari, A. *Ind. Cons.*, **1978**, *55*, 107.
43. Schütz, K.; Muks, E.; Carle, R. Schieber, A. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 8812.
44. Hellwege, E.M.; Raap, M.; Gritscher, D.; Willmitzer, L.; Heyer, A.G.; *FEBS Lett.*, **1998**, *427*:25-28.
45. Helwege, E.M.; Czapala, S.; Jahnke, A.; Willmitzer, L.; Hever, A.G.; *Proc Nat. Acad. Sci. USA*, **2000**, *97*, 8699.
46. Roberfroid, M.B.; Delzenne, N.M. *Annual Review of Nutrition*, **1998**, *18*, 117.
47. Loo, J.V.; Cummings, J.; Delzenne, N.; Englyst, H.; Franck, A.; Hopkins, M.; Kok, N.; Macfarlane, G.; Newton, D.; Quigley, M.; Roberfroid, M.; Vliet, T.; den Heuvel, E.; *Br. J. Nutr.*, **1999**, *81*, 121.

48. López-Molina, D.; Navarro-Martínez, M.D.; Melgrajo, F.R.; Hiner, A.N.P.; Chazarra, S.; Rodríguez-López, J.N.; *Phytochemistry* **2005**, 66, 1476.
49. Bach, V.; Kidmose, U.; Kjeldsen Bjørn, G.; Edelenbos, M. *Food Chem.* **2012**, 133, 82.
50. Buttery, R.G.; Guadagni, D.G.; Ling, L.C. *J. Agric. Food Chem* **1978**, 26, 791.
51. Guillén-Ríos, P.; Burló, F.; Martínez-Sanchez, F.; A. Carbonell-Barrachina, Á. *Sensory Nutr. Quality* **2006**, 71, 176.
52. Ghanem, K.Z. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* **2009**, 59, 175.
53. Hadaruga, N.; Hadaruga, D.; Tatu, C.; Gruia, A.; Costescu, C.; X. Lupea, A. *J. Agroalim. Proces. Technol.* **2009**, 15, 201.
54. Passos, C.S.; Arbo, M.D.; Rates, S.M.K.; Poser, G.L.V.; *Rev. Bras. Farmacogn.* **2009**, 19, 140.
55. Cravotto, G.; Nano, G.M.; Binello, A.; Spagliardi, P.; Seu, G.; *J. Sci. Food Agric.* **2005**, 85, 1757.
56. Neerman, M.F.; *Int. J. Aromather.* **2003**, 13, 114.
57. Cravotto, G.; Nano, G.M.; Binello, A.; Spagliardi, P.; Seu, G.; *J. Sci. Food Agric.* **2005**, 85, 1757.
58. Schinor, E.; Schinor, M.; Salvador, I.; Ito, S.A.; Dias, D.; *Phytomedicine* **2004**, 11, 224.
59. Yasukawa, K.; Matsubara, H.; Sano, Y.; *J. Natural Medicine* **2010**, 64, 388.
60. Shimoda, H.; Ninomiya, K.; Nishida, N.; Yoshino, T.; Morikawa, T.; Matsuda, H.; Yoshikawa, M.; *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 223.
61. Lutz, M.; Henríquez, C.; Escobar, M.; *J. Food Compos. Anal.* 2011, **24**, 49.
62. Romani, A.; Pinelli, P.; Cantini, C.; Cimato, A.; Heimler, D.; *Food Chem.* **2006**, 95, 221.
63. Huie, C.W. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 373, 23.
64. Wang, L.; Weller, C.L.; *Trends Food Sci. Tech.* **2006**, 17, 300.
65. Buldini, P.L.; Ricci, L.; Sharma, J.L.; *J. Chromatogr. A* **2002**, 975, 47.
66. Chen, Y.; Guo, Z.; Wang, X.; Qiu, C. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1184, 191.
67. Koning, S.; Janssen, H.-G.; Brinkman, U.A.T.; *Chromatographia* **2009**, 69, 33.
68. Ramos, L.; *J. Chromatogr. A* **2012**, 1221, 84.
69. Luque-García, J.; Luque de Castro, M.L.; *TrAC - Trend. Anal. Chem.* **2003**, 22, 41.

70. Martines, M.A.U.; Davolos, M.R.; Júnior, M.J.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 251.
71. Korn, M.; Andrade, M.V.S.; Borges, S.S. *Revista Analytica* **2003**, 3, 34.
72. Shirsath, S. R.; Sonawane, S.H.; Gogate, P.R.; *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2012**, 53, 10.
73. Vinatoru, M. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, 8, 303.
74. Toma, M.; Vinatoru, M.; Paniwnyk, L.; & Mason, T.; *J. Ultrason. Sonochem.* **2001**, 8, 137.
75. Khan, M.K.; Abert-Vian, M.; Tixier, A.-S.; Dangles, O.; Chemat, F.; *Food Chem.* **2010**, 119, 851.
76. Japón-Luján, R.; Luque-Rodríguez, J. M.; & Luque de Castro, M.D.; *J. Chromatogr. A* **2006**, 1108, 76.
77. Jacques, R.A.; Freitas, L.S.; Pérez, V.F.; Dariva, C.; de Paula, A.P.; de Oliveira, J.V.; Caramão, E.B.; *Ultrason. Sonochem.* **2007**, 14, 6.
78. Boonkird, S.; Phisalaphong, C.; Phisalaphong, M.; *Ultrason. Sonochem.* **2008**, 15, 1075.
79. Gao, Y.; Nagy, B.; Liu, X.; Simándi, B.; Wang, Q.; *J. of Supercritical Fluids* **2009**, 49, 345.
80. Maran, P.J.; Manikandan, S.; Thirugnanasambandham, K.; Nivetha, V.C.; Dinesh, R.; *Carbohydr. Polym.* **2013**, 92, 604.
81. Li, Y.; Fabiano-Tixier, A. S.; Tomao, V.; Cravotto, G.; Chemat, F.; *Ultrason. Sonochem.* **2013**, 20, 12.
82. Guo, Y.X.; Han, J.; Zhang, D.Y.; Wang, L.H.; Zhou, L.L.; *Ultrason. Sonochem.* **2013**, 20, 125.
83. Allaf, T.; Tomao, V.; Ruiz, K.; Chemat, F.; *Ultrason. Sonochem.* **2013**, 20, 239.
84. Carrilho, E.; Tavares, M.C.H.; Lanças, F.M.; *Quim. Nova* **24**, 509–515 (2001).
85. Pereira, C.G.; Meireles, M.A.; *Food Bioprocess Tech.* **2009**, 3, 340.
86. Castro, M.D.L.; De Tena, M.T.; *Trend. Anal. Chem.* **1996**, 15, 32.
87. Lang, Q.; Wai, C.M.; *Talanta* **2001**, 53, 771.
88. Reverchon, E. *J. of Supercritical Fluids* **1997**, 10, 1.
89. Pereira, C.G.; Meireles, M.A.; *Food Bioprocess Tech.* **2009**, 3, 340.
90. Pourmortazavi, S.M.; Hajimirsadeghi, S.S.; *J. Chromatogr. A* **2007**, 1163, 2.

91. Rosso, S. R. Aproveitamento do Resíduo da Agroindústria de Banana: Caracterização Química e Levantamento de Parâmetros Termodinâmicos, **2009**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal De Santa Catarina.
92. Herrero, M.; Mendiola, J.; Cifuentes, A.; Ibáñez, E.; *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 2495.
93. Herrero, M.; Cifuentes, A.; Ibanez, E.; *Food Chem.* **2007**, 98, 136.
94. Fornari, T.; Vicente, G.; Vázquez, E.; García-Risco, M.R.; Reglero, G.; *J. Chromatogr. A* **2012**, 1250, 34.
95. Glisic, S.B.; Ristic, M.; Skala, D.U.; *Ultrason. Sonochem.* **2011**, 18, 318.
96. Huang, L.; Zhong, T.; Chen, T.; Ye, Z.; Chen, G.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, 21, 3024.
97. Zizovic, I.; Stamenić, M.; Ivanović, J.; Orlović, A.; Ristić, M.; Jordević, S.; Petrović, S.D.; Skala, D.; *J. of Supercritical Fluids* **2007**, 43, 249.
98. Piantino, C.R.; Aquino, F.W.B.; Follegatti-Romero, L.A.; Cabral, F.A.; *J. of Supercritical Fluids* **2008**, 47, 209.
99. Kotnik, P.; Škerget, M.; Knez, Ž.; *J. of Supercritical Fluids* **2007**, 43, 192.
100. Zarena, A.S.; Sankar, K.U.; *J. of Supercritical Fluids* **2009**, 49, 330.
101. Lesellier, E.; Destandau, E.; Grigoras, C.; Fougère, L.; Elfakir, C.; *J. Chromatogr. A* **2012**, 1268, 157.
102. Ismadji, S.; Kurniawan, A.; Ju, Y.H.; Soetaredjo, F.E.; Ayucitra, A.; *Phase Equilib.* **2012**, 336, 9.
103. Zizovic, I.; Jasna Ivanovic, Dusan Misic, Marko Stamenic, Sofija Djordjevic, Jelena Kukic-Markovic, Slobodan D. Petrovic, *J. of Supercritical Fluids* **2012**, 72, 7.
104. Pilla, L. *Físico-química II*. **2010**, Porto Alegre, Editora da UFRGS.
105. Walton, N.J.; Brown, D.E.; *Chemicals from Plants: Perspectives on Plant Secondary Products*. **1999**, Londres, Imperial College Press.
106. Demirci, B.; Demirci, F.; Başer, K.H.C.; *Flavour Fragr. J.* **2005**, 20, 395.
107. Flamini, G.; Cioni, P.L.; Morelli, I.; *Food Chem.* **2005**, 91, 63.
108. González, S.; Guerra, P.E.; Bottaro, H.; Molares, S.; Demo, M.S.; Oliva, M.M.; Zunino, M.P.; Zygadlo, J.A.; *Flavour Fragr. J.* **2004**, 19, 36.
109. Murray, A.P.; Frontera, M.A.; Tomas, M.A.; Mulet, M.C.; *Naturforsch. C.* **2005**, 60, 25.

110. Stashenko, E.E.; Jaramillo, B.E.; Martínez, J.R.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1025*, 105.
111. Tarantilis, P.A.; Polissiou, M.G.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 459.
112. Wongpornchai, S.; Sriseadka, T.; Choonvisase, S.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 457.
113. Chauhan, R.S.; Kitchlu, S.; Ram, G.; Kaul, M.K.; Tava, A.; *Ind. Crop. Prod.* **2010**, *31*, 546.
114. Fakhari, A.R.; Salehi, P.; Heydari, R.; Ebrahimi, S.N.; Haddad, P.R.; *J. Chromatogr. A* **2005**, *1098*, 14.
115. Golmakani, M.-T.; Rezaei, K.; *Food Chem.* **2008**, *109*, 925.
116. Hatipoglu, G.; Sökmen, M.; Bektas, E.; Daferera, D.; Sökmen, A.; Demir, E.; Sahin, H.; *Ind. Crop. Prod.* **2013**, *43*, 427.
117. Ho, C.; Liao, P.; Su, Y.; *Braz. J. Pharmacogn.* **2012**, *22*, 277.
118. Martín, L.; Julio, L.F.; Burillo, J.; Sanz, J.; Mainar, A.M.; González-Coloma, A.; *Ind. Crop. Prod.* **2011**, *34*, 1615.
119. Rahimmalek, M.; Goli, S.A.H.; *Ind. Crop. Prod.* **2013**, *42*, 613.
120. Sellami, I.H.; Wannas, W.A.; Bettaieb, I.; Berrima, S.; Chahed, T.; Marzouk, B.; Limam F.; *Food Chem.* **2011**, *126*, 691.
121. Sodr e, A.C.B.; Luz, J.M.Q.; Haber, L.L.; Marques, M.O.M.; Rodrigues, C.R.; Blank A.F.; *Braz. J. Pharmacogn.* **2012**, *22*, 40.
122. Souza, K.S.; Char, J.S.; Oliveira, K.M.T.; Gomes, E.O.; Portela, C.N.; Pohlit, A.M.; Quignard, E.L.J.; Nunomura, S.M.; Tadei, W.P.; Mouchrek Filho, V.E.; Silva, D.D.; Galhiane, M.S.; Chierice, G.O.; *Rev. Bras. Pl. Med.* **2007**, *9*, 1.
123. Torres, E.; Wisniewski Jr, A.; Simionatto, E.L.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 130.
124. Dewick, P.M. *Medicinal natural products*, **2002**, John Wiley & Sons, Chichester: England.
125. Maciel, M.A.M.; Pinto, A.C.; Veiga Jr, V.F.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 429.
126. Angioni, A.; Barra, A.; Cereti, E.; Barile, D.; Coisson, J.D.; Arlorio, M.; Dessi, S.; Coroneo, V.; Cabras, P.; *J. Agr. Food Chem.* **2004**, *52*, 3530.
127. Schelz, Z.M.J.S.; Hohmann, J.; *Fitoterapia* **2006**, *77*, 279.
128. Pereira, R.S.; Sumita, T.C.; Furlan, M.R.; Jorge, A.O.C.; Ueno, M.; *Rev. Saúde Pública* **2004**, *38*, 326.
129. Nguefack, J.; Budde, B.B.; Jakobsen, M.; *Lett. Appl. Microbiol.* **2004**, *39*, 395.

130. Sabulal, B.; Dan, M.; Jay, A.J.; Kurup, R.; Pradeep, N.S.; Valsamma, R.K.; George, V.; *Phytochemistry* **2006**, *67*: 2469.
131. Lima, I.O.; Oliveira, R.A.G.; Lima, E.O.; Farias, N.M.P.; Souza, E.L.; *Rev. Bras. Farmacogn.* **2006**, *16*, 197.
132. Matan, N.; Rimkeeree, H.; Mawson, A.J.; Chompreeda, P.; Haruthaithanasan, V.; Parker, M.; *Int. J. Food Microbiol.* **2006**, *107*, 180.
133. Lima, M.P.; Zoghbi, M.G.B.; Andrade, E.H.A.; Silva, T.M.D.; Fernandes, C.S.; *Acta Amaz.* **2005**, *35*, 363.
134. Silva, M.T.N.; Ushimaru, P.I.; Barbosa, L.N.; Cunha, M.L.R.S.; Fernandes Junior, A.; *Braz. J. Medicinal Plants* **2009**, *11*, 257.
135. Burt, S.A.; Reinders, R.D.; *Lett. Appl. Microbiol.* **2003**, *36*, 162.
136. Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S.; *Fundamentos de Cromatografia*, **2006**, Campinas, Editora da Unicamp.
137. Shellie, R.; Mondello, L.; Marriott, P.; Dugo, G.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *970*, 225.
138. Murray, J.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1261*, 58
139. Silva, J.M.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Canizares, E.M.P.N.; Leal, K.A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 591.
140. Pedroso, P.; Henrique, C.; Vasconcellos, D.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 421.
141. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman, U.A.T.; *Trend. Anal. Chem.* **2005**, *25*, 438.
142. Tranchida, P.Q.; Purcaro, G.; Dugo, P.; Mondello, L.; *Trend. Anal. Chem.* **2011**, *30*, 1437.
143. Adahchour, M.; Beens, J.; Brinkman, U.A.T.; *J. Chromatogr. A* **2008**, *1186*, 67.
144. Mondello, L. *Fundamental Principles of Comprehensive 2D GC - GCxGC Handbook* (Shimadzu Corporation: 2012).
145. Mondello, L.; Casilli, A.; Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1019*, 187.
146. Zx1modulador - Shimadzu
http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Mass_spec/C146-E139A.pdf
(acessado em 01/06/2013)
147. Silva, B.J.G.; Tranchida, P.Q.; Purcaro, G.; Queiroz, M.E.; Mondelo, L.; Lanças, F.M.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1255*, 177.

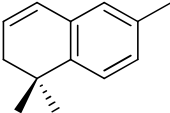
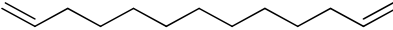

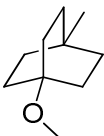
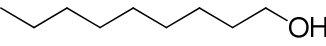
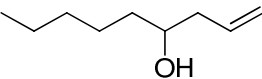
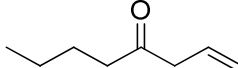
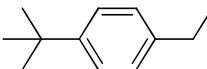
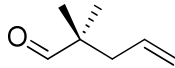
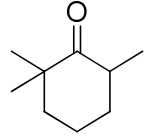

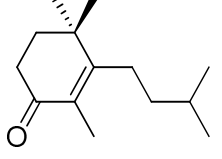
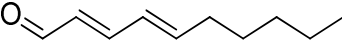
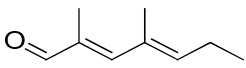
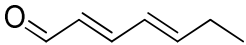
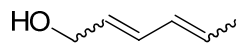
148. Mastovská, K.; Lehotay, S.J.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000, 153.
149. Cardoso, C.A.L.; Ré-Poppi, N.; Vieira, M.C.; *J. Essent. Oil Res.* **2009**, 21, 2007.
150. Melecchi, M.I.S.; Péres, V.F.; Dariva, C.; Zini, C.A.; Abad, F.C.; Martinez, M.M.; Caramão, E.B.; *Ultrason. Sonochem.* **2006**, 13, 242.
151. Barceló, D. *Comprehensive analytical chemistry* **2009**, Elsevier.
152. Adams, R.P. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry.* **2007** Allured, Illinois.
153. Von Mühlen, C.; Marriott, P.J.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 401, 2351.
154. Van den Dool, H.; Kratz, P.D.; *J. Chromatogr. A* **1963**, 11, 463.
155. Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *J. Chromatogr. A* **2008**, 1200, 34.
156. Yuan, X.; Gao, M.; Xiao, H.; Tan, C.; Du, Y.; *Food Chem.* **2012**, 133, 10.
157. Yayli, N.; Baltaci, C.; Gök, Y.; Aydin, E.; Üçüncü, O.; *Turk J. Chem.* **2006**, 30, 229.
158. Zhang, L.; Demain, A.L. *Natural products: drug discovery and therapeutic medicine* **2005** Human Press Inc., Totowa.
159. Merfort, I. *J Chromatogr. A* **2002**, 967, 115.
160. Aragão, G.F.; Carneiro, L.M.V.; Junior, A.P.F.; Vieira, L.C.; Bandeira, P.N.; Lemos, T.L.G.; Viana, G.S.B.; *Pharmacology Biochemistry and Behavior* **2006**, 85, 827.
161. Martelanc, M.; Vovk, I.; Simonovska, B.; *J. Chromatogr. A* **2007**, 1164, 145.
162. Saleem, M. *Cancer lett.* **2009**, 285, 109.
163. Laghari, A.H.; Memon, S.; Nelofar, A.; Khan, K.M. *Ind. Crop. Prod.* **2011**, 34, 1141.
164. Johannsen, M.; Peper, S.; Depta, A.; **2002**, 54, 85.
165. Pereira, S.; Aquino, R.; Simoneit, B.R.T.; Elias, V.O. *Rev. Bras. Farmacogn.* **2008**, 18, 798.
166. Noldin, V.F.; Cechinel-Filho, V.; Monache, F.D.; Benassi, J.C.; Christinann, I.L.; Pedrosa, R.C.; Yunes, R.A.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 331.
167. Hamburger M.; Hamburger, D.; Baumann, S.A.; *Phytochem. Anal.* **2004**, 15, 46.

168. Carneiro, J.R.; Ferreira, J.A.; Gudo, L.F.; Almeida, P.J.; Rodrigues, J.A.; Barros, A.A.; *Food Chem.* **2006**, *99*, 51.
169. Omar, J.; Alonso, I.; Olivares, M.; Vallejo, A.; Etxebarria, N.; *Talanta* **2012**, *88*, 145.
170. Jerković, I.; Socak, D.G.; Pavlovic, H.; Marijanovic, Z.; Gugie, M.; Petrovic, I.; Kovac, S.; *Molecules* **2012**, *17*, 2058.
171. Xiong, L.; Peng, C.; Zhou, Q.M.; Feng, W.; Xie, X.F.; Guo, L.; He, C.J. *Molecules* **2013**, *18*, 963.
172. Mignani, G.; Grass, F.; Aufrand, M.; Morel, D.; *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2383.

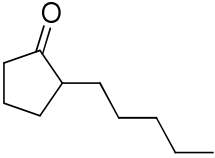
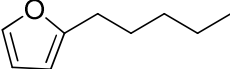
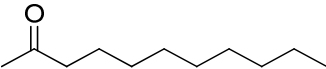
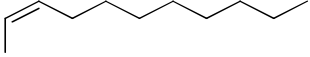
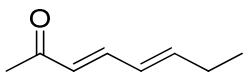
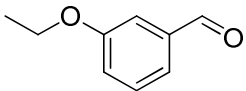
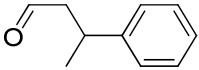
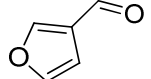
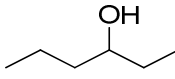
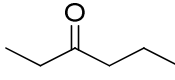
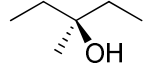
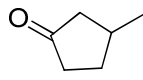
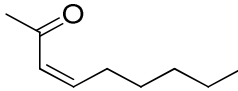
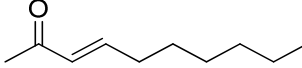
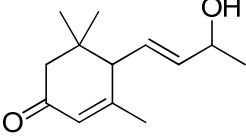
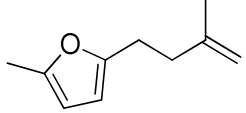
7. ANEXO

7. ANEXO

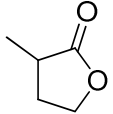
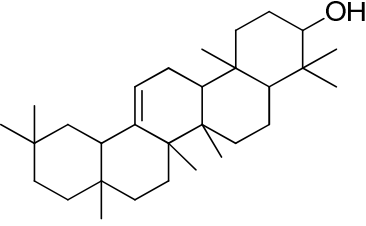
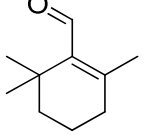
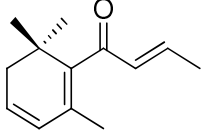
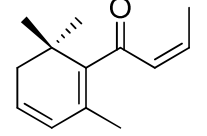
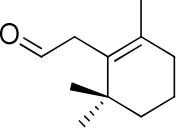
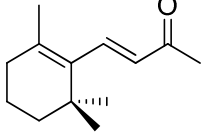
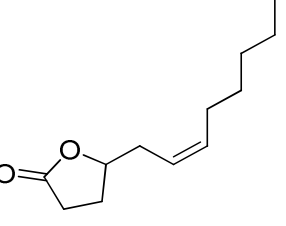
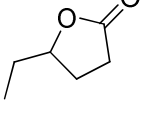
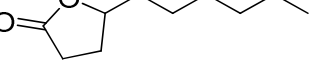
Tabela A. Compostos tentativamente identificados nos extratos obtidos a partir das folhas de alcachofra (*Cynara scolymus* L.).

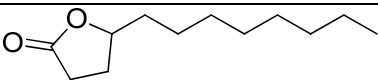
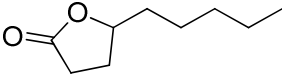
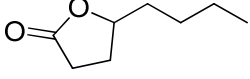
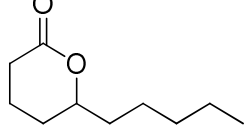
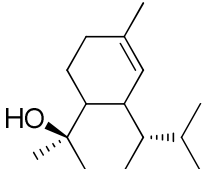
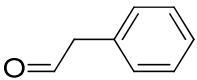
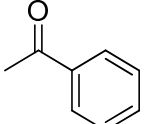
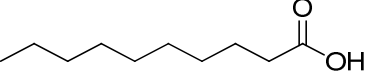
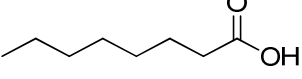
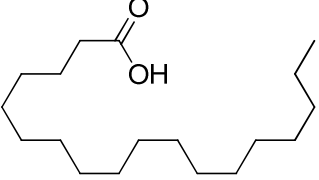
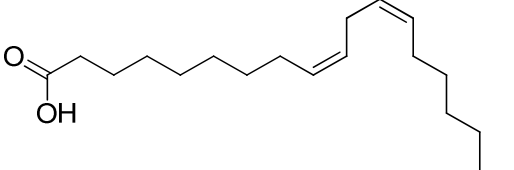
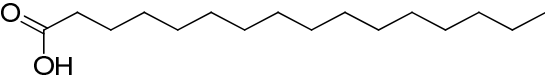
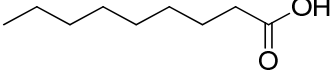
Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
1,2-Di-hidro-1,1,6-trimetil-naftaleno	Norisoprenoide	C ₁₃ H ₁₆	
1,12-Tridecadieno	HC insaturado	C ₁₃ H ₂₄	
1-Metilciclopentanol	Álcool	C ₆ H ₁₂ O	
1-Metóxi-4-metil-biciclo[2.2.2]octano	Éter	C ₁₀ H ₁₈ O	
1-Nonanol	Álcool	C ₉ H ₂₀ O	
1-Nonen-4-ol	Álcool	C ₉ H ₁₈ O	
1-Octen-3-ona	Cetona	C ₈ H ₁₄ O	
1- <i>t</i> -Butil-4-etilbenzeno	HC aromático	C ₁₂ H ₁₈	
2,2-Dimetil-4-pentalal	Aldeído	C ₇ H ₁₂ O	
2,2,6-Trimetil-ciclo-hexanona	Cetona	C ₉ H ₁₆ O	
2,3-Di-hidro-3-metil-furano	Furano	C ₅ H ₈ O	
2,4,4-Trimetil-3-(3-metilbutil)-ciclo-hex-2-enona	Cetona	C ₁₄ H ₂₄ O	
2,4-Decadienal, (<i>E,E</i> -)	Aldeído	C ₁₀ H ₁₆ O	
2,4-Dimetil-2,4-heptadienal	Aldeído	C ₉ H ₁₄ O	
2,4-Heptadienal, (<i>E,E</i> -)	Aldeído	C ₇ H ₁₀ O	
2,4-Hexadien-1-ol	Álcool	C ₆ H ₁₀ O	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
2,4-Hexadienal, (E,E)-	Aldeído	C ₆ H ₈ O	
2,5-Dimetil-ciclo-hexanol	Álcool	C ₈ H ₁₆ O	
2,6-Nonadienal, (E,Z)-	Aldeído	C ₉ H ₁₄ O	
2-Ciclopenteno-1,4-diona	Cetona	C ₅ H ₄ O ₂	
2-Decen-1-ol, (E)-	Álcool	C ₁₀ H ₂₀ O	
2-Decenal, (E)-	Aldeído	C ₁₀ H ₁₈ O	
2-Etil-1-deceno	HC insaturado	C ₁₂ H ₂₄	
2-Etil-1-hexanol	Álcool	C ₈ H ₁₈ O	
2-Fenil-2-butenal	Aldeído	C ₁₀ H ₁₀ O	
2-Fenil-propenal	Aldeído	C ₉ H ₈ O	
2-Heptanona	Cetona	C ₇ H ₁₄ O	
2-Heptenal, (Z)-	Aldeído	C ₇ H ₁₂ O	
2-Hexanol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O	
2-Hexanona	Cetona	C ₆ H ₁₂ O	
2-Hexenal, (E)-	Aldeído	C ₆ H ₁₀ O	
2-Metil-2-fenilpentano	HC aromático	C ₁₂ H ₁₈	
2-Nonenal, (E)-	Aldeído	C ₉ H ₁₆ O	
2-Octenal, (E)-	Aldeído	C ₈ H ₁₄ O	

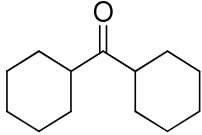
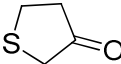
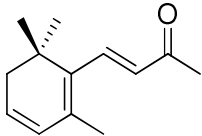
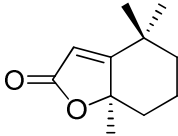
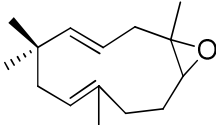
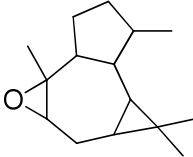
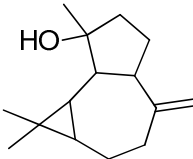
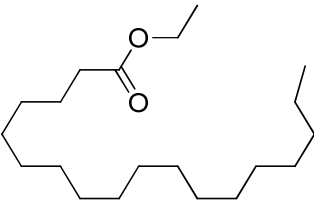
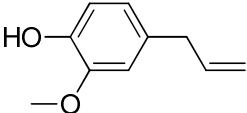
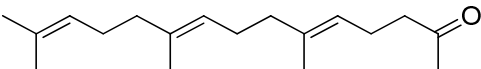
Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
2-Pentil-ciclopentanone	Cetona	C ₁₀ H ₁₈ O	
2-Pentil-furano	Furano	C ₉ H ₁₄ O	
2-Undecanona	Cetona	C ₁₁ H ₂₂ O	
2-Undeceno, (Z)-	HC insaturado	C ₁₁ H ₂₂	
3,5-Octadien-2-ona, (E,E)-	Cetona	C ₈ H ₁₂ O	
3-Etóxi-benzaldeído	Aldeído	C ₉ H ₁₀ O ₂	
3-Fenil-butanal	Aldeído	C ₁₀ H ₁₂ O	
3-Furfural	Aldeído	C ₅ H ₄ O ₂	
3-Hexanol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O	
3-Hexanona	Cetona	C ₆ H ₁₂ O	
3-Metil-3-pentanol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O	
3-Metilciclopentanona	Cetona	C ₆ H ₁₀ O	
3-Nonen-2-ona, Cis-	Cetona	C ₉ H ₁₆ O	
3-Nonen-2-ona, trans-	Cetona	C ₉ H ₁₆ O	
3-Oxo-α-ionol	Norisoprenoide	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	
4-(5-Metil-2-furanil)-2-butanona	Cetona	C ₉ H ₁₂ O ₂	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
4-Etil-3-hexanona	Cetona	C ₈ H ₁₆ O	
4-Metil-acetofenona	Cetona	C ₉ H ₁₀ O	
4-Metil-benzaldeído	Aldeído	C ₈ H ₈ O	
4-Pentalenal	Aldeído	C ₅ H ₈ O	
5-Etil-6-metil-(E)-3-hepten-2-ona	Cetona	C ₁₀ H ₁₈ O	
5-Metil-indol	Amina	C ₉ H ₉ N	
5-Undeceno, (Z)-	HC insaturado	C ₁₁ H ₂₂	
6,10-Dimetil-2-undecanona	Cetona	C ₁₃ H ₂₆ O	
6-Metil-2-heptanona	Cetona	C ₈ H ₁₆ O	
6-Metil-3,5-heptadien-2-ona, (E)-	Norisoprenoide	C ₈ H ₁₂ O	
6-Metil-5-hepten-2-ona	Norisoprenoide	C ₈ H ₁₄ O	
7,8-Di-hidro-3,4-dehidro-β-ionona	Norisoprenoide	C ₁₃ H ₂₀ O	
7-Oxabiciclo[4.1.0]heptan-2-ona	Cetona	C ₆ H ₈ O ₂	
α-Bisabolol	Sesquiterpeno oxigenado	C ₁₅ H ₂₆ O	
α-Farneseno	Sesquiterpeno	C ₁₅ H ₂₄	

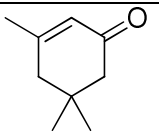
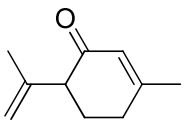
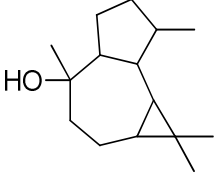
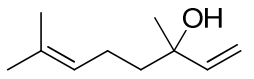
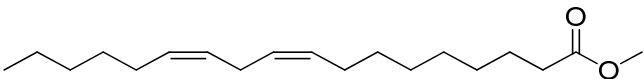
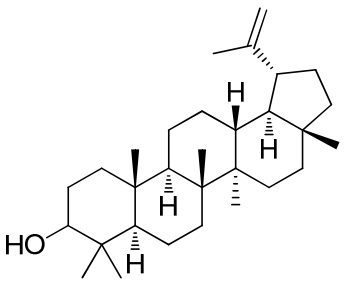
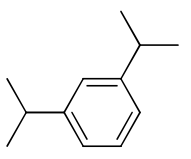
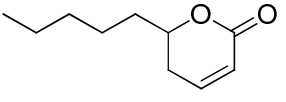
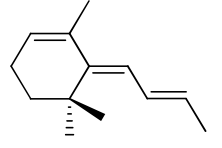
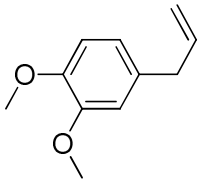
Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
α -Metil- γ -butirolactona	Lactona	$C_5H_8O_2$	
β -amirina	Triterpeno oxigenado	$C_{30}H_{50}O$	
β -Ciclocitral	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{16}O$	
β -Damescenona, (<i>E</i> -)	Norisoprenoide	$C_{13}H_{18}O$	
β -Damascenona, (<i>Z</i> -)	Norisoprenoide	$C_{13}H_{18}O$	
β -Homociclocitral	Norisoprenoide	$C_{11}H_{18}O$	
β -Ionona	Norisoprenoide	$C_{13}H_{20}O$	
γ -6-Dodecenolactona, <i>cis</i> -	Lactona	$C_{12}H_{20}O_2$	
γ -Caprolactona	Lactona	$C_6H_{10}O_2$	
γ -Decalactona	Lactona	$C_{10}H_{18}O_2$	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
γ -Dodecalactona	Lactona	$C_{12}H_{22}O_2$	
γ -Nonalactona	Lactona	$C_9H_{16}O_2$	
γ -Octanolactona	Lactona	$C_8H_{14}O_2$	
δ -Decalactona	Lactona	$C_{10}H_{18}O_2$	
τ -Cadinol	Sesquiterpeno oxigenado	$C_{15}H_{26}O$	
Acetaldeído benzênico	Aldeído	C_8H_8O	
Acetofenona	Cetona	C_8H_8O	
Ácido cáprico	Ácido graxo	$C_{10}H_{20}O_2$	
Ácido caprílico	Ácido graxo	$C_8H_{16}O_2$	
Ácido esteárico	Ácido graxo	$C_{18}H_{36}O_2$	
Ácido linoleico	Ácido graxo	$C_{18}H_{32}O_2$	
Ácido palmítico	Ácido graxo	$C_{16}H_{32}O_2$	
Ácido pelargônico	Ácido graxo	$C_9H_{18}O_2$	

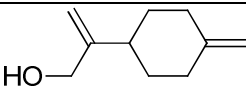
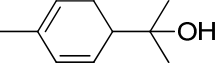
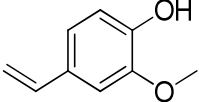
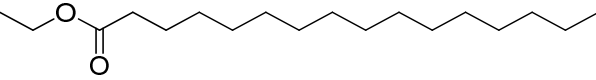
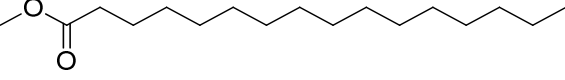
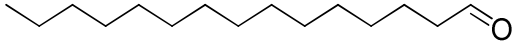
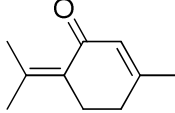
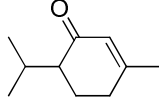
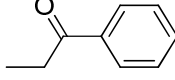
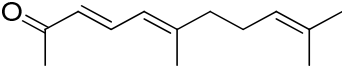
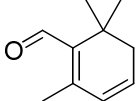
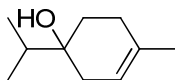
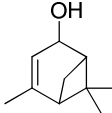
Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
Ageratocromeno	Flavonoide	$C_{13}H_{16}O_3$	
Álcool benzílico	Álcool	C_7H_8O	
Álcool fenetílico	Álcool	$C_8H_{10}O$	
Anetol	Fenilpropanoide	$C_{10}H_{12}O$	
Benzaldeído	Aldeído	C_7H_6O	
Benzofenona	Fenilpropanoide	$C_{13}H_{10}O$	
Benzotiazol	Tiazol	C_7H_5NS	
Bifenilo	HC insaturado	$C_{12}H_{10}$	
Cânfora	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{16}O$	
Carvona	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{14}O$	
Cubenol	Sesquiterpeno oxigenado	$C_{15}H_{26}O$	
Cumarano	Monoterpeno oxigenado	C_8H_8O	
Decanal	Aldeído	$C_{10}H_{20}O$	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
Diciclo-hexil-metanona	Cetona	$C_{13}H_{22}O$	
Di-hidro-3-(2H)-tiofenona		C_4H_6OS	
Di-hidro-β-ionona	Norisoprenoide	$C_{13}H_{18}O$	
Di-hidroactinidiolídeo	Norisoprenoide	$C_{11}H_{16}O_2$	
Epóxido de humuleno II	Sesquiterpeno oxigenado	$C_{15}H_{24}O$	
Epóxido de isoaromadendreno	Sesquiterpeno oxigenado	$C_{15}H_{24}O$	
Espatuleno	Sesquiterpeno oxigenado	$C_{15}H_{24}O$	
Estearato de etila	Éster de ácido graxo	$C_{20}H_{40}O_2$	
Eugenol	Fenilpropanoide	$C_{10}H_{12}O_2$	
Farnesil acetona	Norisoprenoide	$C_{18}H_{30}O$	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
Fitol	Diterpeno oxigenado	$C_{20}H_{40}O$	
Fitona	Cetona	$C_{18}H_{36}O$	
Furfural	Aldeído	$C_5H_4O_2$	
Geranial	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{16}O$	
Geranil acetona	Norisoprenoide	$C_{13}H_{22}O$	
Geraniol	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{18}O$	
Grosheimina	Sesquiterpeno oxigenado	$C_{15}H_{18}O_4$	
Hediona	Cetona	$C_{13}H_{22}O_3$	
Heptanal	Aldeído	$C_7H_{14}O$	
Indol	Amina	C_8H_7N	
Ioneno	Norisoprenoide	$C_{13}H_{18}$	
Isolongifoleno	Sesquiterpeno	$C_{15}H_{24}$	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
Isoforona	Cetona	C ₉ H ₁₄ O	
Isopiperitenona	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₄ O	
Ledol	Sesquiterpeno oxigenado	C ₁₅ H ₂₆ O	
Linalol	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₈ O	
Linoleato de metila	Éster de Ácido Graxo	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	
Lupeol	Triterpeno oxigenado		
<i>m</i> -Diisopropilbenzeno	HC aromático	C ₁₂ H ₁₈	
Massoia lactona	Lactona	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	
Megastigma-4,6(Z),8(Z)-trieno	Norisoprenoide	C ₁₃ H ₂₀	
Metileugenol	Fenilpropanoide	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
Neral	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{16}O$	
Nerol	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{18}O$	
Nerolidol, (E)-	Sesquiterpeno oxigenado	$C_{15}H_{26}O$	
Nonanal	Aldeído	$C_9H_{18}O$	
o-Guaiacol	Fenilpropanoide	$C_7H_8O_2$	
Octadecanal	Aldeído	$C_{18}H_{36}O$	
Octanal	Aldeído	$C_8H_{16}O$	
Octanol	Álcool	$C_8H_{18}O$	
Óxido de bisabolol II	Sesquiterpeno Oxigenado	$C_{15}H_{26}O_2$	
Óxido de cariofileno	Sesquiterpeno Oxigenado	$C_{15}H_{24}O$	
Óxido de piperitenona	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{14}O_2$	
Oxoforona	Cetona	$C_9H_{12}O_2$	
p-Cimen-8-ol	Monoterpeno oxigenado	$C_{10}H_{14}O$	
p-Diisopropilbenzeno	HC aromático	$C_{12}H_{18}$	

Composto	Classe	FM	Fórmula Estrutural
<i>p</i> -Menta-1(7),8(10)-dien-9-ol	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₆ O	
<i>p</i> -Menta-1,5-dien-8-ol	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₆ O	
<i>p</i> -Vinilguaiacol	Fenilpropanoide	C ₉ H ₁₀ O ₂	
Palmitato de etila	Éster de ácido Graxo	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
Palmitato de metila	Éster de ácido Graxo	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	
Pentadecanal	Aldeído	C ₁₅ H ₃₀ O	
Piperitenona	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₄ O	
Piperitona	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₆ O	
Propiofenona	Cetona	C ₉ H ₁₀ O	
Pseudoionona	Norisoprenoide	C ₁₃ H ₂₀ O	
Safranal	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₄ O	
Terpinen-4-ol	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₈ O	
Verbenol, <i>cis</i> -	Monoterpeno oxigenado	C ₁₀ H ₁₆ O	

FM: Fórmula molecular, HC: Hidrocarboneto.