

Exploração Química do Óleo Essencial de *Protium heptaphyllum* em Diferentes Estações: Análise por Cromatografia Gasosa acoplado à Espectrometria de Massas

Silânia G. R. Xavier^{1,2}, Raimundo R. B. Xavier Filho²; Amanda B. Nascimento²; Wildson M. B. Silva³; Paulo E. F. Maviera¹; Emanuel C. Martins¹; Oriel H. Bonilla¹.

¹Universidade Estadual do Ceará, Laboratório de Ecologia

²Universidade Estadual do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, Centro de Ciências e Tecnologia.

³Universidade Estadual do Ceará, Laboratório de Análises Cromatográficas e Espectroscópicas – LACES

Palavras-Chave: Breu Branco, Óleo Essencial.

Introdução

A família *Burseraceae* é conhecida por suas cascas e resinas ricas em óleos essenciais, triterpenos e outros constituintes. Composta por 18 gêneros e aproximadamente 700 espécies, essa família é dividida em três tribos: *Protieae* (três gêneros), *Canarieae* (oito gêneros) e *Bursereae* (sete gêneros). O gênero *Protium*, pertencente à tribo *Protieae*, é o principal membro da família, com cerca de 150 espécies (Daly et al., 2022).

No Brasil, o gênero *Protium* é o mais amplamente distribuído dentro da família *Burseraceae* (Souza e Lorenzi, 2012). Algumas espécies deste gênero são muito semelhantes, o que requer uma observação detalhada para distingui-las.

Piva et al. (2019) propõem a diferenciação entre espécies por meio dos aromas emitidos, usando monoterpenos voláteis como o 3-careno e o canfeno presentes na resina de 15 espécies do gênero, o que permite identificá-las por meio de uma “impressão digital” química.

Brandão et al. (2008) listaram 203 espécies de plantas medicinais brasileiras do século XIX, incluindo o *P. heptaphyllum*, que possui atividade anti-inflamatória em sua resina.

A resina de *P. heptaphyllum* é o produto florestal não madeireiro mais estudado da espécie e é a mais comercializada da família *Burseraceae* (Hernández-Vázquez et al., 2010).

Chaves et al. (2015) estudaram o uso de plantas brasileiras descritas pelo naturalista Guimarães Rosa e encontraram 964 nomes populares de plantas, dos quais 57 tiveram uso medicinal descrito, incluindo o *P. heptaphyllum*, entre as 13 espécies com ação medicinal. Esses estudos, combinados com a literatura científica, confirmam o potencial medicinal da planta.

O *P. heptaphyllum* é amplamente distribuído em regiões tropicais e subtropicais, especialmente na Floresta Amazônica e em alguns estados nordestinos do Brasil, como Bahia, Ceará e Piauí, além de outros países da América do Sul, como Colômbia, Paraguai, Suriname e Venezuela (Mobin et al., 2016).

É uma planta dioica, apresentando indivíduos masculinos e femininos com flores de sexos separados (Freire et al., 2019). A dispersão dos frutos é realizada por aves frugívoras (Silva et al., 2004).

O *P. heptaphyllum* pode ser encontrado em solos arenosos, úmidos ou secos, atingindo de 10 a 20 metros de altura, com frutos drupas globosas e avermelhadas, com cerca de 1,3 a 1,5 cm e arilo carnoso de 2 mm de espessura (Da Silva et al., 2020).

Estudos científicos indicam que as plantas possuem substâncias biologicamente ativas, conhecidas como metabólitos secundários, que contribuem para suas propriedades terapêuticas (Awuchi, et al. 2019). Além disso, a pesquisa sobre produtos naturais destaca a complexidade e a diversidade estrutural destes compostos, superando muitas vezes as propriedades dos

produtos sintéticos (Colville et al, 2020). Com uma distribuição que vai além da Amazônia, o Breu Branco também é encontrado em regiões como Bahia e Minas Gerais, onde é valorizado não apenas por suas propriedades medicinais, mas também por seus usos industriais e em rituais religiosos, o que reforça sua viabilidade econômica (Smith, 2023; Rocha, et al., 2022; Oliveira et al., 2004).

Este estudo visa caracterizar os principais componentes do óleo essencial de Breu Branco utilizando técnicas avançadas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), com o intuito de fornecer dados que possam corroborar seu uso medicinal e explorar novas aplicações.

Material e Métodos

A resina da planta foi coletada no Jardim Botânico de São Gonçalo do Amarante, durante a quadra chuvosa e fora da quadra chuvosa, visando garantir a pureza e a concentração dos compostos voláteis característicos do período seco e chuvoso.

A análise química foi conduzida no Laboratório de Análises Cromatográficas e Espectroscópicas (LACES) utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) Shimadzu QP-2010. A separação dos compostos foi realizada em uma coluna capilar de sílica fundida Rtx-5MS. A programação de temperatura variou de 35 a 280 °C, com diferentes taxas de aquecimento. A amostra foi injetada em um volume de 1 µL, e os espectros de massa foram obtidos a 70 eV. Os componentes foram identificados comparando seus índices de Kovat com os de literatura e utilizando um banco de dados de espectros (NIST).

Resultados e Discussão

A análise cromatográfica do óleo essencial de *Protium heptaphyllum* revelou uma composição rica em monoterpenos, destacando-se compostos como α -pineno (15,25%), β -pineno (11,03%), eucaliptol (11,35%) e o-cimeno (35,91%). Esses constituintes majoritários são amplamente reconhecidos por suas propriedades terapêuticas, especialmente anti-inflamatórias, antimicrobianas e antioxidantes, o que reforça a sabedoria tradicional no uso da resina de *P. heptaphyllum* para fins medicinais.

Durante a quadra seca (Tabela 1), observou-se um aumento na concentração de monoterpenos, que são compostos voláteis, mais propensos à evaporação em climas secos. Esse fenômeno sugere que as condições climáticas de menor umidade influenciam diretamente a volatilização e concentração de certos compostos, favorecendo, por exemplo, o acúmulo de o-cimeno (35,91%). Este composto é conhecido por sua capacidade antioxidante e potencial para o desenvolvimento de agentes antimicrobianos naturais, especialmente em formulações farmacêuticas (DE SANTANA et al., 2023).

Tabela 1 – Constituintes do Breu Branco na quadra seca

| <i>Pico</i> | <i>Constituintes</i> | <i>Rt</i> | <i>KIL</i> | <i>KIC</i> | <i>%</i> |
|-------------|-----------------------|-----------|------------|------------|----------|
| 1 | α -Tujeno | 7.384 | 932 | 960 | 1.83 |
| 2 | α -Pineno | 7.576 | 939 | 964 | 15.25 |
| 3 | β -Phellandrene | 8.887 | 1007 | 989 | 1.84 |
| 4 | β -Pineno | 8.962 | 1009 | 991 | 11.03 |
| 5 | β -Myrcene | 9.527 | 1013 | 1002 | 0.40 |

| | | | | | |
|----|------------------------|--------|------|------|-------|
| 6 | α -Phellandrene | 9.927 | 1017 | 1010 | 7.99 |
| 7 | 3-Careno | 10.131 | 1018 | 1013 | 0.78 |
| 8 | o-Cymeno | 10.646 | 1027 | 1024 | 35.91 |
| 9 | m-Mentha-1,8-dieno | 10.787 | 1027 | 1026 | 9.54 |
| 10 | Eucalyptol | 10.877 | 1032 | 1028 | 11.35 |
| 12 | α -Terpineol | 16.591 | 1137 | 1139 | 1.60 |
| 13 | 4(10)-Thujen-3-ol | 16.976 | 1136 | 1147 | 1.45 |

Fonte: Autores, 2024.

RT: Tempo de retenção, KIL: índice de literatura de Kovat, KIC: índice de Kovat calculado.

O α -pineno e o β -pineno, além de suas propriedades antimicrobianas, possuem atividades bronco-dilatadoras e anti-inflamatórias, o que pode justificar seu uso tradicional em tratamentos respiratórios. O eucaliptol (11,35%), presente em concentração significativa, também possui essas propriedades, sendo utilizado em medicamentos contra resfriados e gripes, além de ser valorizado pela indústria cosmética por seu aroma agradável e efeitos refrescantes.

No caso do óleo essencial de Breu Branco (*Protium heptaphyllum*) analisado durante a quadra chuvosa (Tabela 2), identificaram-se 22 componentes principais, com uma concentração marcante de α -pineno (29,48%), β -pineno (19,72%) e α -tujeno (12,91%). A maior concentração de α -pineno durante a quadra chuvosa sugere que as condições úmidas podem não interferir tanto na volatilização desse monoterpeno, diferentemente do o-cimeno, que apresentou concentração menor (9,52%) em comparação ao período seco.

Tabela 2 – Constituintes do Breu Branco na quadra chuvosa

| <i>Pico</i> | <i>Constituintes</i> | <i>Rt</i> | <i>KIL</i> | <i>KIC</i> | <i>%</i> |
|-------------|--------------------------|-----------|------------|------------|----------|
| 1 | α -tujeno | 7.400 | 911 | 935 | 12.91 |
| 2 | alpha.-Pinene | 7.591 | 917 | 940 | 29.48 |
| 3 | Camphene | 8.054 | 954 | 953 | 0.61 |
| 4 | beta-Phellandrene | 8.903 | 1007 | 976 | 5.81 |
| 5 | β -pineno | 8.979 | 1009 | 978 | 19.72 |
| 6 | beta.-Myrcene | 9.545 | 1013 | 994 | 0.80 |
| 7 | alpha-Phellandrene | 9.947 | 1017 | 1005 | 5.18 |
| 8 | 3- δ -Careno | 10.148 | 1018 | 1010 | 1.83 |
| 9 | α -Terpineno | 10.381 | 1018 | 1017 | 0.19 |
| 10 | o-Cymene | 10.664 | 1026 | 1024 | 9.52 |
| 11 | Silvestreno | 10.805 | 1028 | 1028 | 3.77 |
| 12 | Eucalyptol | 10.898 | 1033 | 1031 | 5.35 |
| 13 | gamma.-Terpinene | 11.890 | 1035 | 1058 | 0.28 |
| 14 | cis-Thujane-4-ol | 12.205 | 1050 | 1067 | 0.34 |
| 15 | Pinocarveol | 14.732 | 1109 | 1136 | 0.28 |
| 16 | Camphor | 14.946 | 1146 | 1142 | 0.62 |
| 17 | Pinocarvone | 15.613 | 1165 | 1160 | 0.16 |
| 18 | Terpinen-4-ol | 16.125 | 1168 | 1174 | 1.16 |
| 19 | p-Cymen-8-ol | 16.431 | 1171 | 1182 | 0.34 |
| 20 | alpha-Terpineol | 16.612 | 1175 | 1187 | 1.02 |
| 21 | Myrtenol | 16.816 | 1196 | 1193 | 0.37 |
| 22 | β -(E)-cariofileno | 24.239 | 1415 | 1396 | 0.26 |

Fonte: Autores, 2024.

RT: Tempo de retenção, KIL: índice de literatura de Kovat, KIC: índice de Kovat calculado.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o α -pineno e o β -pineno são compostos menos suscetíveis a alterações ambientais significativas, sendo relativamente estáveis. Esses monoterpenos não só demonstram potente atividade antimicrobiana, mas também exibem propriedades anti-inflamatórias que podem ser aproveitadas em formulações terapêuticas (WESTON-GREEN et al., 2021). O α -tujeno (12,91%), outro monoterpeno presente em concentrações relevantes, também possui propriedades antimicrobianas e anti-inflamatórias, sugerindo que o óleo essencial de Breu Branco tenha potencial para novas aplicações em fitoterápicos (WU; YANG; ZHANG, 2023).

A variação sazonal da composição química do óleo essencial de *Protium heptaphyllum* é evidente ao comparar os resultados obtidos nos períodos seco e chuvoso. Enquanto na quadra seca o o-cimeno alcançou uma concentração significativamente maior, na quadra chuvosa houve predomínio de α -pineno e β -pineno. Essa diferença pode ser atribuída à maior volatilidade do o-cimeno em climas secos, enquanto as condições úmidas podem favorecer a estabilidade dos pinenos.

A coleta de resina durante períodos chuvosos parece promover uma diversidade maior de compostos, o que pode ampliar o espectro de aplicações desse óleo essencial. A identificação de 22 componentes durante a quadra chuvosa sugere que essa resina pode ser explorada de forma ainda mais abrangente, principalmente para o desenvolvimento de produtos cosméticos e farmacêuticos devido à presença de compostos como o eucaliptol, que, além das suas propriedades terapêuticas, é amplamente utilizado como fragrância em cosméticos.

Conclusões

A análise cromatográfica dos óleos essenciais de *Protium heptaphyllum* coletados em diferentes períodos climáticos mostra uma variação significativa na composição química, que parece estar diretamente influenciada pelas condições ambientais. A maior concentração de monoterpenos durante a quadra seca pode ser atribuída à volatilização favorecida pelo clima mais seco, enquanto a quadra chuvosa apresentou uma diversidade maior de componentes, sugerindo que diferentes condições climáticas podem ser manipuladas para maximizar o rendimento e a diversidade de constituintes bioativos. Os resultados obtidos neste estudo evidenciam a complexidade química do óleo essencial de Breu Branco, destacando compostos com elevado potencial bioativo. A identificação precisa dos componentes contribui para a compreensão dos mecanismos de ação do Breu Branco, justificando seu uso na medicina tradicional e abrindo possibilidades para desenvolvimento de novos produtos terapêuticos. A influência do período chuvoso sobre a composição química também destaca a importância de se considerar fatores ambientais em estudos futuros.

Agradecimentos

Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Referências

- ADAMS, R. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 4.1th ed. **Allured Pub. Corp.** New York, 2017.
- BRANDÃO, M. G. L. et al. Plantas medicinais brasileiras descritas por Guimarães Rosa. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 116, p. 467-473, 2008.



- AWUCHI, C. G., et al. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. ed.6, **Elsevier Science**. 2019.
- CHAVES, C. et al. Uso popular de plantas medicinais no Brasil. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 17, p. 579-584, 2015.
- COLVILLE, A. et al. Understanding plant secondary metabolites. **Springer Nature**. 2020.
- DALY, D. C. et al. Burseraceae in Brazil: Protium and its Allies. **Phytotaxa**, v. 527, n. 1, p. 1-23, 2022.
- DE SANTANA, B. P. et al. Óleos essenciais com atividade carrapaticida contra *Rhipicephalus (Boophilus) microplus* e *Rhipicephalus sanguineus*: uma revisão: Aceites esenciales con actividad garrapaticida contra *Rhipicephalus (Boophilus) microplus* y *Rhipicephalus sanguineus*: una revisión. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 15, p. e178111537030-e178111537030, 2022.
- HARKAT-MADOURI, L. et al. The pharmaceutical potential of plant-derived compounds. **Pharmaceutical Journal**. 2015.
- HERNÁNDEZ-VÁZQUEZ, L. et al. *Protium heptaphyllum* and its products in Mexico. **Economic Botany**, v. 64, p. 132-138, 2010.
- MOBIN, M. et al. Distribution of *Protium heptaphyllum* in the Amazon Basin. **Biotropica**, v. 48, p. 208-214, 2016
- OLIVEIRA, A. et al. Economic potential of resinous plants in Brazil. **Economic Botany**. 2004.
- PAQUOT, C. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. ed.6. **Elsevier**, 2014 188p.
- ROCHA, G. F. et al. Medicinal applications of Brazilian resinous plants. **Journal of Ethnopharmacology**. 2022.
- SMITH, J. R. Distribution and uses of *Protium heptaphyllum* in Brazil. **Brazilian Journal of Botany**. 2023.
- WESTON-GREEN, K.; CLUNAS, H.; JIMENEZ NARANJO, C. A review of the potential use of pinene and linalool as terpene-based medicines for brain health: discovering novel therapeutics in the flavours and fragrances of cannabis. **Frontiers in psychiatry**, v. 12, p. 583211, 2021.
- WU, X.; YANG, Y.; ZHANG, H. Microbial fortification of pharmacological metabolites in medicinal plants. **Computational and Structural Biotechnology Journal**, 2023.