

Identificação de constituintes voláteis de frutos e folhas de *Protium heptaphyllum* Aubl (March)

Citó, A. M. G. L.; Costa, F. B.; Lopes, J. A. D.; Oliveira, V. M. M.; Chaves, M. H.

Universidade Federal do Piauí, CEP-64049-480, Bairro Ininga-Teresina-PI, e-mail: gracito@ufpi.br

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo identificar os constituintes voláteis de frutos e folhas de *Protium heptaphyllum* (March). Para extração dos óleos essenciais, foram utilizadas as técnicas de hidrodestilação em aparelhagem tipo Clevenger modificada e *headspace* dinâmico com PoraPak-Q®. A identificação dos constituintes foi feita por CG-EM. O constituinte majoritário do óleo essencial dos frutos variou de acordo com a técnica aplicada. No óleo obtido por hidrodestilação, o limoneno (92,68 %) foi o majoritário e no obtido por *headspace*, foi o δ -3-careno (63,86 %). O constituinte majoritário das folhas em ambas as extrações foi o β -cariofileno variando apenas sua porcentagem (32,08 % na hidrodestilação e 29,07 % no *headspace*).

Palavras-chave: óleo essencial, PoraPak-Q®, *Protium heptaphyllum*

ABSTRACT: Identification essential oils from fruits and leaves of *Protium heptaphyllum* (March). The chemical composition of the essential oils from fruits and leaves of *Protium heptaphyllum* (March) was investigated by GC-MS. The extraction of the essential oils was carried out by hydrodistillation in a modified Clevenger type apparatus and dynamic headspace with PoraPak-Q®. The main components of the essential oils from the fruits varied depending on the technique applied. Limonene was the major constituent of the fruit essential oil obtained by hydrodistillation, and δ -3-carene when dynamic headspace was used. The major constituent of the leaf essential oil was β -caryophyllene at 32.08% from hydrodistillation, and 29.07% using the headspace technique.

Key words: essential oil, PoraPak-Q®, *Protium heptaphyllum*

INTRODUÇÃO

O gênero *Protium* é representado em todas as matas do País, desde o norte até o ex-tremo sul, reunindo desde espécies arbustivas, até arbóreas. Diversas espécies desse gênero têm atividades farmacológicas relatadas, como antimalarial (resina de *P. glabrescens*) (Deharo *et al.*, 2001) e anti-inflamatória (folhas e resinas de *P. heptaphyllum*, *P. strumosum*, *P. grandifolium*, *P. lewellyni* e *P. hebetatum*) (Siani *et al.*, 1999).

Protium heptaphyllum March. (Burseraceae) é uma planta apícola conhecida vulgarmente por diversos nomes, dentre eles: Almécega, breu, incenso, breu branco verdadeiro, elemi, elemleira, ibiracica, pau de breu, tacaá-macá, almiscar, animé, árvore do incenso. Ocorre em matas de terra firme, em solo argiloso, da região Amazônica, Maranhão, Piauí, Bahia, Minas Gerais e Goiás. Ainda no Suriname, Colômbia, Venezuela e Paraguai. É uma árvore pequena (10 m de altura) com tronco espesso 50-60 cm de diâmetro na base, casca vermelho-escura, suas folhas são opostas, imparipinadas, flores miúdas em panículas terminais e seus frutos são drupas avermelhadas contendo de uma a quatro sementes (Matos, 1997). A casca dessa planta é rica em resina aromática utilizada para fins medicinais ou como incenso de igreja. Essa resina é conhecida, no comércio, como resina de Almécega, "Al-mam" ou "Almíscar", sobre

a qual têm sido relatadas várias atividades farmacológicas, tais como gastroprotetora e anti-inflamatória (Oliveira *et al.*, 2003). Uma exsicata desta planta encontra-se no herbário Graziela Barroso (de responsabilidade de Roseli Farias Melo de Barros), sob o nº 18.247. Por ser o Piauí um dos maiores produtores de mel do país, é de interesse o estudo de constituintes voláteis desta e de outras plantas apícolas para comparação com os compostos voláteis de produtos da colméia, visando a caracterização desses produtos. O mel produzido no Piauí é predominantemente do tipo polifloral e, portanto, a caracterização dos méis e dos demais produtos da colméia é difícil, mas pode ser feita com conhecimento amplo sobre o pasto apícola da região.

O objetivo deste trabalho foi identificar os constituintes voláteis de frutos e folhas de *Protium heptaphyllum*.

MATERIAL E MÉTODO

O material vegetal foi coletado na localidade de Roncador (Timon-MA), na grande Teresina e uma exsicata foi depositada no herbário Graziela Barroso sob o número 18.247.

Extração de constituintes voláteis:

Hidrodestilação

A extração do material vegetal em aparelhagem tipo Clevenger modificada (Figura 1). As folhas (50 g) e os frutos (100 g) foram submetidos ao processo de

hidrodestilação durante 2,5 horas produzindo um óleo essencial amarelo-pálido, com rendimento de 0,015 % (m/m) e 0,5 % (m/m), respectivamente.

Os óleos foram extraídos de seus hidrolatos por partição com éter etílico. A fase etérea foi seca com sulfato de sódio anidro e o éter foi eliminado em evaporador rotatório.

Headspace dinâmico

A extração por *headspace* dinâmico foi realizada em uma aparelhagem como a ilustrada na Figura 2, na qual, os frutos (52 g) e folhas (24 g) foram confinados durante 2 horas em um recipiente com duas saídas. Um pequeno tubo de vidro,

contendo o PoraPak-Q® empacotado, foi conectado à saída superior do recipiente. Na outra extremidade do tubo, acoplou-se uma bomba de vácuo que forçou a passagem da fase gasosa acima do material (*headspace*) pelo adsorvente.

As substâncias adsorvidas no PoraPak-Q® foram recuperadas passando-se éter etílico no sentido contrário ao da sucção da bomba.

O PoraPak-Q® foi escolhido como adsorvente por ser adequado a hidrocarbonetos e outras substâncias de baixa polaridade e baixa massa molecular.

Utilizando-se essa técnica, foi feita a extração de 24 g de folhas frescas, durante 2 horas e de 52 g de frutos frescos, durante 2 horas.

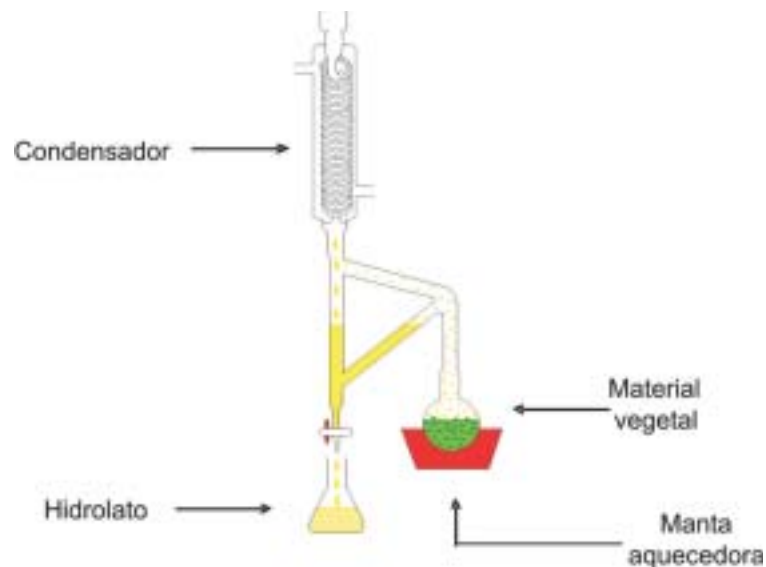


FIGURA 1. Aparelhagem para hidrodestilação tipo Clevenger modificada.

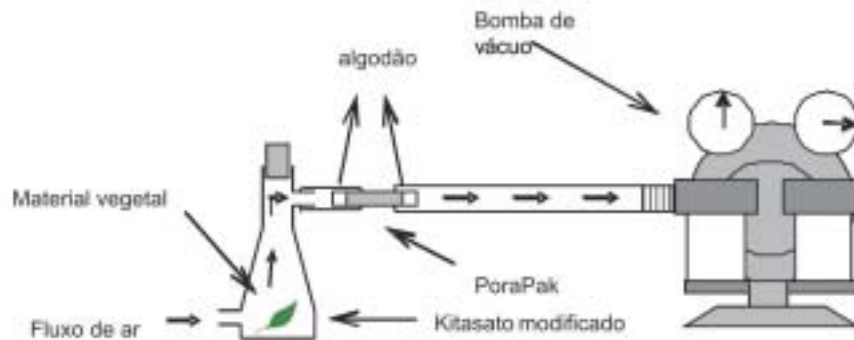


FIGURA 2. Aparelhagem para extração por headspace dinâmico.

Análise por CG-EM

A identificação dos constituintes voláteis obtidos foi feita em um cromatógrafo gasoso SHIMADZU GC-17A, acoplado a um espectrômetro de massas GCMS-QP5050A, equipado com coluna capilar DB-1 (30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m). A programação utilizada para a injeção das amostras foi a seguinte: injetor=150 °C, detector=280 °C, coluna= 75 °C (8min), 6 °C.min⁻¹, 200 °C (4min), 10 °C.min⁻¹, 270 °C (15 min). O gás de arraste foi hélio com vazão 0,5 mL/min. Os dados de espectroscopia de massas foram comparados com as entradas da biblioteca eletrônica Wiley229 e comparados visualmente com a literatura (Budzikiewic

et al, 1967 e McLafferty, 1993). Também foram calculados os índices de retenção relativos com base na co-injeção das amostras com padrões de hidrocarbonetos, sobre as mesmas condições usadas para a injeção dos óleos, para comparação com os dados da literatura (Adams, 1995).

RESULTADO E DISCUSSÃO

A análise do óleo essencial das folhas permitiu identificar 10 substâncias no óleo obtido por hidrodestilação, sendo o trans- β -ocimeno (15,74 %), β -cariofileno (32,08 %), ledeno (14,58 %) e germa-

creno-B (16,71 %) os componentes majoritários e 9 substâncias identificadas na extração com PoraPak-Q® em que o trans- β -ocimeno (12,23 %), β -cariofileno (29,07 %), germacreno-B (10,94 %), hexano-1-ol (11,31 %) e biciclogermacreno (13,18 %) são os mais abundantes. No total, 13 substâncias diferentes foram identificadas. Comparando-se os dados da Tabela 1, verifica-se que o constituinte majoritário do óleo essencial das folhas estudado (β -cariofileno), obtido por hidrodestilação, foi o mesmo encontrado por Craveiro *et al* (1981) para as folhas de almécega procedente da cidade de Tianguá-CE, utilizando a mesma técnica de extração. Contudo, houve uma variação dos demais constituintes, o que sugere uma

diferença na composição do óleo essencial das folhas de almécega, obtido em regiões geográficas distintas. A análise do óleo essencial dos frutos possibilitou identificar oito substâncias no óleo obtido por hidrodestilação, no qual o limoneno é o constituinte majoritário (92,68 %) e 10 substâncias foram identificadas na extração por PoraPak-Q®, sendo o α -pineno (14,66 %) e β -3-careno (63,86 %) os componentes principais. No total, 11 substâncias distintas foram identificadas. A Tabela 1 contém a lista completa dos constituintes identificados nos óleos essenciais analisados e as porcentagens da área integrada do cromatograma de íons totais correspondentes a cada um deles.

TABELA 1. Porcentagens das áreas integradas no cromatograma de íons totais para os constituintes voláteis de frutos e folhas de *P. heptaphyllum*

Substâncias	Hidrodestilação		Headspace dinâmico	
	Folhas	Frutos	Folhas	Frutos
Hexa-3-en-1-ol	3.73		5.52	
Trans- β -Ocimeno	15.74	0.29	14.23	0.34
α -Copaeno	5.22		5.29	
β -Cariofileno	32.08	0.18	29.07	0.56
Aromadendreno	3.17			
α -Humuleno	2.3			
Ledeno	14.58			
δ -Cadineno	2.33			
Farneseno	4.14		3.07	
Germacreno-B	16.71		10.94	
Hexano-1-ol			11.31	
Germacreno-D			3.65	0.21
Biciclogermacreno			13.18	
Cis-Ocimeno		4.99		
α -Pineno		0.22		14.66
2- β -Pineno		0.30		3.52
Mirceno		0.65		3.62
α -Felandreno		0.18		3.19
Limoneno		92.68		6.14
3- δ -Careno				63.86
Terpinoleno				3.90

CONCLUSÃO

Os constituintes voláteis de frutos e folhas diferem entre si com predominância de monoterpenos nos frutos e sesquiterpenos nas folhas. Admitindo o transporte direto desses tipos de compostos para os produtos da colméia. Nota-

se que a depender da parte da planta visitada pelas abelhas, a mesma planta contribuirá de formas diferentes para as propriedades dos produtos da colméia, uma vez que a abelha coleta o material para elaboração do mel em flores e frutos. Para a elaboração da própolis, são preferidos folhas, exsudatos e troncos de árvores.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ADAMS, R. P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**. 2.ed. Carol Stream: Allured Publishing, 1995. 468p.

BUZIKIEWICS, H.; DJERASSI, C.; WILLIAMS, D. H. **Mass Spectrometry of Organic Compounds**. 2.ed. San Francisco: Holden Day, 1967. 690p.

CORRÊA, M. P. **Dicionário das Plantas Úteis e das Exóticas Cultivadas**. 1.ed. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1931.

CRAVEIRO, A. A.; FERNANDES, A. G.; ANDRADE, C. H. S.; MATOS, F. J. A.; ALENCAR, J. W.; MACHADO, M. I. L. **Óleos essenciais de plantas do Nordeste**. 1.ed. Fortaleza: UFC, 1981. 210p.

DEHARO, E.; BOURDY, G.; QUENEVO, C.; MUÑOZ, V.; RUIZ, G.; SAUVAIN, M. A search for natural bioactive compounds in Bolivia through a multidisciplinary approach. Part V. Evolution of antimalarial activity of plants used by Tacana Indians. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 77, p.91-98, 2001.

MATOS, F. J. A. **O Formulário Fitoterápico do Professor Dias da Rocha**. 2.ed. Fortaleza: UFC, 1997. 258p.

MCLAFFERTY, F. W. **Interpretation of Mass Spectra**. 2.ed. Mill Valey: University Science Books, 1993. 371p.

OLIVEIRA, F. A.; VIEIRA JR., G. M.; CHAVES, M. H.; ALMEIDA, F. R. C.; FLORÊNCIO, M. G.; LIMA JR., R. C. P.; SILVA, R. M.; SANTOS, F. A.; RAO, V. S. N. Gastroprotective and anti-inflammatory effects of resin from *Protium heptaphyllum* in mice and rats. *Pharmacological Research*, 2003. Disponível em: <http://www.academicpress.com/pharmres>. Acessado em outubro de 2003.

SIANI, A. C.; RAMOS, M. F. S. LIMA JR., O. M.; SANTOS, R. R.; FERREIRA, E. F.; SOARES, R. O. A.; ROSAS, E. C.; SUSUNAGA, G. S.; GUIMARÃES, A. C.; ZOGHBI, M. G. B.; HENRIQUES, M. G. M. O. Evaluation of anti-inflammatory-related activity of essential oils from the leaves and resin of species of *Protium*. **Journal of Ethnopharmacology**, v.66, p.57-69, 1999.