COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DUAS VARIEDADES DE PRÓPOLIS DOS CAMPOS GERAIS DO PARANÁ¹

Adriana Rute Cordeiro^{2*}, Raquel Endler Simioni², Alberto Wisniewski Jr³, Domingos Sávio Nunes²

RESUMO – O presente estudo buscou desenvolver um método geral de fracionamento, permitindo obter de uma mesma amostra os óleos essenciais e, em seguida, o extrato aquoso e orgânico, destinado ao isolamento e análises químicas utilizando duas amostras de própolis provenientes da Região dos Campos Gerais do Paraná. A análise dos óleos essenciais por CG/EM, permitiu a identificação de mais de 28 compostos sendo os compostos majoritários, o espatulenol, (*E*)-nerolidol, 2,6-di-t-butil-*p*-cresol e o benzilbenzoato confirmados por RMN de ¹H e de ¹³C. Os extratos foram analisados por UV-Vis e as substâncias isoladas por IV e RMN de ¹H e de ¹³C. Essas análises demostraram que dois ácidos aromáticos (benzoico e cinâmico) podem ser considerados como substâncias marcadoras das duas amostras de própolis analisadas.

Palavras chave: ácido benzoico, ácido cinâmico, óleo essencial, própolis.

CHEMICAL COMPOSITION OF TWO VARIETY OF PROPOLIS FROM CAMPOS GERAIS OF PARANA

ABSTRACT – This study aimed to develop a general method of fractionation achieving from the same sample, essential oils and then the aqueous extract, for the isolation and chemical analysis using two propolis samples from the Region of the Campos Gerais of Paraná. The analysis of essential oils by GC/MS allowed the identification of more than 28 compounds being the major compounds, spathulenol, (E)-nerolidol, 2,6-di-t-butyl-p-cresol and benzylbenzoate confirmed by ¹H NMR and ¹³C. The extracts were analyzed by UV-Vis and the substances isolated by IR and NMR of ¹H and ¹³C. These analyses showed that two aromatic acids, namely benzoic and cinnamic, may be considered as marker substances of the two samples of propolis.

Keywords: benzoic acid, cinnamic acid, essential oil, propolis.

1. INTRODUÇÃO

A própolis consiste em uma resina natural de coloração e consistência variada que é coletada por abelhas de diferentes partes das plantas, como gemas vegetativas, brotos, ramos, botões florais e exsudados resinosos (Castro et al., 2007; Burdock, 1998; Park et al., 2000). Na América do Sul, existe uma grande diversidade vegetal para a retirada de substâncias pelas abelhas o que dificulta a correlação das própolis com suas origens vegetais (Park et al., 2002). No Brasil, já foram identificadas algumas destas plantas que as abelhas visitam para retirar componentes para a produção de própolis, como o assa-peixe (*Vernonia polyanthes*),

a aroeira (*Schinus molle L.*), o eucalipto (*Eucalyptus*) **e o** alecrim do campo (*Baccharis dracunculifolia*), que ficou mais conhecido como fonte botânica da própolis verde (Marcucci, 1995; Bankova et al., 1999; Park et al., 2000).

No ano de 2000, pesquisadores estudaram amostras de própolis coletadas de todas as regiões do Brasil com o objetivo de classificá-las a partir de suas características físico-químicas e propriedades biológicas. Esse estudo indicou a existência de uma grande diversidade de própolis dentro do território brasileiro, e que uma maior variedade de própolis encontra-se nas regiões sul e nordeste do Brasil, devido à grande

³ Departamento de Química, Universidade Federal do Sergipe, Rod. Mal. Rondon S/N. CEP: 49100-000 São Cristóvão-SE. albertowj@ufs.br.



¹ Projeto desenvolvido com o apoio financeiro da CAPES.

² Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, CEP 84030-900, Ponta Grossa-PR. adriana.rcordeiro@gmail.com, raquel.endler@gmail.com, dsnunes@pq.cnpq.br. * Autora para correspondência.

22 CORDEIRO, A.R. et al.

diversidade do bioma presente. Observou-se que as propriedades biológicas dependem do tipo da própolis testada, ou seja, da sua composição química, levando a concluir que os diferentes tipos de própolis têm também aplicações diferentes (Park et al., 2000).

A própolis tem sido bastante estudada e muitas metodologias já foram utilizadas na extração de seus componentes, podendo-se usar diversos solventes dependendo da finalidade. O objetivo desse trabalho foi desenvolver sequências metodológicas otimizadas para a obtenção de extratos, para isolamento preparativo e para análises químicas de amostras de própolis da Região dos Campos Gerais do Paraná; e determinar a composição química do óleo essencial nas duas amostras de própolis por CG/EM e trabalhar com uma metodologia diferenciada, nunca antes utilizada para obtenção dos extratos de amostras de própolis.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de própolis foram coletadas em 2009 e 2012, sendo a primeira da região de Ipiranga-PR, codificada como própolis 1 (P1) e a segunda proveniente de Ponta Grossa-PR, codificada como própolis 2 (P2), ambas do Segundo Planalto do Paraná. As amostras foram armazenadas a -18°C até o momento da análise.

Submeteu-se 100 g de cada amostra de própolis (em triplicata) à hidrodestilação em três tempos diferentes por 2 horas, 2,5 horas e 3 horas em um balão de 2 litros contendo 1 litro de água destilada acoplado a uma aparelhagem de vidro construída conforme as medidas recomendadas por Stahl & Schild (1981). Cada uma das 18 amostras de óleos essenciais foi separada da água condensada com uso de éter etílico, por decantação. O éter etílico utilizado como solvente foi evaporado na temperatura ambiente por 24 horas. As amostras de óleo essencial foram submetidas à análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e a um detector de ionização de chama (CG/EM/DIC).

A identificação dos constituintes foi realizada por meio de análise dos espectros de massas utilizando as bibliotecas de espectros NIST107, NIST21, WILEY8 e comparação com espectros da literatura. Foram calculados os Índices de Retenção Relativos (Índices de Kovats, IRRs), utilizando a série de n-alcanos de $\rm C_9$ a $\rm C_{23}$ e comparados com os IRRs publicados (Adams, 1995). A quantificação relativa dos componentes de

cada óleo essencial foi feita com base nos cromatogramas obtidos com o detector de ionização de chamas (DIC). Após a obtenção de cada óleo essencial, a solução aquosa restante no balão foi então filtrada e o material sólido foi descartado. O restante de cada solução aquosa então foi colocado em um funil de separação, onde foi submetido à extração com três porções consecutivas de 300 mL, 250 mL e 200 mL, de CHCl₃. As fases orgânicas obtidas foram reunidas para lavagem e secagem com Na₂SO₄ anidro, sendo o solvente evaporado em evaporador rotativo obtendo-se os extratos clorofórmicos.

Após as extrações com CHCl₃, a solução aquosa teve o pH elevado até 8 com NaOH 5M, extraindo-se em funil de separação com três porções consecutivas de 150 mL de AcOEt, para obtenção de extratos contendo substâncias neutras (AcOEtpH8). As fases orgânicas foram reunidas e permaneceram em repouso por várias horas para separação completa da água, os extratos foram concentrados e os seus rendimentos calculados. Em seguida cada solução aquosa básica restante foi acidificada até pH 4 com HCl concentrado e extraída com três porções de 250 mL de AcOEt evaporandose para obter os extratos AcOEt em pH 4 (AcOEtpH4). Com a amostra P2, antes da obtenção dos extratos AcOEtpH4, foi realizada uma extração com 250 mL de éter etílico, obtendo-se o extrato etéreo em pH 4. A solução de éter etílico foi secada com Na₂SO₄ anidro. Os extratos foram análisados por UV-Vis, Infravermelho e RMN. Para as análises de RMN utilizou-se CDCl. como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna, mantendo-se a temperatura constante durante os experimentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nas análises por CG/EM/DIC, o óleo essencial das amostras P1 e P2 apresentaram respectivamente 22 e 32 constituintes identificados, mostrados nas Tabelas 1 e 2.

Os componentes majoritários mostrados na Figura 1 da amostra P1 foram o espatulenol (1) e (*E*)-nerolidol (2), sendo esses também confirmados por RMN de ¹H e de ¹³C. Componentes esses que também se fazem presentes em maiores proporções no óleo essencial de *Baccharis dracunculifolia*, a fonte vegetal da própolis verde (Klopell et al., 2007). Observam-se diferenças significativas na composição dos dois óleos essenciais da própolis de Ipiranga e de Ponta Grossa.



Tabela 1 - Porcentagens relativas dos componentes identificados nos óleos essenciais da P1 por CG/EM/DIC (detalhes em Material e Métodos)

Componentes	P11(2,0 horas)	P12(2,5 horas)	P13(3,0 horas)	* IRR_{Calc}	** IRR _{Lit}
α-Pineno	-	-	1,14	933	939
β-Pineno	0,86	0,77	0,81	974	980
Acetofenona	0,96	5,54	1,04	1066	1065
Linalool	0,66	-	-	1099	1098
trans-Pinocarveol	0,83	-	0,80	1043	1139
Terpinen-4-ol	2,10	1,42	1,63	1182	1177
α-Terpineol	4,20	2,73	2,33	1196	1189
Verbenona	0,68	-	-	1209	1204
α-Copaeno	-	1,41	-	1380	1376
β-Cariofileno	1,61	4,33	1,44	1425	1418
Aromadendreno	1,37	3,39	0,93	1444	1439
γ-Muuroleno	2,16	3,51	0,66	1479	1477
α-Muuroleno	1,37	2,79	-	1502	1499
δ-Cadineno	-	4,32	2,44	1522	1524
α-Calacoreno	-	1,01	-	1546	1548
(E)-Nerolidol	14,02	10,77	12,49	1562	1564
Espatulenol	13,80	14,04	19,63	1578	1576
Viridiflorol	3,84	5,10	4,67	1590	1590
Cubenol	0,63	0,57	0,64	1641	1642
α-Cadinol	2,59	2,23	5,08	1650	1653
Cadaleno	0,57	0,57	3,47	1679	1674
α-Bisabolol	2,81	1,56	3,47	1689	1683
Monoterpenos não oxigenados	0,86	0,77	1,95		
Monoterpenos oxigenados	9,43	9,69	5,80		
Sesquiterpenos não oxigenados	7,08	21,33	8,94		
Sesquiterpenos oxigenados	37, 69	34,27	45,98		
Total	55,08	66,06	62,67		
Rendimentos dos óleos essenciais	0,13	0,12	0,10		

^{*} IRR_{cal} = índices de retenção relativa calculados; ** IRR_{iii} = dados publicados (ADAMS, 1995).

O óleo essencial da própolis P2 apresentou como componentes principais os compostos mostrados na Figura 1, o 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (3) e o benzilbenzoato (4), em menores proporções também pode se observar (*E*)-nerolidol (2) e espatulenol (1). Seus componentes majoritários também confirmados por RMN de ¹H e de ¹³C. O composto 2,6-di-t-butil-*p*-cresol (3) é amplamente utilizado na indústria de alimentos ou de produtos naturais como os antioxidantes (Romalho; Jorge, 2006) já o benzilbenzoato (4) é utilizado, por exemplo, no tratamento de afecções da pele (escabiose), como agente ativo de medicamentos que combatem a osteoporose pós-menopausa (Lei et al., 2012).

Nas análises dos extratos obtidos foi possível identificar a ocorrência de uma grande quantidade de compostos fénolicos presentes, sendo que o extrato obtido com acetato de etila em pH 4 da P1 foi submetido a fracionamento em coluna cromatográfica. Para

acompanhamento da coluna foram realizadas análises por CCD, que confirmaram a presença de dois ácidos cafeoilquínicos comparados com padrões, os ácidos 3,5-dicafeoilquínico e 4,5-dicafeoilquínico. O fracionamento do extrato AcOEtpH4 permitiu o isolamento do ácido para-hidroxicinâmico (5). No espectro de IV da substância isolada apresentou as bandas de absorção características de ácidos carboxílicos entre 3.600 e 2400 cm⁻¹. A banda com máximo em 3.381 cm⁻¹ pode ser atribuída à hidroxila fenólica, e em 1.674 cm⁻¹ à carbonila α,β-insaturada. As vibrações das ligações duplas C=C características de anel aromático aparecem como banda de absorção forte em 1.598 cm⁻¹. Todas as absorções observadas no espectro de IV da substância isolada são encontradas no espectro publicado on-line (SDBS, 2013).

Os espectros de RMN ¹H confirmaram a estrutura do ácido *para*-hidroxicinâmico isolado. São observados



24 CORDEIRO, A.R. et al.

Tabela 2 - Porcentagens relativas dos componentes identificados nos óleos essenciais da P2 por CG/EM/DIC (detalhes em Material e Métodos)

Componentes	P21(2 horas)	P22(2,5 horas)	P23(3,0 horas)	* IRR_{Calc}	** IRR _{Li}
α-Pineno	5,14	-	-	934	939
β-Pineno	3,04	-	-	978	980
<i>p</i> -Cimeno	1,03	-	-	1029	1026
trans-Pinocarveol	3,05	3,77	3,18	1141	1139
trans-Verbenol	3,12	4,17	4,00	1148	1144
α-Felandren-8-ol	0,99	3,73	2,00	1151	1166
Terpinen-4-ol	2,87	11,93	6,84	1170	1177
α-Pineol	5,99	6,09	1,03	1189	1189
Mirtenol	5,98	5,60	5,36	1195	1195
Borneol acetato	1,38	1,65	1,22	1285	1285
Isoledeno	0,82	-	-	1372	1373
α-Copaeno	2,08	1,91	1,00	1377	1376
β-Cariofileno	3,20	3,81	1,66	1404	1418
Aromadendreno	0,99	-	-	1442	1439
α-Cariofileno	2,69	2,78	1,01	1456	1454
β-Cadineno	1,06	-	-	1476	1473
γ-Muuroleno	3,66	3,17	1,01	1479	1477
2,6-di- <i>t</i> -butil- <i>p</i> -cresol	12,78	10,84	13,12	1515	1512
α-Morfeno	1,37	-	-	1482	1485
α-Sileno	1,76	-	-	1493	1494
α-Bulneseno	1,68	-	-	1502	1505
δ-Cadineno	1,83	13,14	6,94	1527	1525
α-Cadineno	1,09	-	-	1536	1538
α-Calacoreno	1,18	-	-	1547	1558
(E)-Nerolidol	2,62	2,23	4,49	1564	1564
Espatulenol	2,90	-	3,69	1583	1576
Epiglobulol	-	-	2,66	1589	1581
Cariofileno óxido	1,90	-	-	1633	1641
Cubenol	1,07	-	-	1647	1653
α-Cadinol	0,67	-	-	1660	1655
α-Bisabolol	7,07	-	4,24	1687	1683
Benzilbenzoato	11,09	10,38	13,06	1771	1762
Monoterpenos nãoOxigenados	9,21				
Monoterpenos oxigenados	23,38	36,94	23,63		
Sesquiterpenos nãoOxigenados	23,41	24,81	11,62		
Sesquiterpenos oxigenados	16,23	2,23	15,08		
Aromáticos	23,87	21,22	26,18		
Total	96,10	85,20	76,51		
Rendimento dosóleos essenciai	s 0,29	0,29	0,19		

^{*} IRR_{cal} = índices de retenção relativa calculados; ** IRR_{lit} = dados publicados (ADAMS, 1995).

os dois dubletos dos prótons do anel aromático, um em δ 7,43 (J = 8,8 Hz) referente aos prótons H5 e H7 e o outro em δ 6,80 (J = 8,8 Hz) correspondentes aos prótons H4 e H8. Os dubletos em δ 7,60 (J = 15,7 Hz) e δ 6,30 (J = 15,7 Hz) são atribuídos aos prótons acoplados em disposição *trans* H3 e H2, respectivamente. Esta relação é observada no espectro gCOSY. O espectro de RMN de 13 C DEPT confirmou a presença dos grupos CH, e confirmou a presença de três carbonos

quaternários em δ 171,03 ppm (C_1), δ 127,20 ppm (C_4) e δ 161,14 ppm (C_7).

Já os extratos obtidos da própolis P2 apresentaram formação de cristais, sendo que foram submetidos a análises por UV, IV e RMN de ¹H e ¹³C. No espectro de UV obtido em metanol, observa-se a banda com máximo de absorção em 284 nm, que corresponde à absorção de um anel aromático conjugado a grupos



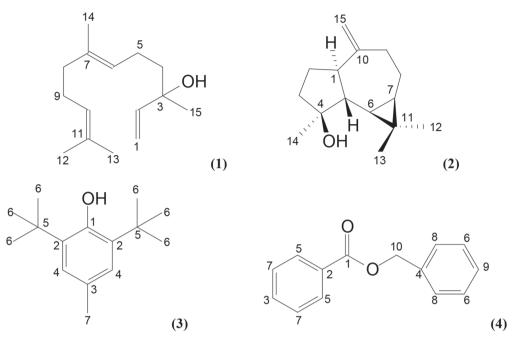


Figura 1 - Componentes majoritários presentes nos óleos essenciais de própolis, espatulenol (1), (*E*)-nerolidol (2), 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (3) e o benzilbenzoato (4).

contendo elétron p ou elétrons desemparelhados. O espectro de IV dos cristais obtidos no extrato clorofórmico apresentou as bandas de absorção características de ácidos carboxílicos entre 3.600 e 2400 cm⁻¹. A banda com máximo em 3.070 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações de ligações C-H de carbono sp². A absorção forte que aparece em 1.691 cm⁻¹ banda atribuível à carbonila ligada diretamente a um anel aromático. As vibrações das ligações duplas C=C características de anel aromático, aparecem como forte banda de absorção em 1.602 cm⁻¹. Todas as absorções observadas no espectro de IV dos cristais analisados são encontrados no espectro publicado on-line para o ácido benzoico (SDBS, 2013).

Os cristais obtidos nos extratos CHCl $_3$, acetato de etila e éter foram submetidos à análise de RMN 1 H e 13 C. Nos cristais foram observados os deslocamentos químicos dos prótons aromáticos, referente os prótons dos próximos a carbonila (3CH), em δ 8,13 (J = 7,76 Hz) e em δ 7,45 (J = 7,40 Hz) correspondentes aos prótons (5CH) e em δ 7,62 referente aos prótons (2CH). O espectro de RMN de 13 C DEPT confirmou a presença dos grupos CH, e confirmou a presença de dois carbonos quaternários, dados disponíveis na Tabela 3. Considerando os dados dos espectros de UV, IV e RMN

de ¹H e de ¹³C destes cristais, concluiu-se que a substância responsável pelas absorções é o ácido benzoico (5) (Figura 2). O ácido benzoico é amplamente utilizado na conservação de alimentos como, por exemplo, o vinho (Machado et al., 2007). Estudos mostram que a adição de ácido benzoico na dieta de suínos diminui a mortalidade pós-desmame (Gheler et al., 2009).

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir a partir das análises realizadas que ambas pertencem ao grupo das chamadas própolis verdes, isto é, contêm em sua composição metabólitos secundários obtidos pelas abelhas na resina de *Baccharis dracunculifolia*, a vassoura ou alecrim do campo. Embora seja diminuta a proporção de artepilin C nos extratos analisados, diversos compostos voláteis encontrados em ambas amostras são característicos desta espécie vegetal, como o (*E*)-nerolidol e o espatulenol. Análises anteriores já demonstraram que é baixa a porcentagem de artepilin C nas própolis produzidas nesta região, o que é uma característica da própria variedade de *B. dracunculifolia* que cresce *in natura* nos Campos Gerais. Além disto, foram observadas, em ambas as amostras de própolis pesquisadas, a ocorrência de flavonoides



26 CORDEIRO, A.R. et al.

СН	RMN ¹H (δ)			RMN ¹³ C (ppm)				
	CHCl ₃	AcOEtpH4	Éter etílico	REF	CHCl ₃	AcOEtpH4	Éter etílico	REF
1 C	-	-	-	-	171,33	171,68	171,19	172,77
2 CH	7,62	δ 7,63	δ 7,68	δ 7,62	133,76	133,80	133,77	133,83
3 CH	δ 8,13	δ 8,12	δ 8,13	δ 8,12	129,26	130,21	130,20	130,28
4 C	-	-	-	-	128,98	129,25	129,20	129,44
5 CH	δ 7.5	δ 7.46	δ 7.50	δ 7.45	128.47	128.59	128.50	128.49

Tabela 3 - Deslocamentos químicos de RMN ¹H e ¹³C do ácido benzóico (5) obtido dos extratos CHCl₃, AcOEt e éter etílico da amostra P2 comparados com dados da literatura

REF = dados da literatura (SDBS, 2013).

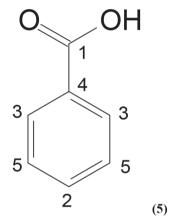


Figura 2 - Ácido benzóico

e de ácidos cafeoilquínicos, sendo estes últimos também hoje reconhecidos como típicos da própolis verde brasileira e das espécies do gênero *Baccharis* em geral.

Este estudo também permitiu demonstrar que as duas amostras de própolis regionais estudadas, embora obtidas de locais distantes entre si, contém composições químicas bastante similares. A metodologia utilizada permitiu uma boa separação de extratos contendo substâncias fenólicas neutras (flavonoides) e substâncias ácidas (ácidos dicafeoilquínicos).

No entanto, sem dúvida nenhuma, a principal diferença observada entre as amostras estudadas está na ocorrência de altas proporções de dois ácidos orgânicos distintos, que permitem caracterizar e classificar estas duas própolis do Segundo Planalto do Paraná. O ácido *para*-hidroxicinâmico é encontrado na amostra chamada P1, proveniente de Ipiranga - PR, enquanto que o ácido benzóico caracteriza a própolis P2, obtida em Ponta Grossa - PR. Também, como provável conseqüência

da forte presença do ácido benzóico na amostra P2, seu óleo essencial apresenta alta proporção de benzilbenzoato. Além das mencionadas substâncias características da própolis verde, o ácido *para*hidroxicinâmico em P1, o ácido benzóico e o benzilbenzoato em P2 certamente vão influenciar o perfil das atividades biológicas das própolis da Região dos Campos Gerais.

5. LITERATURA CITADA

ADAMS, R.P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Espectroscopy. Carol Stream: Allured Publishing Corporation, 1995.

BANKOVA, V.; BOUDOUREVA-KRASTEVA, G.; SFORCIN J.M. Phytochemical evidence for the plant origin of Brazilian propolis from Sao Paulo state. **Zeitschrift für Naturforschung**, v.54, p.401-405, 1999.

BURDOCK, G.A. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis. **Food and Chemical Toxicology**, v.36, p.347-363, 1998.

CASTRO, M.L.; CURY, J.A.; ROSALEN, P.L. Própolis do sudeste e nordeste do Brasil: influência da sazonalidade na atividade antibacteriana e composição fenólica. **Química Nova**, v.30, p.1512-1516, 2007.

GHELER, T.R.; ARAÚJO, L.F.; SILVA, C.C.; GOMES, G.A.; PRATA, M.F.; GOMIDE, C.A. Uso do ácido benzoico na dieta de leitões. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.38, n.11, p.2182-2187, 2009.



KLOPELL, F.C.; LEMOS, M.; SOUSA, J.P.B.; COMUNELLO, E.; MAISTRO, E.L.; BASTOS, J.K.; ANDRADE, S.F. *Journal of Biosciences*, v.62, p.537, **2007**.

LEI, L.; YUAN-HUI, G.; HAI-LIANG, X.; YAN, N.; TING, H.; LU-PING, Q.; QIAO-YAN, Z. Antiosteoporotic effects of benzylbenzoate glucosides from *Curculigo orchioides* in ovariectomized rats. **Journal of Chinese Integrative Medicine**, v.10, p.1419-1426, 2012.

MACHADO, R.M.R.; TFOUNI, S.A.V.; VITORINO, S.H.P.; VICENTE, E.; TOLEDO, M.C.F. Presença dos ácidos benzóico e sórbico em vinhos e sidras produzidos no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.4, p.847-850, 2007.

MARCUCCI, M.C. Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity. **Apidologie**, v.26, p.83-99, 1995.

PARK, Y.K.; IKEGAKI, M.; ALENCAR, S.M.; MOURA, F.F. Classificação das própolis Brasileira através de suas características físico-quimicas e propriedades biológicas. **Honeybee Science**, v.21, 2000.

PARK, Y.K.; ALENCAR, S.M.; SCAMPARINI, A.R.P.; AGUIAR, C.L. Própolis produzida no sul do Brasil, Argentina e Uruguai: evidências fitoquímicas de sua origem vegetal. **Ciência Rural**, v.32, p.997-1003, 2002.

ROMALHO, V.C.; JORGE, N. Antoxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.29, p.755-760, 2006.

SDBS. **Spectral Database for Organic Compounds**. Disponível em: http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi> Acesso em: 10/07/2013.

STAHL, E.; SCHILD, W. *Pharmazeutische Biologie.* 4. *Drogenanalyse II: Inhaltsstoffe und Isolierungen.* Gustag-Fischer Verlag; Stuttgart, 1981. 461p.

Recebido para publicação em 28/02/2015 e aprovado em 30/07/2015.

