

3º. CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL

“Biodiesel: evolução tecnológica e qualidade”

Editores:

Pedro Castro Neto
Antônio Carlos Fraga

RESUMOS

Varginha, 26 de julho de 2006
Minas Gerais – BRASIL

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel (3. : 2006 :
Varginha, MG)

Anais do 3º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel -
“Biodiesel: Evolução Tecnológica e Qualidade”, Varginha, 26 de julho de 2006 / editores,
Pedro Castro Neto, Antônio Carlos Fraga. – Lavras: UFLA, 2006.

1242 p.

1. Plantas oleaginosas. 2. Óleos. 3. Gorduras. 4. Biodiesel. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

CDD-633.85

ASPECTOS ANATÔMICOS DOS ELEMENTOS SECRETORES NA FOLHA DE *Copaifera multijuga* HAYNE (LEG. CAES.) E ANÁLISE QUÍMICA DO ÓLEO-RESINA PROVENIENTE DO TRONCO

Maria das Graças Bichara Zoghbi, CBO/MPEG, Zoghbi@museu-goeldi.br

Manoel Euclides do Nascimento, ICA/UFRA, manoelh15@ig.com.br

Regina Célia Viana Martins-da-Silva, Embrapa, rcvms@supridados.com.br

RESUMO

O óleo-resina extraído do interior do tronco de *Copaifera multijuga* Hayne, também é encontrado em diferentes órgãos da planta. O material botânico utilizado no presente trabalho foi coletado nos estados de Rondônia e Pará. Tendo como principal objetivo analisar os aspectos da anatomia dos elementos secretores e os componentes químicos do óleo-resina e óleos essenciais obtidos por hidrodestilação. As exsiccatas testemunhas encontram-se registradas no Herbário IAN da Embrapa Amazônia Oriental. As plântulas foram estudadas em nível anatômico, na Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA. Os óleos resinas de três árvores de *C. multijuga* (Amostras A, B e C) foram coletadas no município de Itaituba (PA) e analisados no Laboratório de Fitoquímica do Museu Paraense Emílio Goeldi – MPEG. Os elementos secretores presentes nos folíolos ocorrem no interior do mesofilo. São glândulas bem desenvolvidas, algumas com conteúdo lipídico no seu interior. A maior porcentagem de óleo essencial foi de 75,0% e 74,5% presentes nas amostras A e C, quando comparadas à amostra B (50,7%). O componente principal do óleo resina de *C. multijuga* foi o β -cariofileno, com uma porcentagem um pouco maior na Amostra B (54,7%) quando comparada às amostras A (42,1%) e C.(42,0%). Os óleos das três árvores estudadas apresentaram diferenças quantitativas: a porcentagem de δ -elemeno e de γ -elemeno foi mais elevada na Amostra A; enquanto que a porcentagem de *trans*- α -bergamoteno foi maior na Amostra C. Nas duas últimas amostras citadas, além de β -cariofileno, foram identificados os seguintes diterpenos: ácido copálico (11,0% e 1,9%, respectivamente), e ácido 3-acetoxi-copálico (6,2% e 0,8%, respectivamente), o que também evidencia diferenças na composição química entre espécimens de *C. multijuga*.

Palavras-chaves: *Copaifera multijuga*, elementos secretores, química, óleo-resina.

1 - INTRODUÇÃO

O gênero *Copaifera* L. (Leg.-Caesalp.) é constituído por árvores, mais raramente arbustos, ocorrentes na região tropical da América do Sul e Central e também da África Ocidental. Apresenta c.a. 43 espécies, das quais nove ocorrem na Amazônia brasileira (Martins-da-Silva, 2006). Do tronco das copaibeiras é extraído um óleo-resina conhecido por óleo de copaíba, encontrado facilmente em toda região amazônica, onde é comercializado em mercados, feiras populares, farmácias e drogarias pelas suas propriedades medicinais (LBA, 1987). Também, é utilizado na indústria de perfumes e cosméticos, além da sua potencialidade como combustível (MOURÃO et al., 1980). *Copaifera multijuga* Hayne, denominada popularmente por copaíba mari-mari, copaíba-folha-de-anil e pau de óleo, é uma das mais conhecidas e comercializada no Estado do Amazonas, e tem como principal componente o sesquiterpeno β -cariofileno. O objetivo deste trabalho foi analisar os aspectos da anatomia foliolar com destaque para os elementos secretores, bem como identificar os componentes químicos do óleo-resina e óleos essenciais obtidos por hidrodestilação.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e preparação de amostras - Das plântulas, foram coletadas amostras de primórdios foliares, ainda sobrepostos de aproximadamente 0,5 cm de comprimento; obtidos por volta do terceiro dia após o seu lançamento. Foram feitos cortes transversais, à mão livre, com auxílio de lâmina de barbear, clarificadas no hipoclorito aquoso 5%, coradas no Azul de Astra e montadas em glicerina entre lâmina e lamínula. O óleo-resina foi coletado de árvores adultas através de perfuração no tronco com um trado de 3/4, a uma altura aproximada de 1 m do solo, após a coleta, o orifício foi, imediatamente, vedado com cano visando facilitar outras coletas e evitar contaminação. Foram coletadas amostras botânicas, para registro em herbário, de todas as árvores das quais se obteve óleo-resina e/ou sementes para germinação.

Análise anatômica - As lâminas foram analisadas em M.O. em diferentes aumentos segundo os procedimentos tradicionais em anatomia foliar. Os elementos secretores foram analisados com objetiva de imersão, evidenciando-se conteúdo de óleo-resina no seu interior.

Extração e cálculo do rendimento do óleo essencial - As extrações dos óleos essenciais foram feitas através de hidrodestilação, utilizando sistemas de vidro do tipo Clevenger modificado durante três horas; a temperatura da água de condensação foi em torno de 15°C. Os óleos essenciais foram desidratados Na_2SO_4 anidro, centrifugados, e acondicionados em

ampolas de vidro âmbar, vedadas com chama, e armazenados à temperatura de mais ou menos 5°C. O rendimento foi calculado em ml/100g de óleo resina.

Preparação de amostras para análise cromatográfica e análise do óleo resina - As amostras para análise por cromatografia de gás foram preparadas imediatamente após a extração utilizando-se 2 µl de óleo para 1 ml de hexano. Os componentes químicos foram identificados através de CG-EM, em sistema Finnigan 4020, equipado com coluna capilar de sílica DB-5MS (30 m x 0,25 mm) nas seguintes condições operacionais: gás de arraste: hélio (velocidade linear de 32 cm/s); tipo de injeção: “splitless”, temperatura do injetor e do detector: 250 °C; programa de temperatura: 60°C–240°C (3°C/min); EM: impacto eletrônico, 70 eV; temperatura da fonte de íons e partes de conexão: 180 °C. Os componentes foram identificados através da comparação dos seus espectros de massas e índices de retenção (IR) com os de substâncias padrão (ADAMS, 1995). Os IR foram obtidos utilizando a série homóloga dos *n*-alcanos. A quantificação dos componentes foi obtida através de CG, HP5890-II, equipado com detector de ionização de chama (DIC), e acoplado a um integrador HP3396-II nas mesmas condições operacionais, exceto o gás de arraste que foi o hidrogênio.

3 -RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos primeiros dias do lançamento das folhas (prófilos), os folíolos encontram-se imbricados, formando uma estrutura compacta. A partir de secções transversais 1 – 4 folíolos concêntricos e muito semelhantes do ponto de vista anatômico, são evidenciados conjuntamente no mesmo corte. Nesse estágio os folíolos ainda não apresentam a nervura central. Em cada secção, os tecidos estão organizados da seguinte maneira: face epidérmica adaxial cujas células são esféricas e intercaladas por tricomas tectores; o mesofilo apresenta-se formado por c.a. de oito camadas na parte central do folíolo, não apresentando ainda diferenciação de parênquima paliádico ou lacunoso; na posição mediana do mesofilo, podemos evidenciar os elementos precursores dos feixes vasculares, intercalados por glândulas de óleo alongadas evidenciando-se apenas as paredes internas dando a impressão de um canal, seccionado transversalmente; a face epidérmica abaxial é formada também por células arredondadas, porém apresentam maior concentração de tricomas tectores. A partir dessas secções, nesse estágio, os estômatos não foram evidenciados.

Na Tabela 1 encontram-se relacionados a porcentagem de óleo essencial presente em cada amostra de óleo resina analisada e os componentes químicos identificados de em ordem crescente dos seus índices de retenção. A maior porcentagem de óleo essencial foi de 75,0% e

74,5% presentes nas amostras A e C, quando comparadas à amostra B (50,7%). O componente principal do óleo resina de *C. multijuga* foi o β -cariofileno, com uma porcentagem um pouco maior na Amostra B (54,7%) quando comparada às amostras A (42,1%) e C.(42,0%). Os óleos das três árvores estudadas apresentaram diferenças quantitativas: a porcentagem de δ -elemeno e de γ -elemeno foi mais elevada na Amostra A; enquanto que a porcentagem de *trans*- α -bergamoteno foi maior na Amostra C. Foi possível detectar apenas uma diferença qualitativa importante que foi a presença de germacreno B apenas na amostra A. Não foram observadas diferenças significativas na composição química volátil dos óleos resinas quando comparados aos óleos essenciais obtidos dos mesmos. A porcentagem do componente principal, o β -cariofileno está na faixa detectada para outras amostras procedentes de Manaus (55,4%) (Maia et al., 2000); 60,3% e 42,9% (Cascon & Gilbert, 2000). Nas duas últimas amostras citadas, além de β -cariofileno os autores identificaram os seguintes diterpenos: ácido copálico (11,0% e 1,9%, respectivamente), e ácido 3-acetoxi-copálico (6,2% e 0,8%, respectivamente).

Tabela 1: Componentes voláteis (%) identificados nos dos óleos de *C. reticulata*.

Óleo essencial (%)	Amostra A		Amostra B		Amostra C	
	OR	OE	OR	OE	OR	OE
Óleo essencial (%)	74,6		50,7		75,0	
Componentes	OR	OE	OR	OE	OR	OE
δ -Elemeno	1,6	1,7	0,1	0,1	0,1	0,2
α -Cubebeno	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
α -Copaeno	2,5	2,6	2,8	3,8	3,5	3,4
β -Elemeno	3,3	3,5	1,0	1,3	1,2	1,1
β -Cariofileno	42,1	43,7	54,7	53,7	42,0	42,3
γ -Elemeno	3,4	3,9	0,3	0,3	0,3	0,4
<i>trans</i> - α -Bergamoteno	0,3	0,3	0,1	0,1	8,3	8,3
α -Humuleno	5,6	5,7	7,3	7,0	6,0	5,8
<i>allo</i> -Aromadendreno	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6
γ -Muuroleno	2,2	2,2	2,3	2,0	2,8	2,8
Germacreno D	16,0	15,2	13,9	11,3	15,4	13,7
Biciclogermacreno	0,8	0,8	1,2	1,0	1,4	1,1
δ -Cadineno	3,2	3,1	3,3	2,1	3,2	3,6
Cadina-1,4-dieno	0,2	0,2	0,4	0,2	0,8	0,8
Germacreno B	4,8	4,0				
1,10-di- <i>epi</i> -Cubenol	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3
<i>epi</i> - α -Muurolol	0,9	0,6	1,5	0,5	1,6	1,5
α -Muurolol	0,3	0,2	0,7	0,2	0,9	0,8
α -Cadinol	1,1	0,7	1,7	0,6	1,7	1,6
Diterpeno	2,8	0,2	1,2	0,2	0,3	

OR = óleo-resina, OE = óleo essencial

4 - CONCLUSÕES

As estruturas secretoras foram identificadas somente do tipo glandular, produtoras de óleo-resina, no interior do mesofilo. Não foram identificados canais, embora o aspecto dos elementos secretores em nível transversal sugira a presença dos mesmos.

Os óleos das três árvores estudadas apresentaram diferenças quantitativas na porcentagem de δ -elemeno e de γ -elemeno e de *trans*- α -bergamoteno. Em duas das amostras citadas, além de β -cariofileno foram identificados os seguintes diterpenos: ácido copálico e ácido 3-acetoxi-copálico, porém em diferentes porcentagens. Foi, ainda, detectada a presença de germacreno B, no entanto, em apenas uma das amostras. Esses resultados evidenciam diferenças na composição química entre espécimes de *C. multijuga* provenientes da mesma localidade.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao FUNTEC do Estado do Pará e ao Projeto *Dendrogene* (Embrapa/DFID) pelo apoio financeiro.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. P. Identification of essential oils componentes by gaschromatography/mass spectrometry. Carol Stream, IL: Allured Pub. **Mus. Para. Emílio Goeldi**, Sér. Bot.,17(1), 1995. p.93-106.

CASCON, V.; GILBERT, B. Characterization of the chemical composition of oleoresins of *Copaifera guianensis* Desf., *Copaifera duckei* Dwyer and *Copaifera multijuga* Hayne. **Phytochemistry**, v.55, 773-778, 2000.

LBA-LEGIÃO BRASILEIRA DE ASSISTÊNCIA. **Cartilha de Plantas Medicinais da Região Amazônica**. Manaus, 1987.

MARTINS-DA-SILVA, R.C.V. Taxonomia das espécies de *Copaifera* L. (Leguminosae-Caesalpinioideae) ocorrentes na Amazônia brasileira. 2006. 150f. Tese (Doutorado em Botânica) Museu Nacional/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MAIA, J. G. S., ZOGHBI, M. G. B., ANDRADE, E. H. A. **Plantas aromáticas na Amazônia e seus óleos essenciais**. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 2000.

MOURÃO, A. P. et al. Estudo do óleo resina de copaíba (*Copaifera multijuga* Hayne) como fonte não convencional de energia, visando sua utilização em motores diesel. **Encontros de Profissionais de Química da Amazônia 1.,2.** Belém, 1980. Anais do Encontro de Profissionais de Química da Amazônia. Belém: Conselho Regional de Química da 6ª Região, 1980. p.103-112.