



## ESTUDO DE ESPÉCIES DE COPAÍFERAS DO ESTADO DO PARÁ

Sandy dos Santos Rocha (Bolsista/Apresentador)<sup>1</sup> – Unifesspa  
*sandy.rocha@unifesspa.edu.br*

Simone Yasue Simote Silva (Coordenadora do Projeto)<sup>2</sup> - Unifesspa  
*e-mail: simote@unifesspa.edu.br*

**Agência Financiadora:** FAPESPA

**Eixo Temático/Área de Conhecimento:** Ciências Exatas e da Terra/Química

### 1. INTRODUÇÃO

Na Amazônia encontra-se mais de 300 espécies de plantas medicinais<sup>1</sup>. Dentre essas espécies, a copaíba, a Farmacopeia Medicinalis a classifica como gênero Copaífera de subfamília Caesalpinoideae, família Leguminosae, subordem Dicotiledônea, ordem Angiosperma, classe Pteridophytae e reino Plantae. Possui 72 espécies do gênero<sup>2</sup>, delas, 16 espécies são achadas no Brasil, e 4 ocorrentes na região Amazônica: *Copaifera officinalis* L., *Copaifera reticulada* Ducke, *Copaifera multijuga* Hayne e *Copaifera paupera* Herzog Dwyer. As copaíferas podem atingir até 40 metros de altura. Podem viver de 200 a 400 anos e compreende diversas espécies que produzem um óleo-resina, que são extraídos do tronco a partir dos canais secretores. O óleo-resina tem como característica um exsudado constituído de 46,9 % de uma parte resinosa, sólida que não é volátil formada de ácidos diterpênicos e outra parte 53% formada por óleo essencial de hidrocarbonetos e alcoóis sesquiterpênicos<sup>3</sup>. Algumas pesquisas apontam que podem haver diferenças quanto as concentrações de óleo-resina produzidos pelas copaíbas e as concentrações das substâncias que os constituem<sup>4</sup>.

Mesmo que estudos tenham sido feitos sobre a taxonomia do gênero Copaífera nos últimos anos, ainda há dificuldades de se reconhecer as espécies ocorrentes na Amazônia brasileira, sendo assim, este trabalho tem o objetivo geral realizar o estudo químico de duas espécies do gênero Copaífera do estado do Pará através das análises por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (CG/EM) tanto dos óleos resinas, como dos óleos voláteis isolados destes.

### 2. MATERIAS E MÉTODOS

As amostras dos óleos resinas de duas espécies de copaíferas foram cedidas pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) coletadas em área de preservação no município de Parauapebas-PA, no mês de julho de 2018 e foram codificadas como A1 e A2.

Realizou-se a extração do óleo essencial através de hidrodestilação em sistema de vidro tipo Clevenger durante 3 horas, utilizando-se uma manta aquecedora analógica LS Logen mantida a 60% da capacidade após o início da ebulição, acoplada a um sistema de refrigeração para manutenção da temperatura da água de condensação. Em seguida retirou-se o óleo do Clevenger e armazenou em tubos do tipo ependoff, levando-os em seguida para geladeira a 5°C. Para a extração foi utilizado balão de fundo redondo de 500 mL, 25g da amostra do óleo-resina e 250 mL de água destilada. O mesmo procedimento foi utilizado para as duas amostras.

O rendimento percentual do óleo foi calculado em ml/100g de amostra seca. Onde  $V_{\text{óleo}}$  = volume do óleo e  $P$  = massa da amostra, em gramas. Através da seguinte equação:

<sup>1</sup>Graduanda em Licenciatura em Química - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

<sup>2</sup>Doutora em Química - Professora Associada da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (FAQUIM/ICE/Unifesspa).

# VI Seminário de Iniciação Científica

Pesquisa na Amazônia: Novos cenários

27 a 29 de Outubro de 2020

On-line pela plataforma Google Meet

UNIFESSPA | PROPIT

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{V_{\text{óleo}} \times 100}{P(g)} \quad (\text{eq.01})$$

As análises dos óleos resinas e dos óleos essenciais foram realizada no Laboratório de Análises Químicas da Faculdade de Química/ICE, utilizando-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de Massas (GC-MS) - Shimadzu, operando no modo de impacto eletrônico (70 eV) e com coluna capilar HP-5MS 5% phenyl methyl Silox (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura do filme da fase estacionária). O hélio foi utilizado como gás de arraste a uma pressão de 8.2371 psi e velocidade de 36.623 cm/s. A programação de temperatura para o forno foi: temperatura inicial de 60°C mantida por 10 minutos; aumentando 5°C/min até 150°C, sendo esta temperatura também mantida por 5 minutos em seguida aumentando 5°C/min até 280°C e mantida por 10 minutos. As temperaturas do injetor e da interface do detector foram de 250°C e 280°C, respectivamente. O volume de injeção foi de 1,0 µL com razão de split 20:1. A faixa de massas foi de m/z 45-450.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rendimentos das extrações: Foi extraído 1,976 gramas de óleo essencial da amostra A1, sendo o rendimento de 7,905%. Já o óleo essencial obtido da amostra A2 foi de 1,033 gramas e rendimento de 4,134 %. A diferença de rendimentos pode ser relacionada a fatores como: periodicidade das chuvas no período da extração e de fatores abióticos como temperatura<sup>5</sup>. A média de temperatura máxima para o mês de julho, mês da coleta, foi de 34°C, e mínima de 22°C. A precipitação constante a cerca de 7%, e a média de precipitação de chuva móvel em 10 milímetros<sup>6</sup>, podendo supor que, o verão da região é um dos fatores que pode influenciar nos rendimentos de diferentes óleos essenciais de copaíba<sup>6</sup>.

Através das análises por CG-EM das amostras de óleo-resina por CG/EM das amostras A1 e A2 observou-se a presença de diversos compostos químicos apresentados nas figuras 1 e 2, respectivamente.

Figura 01: Compostos da óleo-resina A1.

Numeração	T.R (min)	Composto	F.M
1	12.083	β-elemeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
2	12.413	Cariofileno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
3	12.70	α-Bergamoteno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
4	12.531	α-Guaieno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
5	12.585	Guaia-6,9-dieno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
6	12.727	α-Humuleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
7	13.023	β-Selineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
8	13.154	α-Bulneseno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
9	13.373	α-Bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>

T.R= tempo de retenção F.M= fórmula molecular

Fonte: <sup>1</sup>

Figura 02: compostos da óleo-resina A2.

Numeração	T.R (min)	Composto	F.M
1	11.953	α-Copaeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
2	12.051	β-elemeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
3	12.243	Cipereno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
4	12.413	Cariofileno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
5	12.470	α-Bergamoteno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
6	12.531	α-Guaieno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
7	12.583	Guaia-6,9-dieno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
8	12.726	α-Humuleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
9	13.023	β-Selineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
10	13.153	α-Bulneseno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
11	13.373	α-Bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>

T.R= tempo de retenção F.M= fórmula molecular

Fonte: <sup>1</sup>

Alguns dos compostos identificados no óleo-resina A1 coincidiram com os já relatados na literatura, como α-humuleno; β-selineno; α-guaieno, α-bergamoteno e cariofileno o mais comumente estudado, devido a relatos de diversas atividades biológicas como anti-edêmico, fagorrepelente, anti-inflamatório, antitumoral e antialérgico<sup>7,8</sup>. Os mesmos compostos foram identificados na análise de óleo-resina A2, além de mais dois compostos: o cipereno e o α-copaeno, ambos sesquiterpenos<sup>7</sup>.

Os óleos essenciais 1 e 2 analisados por CG/EM apresentaram as composições químicas apresentadas nas figuras 3 e 4 respectivamente.

# VI Seminário de Iniciação Científica

Pesquisa na Amazônia: Novos cenários

27 a 29 de Outubro de 2020

On-line pela plataforma Google Meet

UNIFESSPA | PROPIT

Figura 03: Compostos do essencial 1.

Numeração	T.R	Composto	F.M
1	3.205	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
2	3.265	2,5-Dimetiltetrahydrofuran	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
3	4.580	1-metilciclohexeno	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>
4	4.995	Hexan-3-ona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
5	5.115	Butil metil cetona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
6	5.270	Hexan-3-ol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
7	6.020	Hexametiltetrakisiloxano	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>
8	7.170	6,6-dimetilhepta-2,4-dieno	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
9	9.785	Biciclo[3.1.1]heptano-6,6-dimetil-2-metileno-(1S)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
10	11.395	β-Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
11	11.670	p-Ment-3-eno	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>
12	12.025	Mirceno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
13	13.420	D-limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
14	13.835	α-Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
15	16.410	6-metil-3,5-heptadien-2-ona	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O
16	17.365	4-Acetil-1-metilciclohexeno	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O
17	24.715	δ-Elemento	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
18	25.645	Ciclosativeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>

Fonte: <sup>1</sup>

Figura 04: Compostos do essencial 1.

19	26.035	Copaeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
20	26.595	β-elemento	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
21	27.680	Cariofileno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
22	28.875	Guaia-6,9-dieno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
23	29.180	α-Humuleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
24	29.230	Rotundeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
25	29.390	Aristolocheno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
26	30.360	β-Selineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
27	30.885	β-Bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
28	30.970	γ-Cadineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
29	31.435	α-Bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
30	31.905	Germacreno B	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
31	32.730	Óxido de cariofileno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
32	33.315	epóxido humuleno II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
33	34.490	Pogostol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
34	35.210	α-bisabolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
35	43.590	Óxido Manool	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O
36	44.225	Kaur-16-eno	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>
37	49.550	Labdano-7,13-dien-15-ol	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O

T.R= tempo de retenção F.M= fórmula molecular

Fonte: <sup>1</sup>

Figura 05: Compostos do essencial 1.

Numeração	T.R	composto	F.M
1	3.170	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
2	3.400	2,5-Dimetiltetrahydrofuran	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
3	4.980	Hexan-3-ona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
4	5.100	Butil metil cetona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
5	9.785	Biciclo[3.1.1]heptano-6,6-dimetil-2-metileno-(1S)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
6	12.035	Mirceno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
7	13.430	D-Limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
8	14.235	β-Ocimeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
9	16.425	6-metil-3,5-heptadien-2-ona	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O
10	17.380	4-Acetil-1-metilciclohexeno	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O
11	23.515	Carvaerol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O
12	24.735	δ-Elemento	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
13	25.140	α-Cubebeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
14	25.710	Ciclosativeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
15	27.680	Cariofileno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
16	28.935	β-Sesquifelandreno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
17	29.365	α-Humuleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>

Fonte: <sup>1</sup>

Figura 06: Compostos do essencial 1.

18	29.680	γ-Muroleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
19	29.680	Trans-β-Bergamoteno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
20	29.975	β-Selineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
21	30.990	β-Bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
22	31.085	γ-Cadineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
23	31.265	γ-Bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
24	31.335	1,4-Cadinadieno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
25	31.550	α-Bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
26	31.745	trans-hidrato de Sesquisabineno	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
27	31.960	Germacreno B	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
28	32.055	β-Calacoreno	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>
29	32.260	Cariofileno Álcool	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
30	32.735	Óxido de Cariofileno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
31	33.325	epóxido humuleno II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
32	34.480	α-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
33	35.040	Cadaleno	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>
34	35.210	α-bisabolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
35	43.565	Óxido monool	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O
36	44.170	Kaur-16-eno	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>

T.R= tempo de retenção F.M= fórmula molecular

Fonte: <sup>1</sup>

A amostra de óleo essencial 1 tem cinco compostos pertencentes a classe dos sesquiterpenos os quais também foram encontrados no óleo resina A1, sendo esses os compostos: 20, 22, 23, 26 e 29. Além deles, mais sete compostos δ-elemento; β-bisaboleno; B-germacreno, compostos estes já relatados na literatura<sup>7,8</sup>. Diterpenos como: óxido manool e o diterpeno labdano-7,13-dien-15-ol<sup>10</sup>. Também identificados os monoterpênicos: D-limoneno, mirceno, α-pineno e outros compostos de origem metabólica da copaífera. Na amostra de óleo essencial 2 se encontram três compostos que fazem parte da óleo-resina A2 e dezoito compostos do essencial 1, respectivamente: 17, 20, e 25 e os 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 14, 21, 27, 30, 31, 34,



35 e 36 dentre sesquiterpenos, diterpenos, monoterpenos e outros<sup>9</sup>. Ainda estão presentes outros compostos recorrentes na literatura, como:  $\alpha$ -cubebeno e  $\gamma$ -Muroleno, sesquiterpenos comuns em óleo de copaíba<sup>7,8</sup>.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do estudo de duas amostras de óleo-resina de copaíba e seus respectivos óleos essenciais, foi possível por técnica de CG/MS verificar seus principais componentes químicos, a relação de variabilidade entre as substâncias da mesma espécie, e a particularidade de rendimento das amostras.

#### REFERÊNCIAS (Conforme ABNT).

1. SOUZA, A. E. **Plantas medicinais e tecnologias sociais para o desenvolvimento local na Amazônia: A experiência do Estado do Amapá**. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Naturais e Desenvolvimento). Universidade Federal do Pará. Macapá, 2016
2. YAMAGUCHI, M. H. **Óleo de copaíba e suas propriedades medicinais: revisão bibliográfica**. Revista Saúde e Pesquisa, Maringá, v. 5, n. 1, p. 137-146, 2012
3. CORREIA, R. M. **Análise das propriedades físico-químicas do óleo-resina de copaíba (*Copaifera paupera*) Herzag Dwyir associado ao agregado trióxido mineral**. Dissertação (mestrado em ciências e inovação tecnológica). Universidade Federal do Acre. Rio Branco, 2017
4. OLIVEIRA, E. C. P; LAMEIRA, O. A; ZOGHBI, M. G. **Identificação da época de coleta do óleo-resina de copaíba (*Copaifera spp.*) no município de Moju, PA**. Revista Nacional de Plantas Mediciniais, Botucatu, v. 8, n. 3 p. 14-23, 2006
5. VALENTIM, A. J; SOARES, E. C. **Extração de óleos essenciais por arraste de vapor**. Sequência didática. Universidade Federal do Mato-Grosso. Cuiabá, 2017
6. Condições meteorológicas médias de Marabá. **Weather Spark**, 2019. Disponível em: <https://pt.weatherspark.com/y/29998/Clima-característico-em-Marabá-Brasil-durante-o-ano#Sections-Temperature>. Acesso em 20 de dez. 2019
7. VEIGA JUNIOR, V. F; PINTO, A. C. **O Gênero *Copaifera* L.** Revista Química Nova, v. 25, n. 2, p. 273-286, 2002.
8. BARBOSA, P. C. S. **Padronização de óleos de *Copaifera multijuga Hayne* por meio de técnicas cromatográficas**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2012
9. LIMA, M. C. F; SILVA, L. S; VEIGA JUNIOR, V. F; WIEDEMANN, L. S. M. **Quantificação do  $\beta$ -cariofileno para o controle de qualidade dos óleos de copaíba (*Copaifera multijuga Hayne*)**. Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.6, n.1, p. 608-623, 2020
10. KARIOTI, A; SKAL TSA, H; DEMETZOS, C; PERDETZOGLOU, D; ECONOMAKISE, C.D; SALEM, A.B. **Effect of nitrogen concentration of the nutrient solution on the volatile constituents of leaves of *salvia fruticosa* mil. In solution culture**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 51, n.22, p. 6505-6508, 2003.





# VI Seminário de Iniciação Científica



*Pesquisa na Amazônia: Novos cenários*



 27 a 29 de Outubro de 2020

 On-line pela plataforma Google Meet



 UNIFESSPA | PROPIT