



DANIELE DE FÁTIMA FERREIRA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DO PERFIL DA PRÓPOLIS VERDE E CORRELAÇÃO
SAZONAL COM O METABOLISMO DE ALECRIM DO CAMPO**
(Baccharis dracunculifolia)

INCONFIDENTES – MG
2017

DANIELE DE FÁTIMA FERREIRA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DO PERFIL DA PRÓPOLIS VERDE E CORRELAÇÃO
SAZONAL COM O METABOLISMO DE ALECRIM DO CAMPO
(*Baccharis dracunculifolia*)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como pré-requisito de conclusão do curso superior de Bacharelado em Engenharia Agrônômica no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Campus Inconfidentes, para obtenção do título de Engenheira Agrônoma.

Orientador: Dr. Wallace Ribeiro Corrêa

Coorientador: Dr. Rodrigo Palomo de Oliveira

**INCONFIDENTES – MG
2017**

DANIELE DE FÁTIMA FERREIRA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DO PERFIL DA PRÓPOLIS VERDE E CORRELAÇÃO SAZONAL
COM O METABOLISMO DE ALECRIM DO CAMPO (*Baccharis dracunculifolia*)**

Data da aprovação: _____ de _____ 2017.

Prof.º Dr. Wallace Ribeiro Corrêa
IFSULDEMINAS – Campus Inconfidentes
Orientador

Prof.º Dr. Rodrigo Palomo de Oliveira
IFSULDEMINAS – Campus Inconfidentes
Coorientador

Prof.ª Dr. Sindynara Ferreira
IFSULDEMINAS – Campus Inconfidentes

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Luis e Vanderli
pelo imenso amor, apoio e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a vida e guiar meus passos em todos os momentos, sem Ele nada é possível.

Não há como representar em palavras a gratidão que sinto por toda a ajuda dos meus pais, pessoas guerreiras e maravilhosas que foram meu consolo, minha força, minha alegria, meu aconchego, minha família! Agradeço novamente a Ele, pois tenho comigo as melhores pessoas do mundo!

Agradeço também a toda minha família, que me apoiou nessa jornada em todos os momentos, estando sempre presente pra me receber com todo o carinho desse mundo. Em especial agradeço às minhas irmãs Ana Julia e Caroline pelo companheirismo e alegria, aos meus avós pela espera nos finais de semana, à minha tia/amiga/madrinha Mirian por toda a força, conversas e risos, à minha prima Alice por todo amor e ao meu primo Ivan, pessoa de extrema generosidade que esteve comigo em todos os momentos.

Gratidão a Denise que confiou em mim, muitas vezes mais que eu mesma e apoiou-me e incentivou-me a embarcar em todas as minhas viagens!

Muito obrigada, a todos os meus amigos, pessoas maravilhosas que me mantiveram firme na jornada, em especial Alessandra, Ariana, Janaína, José Adriano, Gabriela, Mirella, Kiane e meu namorado, verdadeiros anjos que foram minhas pernas nessa caminhada.

Agradeço ao professor Wallace por me inspirar em todos esses anos, e me ajudar nesse trabalho; sem você ele nunca se concretizaria!

Agradeço à UNICAMP pelas análises!

Ao IFSULDEMINAS e a todos meus professores minha gratidão, por me ajudarem a crescer profissional e pessoalmente!!!

RESUMO

A própolis é uma substância resinosa, elaborada através de materiais lipofílicos, látex e resinas, resultantes de processos botânicos advindos de diversas partes da planta, além de secreções das glândulas da cabeça das abelhas. Vários fatores podem interferir na composição química da própolis sendo que a sazonalidade interfere de forma bastante concisa. Os objetivos deste trabalho foram identificar os compostos químicos presentes na própolis verde do IFSULDEMINAS – Campus Inconfidentes, analisando se a sazonalidade interfere na presença dos compostos canferida e ácido dicafeoilquínico na *Baccharis dracunculifolia* e na própolis, avaliando se o desenvolvimento de *Baccharis dracunculifolia* e os compostos presentes em suas folhas ao longo do ano influenciam na composição da própolis. O experimento foi realizado na Fazenda Escola do IFSUDEMINAS-Campus Inconfidentes no período de abril de 2014 a março de 2015. A própolis e as folhas de alecrim foram coletadas mensalmente durante 12 meses para a confecção de extratos alcoólicos, ao coletarem-se as folhas, foi realizada uma observação das características das plantas. Os extratos foram preparados na proporção massa de soluto/solvente 1:20 (massa/volume) a temperatura ambiente. Os solventes foram retirados com um evaporador rotativo. As análises ESI-MS foram realizadas por injeção direta no espectrômetro de massas quadrupolar. A Inserção direta ESI (-) - MS impressões digitais das amostras de extrato de própolis verde identificou 13 compostos característicos de própolis verde brasileira. A própolis do IFSULDEMINAS apresentou compostos padrões da própolis verde brasileira. A sazonalidade interfere na presença dos compostos canferida e ácido dicafeoilquínico na própolis e no alecrim do campo. O estágio de desenvolvimento do alecrim do campo e os compostos presentes em suas folhas interferem na composição da própolis, desta forma este trabalho permite o conhecimento da melhor época do ano para a produção da própolis verde.

Palavras-chave: própolis; alecrim-do-campo; sazonalidade.

RESUMÉN

El propóleo es una sustancia resinosa, producida a través de materiales grasos (lipofílicos), látex y resinas, resultantes de procesos botánicos en diversas partes de las plantas, y también de secreciones de las glándulas en la cabeza de las abejas. Varios factores pueden interferir en la composición química del propóleo, siendo que la estacionalidad interfiere de manera muy concisa. Los objetivos de este trabajo fueron identificar los compuestos químicos presentes en el propoleo verde del IFSULDEMINAS – Campus Inconfidentes, verificar si la estacionalidad interfiere en la presencia de los compuestos canferida y ácido dicafeoilquínico en la *Baccharis dracunculifolia* y en el propóleo, y evaluar si el desarrollo y los compuestos presentes en las hojas de *Baccharis dracunculifolia* a lo largo del año influencia los compuestos presentes en el propóleo. El estudio fue realizado en la hacienda del IFSUDEMINAS-Campus Inconfidentes en abril de 2014 hasta marzo de 2015. El propóleo y las hojas de alecrim do campo fueron recolectadas mensualmente durante 12 meses para la confección de extractos alcohólicos, al recolectar las hojas se observaron las características de las plantas. Los extractos se prepararon en proporción 1:20 (masa/volumen) a temperatura ambiente. Se retiró el solvente con un evaporador rotativo. Se realizaron los análisis ESI–MS por inyección directa en el espectrometro de masas quadropolar. Las impresiones digitales de las muestras obtenidas mediante la inserción directa ESI (-) - MS del extracto de propóleo verde identificó 13 compuestos característicos de propóleo verde brasileño. El propóleo del IFSULDEMINAS presentó compuestos en el padrón del propóleo verde brasileño y se pudo observar que la estacionalidad interfiere en la presencia de los compuestos canferida y ácido dicafeoilquínico en el propóleo y en la *Baccharis dracunculifolia*. Este trabajo permite conocer la mejor época del año para la producción y coleta del propóleo verde ya que el desenvolvimiento del alecrim do campo interfiere en la composición del propóleo.

Palabras Clave: própolis; alecrim-do-campo; estacionalidad.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1	PRÓPOLIS.....	3
2.2	UTILIZAÇÃO EM PESQUISAS	5
2.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	7
2.4	ALECRIM DO CAMPO	11
2.5	ESPECTOMETRIA DE MASSAS.....	15
3	MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1	LOCAL DO EXPERIMENTO	17
3.2	COLETA DA PRÓPOLIS.....	17
3.3	COLETA DAS FOLHAS DE <i>Baccharis dracunculifolia</i>	17
3.4	PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE PRÓPOLIS	18
3.5	PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE <i>Baccharis dracunculifolia</i>	18
3.6	UPLC-ESI (-) – IMPRESSÕES DIGITAIS - MS / MS E ESI (-)	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	19
5	CONCLUSÕES	30
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1 INTRODUÇÃO

A própolis é uma substância resinosa, elaborada através de materiais lipofílicos, látex e resinas, resultantes de processos botânicos advindos de diversas partes da planta, além de secreções das glândulas da cabeça das abelhas. É destinada a diferentes propósitos na colméia como selar fissuras ou vedar espaços e embalsamar insetos invasores, evitando sua decomposição e o crescimento de microorganismos que possam infectar a colônia (BANKOVA, 2005).

A própolis do arbusto alecrim do campo (*Baccharis dracunculifolia*) é do tipo verde, a qual é produzida dos ápices vegetativos deste vegetal distribuído por todo país. Entretanto, por razões ainda desconhecidas, esta própolis é produzida fundamentalmente no sul, leste, centro e zona da mata de Minas Gerais, leste de São Paulo, norte do Paraná e em regiões serranas do Espírito Santo e Rio de Janeiro, (BASTOS, 2001 citado por NASCIMENTO, 2008). Segundo Tagliacollo e Orsi (2011), a própolis brasileira possui boa qualidade, inclusive a comercializada no mercado informal que está de acordo com a legislação vigente no país.

No Brasil, a própolis tem elevada relevância, podendo ser considerada um dos remédios naturais mais importantes descobertos por sua zona rural extensa e rica no que se diz respeito à sabedoria do povo em medicina alternativa e propriedades farmacológicas de sua flora amplamente variada. Em algumas lojas de produtos naturais podemos encontrar alguns suplementos alimentares feitos a base de própolis verde que, quando usados em doses indicadas, fortalecem o organismo e ajudam no combate a gripes, resfriados, bronquites e outras doenças infecciosas. No Japão, que é o maior importador da própolis verde do Brasil, a substância Artepelin C foi isolada e é usada no tratamento de vários tipos de câncer (GERALDINI; SALGADO; RODE, 2000).

A *B. dracunculifolia* possui folhas e principalmente ápices foliares com grande quantidade de tricomas glandulares, que servem para sintetizar e acumular moléculas de

pequeno porte de extrema importância na interação da planta com insetos, como é o caso das abelhas. Essa característica é essencial na produção da própolis verde, já que é responsável pela afinidade da abelha e do alecrim do campo (FIGUEIREDO, 2010).

Vários fatores podem interferir na composição química da própolis. Dentre eles estão: iluminação, altitude e disponibilidade de alimentos. A sazonalidade também interfere na produção de própolis de forma bastante concisa, pois, sua composição química é dependente do material coletado pelas abelhas, este por sua vez, sofre influência das alterações provenientes dessa estacionalidade. As chuvas lavam o néctar presente nas flores, diminuindo a principal fonte de alimento das abelhas. Diante disso, pode ocorrer o enfraquecimento destas em relação à produção de mel e própolis, podendo ocasionar até a perda total da colméia (SOUSA, 2007).

Essa composição é de extrema complexidade e vem sendo muito estudada devido às propriedades medicinais que alguns compostos a conferem. Os principais compostos químicos encontrados em amostras de própolis são os ácidos e ésteres alifáticos, os ácidos e ésteres aromáticos, os açúcares, os álcoois, os aldeídos, os ácidos graxos, os aminoácidos, os esteróides, as cetonas, as charconas e as di-hidrocharconas, os flavonóides (flavonas, flavonóis e flavononas) e os terpenóides. Os flavonóides, ácidos fenólicos e ésteres, aldeídos fenólicos e cetonas são os compostos antimicrobianos de maior importância da própolis sendo esta composta também por óleos voláteis e ácidos aromáticos (5 a 10%), ceras (30- 40%), resinas, bálsamo e pólen (CASTALDO e CAPASSO, 2002).

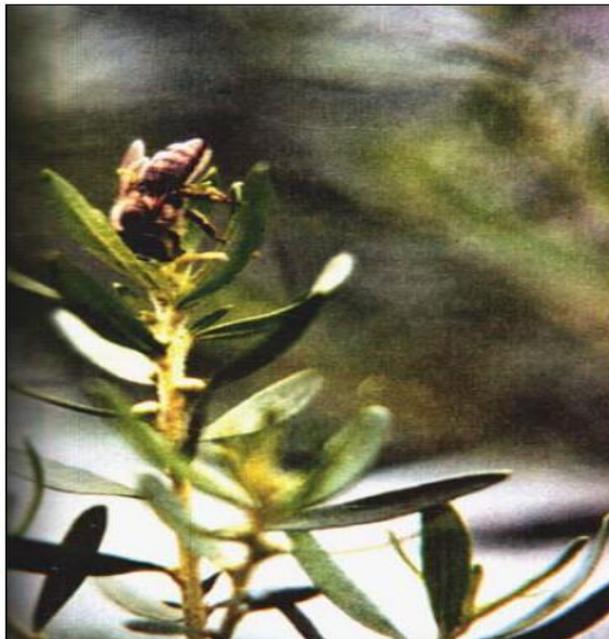
Torna-se necessário o estudo da interferência da sazonalidade no alecrim do campo (*Baccharis dracunculifolia*) e na própolis verde para a produção de própolis de melhor qualidade que contenha uma ampla gama de propriedades medicinais. Desta forma, este trabalho teve por objetivo identificar os compostos químicos presentes na própolis verde do IFSULDEMINAS – Campus Inconfidentes; analisando se a sazonalidade interfere na presença dos compostos canferida e ácido dicafeoilquínico na *Baccharis dracunculifolia* e na própolis, avaliando se o desenvolvimento de *Baccharis dracunculifolia* e os compostos presentes em suas folhas ao longo do ano influenciam na composição da própolis.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PRÓPOLIS

Segundo Bastos (2001) na coleta para a fabricação da própolis as abelhas (*Apis mellifera*) cortam os ápices vegetativos do alecrim do campo (Figura 1) e com suas patas formam pequenas bolotas verdes com grande quantidade de epiderme e tricomas glandulares, essas bolas são acumuladas na corbícula (Figura 2) e transportadas à colméia.

Figura 1 - *Apis mellifera* coletando ápices foliares de *Baccharis dracunculifolia*.



Fonte: Sousa (2007).

Figura 2 - Abelha guardando o material coletado dentro de suas corbículas.



Fonte: Sousa (2007).

A própolis é conhecida desde a antiguidade, sendo utilizada por diversas civilizações para diversos fins, tendo seu emprego já descrito por assírios, gregos, romanos, incas e egípcios. Data-se a utilização pelos egípcios em 1700 a.C. dessa “cera negra” para embalsamar os mortos, ajudando em sua conservação. Além disso, os sacerdotes da época produziam remédios à base de própolis para combater doenças fúngicas e bacterianas (PEREIRA et al., 1999).

Destaca-se o uso dessa substância também em períodos de guerra, sendo utilizada no final do século XIX na África do Sul de forma ampla devido às propriedades cicatrizantes que ajudava a curar os ferimentos dos sobreviventes. Também na segunda guerra mundial foi utilizada em clínicas pela União Soviética e, posteriormente recebeu maior atenção no local onde descobriram aplicações na medicina humana e animal, dentre elas a regressão dos problemas pulmonares e recuperação do apetite auxiliando no tratamento contra a tuberculose (SOUSA et al., 2007).

Desde a década de 80 este produto vem sendo largamente utilizada em suplementos alimentares como preventivo de enfermidades, devido às suas boas características organolépticas. A composição da própolis é determinada principalmente pelas

características fitogeográficas existentes ao redor da colméia, podendo sofrer influências em vários aspectos, já que a sazonalidade em uma mesma localidade influenciará na aquisição e composição das plantas que serão utilizadas pelas abelhas para a fabricação da própolis (SOUSA et al., 2007).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de própolis, com 150 toneladas por ano. Desse total, dois terços são destinados à exportação, principalmente ao Japão, que importa do Brasil 92% de todo o seu consumo de própolis, num negócio de aproximadamente US\$ 300 milhões anuais. Em 2011, a produção da Própolis Vermelha totalizou 734 quilos, o que rendeu uma média de R\$ 674,85 por produtor (BRASKEM, 2012).

Essa importação realizada pelo mercado japonês é devida à exploração por eles da própolis medicinalmente. Dados revelam que a própolis produzida no estado de Minas Gerais é considerada a melhor do mundo no mercado japonês, sendo esta a do tipo verde, feita a partir de materiais provindos de vegetais como o alecrim do campo e o eucalipto (MACHADO, 2012).

O uso dos extratos de própolis seria uma alternativa ao combate a doenças microbianas, considerando o histórico de resistência aos produtos desenvolvidos que estão levando os pacientes a utilizarem cada vez mais remédios mais fortes, muitos deles com efeitos colaterais graves à saúde (ANDRADE et al., 2012).

2.2 UTILIZAÇÃO EM PESQUISAS

A própolis é utilizada pelos homens em diversas aplicações na medicina devido às suas diversas atividades biológicas, possuindo propriedades antimicrobianas, antifúngicas, antiviróticas, bactericidas e bacteriostáticas, antiprotozoário, anestésicas, anti-inflamatórias, antioxidantes, cicatrizantes e regeneradoras de tecidos (JARDIM; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2014).

A própolis do tipo verde é muito utilizada atualmente, sendo conhecida por apresentar grande quantidade de compostos fenólicos. Pesquisas comprovam que a própolis do tipo verde destaca-se das outras apresentando uma ampla gama de propriedades medicinais. Em seu trabalho, Jardim, Oliveira e Oliveira (2014) testaram diferentes tipos de própolis, concluindo que a verde apresentou melhor efeito inibitório frente a *S. aureus*.

Batista et al. (2012) comparando o efeito cicatrizante da própolis verde e vermelha em feridas de ratos, verificaram que os ratos tratados com pomada feita de própolis verde

apresentaram melhor cicatrização quando comparados aos ratos tratados com a outra variedade de própolis.

Ao estudar as propriedades antioxidantes de amostras de própolis de vários estados brasileiros utilizando o método de oxidação acoplada do sistema β -caroteno/ácido linoléico, Melo et al. (2014) obtiveram os melhores resultados com amostras vindas de estados da região Sudeste, as quais são de própolis do tipo verde.

O extrato etanólico de própolis verde também pode ser utilizado na odontologia já que é eficiente no tratamento dentário, pois remove parte da camada de esfregaço sem expor túbulos dentinários, resultando-se em um ótimo fator no tratamento odontológico (GERALDINI; SALGADO; RODE, 2000). Seu uso vem sendo muito difundido, pois, através de suas propriedades biológicas, a própolis torna-se uma alternativa natural e eficaz. Segundo Cavenago (2011) o extrato de própolis associado ao MTA (Agregado Trióxido Mineral) aumenta a descontaminação dentinária agindo como antimicrobiano frente ao *Enterococcus faecalis* e a *Candida albicans*.

A própolis pode ser utilizada tanto na medicina humana quanto veterinária, onde na última, pode combater a mastite bovina, doença que assola grande parte do rebanho brasileiro e causa perdas na produção e qualidade do leite, além do grande desconforto animal. Segundo Pinto et al., (2001), o extrato própolis verde possui efeito antimicrobiano sobre as bactérias do grupo dos coliformes *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus sp.* coagulase negativos, e *Streptococcus agalactiae* isoladas do leite de vacas com mastite.

O efeito bacteriostático da própolis pode ser utilizado também para a terapia em aquicultura, já que, ao testar a atividade antimicrobiana da própolis verde e marrom frente a isolados de *Aeromona hydrophila* Andrade et al. (2012) obtiveram resultados que demonstraram a inibição parcial com até três horas de incubação e que a própolis verde se sobressaiu em relação a marrom, se mostrando mais eficiente.

Outra utilização na medicina veterinária é a diminuição da atividade de desaminação de aminoácidos pelos microrganismos ruminais tanto *in vitro* quanto *in vivo*, sendo de fundamental valia para que parte das proteínas escapasse da fermentação pela microbiota ruminal melhorando assim, a eficiência produtiva de ruminantes (STRADIOTTI et al., 2004).

A própolis verde é uma alternativa efetiva e pouco dispendiosa no aumento da proteção contra o efeito dos raios UV. Isso se deve ao alto valor de absorção nessa faixa, podendo ser utilizada em formulações sintéticas aumentando seu efeito protetor (NASCIMENTO et al., 2009).

Devido à presença de flavonóides apresenta também atividade antitumoral. Cavalcante et al. (2011) através da promoção da carcinogênese química em ratos, verificaram que a própolis desempenhou um papel protetor durante o processo de carcinogênese quimicamente induzida na língua, sendo que esta proteção tem relação direta com o aumento da concentração de própolis nos extratos hidroalcoólicos. Segundo Fischer et al. (2008) a própolis ativa macrófagos por intermédio do aumento da capacidade de fagocitose das células tornando-a uma substância de potencial imunestimulante e que combate inflamações e tumores.

Segundo Funari e Ferro (2006) o exame organoléptico permitiu a dedução prévia de características físico-químicas das amostras bem como o caminho analítico a se seguir, facilitando seu estudo. A cor da própolis tem relação com sua composição química, sendo a própolis verde, rica em ácidos fenólicos, melhor cotada no mercado internacional. A consistência à temperatura ambiente também pode dar indícios da relação resina/cera na própolis, que tem estes dois tipos de material em sua composição. A rigidez da própolis indica maior teor de resinas, apresentando maior atividade biológica. Já o aroma e o sabor indicam a idade da própolis, sendo que suas características decrescem com o passar do tempo.

2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A própolis verde possui uma composição química de elevada complexidade e heterogeneidade, sendo estudada por diversos autores. As substâncias nela presentes vão definir suas características bem como propriedades biológicas. Algumas delas estão descritas no quadro 1.

Quadro 1 – Substâncias encontradas na própolis verde brasileira.

Composto	Grupo Químico	Número Molecular (g/mol)
penta-, hexa-, nonacosanoshexanos	hidrocarbonetos superiores	-
cinâmicos	alcoóis	148,17
fenetílico	alcoóis	122,16
prenílico	alcoóis	-
isobutenol	alcoóis	74,12
benzílico	alcoóis	108,14
acético	ácidos alifáticos	60,05
angélico	ácidos alifáticos	100,12
butírico	ácidos alifáticos	88,11
fumárico	ácidos alifáticos	116,07

isobutírico	ácidos alifáticos	88,11
metilbutírico	ácidos alifáticos	102,13
acetatos de isobutila	ésteres derivados	116,16
isopentila	ésteres derivados	130,19
isopentelina	ésteres derivados	-
benzóico	ácidos aromáticos	122,12
cafeico	ácidos aromáticos	180,16
cinâmico	ácidos aromáticos	148,1586
cumáricos (- <i>o</i> , - <i>m</i> , - <i>p</i>),	ácidos aromáticos	164,0473 (<i>p</i>)
ferúlico	ácidos aromáticos	194,18
gálico	ácidos aromáticos	170,12
salicílico	ácidos aromáticos	138,121
3-4-dimetoxicinâmico	ácidos aromáticos	-
gentísico	ácidos aromáticos	154,12
vanílico	ácidos aromáticos	168,14
acetato de benzila	ésteres aromáticos derivados	150,18
benzoato de benzila	ésteres aromáticos derivados	212,25
benzoato de etila	ésteres aromáticos derivados	150,17
benzoato de metila	ésteres aromáticos derivados	136,15
salicilato de metila	ésteres aromáticos derivados	152,1494
dodecanol,	ésteres do ácido cafeico com álcoois graxos de cadeia longa	186,34
Tetradecanol	ésteres do ácido cafeico com álcoois graxos de cadeia longa	214,38
tetradecenol	ésteres do ácido cafeico com álcoois graxos de cadeia longa	-
hexadecanol	ésteres do ácido cafeico com álcoois graxos de cadeia longa	242,44
araquídico	ácidos graxos superiores típicos de ceras	304,4669
behênico	ácidos graxos superiores típicos de ceras	-
cerótico	ácidos graxos superiores típicos de ceras	396,69
lignocérico	ácidos graxos superiores típicos de ceras	368,63
palmítico	ácidos graxos superiores usuais	256,4241
oléico	ácidos graxos superiores usuais	282,4614
láurico	ácidos graxos superiores usuais	200,3178

mirístico	ácidos graxos superiores usuais	228,3709
benzaldeído	aldeídos	106,121
aldeído caprótico	aldeídos	116.15828
vanilina	aldeídos	152,15
isovanilina	aldeídos	152.13
phidroxibenzaldeído	aldeídos	-
acetofenona	cetonas	120.14
acacetina	flavonas e flavonóis	-
apigenina	flavonas e flavonóis	270.21
apigenina-7-metil éster	flavonas e flavonóis	-
crisina	flavonas e flavonóis	254.22
galangina	flavonas e flavonóis	270,24
quercetina	flavonas e flavonóis	302,236
canferol	flavonas e flavonóis	286,23
tectocrisina	flavonas e flavonóis	-
canferida	flavonas e flavonóis	-
3,7,4',5'tetrametil éter da quercetina	flavonas e flavonóis	-
naringenina	flavanonas	272,257
pinobanksina	flavanonas	272,25
pinocembrina	flavanonas	256,25

- Número molecular não encontrado

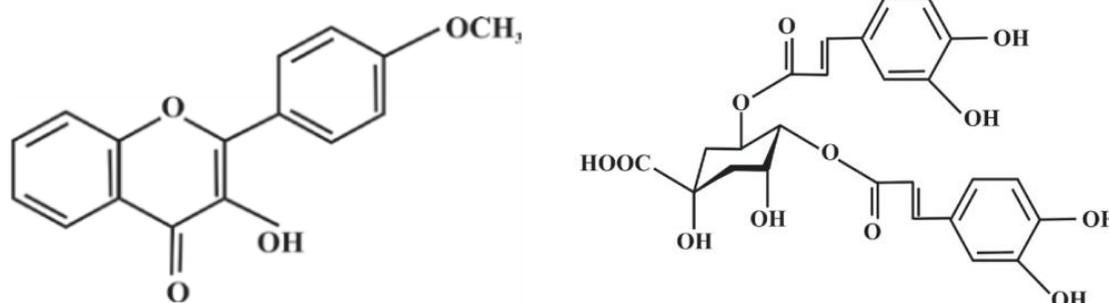
Fonte: Bankova; Castro; Marcucci, (2000).

As propriedades biológicas apresentadas pela própolis estão diretamente ligadas à sua composição química, a qual varia com a flora da região, a época e o método de colheita, espécie de abelha e grau de africanização no caso da *Apis mellifera*. O teor de flavonóides e ácidos fenólicos, responsáveis por sua atividade biológica, é bastante variante de uma região para outra, sendo que o último está mais presente na composição da própolis brasileira quando comparado ao primeiro. A própolis fabricada a partir da flora do gênero *Cambará* no Espírito Santo consiste-se em uma exceção contendo maiores teores de flavonóides. Portanto, determinando o teor de flavonóides e contaminantes (como metais pesados) seria possível classificar a qualidade da própolis (PEREIRA et al., 1999)

O composto canferida (Figura 3), é um flavonóide presente na própolis. Esse composto apresenta atividade citotóxica, destruindo células infectadas e evitando a propagação dessa infecção para outras células, agindo também contra tumores o que o torna de extrema importância na farmacologia. Dentre os componentes da própolis também se destacam os derivados do ácido dicafeoilquínico (Figura 3), por sua potente atividade antihepatotóxica e forte ação antioxidante inibindo a peroxidação através da ligação química

de suas hidroxilas com radicais livres presentes no organismo. Esses compostos podem ser utilizados como marcadores da própolis verde, por estarem presentes em grande parte das amostras de própolis brasileiras (BANSKOTA et al., 1998).

Figura 3 - Estrutura dos compostos Canferida (à esquerda) e Ácido 3,4-dicafeoilquínico.



Fonte: Marcucci (2013).

Segundo Funari e Ferro (2006), as abelhas utilizam suas mandíbulas para a coleta do material vegetal, não extraíndo tecidos vegetais da planta. Verificaram a partir da análise de própolis verde, uma quantidade de flavonóides totais de 2,64% (expressos como equivalentes de quercetina di-hidratada), que atende ao requisito mínimo estabelecido pelo Ministério da agricultura, sendo 0,5%. Também verificaram que o teor de fenóis totais foi de 7,39% (expressos como equivalentes de ácido gálico, sobre a própolis bruta (M/M)), o qual atende ao requisito mínimo do Ministério da Agricultura, que é de 5% .

Segundo Castro (2011), essa complexidade apresentada por sua composição resulta na identificação de mais de trezentos componentes presentes. Os principais componentes responsáveis pelas atividades farmacológicas da própolis verde são os ácidos diterpênicos e ácidos *p*-cumáricos prenilados. Encontrando-se também chalconas, ácido benzóico, benzoaldeído, compostos fenólicos, ácido cinâmico e derivados, ácido cafeico e derivados, diterpenos e triterpenos.

Os principais ácidos aromáticos encontrados na própolis brasileira são o 3-prenil-4-hidroxicinâmico e o 6-propenóico-2,2-dimetil-2H-1-benzopirano, dentre outros. Há uma ampla gama de compostos bioativos na própolis brasileira, os quais, a partir de pesquisas vêm sendo isolados destacando-se os diterpenóides (clerodanos) com atividade citotóxica (BANSKOTA et al., 1998).

Sousa (2007) obteve em seu trabalho, através de cromatografia de extratos hidroalcológicos de própolis verde e de acessos de alecrim do campo alguns compostos que

estão presentes na planta e também são encontrados nas amostras de própolis, como ácido caféico, ácido cumárico, a aromadendrina-4'-metil éter, a Drupanina, o Artepelin C e a Bacarina, sendo estes responsáveis por sua atividade biológica.

Existe uma estreita relação entre a abelha *Apis mellifera* e o Alecrim do campo (*B. dracunculifolia*) na produção de própolis verde. Se ocorrer a presença de *B. dracunculifolia*, a *A. mellifera* produz, preferencialmente, própolis verde, independentemente da época do ano ou do estágio de crescimento da planta (SOUSA, 2007).

As características da própolis variam conforme a espécie vegetal visitada pelas abelhas, bem como o clima predominante; ou seja, sua cor, sabor, odor, consistência, composição química e sua atividade biológica dependem das procedências das espécies vegetais e das estações do ano (MARCUCCI, 1995).

2.4 ALECRIM DO CAMPO

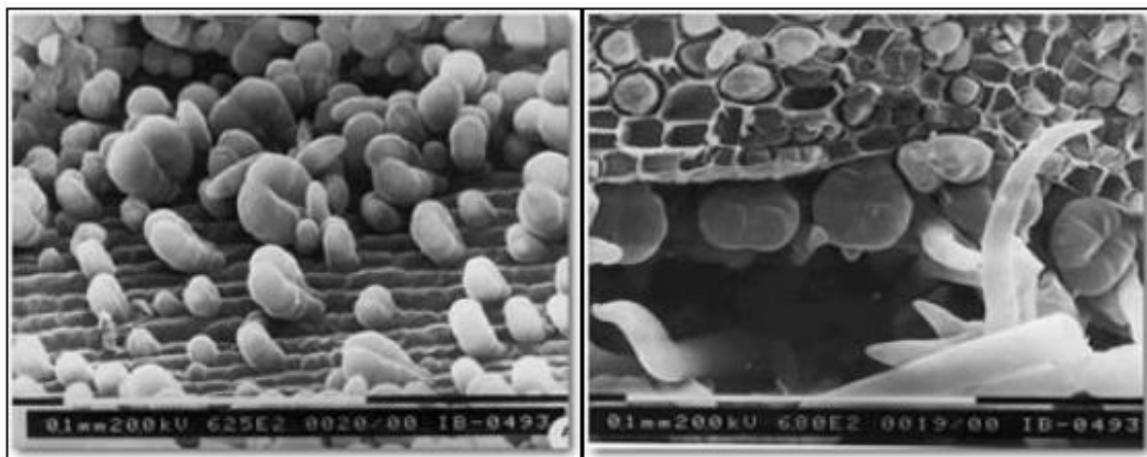
Em países de clima temperado da Europa e América do Norte, existe pequena variedade de vegetais que produzem materiais úteis para a fabricação de própolis. O choupo, *Populus L.*, da família Salicaceae é a principal fonte. Esta espécie também pode ser encontrada na Ásia e no norte da África. Entretanto, não é natural dos trópicos. No Brasil, existem diversas espécies vegetais para a retirada de resina. Porém, há pequena quantidade de espécies identificadas até agora, onde se pode citar o assa-peixe, aroeira, eucalipto e alecrim (PARK; ALENCAR; AGUIAR, 2002)

O alecrim do campo é uma planta da família Asteraceae nativa da América do Sul. É uma espécie arbustiva, perene, sendo considerada uma invasora de pastagens (LAREDO, 2017). Em seu estudo, Funari e Ferro (2006) verificaram que a própolis verde especificamente originada da espécie *Baccharis dracunculifolia* (Alecrim do Campo, Vassourinha) apresentou aroma resinoso e balsâmico, cor esverdeada, sabor picante acentuado, consistência rígida à temperatura ambiente e pedaços heterogêneos.

As espécies do Gênero *Baccharis* possuem tricomas tectores e glandulares em sua epiderme que atuam como barreira contra o ataque de insetos e predadores que tentam se alimentar do tecido da planta. Os tricomas glandulares apresentam elevada importância para essas plantas, não só por sua ação protetora como também por neles estarem presentes de forma frequente Terpenóides e compostos aromáticos, como flavonóides e derivados de ácido cumárico. Esses compostos conferem atividades biológicas a essas plantas. Assim pode-se concluir que algumas das propriedades que estão presentes na própolis verde vieram através

da coleta pelas abelhas de resinas à base de compostos presentes nos tricomas glandulares da *Baccharis dracunculifolia* (Figura 4) (SPRING 2000 citado por SOUSA 2007).

Figura 4 - Microscopia eletrônica de tricomas glandulares da *Baccharis dracunculifolia*.



Fonte: Sousa (2007).

Baccharis dracunculifolia é utilizada por suas propriedades analgésica, antiespasmódica, calmante, sedativa e citostática (LORENZI e MATOS, 2002). Segundo Jaski et al. (2015) o extrato de folhas de alecrim do campo possui propriedades antibacterianas que promovem redução no crescimento de *Pseudomonas syringae* pv. *tabaci*.

Um aspecto importante a se considerar é que as abelhas não coletam o material resinoso quando a planta está na época da floração e sim, durante seu período de crescimento (FIGUEIREDO, 2010). A sazonalidade exerce grande influência na composição química e, em consequência nas atividades apresentadas pelo alecrim do campo, dificultando a padronização dos efeitos biológicos da planta (GOBBO-NETO; LOPES; 2007).

Objetivando verificar o efeito da sazonalidade nas características da *Baccharis dracunculifolia*, Figueiredo (2010), a partir da análise de extratos de diferentes meses da planta, verificou que não houve diferenças qualitativas nos compostos apresentados, porém, percebeu-se elevada diferença na quantidade dos compostos predominantes que constituem os extratos.

O alecrim do campo tem sido objeto de numerosos estudos entomológicos pela sua riqueza de insetos herbívoros e galhadores destacando-se, principalmente, por sua relação peculiar com as abelhas *Apis mellifera* (BASTOS, 2001). Segundo Nascimento (2008) as abelhas são extremamente seletivas na coleta do material para a fabricação da própolis, buscando o alecrim como fonte preferencial. As própolis que vêm de locais que contêm esta

planta possuem um marcador químico MQ, o qual se trata do 3-prenilcinamato de alila e, a partir de cromatografia gasosa observa-se que durante o processo de elaboração da própolis pelas abelhas, substâncias como o nerolidol, o germacreno-d, são parcialmente decompostas ou volatilizadas, já que estas estão presentes no extrato de alecrim-do-campo, porém não se encontram no extrato de própolis.

A família Asteraceae é o grupo sistemático mais numeroso dentro das Angiospermas, apresentando 1100 gêneros e 25000 espécies. As plantas dessa família são estudadas quimicamente principalmente pela enorme diversidade de metabólitos secundários, apresentando terpenóides e poliacetilenos com destaque para os flavonóides, que podem atuar no combate e prevenção de doenças. São encontradas em todos os habitats, porém de maneira mais incisiva em regiões tropicais montanhosas da América do Sul. (VERDI; BRIGHENTE; PIZZOLATTI, 2005).

No Brasil ocorre com grande frequência no Cerrado em relação ao número de gêneros e de espécies, sendo que, o gênero *Baccharis* pertencente à tribo Asteraceae ocorre naturalmente apenas na América. No país são encontradas cerca de 204 espécies (RUGGIERO e ZAIDAN, 1997).

As plantas desse gênero são arbustivas, dióicas e perenes, sua altura varia entre 0,5 e 4,0 metros. A espécie *Baccharis dracunculifolia* é distribuída desde a região sudeste à região sul do Brasil, indo até a Argentina, Uruguai, Paraguai e Bolívia; é um arbusto perene com altura variável entre 2 e 3 metros. Apresenta capítulos com flores femininas e capítulos com flores masculinas, dispostas em indivíduos diferentes. Suas folhas são, em geral, alternas e muito variáveis na forma e no tamanho, podendo ser glabras ou pilosas (BARROSO, 1976). A floração ocorre no fim da estação chuvosa, apresentando um pico no mês de novembro (ESPÍRITO SANTO e FERNANDES, 1998).

A *Baccharis dracunculifolia* apresenta vários nomes vulgares como alecrim, alecrim-de-vassoura, alecrim do campo, cilca, vassoura, vassoureira, vassourinha. Nasce de maneira voluntária nas Regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do País, principalmente em áreas de pastagens, áreas olerícolas e com fruticultura implantada e áreas abandonadas, onde é considerada uma planta invasora devido a sua grande facilidade de rebrota após a roçada, podendo tomar conta da área (MOREIRA e BRAGANÇA, 2011).

Apresenta caule muito ramificado, canaliculado, ramos de coloração castanha e bem enfolhados. Suas folhas são simples, alternadas helicoidais, desprovidas de pecíolo e intensamente povoadas com tricomas glandulares (principalmente em seu ápice). O limbo é lanceolado, engrossado, com uma nervura central e de margem inteira. As inflorescências

localizam-se nas axilas das folhas e são constituídas por capítulos pedunculados, margeados por brácteas de coloração verde-clara, que se tornam castanhas na fase de maturação. Os capítulos são de sexo separado, sendo, os femininos com flores cujo cálice é transformado em pelos e com corola branca de 5 pétalas em forma de tubo fino. Os frutos são do tipo aquênio (MOREIRA e BRAGANÇA, 2011).

Em seu trabalho Funari e Ferro (2006), identificaram a *Baccharis dracunculifolia* DC como principal fonte botânica para a fabricação de própolis por meio de análise dos compostos apresentados pelo extrato da própolis e da planta, através de cromatografia pôde-se observar a similaridade existente entre os compostos presentes nas amostras de extrato de própolis e da planta. Isso demonstra a intensa relação existente entre as abelhas e o alecrim do campo, que se torna preferível às abelhas para a fabricação da própolis e ao mesmo tempo consegue resultar em própolis de qualidade superior, com elevados teores de compostos fenólicos (MOREIRA e BRAGANÇA, 2011).

No gênero *Baccharis* há grande ocorrência de flavonóides aglicônicos, onde se observa a predominância de flavonas, das quais cerca de 50% são C-3 oxigenadas. Esta característica o diferencia na tribo Astereae, onde ocorre 73% de flavonas C-3 oxigenadas. A maior porcentagem de oxidação na posição 6, representando um terço da ocorrência de flavonóides em *Baccharis*, sobre a posição 8, aliada ao alto grau de metoxilação (72%) coloca a família Asteraceae na condição de um grupo avançado na escala quimioevolutiva (VERDI; BRIGHENTE; PIZZOLATTI, 2005).

Os flavonóides e os diterpenos são os compostos que ocorrem principalmente no gênero *Baccharis*, sendo estes bons marcadores quimiotaxonômicos para os mais baixos níveis hierárquicos da família Asteraceae. Apresentam-se normalmente como agliconas livres e muito raramente na forma glicosilada, o que é uma característica da família Asteraceae. São 298 ocorrências de flavonóides no gênero *Baccharis* com 109 compostos diferentes, sendo 24 com unidade flavanona e 85 com unidade flavona, das quais 48% apresentam-se oxigenadas em C-3. O padrão de oxigenação mais frequente ocorre em C-5 e C-7 do anel A e C-4' do anel B, o grupo metoxila aparece com maior frequência em C-7 e C-6 do anel A e C-4' do anel B. As atividades biológicas apresentadas por plantas desse gênero estão ligadas aos terpenos e tricotecenos, porém há um maior interesse pelos flavonóides apresentados devido ao fato de estes apresentarem propriedades antioxidantes (VERDI; BRIGHENTE; PIZZOLATTI, 2005).

Segundo Sousa (2007) os compostos aromadendrina-4'-metil éter e ácido caféico podem ser considerados como marcadores quimiotaxonômicos do alecrim do campo, por estarem presentes em seu extrato ao longo de todo o ano.

No trabalho realizado por Castro e Salgueiro (2016) foi possível identificar treze substâncias revelando a presença de derivados de ácidos fenólicos, aldeído, flavonoides glicosilados e agliconas. Entre os extratos analisados os compostos encontrados foram vanilina, hesperidina, naringenina, pinostrombina, pinobanksina, canferol e canferide, além dos ácidos clorogênico, caféico, *para*-cumárico, ferúlico, rosmarínico e artepilin C, o qual apareceu em todos os 12 extratos analisados.

2.5 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas (EM) foi desenvolvida em 1897 por J. J. Thomson, e a partir daí vem sendo utilizada em diversas áreas do conhecimento. A EM vem se tornando uma ferramenta essencial devido à sua ampla perspectiva e também à sua capacidade de utilização desde em pesquisas mais fundamentais até em mais aplicadas (DINIZ, 2011).

É uma técnica extremamente importante, já que permite a qualificação de moléculas em misturas complexas conhecidas e a elucidação de estruturas químicas de compostos desconhecidos. Moléculas ou átomos de uma determinada amostra são ionizadas na fonte, na espectrometria de massas (MS), e o analisador determina a razão massa-carga (m/z) de cada íon. Quando os íons atingem o detector, sinais elétricos registrados em formato de um espectro de massa são gerados. Com o valor de m/z de um íon é possível aproximar-se do valor exato da massa nominal da molécula. Quase todas as substâncias podem ser analisadas por MS, já que existem diversos tipos de fontes de ionização, analisadores de massas e detectores (ALVES, 2010).

Para o estudo da composição química da própolis as mais variadas metodologias já foram empregadas, onde se destaca a espectrometria de massas. O tipo de espectrometria mais utilizado para analisar os componentes da própolis, voláteis e semi-voláteis é a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). No entanto os compostos da própolis são de alta polaridade e baixa volatilidade não sendo analisados de maneira correta pela GC/MS. Por esse motivo, faz-se necessário a utilização de técnicas mais modernas, como a ionização por electrospray acoplada à espectrometria de massas (ESI-MS). Para separar os compostos, além de ser acoplada a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-ESI-MS), a ESI-MS é também utilizada com inserção direta obtendo um fingerprint que é um perfil de amostra. A seleção dos compostos é feita por massa, mas geralmente são identificadas pelos seus padrões de fragmentação (MS/MS) que são obtidos através da dissociação induzida por colisão (CID) (SAWAYA, 2006).

A técnica ESI-MS vem sendo empregada com sucesso em muitas substâncias. Mauri e Pietta (2000) aplicaram a técnica ESI-MS na identificação de compostos de extratos de plantas pela inserção direta dos extratos na fonte do espectrômetro de massas. Além da obtenção de espectros de massas típicos para cada extrato de planta, os autores identificaram compostos químicos variados como antocianinas, triterpenos e flavonas. Já Wu, Rodgers e Marshall (2004), obtiveram fingerprints de óleos vegetais através da técnica ESI(-)-MS obtendo diferentes impressões digitais para os óleos de canola, oliva e soja.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

O experimento foi realizado na Fazenda Escola do IFSULDEMINAS-Campus Inconfidentes, altitude 869 m, latitude 22°19'01'', longitude 46°19'40'' no período de abril de 2014 a março de 2015. De acordo com a Köppen e Geiger, o clima é classificado como Cwb - tropical úmido com duas estações bem definidas: chuvosa (outubro a março) e seca (abril a setembro) e a temperatura média em Inconfidentes de 19.3 °C. A média anual de pluviosidade é de 1500 mm.

3.2 COLETA DA PRÓPOLIS

A própolis verde foi coletada mensalmente durante 12 meses no apiário do IFSULDEMINAS em 3 caixas destinadas ao experimento, abrindo-as e raspando com auxílio de um formão, posteriormente foi levada ao laboratório de Biociências do campus para a preparação do extrato.

3.3 COLETA DAS FOLHAS DE *Baccharis dracunculifolia*

Foram coletadas folhas da parte superior (ápice) de 12 plantas de *Baccharis dracunculifolia* encontradas nas proximidades do apiário em um mês de cada estação do ano para a realização de extratos. Mensalmente, foi realizada uma observação das características das plantas, seguindo um quadro de estágio de desenvolvimento do alecrim do campo desenvolvido pela autora e orientador a partir de pesquisas da interferência da sazonalidade em plantas.

3.4 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE PRÓPOLIS

Para a confecção dos 12 extratos retirou-se as impurezas contidas nas amostras manualmente com auxílio de uma pinça. Posteriormente, a própolis foi macerada e pesada, adicionando álcool de cereais, na proporção massa de soluto/solvente 1:20 (massa/volume) à temperatura ambiente. O solvente foi retirado com um evaporador rotativo, obtendo-se o extrato bruto da própolis.

3.5 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE *Baccharis dracunculifolia*

As folhas de alecrim do campo foram lavadas com água destilada, secas em estufa ventilada no Laboratório de Análise e Fertilidade do Solo e moídas, adicionando álcool etílico 99%, na proporção massa de soluto/solvente 1:20 (massa/volume) à temperatura ambiente. O solvente foi retirado com um evaporador rotativo, obtendo-se os extratos.

3.6 UPLC-ESI (-) – IMPRESSÕES DIGITAIS - MS / MS E ESI (-)

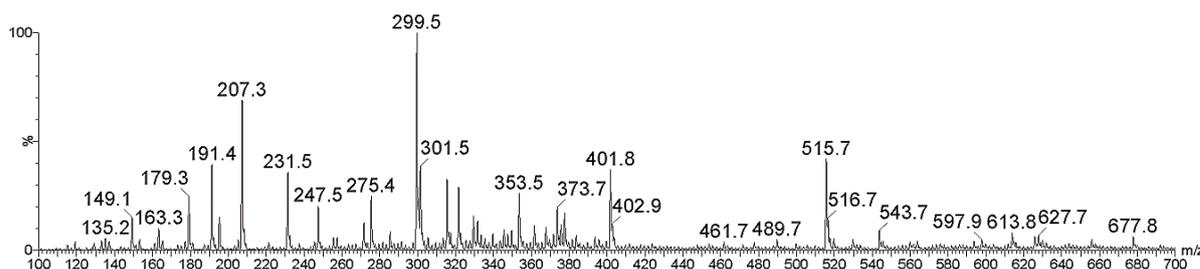
As análises cromatográficas das soluções etanólicas dos extratos de própolis e de folhas de alecrim do campo (1 mg/mL) foram realizadas num cromatógrafo UPLC Acquity acoplado com um espectrômetro de massa TQD Acquity (Waters Micromass-Manchester, Inglaterra), com uma fonte de ESI na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Utilizou-se uma coluna C18 Waters Acquity BEH (2,1 mm x 50 mm x 1,7 M de tamanho de partícula). O solvente A foi de água mili-Q purificada com ácido fórmico a 0,1% e o solvente B foi acetonitrilo. A taxa de fluxo foi de 0,2 mL/min e, 5 µL das amostras foram injetadas com um gradiente linear a partir de 5% de acetonitrilo, aumentando até 100% de metanol em nove minutos, realizada até 12 minutos e, em seguida, voltando às condições iniciais, seguido por re-equilíbrio da coluna.

A ESI ionização em modo de íon negativo foi utilizada sob as seguintes condições: -3,50 capilar kV, Cone de -30 V, fonte de temperatura de 150°C a dessolvatação, temperatura 350°C e energia de colisão 25V, a aquisição de dados foi entre 100 e 800 m/z. Os compostos foram identificados por comparação dos seus espectros de fragmentação ESI-MS/MS com os dados da literatura (MARCUCCI, 2008; SAWAYA; CUNHA; MARCUCCI, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Inserção direta ESI (-) - MS impressões digitais das amostras de extrato de própolis verde identificou marcadores de íons característicos de própolis verde brasileira na amostra de acordo com os dados já publicados (MARCUCCI, 2008; SAWAYA; CUNHA; MARCUCCI, 2011).

Figura 5 - ESI (-) - MS impressão digital do extrato etanólico de própolis verde.



Fonte: Da Autora (2017).

A inserção direta da espectrometria de massa de impressões digitais (ESI (-) - MS) conforme Sawaya; Cunha; Marcucci, 2011 tem provado ser um método rápido e confiável para a caracterização de própolis, todavia a separação cromatográfica foi usada para evitar erros de identificação. A própolis é uma mistura complexa, de modo que a separação e identificação dos compostos individuais é uma tarefa difícil, incluindo isômeros ou análogos (SHI, 2012).

A análise quantitativa do extrato por UPLC mostrou um perfil cromatograma típico de extrato de própolis e permitiu a confirmação de 13 substâncias fenólicas (Tabela 1): ácido p-cumárico; ácido cafeico; 3-[4-hydroxy-3-(oxo-butenyl)-phenyl acrylic] acid; 3,4-dihydroxy-5-prenylcinnamic acid; 3,4-diphenyl-4-hydroxycinnamic acid; canferida; diidrocanferida; 3-hydroxy-2,2-dimethyl-8-prenyl-2H-1-benzopyran-6-propenoic acid; ácido 3-cafeoilquínico; ácido 5-cafeoilquínico; 15-acetoxy-cupressic acid; ácido 4,5-

dicafeoilquínico; ácido 3,4-dicafeoilquínico; tais substâncias foram confirmadas com suas estruturas químicas a partir dos fragmentos m/z resultantes e do tempo de retenção em comparação com compostos padrão.

Tabela 1 - Caracterização de compostos presentes no extrato etanólico de própolis verde.

[M-H] m/z	Nome	Tempo de retenção em segundos	Principais fragmentos m/z
163	ácido <i>p</i> -cumárico	2.58	163 (10), 119 (100), 93 (15)
179	ácido cafeico	2.07	179 (10), 135 (100) 107 (10)
231	3-[4-hydroxy-3-(oxo-butenyl)-phenyl acrylic] acid	4.82	231 (10), 187 (50), 132 (100),
247	3,4-dihydroxy-5-prenylcinnamic acid	3.52	247 (20), 203 (100), 185 (10), 148 (55)
299	3,4-diplenyl-4-hydroxycinnamic acid	5.30	299 (10), 284 (5), 255 (98), 244 (10), 200 (100), 145 (10)
299	canferida	6.34	299 (10), 284 (100), 255 (30), 200 (25), 164 (10), 151 (20), 107 (10)
301	diidrocanferida	4.24	301 (100), 205 (10), 185 (70), 131 (70)
315	3-hydroxy-2,2-dimethyl-8-prenyl-2H-1-benzopyran-6-propenoic acid	5.73	315 (15), 297 (10), 285 (10), 271 (20), 253 (100), 241 (95), 198 (50), 186 (10)
353	ácido 3-cafeoilquínico	1.58	353 (10), 191 (100), 179 (65), 173 (40), 135 (45)
353	ácido 5-cafeoilquínico	1.93	353 (10), 191 (100), 179 (65), 173 (40), 135 (45)
361	15-acetoxycupressic acid	3.79	361 (100), 301 (30)
515	ácido 4,5-dicafeoilquínico	2.97	515 (10), 353 (100), 191 (52), 179 (75), 173 (75), 135 (10)
515	ácido 3,4-dicafeoilquínico	3.00	515 (10), 353 (100), 191 (52), 179 (75), 173 (75), 135 (10)

Fonte: Da Autora (2017).

Os compostos obtidos através da inserção direta ESI (-) - MS impressões digitais acima citados corroboram com aos encontrados pelo mesmo método, em extratos etanólicos de própolis por Buriol et al (2009), onde identificaram a presença dos flavonóis canferida, diidrocanferida e betuletol os ácidos 2,2-dimetil- 2H-1-benzopirano-6-propenóico *p*-cumárico,

cafeíco, 3-prenil-4-hidroxicinâmico, 3,4-diidroxi-5-prenilcinâmico, 4-hidroxi-3(E)-(4-hidroxi-3-metil-2- butenil)-5-prenilcinâmico, 3-prenil-4-diidrocinaoloxicinâmico e dicafeoilquínico confirmando a presença de íons típicos na própolis verde do IFSULDEMINAS.

Na Tabela 2, observa-se o estado das plantas de alecrim do campo de uma forma geral durante o ano. Em todos os meses as plantas apresentaram-se com caule saudável, a quantidade de folhas foi considerada grande em todos os meses exceto em maio e novembro de 2014, onde houve uma quantidade média de folhas. As folhas encontraram-se vistosas em todos os meses, exceto no mês de novembro, onde se encontraram secas. As plantas não apresentaram flores nos meses de julho a outubro, manifestando florescimento inicial em abril, novembro, dezembro e janeiro; ápice floral em maio, fevereiro e março e final do florescimento em junho. Os frutos estiveram presentes durante os meses de junho e setembro.

Tabela 2 - Análise da saúde do alecrim do campo.

Características Avaliadas	Anos das avaliações												
	2014						2015						
	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Jan.	Fev.	Mar.	
Caule	Saudável	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Ferido												
Densidade de Folhas	Baixa												
	Média		X						X				
	Elevada	X		X	X	X	X	X		X	X	X	X
Qualidade	Vistosas	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
	Secas								X				
Florada	Inicial	X							X	X	X		
	Ápice		X									X	X
	Final			X									
	Ausente				X	X	X	X					
Fruto	Presente			X		X							
	Ausente	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X

~ todos os X representam qual opção foi selecionada nas características avaliadas.

Fonte: Da Autora (2017).

A seguir estão representados os compostos encontrados nas amostras de própolis verde e alecrim do campo, com destaque às substâncias canferida e ácido dicafeoilquínico durante 12 meses. Na figura 6, encontram-se os compostos da própolis do mês de janeiro

(Figura 6) não observando a presença dos compostos canferida e ácido dicafeoilquínico, o mesmo fato ocorreu nos meses de fevereiro (figura 7), março (Figura 8), julho (Figura 12), outubro (Figura 15), novembro (Figura 16) e dezembro (Figura 17). Já no mês de abril (Figura 9), os dois compostos estiveram presentes, assim como nos meses de maio (Figura 10) e Junho (Figura 11). Nos meses de agosto (Figura 13) e setembro (Figura 14) a própolis apresentou apenas o ácido dicafeoilquínico.

O fingerprint (Figura 18) contém os compostos presentes no extrato de folhas de alecrim do campo no verão, onde observa-se a ausência do composto canferida e a presença do ácido dicafeoilquínico, situação que ocorreu também no inverno (Figura 20). No outono (Figura 19) e na primavera (Figura 21) as folhas não apresentaram nenhum dos dois compostos.

A partir do descrito acima, observa-se que no verão o composto canferida não esteve presente nas amostras de própolis e nem nas amostras de folhas de alecrim do campo da mesma estação, apresentando estas o ácido dicafeoilquínico. Mesmo o composto não estando presente nas amostras de própolis. Esse resultado pode ser explicado pela volatilização ou decomposição do composto durante o processo de elaboração da própolis pelas abelhas. O mesmo ocorreu no trabalho de Nascimento (2008), onde as substâncias nerolidol, germacreno-d estavam presentes no extrato de alecrim do campo, porém não se encontravam no extrato de própolis.

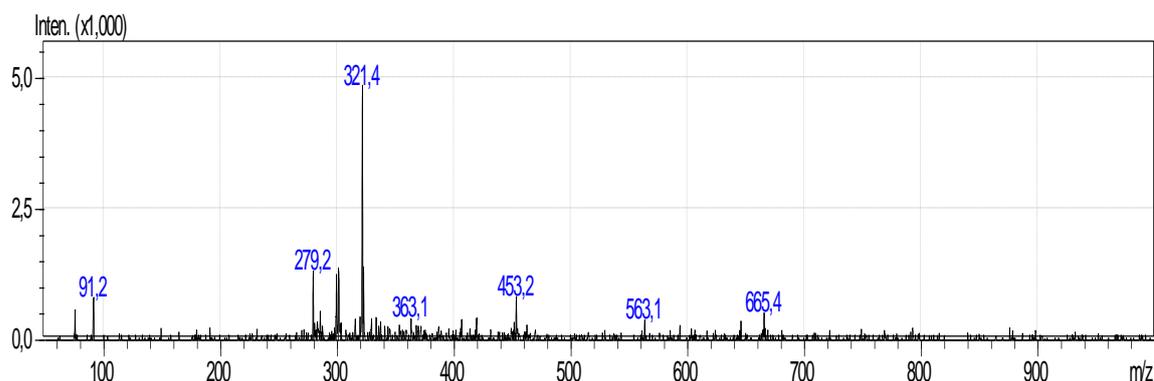
No inverno os dois compostos estiveram presentes nas amostras de própolis, o que não ocorreu nas folhas, que apresentaram apenas o ácido dicafeoilquínico. No outono a própolis do mês de março não apresentou nenhum dos compostos, assim como a amostra de folhas da mesma estação, porém nos outros meses de outono os dois compostos estiveram presentes. Isso pode ser explicado pela coleta das folhas que ocorreu em março, onde os compostos não estavam presentes. Na primavera, as amostras de própolis assim como as de folhas não apresentaram nenhum dos compostos, com exceção à própolis de setembro que continha o ácido dicafeoilquínico.

De acordo com Spring (2000) citado por Sousa (2007), as substâncias químicas e as propriedades biológicas da própolis verde vêm das coletas feitas pelas abelhas nos tricomas glandulares presentes nas folhas da *Baccharis dracunculifolia*. Desta forma os resultados do mês de novembro de 2014 (Tabela 2), estão de acordo com o fingerprint da própolis do mês de novembro (Figura 16) que apresentou folhas secas e em média quantidade e, portanto,

baixa quantidade de compostos ionizáveis. O fato também pode ser explicado pela configuração de novembro como um mês chuvoso o que corrobora com Sousa (2007) que comprovou que a chuva pode influenciar de forma negativa na produção de própolis. De acordo com Figueiredo (2010), as abelhas não coletam o material para a produção de própolis quando a *Baccharis dracunculifolia* está em florescimento, o que também confirma os resultados obtidos no presente trabalho já que a planta estava florescendo no mês de novembro.

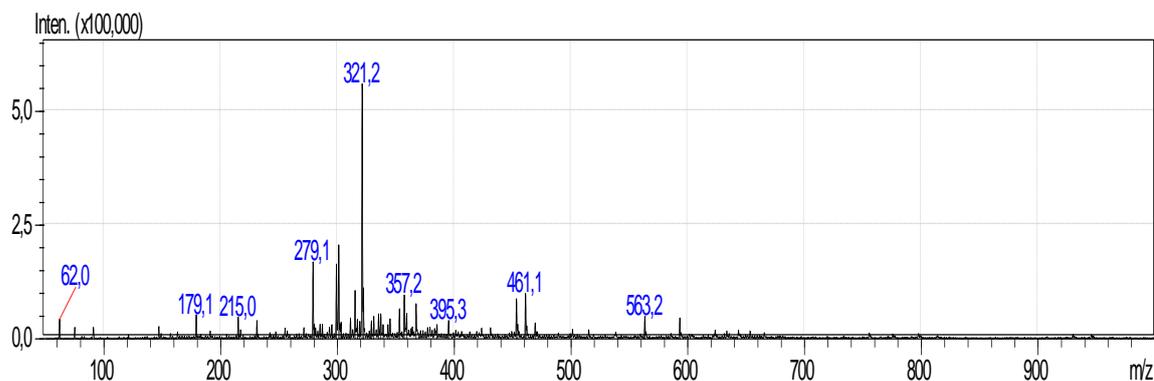
No mês de maio (Tabela 2) o alecrim do campo também apresentou média quantidade de folhas e estava florescendo, porém a própolis do mesmo mês (Figura 10) apresentou grande quantidade de compostos. Essa situação pode ser explicada pelo fato de maio ser um mês de seca, o que viabiliza a alimentação das abelhas, não causando diminuição na produção de própolis.

Figura 6 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de janeiro.



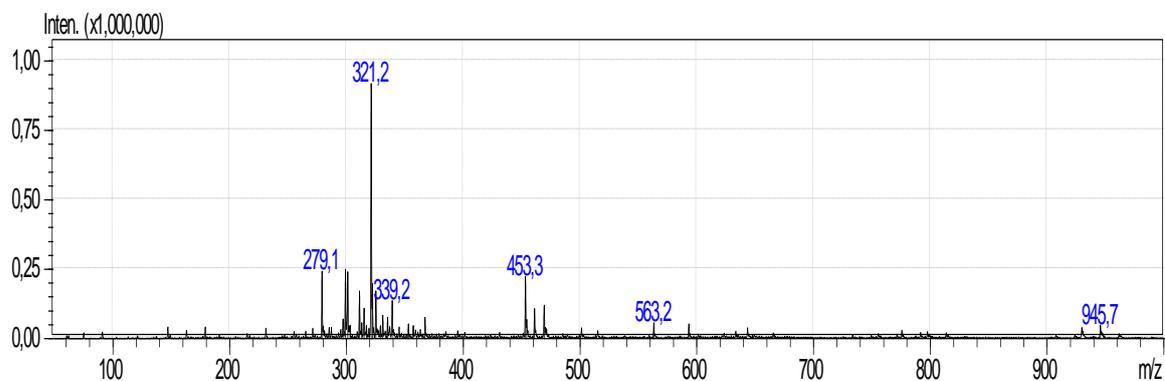
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 7 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de fevereiro.



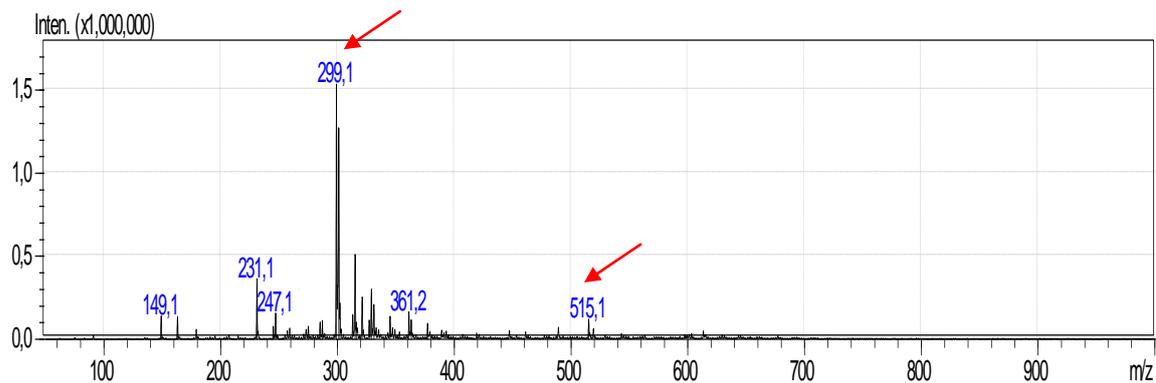
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 8 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de março.



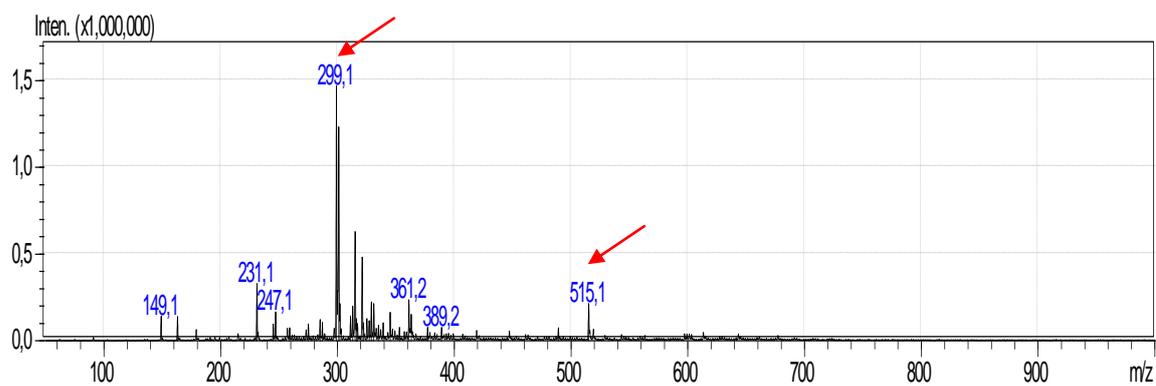
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 9 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de abril.



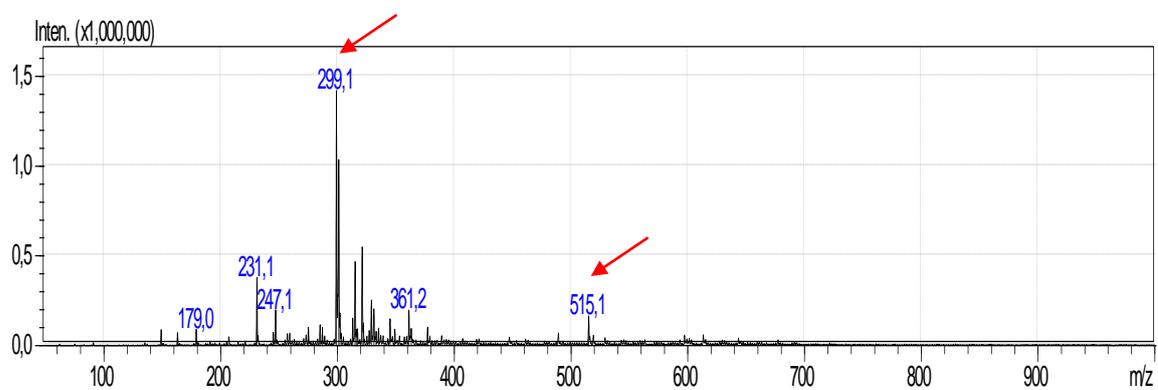
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 10 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de maio.



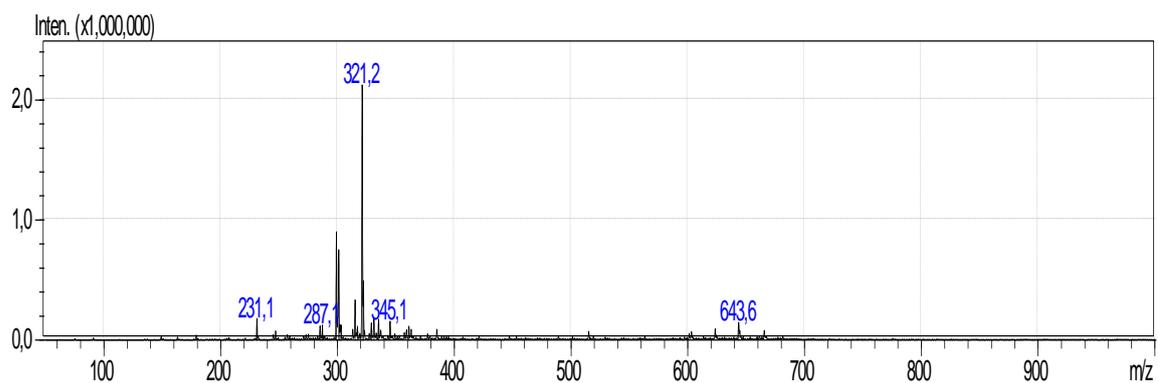
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 11- Fingerprint do extrato de própolis do mês de junho.



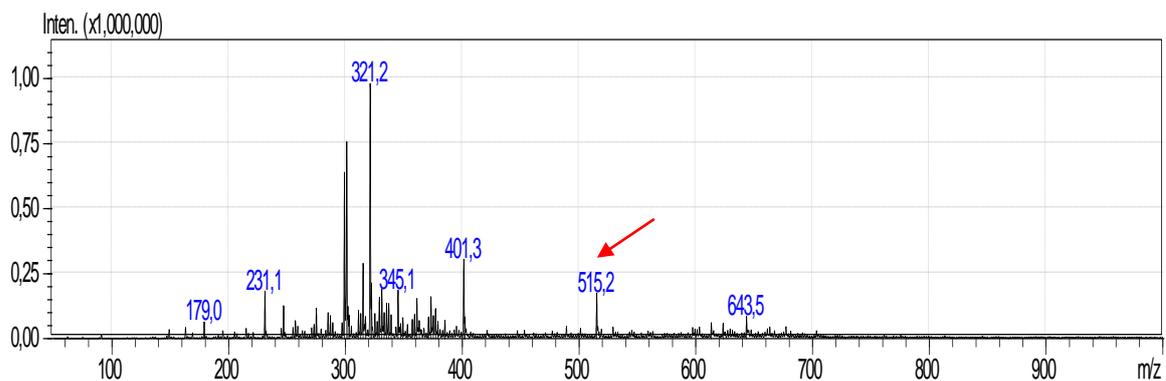
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 12 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de julho.



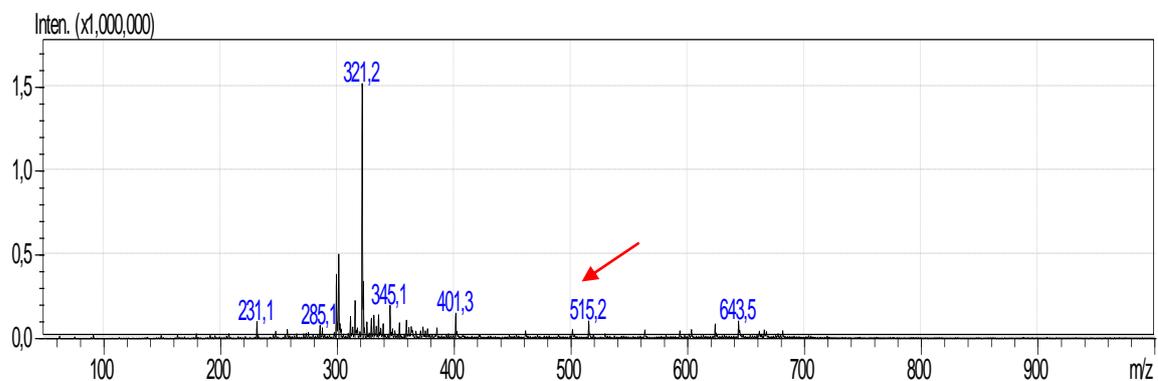
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 13 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de agosto.



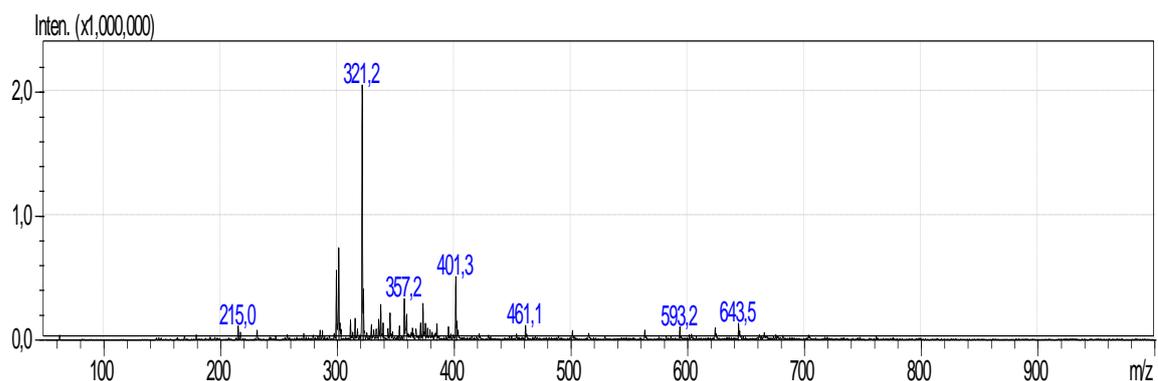
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 14 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de setembro.



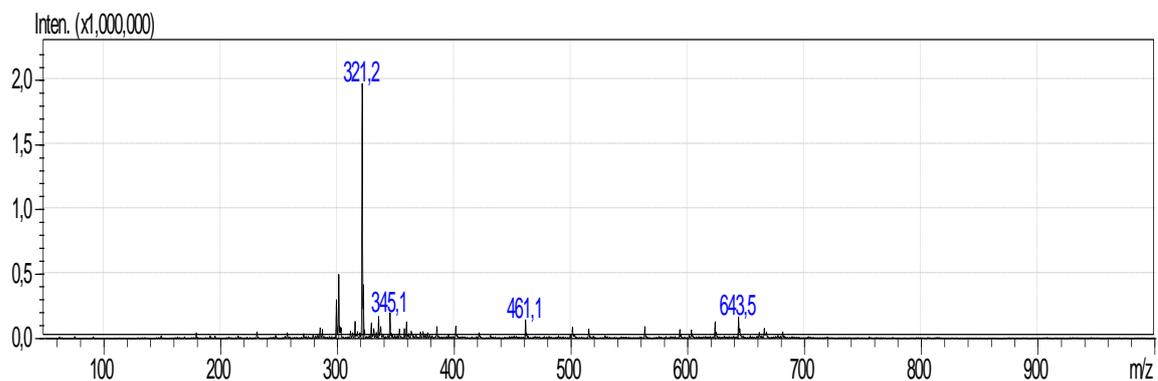
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 15 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de outubro.



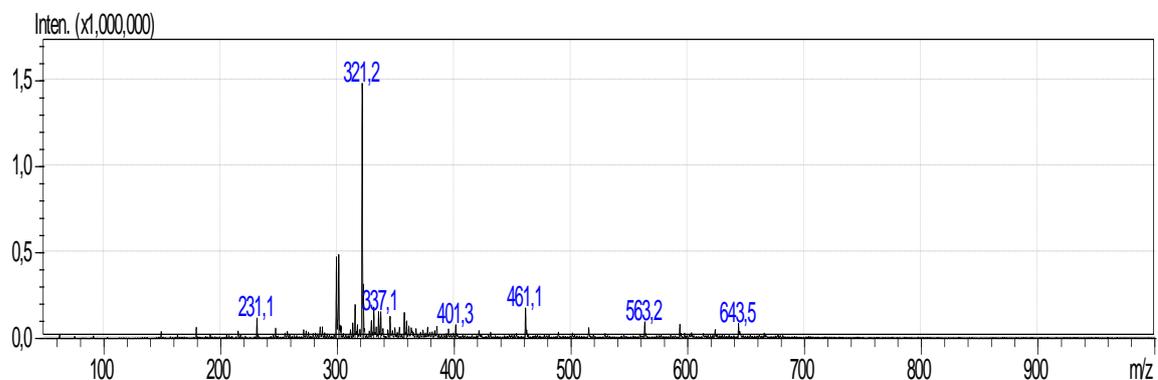
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 16 - Fingerprint do extrato de própolis do mês de novembro.



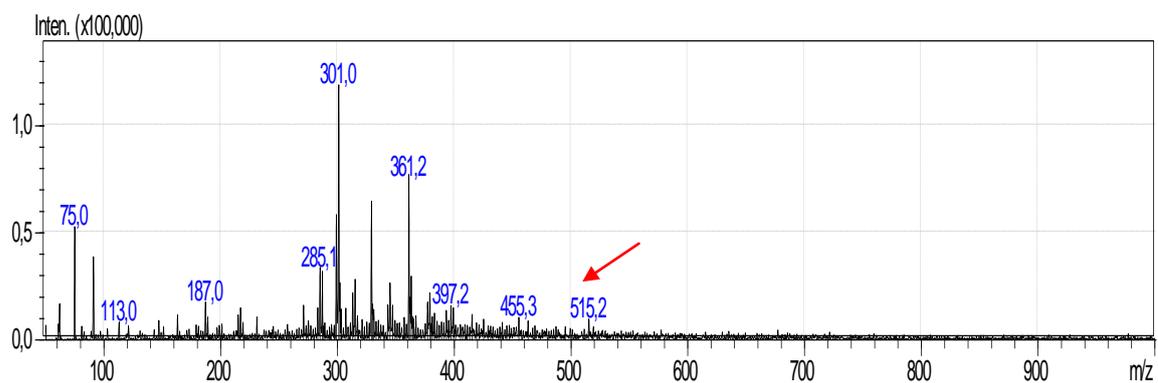
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 17- Fingerprint a do extrato de própolis do mês de dezembro.



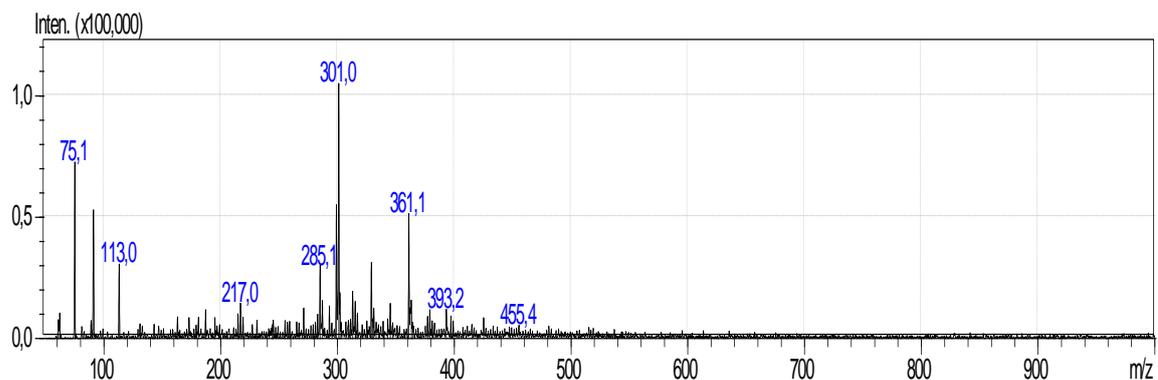
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 18 - Fingerprint do extrato de folhas de *Baccharis dracunculifolia* no verão.



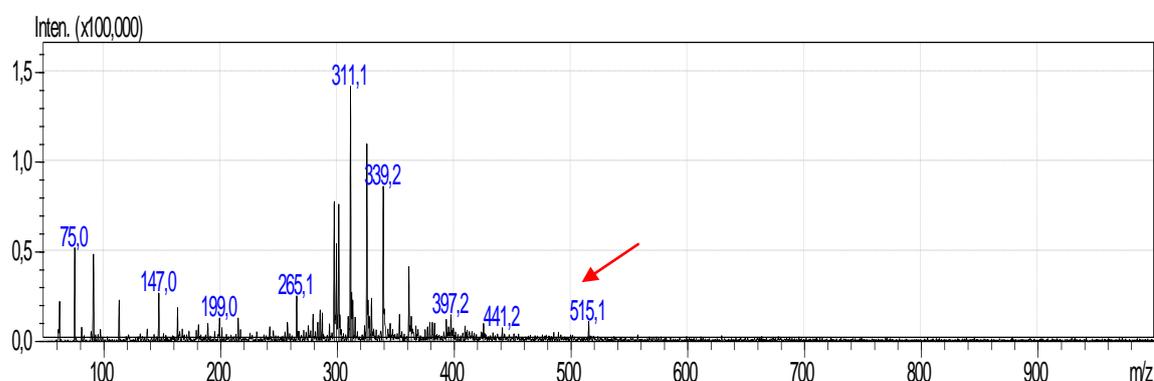
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 19 - Fingerprint do extrato de folhas de *Baccharis dracunculifolia* no outono.



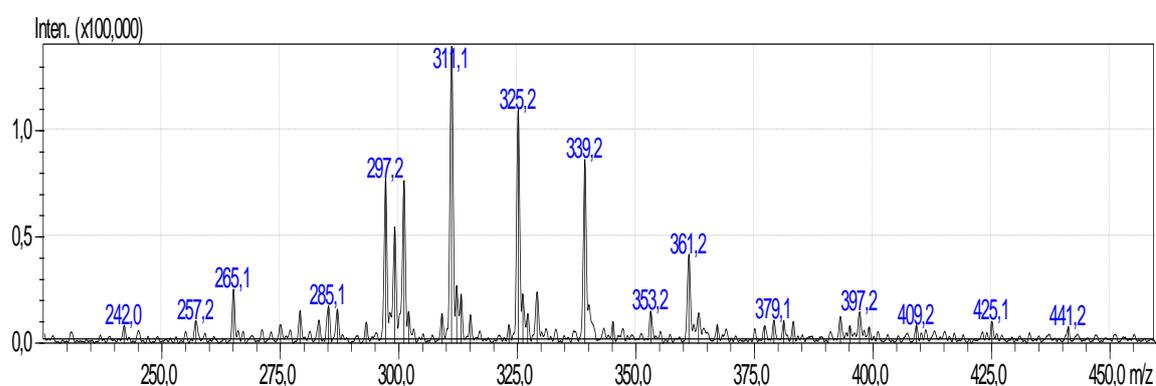
Fonte: Da Autora (2017).

Figura 20. Fingerprint do extrato de folhas de *Baccharis dracunculifolia* no inverno.



Fonte: Da Autora (2017).

Figura 21 - Fingerprint do extrato de folhas de *Baccharis dracunculifolia* na primavera.



Fonte: Da Autora (2017).

Os resultados obtidos neste trabalho diferem-se dos obtidos por Funari e Ferro (2006), onde constataram a presença de compostos iguais em amostras de própolis verde e alecrim do campo, sendo estes ácido cafeico; ácido *para*-cumárico; ácido ferúlico; ácido trans-cinâmico; isossacuranetina; artepelin C, apresentando também a canferida e o ácido dicafeoilquínico destacados no presente trabalho.

Pode-se inferir que nos meses de abril, maio e junho a própolis apresentou maiores atividades citotóxica, antihepatotóxica, antioxidante e anticancerígena, pois, os dois

compostos: canferida e ácido dicafeoilquínico estiveram presentes em sua composição química.

5 CONCLUSÕES

A própolis do IFSULDEMINAS-Campus Inconfidentes apresentou compostos padrões da própolis verde brasileira.

A sazonalidade interfere na presença dos compostos canferida e ácido dicafeoilquínico na própolis e no alecrim do campo. Os melhores meses para a produção de própolis foram abril, maio e junho.

O estágio de desenvolvimento do alecrim do campo e os compostos presentes em suas folhas interferem na composição da própolis, desta forma este trabalho permite o conhecimento da melhor época do ano para a produção da própolis verde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J. O. **Espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS) e métodos quimiométricos: caracterização de azeites de oliva (extra virgem e puro) e outros óleos vegetais e quantificação de óleos adulterantes em azeite de oliva extra virgem**. 2010. 101p. Dissertação (Mestrado em Química - Química Analítica). Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte.

ANDRADE, N.P.C.; SILVA, E.M.S.; MOTA, R.A.; VESCHI, J.L.A.; RIBEIRO, M.F.; KREWER, C.C.; COSTA, M.M. da. Atividade antimicrobiana *in vitro* de extratos etanólicos de própolis de três estados brasileiros sobre *aeromonas hydrophila* isoladas de peixes. **Arq. Inst. Biol**, São Paulo, v. 79, n. 1, p.9-15, jan. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/aib/v79n1/a02v79n1.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

BANKOVA, V.; CASTRO, S.; MARCUCCI, M.C. Propolis: recent advances in chemistry and plant origin. **Apidologie**, [S.l.], v. 31, p. 3-15, 2000. Disponível em: <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00891696/document>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

BANKOVA, V. Recent trends and important developments in propolis research. **Ecamm**, Sofia, v. 2, n. 1, p.29-32, jan. 2005. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1062152/pdf/neh059.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

BANSKOTA, A.H.; TEZUKA, Y.; PRASAIN, J. K., MATSUSHIGE, K. Chemical constituents of Brazilian propolis and their cytotoxic activities. **Journal of Natural Products**, [S.l.], v. 61, n. 7, p. 896-900, 1998. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/np980028c>> . Acesso em: 05 nov. 2017.

BARROSO, G. Compositae: Subtribo Baccharinidae Hoffmann. Estudo das espécies ocorrentes no Brasil. **Rodriguésia**, [S.l.], v.40, n. 1, p. 2-273, 1976.

BASTOS E.M.A.F. Indicadores de la calidad y del origen botanico del propóleo producido por abejas *Apis mellifera* en áreas del cerrado del Estado de Minas Gerais. **VI Congresso Ibero-Americano de Apicultura**. Mérida, México, 2001.

BATISTA, L. L.V.; MELLA, E.A.C.; ASSIS, M.L.B.; BARBOSA, A.P.F.; GRILLO; L.A.M.; DORNELAS, C.B. Estudo comparativo do uso tópico de própolis verde e vermelha na reparação de feridas em ratos. **Rev. Col. Bras. Cir**, v. 39, n. 6, p.515-520, ago. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rcbc/v39n6/12.pdf>>. Acesso em: 09 nov. 2017.

BRASKEM. **Própolis Vermelha é reconhecida como produto exclusivo do Brasil**. 2012. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/Propolis-Vermelha-e-reconhecida-como-produto-exclusivo-do-Brasil>>. Acesso em: 04 nov. 2017.

BURIOL, L.; FINGER, D.; SCHMIDT, E. M., SANTOS, J. M. T. dos; ROSA, M.R. da; QUINÁIA, S. P. Composição química e atividade biológica de extrato oleoso de própolis: uma alternativa ao extrato etanólico. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 296-302, 2009.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000200006&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 08 nov. 2017.

CASTALDO, S. e CAPASSO, F. Propolis, an old remedy used in modern medicine. **Fitoterapia**, [S.l.], v.73, supplement 1, p.S1–S6, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1808-16572012000200023>. Acesso em: 12 nov. 2017.

CASTRO, R. N. e SALGUEIRO, F. B. Comparação entre a composição química e capacidade antioxidante de diferentes extratos de própolis verde. **Química Nova**, [S.l.], p.1192-1199, 1 ago. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v39n10/0100-4042-qn-39-10-1192.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

CASTRO, S. L. Propolis: Biological and Pharmacological Activities. **Arbs Ann Rev Biomed Sci**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 1, p.49-83, 2011. Disponível em: <<http://132.248.9.34/hevila/ARBSAnnualreviewofbiomedicalsciences/2001/vol3/2.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

CAVALCANTE, D. R. R.; OLIVEIRA, P. S.; GÓIS, S. M.; SOARES, A. F.; CARDOSO, J. C. Effect of green propolis on oral epithelial dysplasia in rats. **Braz J Otorhinolaryngol.**, [S.l.], v. 77, n. 3, p.278-284, maio 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1808869415308533>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

CAVENAGO, B. C. **O efeito do uso de fitoterápicos e da própolis nas propriedades físico-químicas, antimicrobiana e biocompatibilidade do MTA**. 2015. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Odontológicas Aplicadas, Universidade de São Paulo, Baurú, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/25/25147/tde-22062015-090655/en.php>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

DINIZ, M. E. R., **Uso da técnica de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas**. 2011. 108p. Dissertação (Mestrado em Química - Química Analítica). Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte.

ESPÍRITO-SANTO M.M. e FERNANDES, G.W. Abundance of *Neopelma baccharidis* (Homoptera: Psyllidae) galls on the dioecious shrub *Baccharis dracunculifolia* (Asteraceae). **Environmental Entomology** , v.27, p.870-876, 1998.

FIGUEIREDO, A. S. de. **Efeito da sazonalidade no perfil químico e na atividade antioxidante de *Baccharis dracunculifolia* (Asteraceae) e ação modulatória desta planta sobre o metabolismo oxidativo de neutrófilos**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CB4QFjAAahUKEwiNrcnz9vGAhXCDpAKHXN_BrY&url=http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60138/tde-21052010->> . Acesso em: 07 nov. 2017.

FISCHER, G.; HÜBNER, S.O.; VARGAS, G.D.; VIDOR, T. Imunomodulação Pela Própolis. **Arq. Inst. Biol.**, Pelotas, v. 75, n. 2, p.247-253, mar. 2008. Disponível em: <http://200.144.6.109/docs/arq/v75_2/fischer.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2017.

FUNARI, Cristiano S. e FERRO, Vicente O.. Análise de própolis. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 171-178, Mar. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612006000100028>. Acesso em: 02 nov. 2017.

GERALDINI, C. A. C.; SALGADO, E. G. C.; RODE, S. de M. Ação de diferentes soluções de própolis na superfície dentinária - avaliação ultra-estrutural. **Brazilian Dental Science**, São José dos Campos, v. 3, n. 2, p.37-42, jul. 2000. Disponível em: <<http://ojs.fosjc.unesp.br/index.php/cob/article/view/86/50>>. Acesso em: 08 nov. 2017.

GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P.. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 374-381, Abr. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200026>. Acesso em: 12 nov 2017.

JARDIM, D. M.; OLIVEIRA, K. A. de M.; OLIVEIRA, G. V. "Avaliação in Vitro da Atividade Antibacteriana de Diferentes Própolis", p. 15-16. In: **Proceedings of the XII Latin American Congress on Food Microbiology and Hygiene [Blucher Food Science Proceedings, v.1, n.1]**. São Paulo: Blucher, 2014.

JASKI, J. M.; TELAXKA, F. J.; SCHEFFER, D. ; FRANZENER, G. ; MOURA, G.S. Potencial de extratos de plantas espontâneas no controle de bacterioses do feijoeiro. **Congresso Latinoamericano de Agroecologia**, La Plata, v. 424, n. 1, p.1-5, fev. 2015. Disponível em: <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/53332/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=1>. Acesso em: 12 nov. 2017.

LAREDO, G.. **ALECRIM-DO-CAMPO**. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC992225-2584-4,00.html>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

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

MACHADO, B. A. S. Estudo Prospectivo Da Própolis E Tecnologias Correlatas Sob O Enfoque Em Documentos De Patentes Depositados No Brasil. **Revista Gestão, Inovação e Tecnologia**, [S.l.], v. 2, n. 3, p.221-235, 5 set. 2012. Universidade Federal de Sergipe. Disponível em: <<http://revistageintec.net/portal/index.php/revista/article/view/45/96>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

MARCUCCI, M. C. HPLC and ESI-MS typification: New approaches for natural therapy with Brazilian propolis. In: Nada Orsolich, (Org.) **Scientific Evidence of the Use of Propolis in Ethnomedicine**, Kerala, India: Transworld Research Network, p. 33-54, 2008.

MARCUCCI, M. C.. Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity. **Apidologie**, [S.l.], v. 26, n. 2, p.83-99, 1995. Disponível em:

<https://www.apidologie.org/articles/apido/abs/1995/02/Apidologie_00448435_1995_26_2_ART0002/Apidologie_0044-8435_1995_26_2_ART0002.html>. Acesso em: 11 nov. 2017.

MARCUCCI, M. C. Própolis Tipificada: Um Novo Caminho para a Elaboração de Medicamentos de Origem Natural, Contendo este Produto Apícola. **Revista Fitos Eletrônica**, [S.l.], v. 1, n. 03, p. 36-46, out. 2013.

MAURI, P. e PIETTA, P. Electrospray characterization of selected medicinal plant extracts. **Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis**, [S.l.], v. 23, n. 1, p.61-68, ago. 2000. Elsevier BV. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708500002648?via=ihub>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

MELO, A. A. M.; MATSUDA, A.H.; FREITAS, A.; BARTH, O.M.; MURADIAN, L. B.A. Capacidade antioxidante da própolis. **Pesquisa Agropecuária Tropic**, Goiânia, v. 44, n. 3, p.341-348, jul. 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/pat/v44n3/a04v44n3.pdf>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

MOREIRA, H. J. da C. e BRAGANÇA, H. B. N. **Manual de Identificação de Plantas Infestantes**. Campinas: Fmc Agricultural Product, 2011. 1016 p. Disponível em: <<http://www.cana.com.br/biblioteca/informativo/DOC-20160905-WA0023.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

NASCIMENTO, C. S.; CUNHA, L.C.; LIMA, A.A.; GRANGEIRO, S.; ROLIM, P.J. Incremento do FPS em formulação de protetor solar utilizando extratos de própolis verde e vermelha. **Rev. Bras. Farm**, Recife, v. 90, n. 4, p.334-339, dez. 2009. Disponível em: <http://www.rbfarma.org.br/files/pag_334a339_incremento_fps_257_90-4.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2017.

NASCIMENTO, E. A. Um marcador químico de fácil detecção para a própolis de Alecrim do campo (*Baccharis dracunculifolia*). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, [S.l.], v. 18, n. 3, p.379-386, jul. 2008. Trimestral. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbfar/v18n3/a12v18n3.pdf>>. Acesso em: 28 nov. 2017.

PARK, Y.K.; ALENCAR, S.M.; AGUIAR, C.L. Botanical origin and chemical composition of Brazilian propolis. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 2.502-2.506, 2002.

PEREIRA, A. S.; RAMOS, M.S.; POÇAS, E.S.C.; DIAS, P.C.M.; SANTOS, E.P. Study of Propolis by High Temperature High Resolution Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Zeitschrift Für Naturforschung C**, [S.l.], v. 54, n. 5-6, p.1-5, 1 jan. 1999. Walter de Gruyter GmbH. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/znc.1999.54.issue-5-6/znc-1999-5-615/znc-1999-5-615.xml>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

PINTO, S.P.; FARIA, J.E.; MESSAGE, D.; CASSINI, S.T.; Efeito de extratos de própolis verde sobre bactérias patogênicas isoladas do leite de vacas com mastite. **Braz. J. vet. Res. anim. Sci.** São Paulo, v. 38, n. 6, p. 278-283, 2001.

RUGGIERO, P.G.C. e ZAIDAN, L.B.P. Estudos de desenvolvimento de *Viguiera robusta* Gardn., uma Asteraceae do cerrado. **Revista Brasileira de Botânica** v.20, p. 1-9, 1997.

SAWAYA, A. C. H. F. **Análise da composição química de própolis brasileira por espectrometria de massas**. 2006. 103p. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

SAWAYA, A. C. H. F.; CUNHA, I. B. da S.; MARCUCCI, M. C.. Analytical methods applied to diverse types of Brazilian propolis. **Chemistry Central Journal**, [S.l.], v. 5, n. 1, p.1-10, 1 jun. 2011.

SHI, H. Identification and Quantification of Phytochemical Composition and Anti-inflammatory and Radical Scavenging Properties of Methanolic Extracts of Chinese Propolis. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.l.], v. 60, n. 50, p.12403-12410, 19 dez. 2012.

SOUSA, J. P. B.; FURTADO, N.A.J.C.; JORGE, R.; SOARES, A. E.E.; BASTOS, J. K.. Perfis físico-químico e cromatográfico de amostras de própolis produzidas nas microrregiões de Franca (SP) e Passos (MG), Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Franca, v. 17, n. 1, p.85-93, jan. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbfar/v17n1/a17v17n1.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

SOUSA, J. P. B. de. **Influência da sazonalidade no perfil químico dos óleos essenciais e das substâncias fixas de *Baccharis dracunculifolia* cultivada, utilizando-se cromatografia em fases gasosa e líquida**. 2007. Dissertação (Mestrado em Produtos Naturais e Sintéticos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007. Disponível em: www.teses.usp.br/...31052007.../2007_dissertacao_joao_paulo_barreto_de_sousa.pdf . Acesso em: 10 nov. 2017.

STRADIOTTI JÚNIOR, D. ; QUEIROZ, A.C.; LANA, R.P.; PACHECO, C.G. Ação da Própolis sobre a Desaminação de Aminoácidos e a Fermentação Ruminal. **R. Bras. Zootec.**, [S.l.], v. 33, n. 4, p.1086-1092, 2004. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/rbz/v33n4/22105.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

TAGLIACOLLO, V. A. e ORSI, R. de O. Quality of propolis commercialized in the informal market. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas , v. 31, n. 3, p. 752-757, Set. 2011 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612011000300031&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 18 nov. 2017.

VERDI, L. G.; BRIGHENTE, I. M. C.; PIZZOLATTI, M. G.. Gênero *Baccharis* (Asteraceae): aspectos químicos, econômicos e biológicos. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 28, n. 1, p. 85-94, Feb. 2005 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422005000100017&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 05 nov. 2017.

WU, Z.; RODGERS R. P.; MARSHALL , A. G.. Characterization of vegetable oils: Detailed compositional fingerprints derived from electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**.

V.52, n.17, p. 5322-5328, 2004. Disponível em: <
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf049596q>>. Acesso em: 08 Nov. 2017.