



Estimulo para produção de resina em *Protium hebetatum* Daly e avaliação dos constituintes químicos voláteis¹

Thiago Augusto Araujo Correia Lima², José Eduardo Lahoz da Silva Ribeiro³, Marcia Ortiz Mayo Marques⁴, Roselaine Facanali⁴, Maria da Paz Lima^{5*}

Resumo

Protium hebetatum Daly é uma das espécies dominantes na Amazônia Central conhecidas por produzir resinas que são utilizadas para uso próprio ou para comercialização em centros urbanos. No presente trabalho, a produção de resina em dois indivíduos dessa espécie foi induzida, bem como os componentes voláteis dos seus óleos essenciais determinados com o objetivo de fornecer subsídios ao aproveitamento de produtos resiníferos na região amazônica. A indução da resina no tronco foi conduzida na Reserva Ducke com as árvores de nº 1659 e 1660, com uma solução de ácido 2-cloroetilfosfônico (ethephon). Para obter os óleos essenciais utilizou-se sistema de Clevenger, cujos rendimentos foram de 22,17 e 18,22%, respectivamente, sendo que a composição foi determinada com auxílio de CG/EM. Os resultados mostram que a árvore 1659 não produziu resina no seu tronco após 90 dias, enquanto a árvore 1660 foi possível coletar resinas em 30, 51 e 90 dias. Os óleos essenciais foram caracterizados por ter dez constituintes químicos voláteis, nove são monoterpenos, predominando o α -pineno (28,9-23,7%), *o*-cimeno (18,03-31,16%) e limoneno (31,89-14,95). A presença de *o*-cimeno em concentrações altas não havia sido relatado em resina de *Protium*, o *p*-cymeno é o monoterpeno com anel aromático predominante em resina de algumas espécies do gênero. A indução para produção de resina é promissora para aumento da matéria-prima e os rendimentos dos seus óleos essenciais, no entanto necessita-se de estudos para uma melhor exploração sustentável.

Palavras-Chave: Resinagem, óleos essenciais, limoneno, α -pineno, *orto*-cimeno

Stimulus for the production of resin *Protium hebetatum* Daly and evaluation of volatile chemical constituents. *Protium hebetatum* Daly is a dominant species in Central Amazonia known to produce resins utilized for own use or commercialization in urban centers. In this paper, resin production was induced in two individuals of this species and evaluated the volatile components of the essential oils to provide input to the exploitation of resiniferous products in the Amazon region. The experiment was conducted at the Reserva Ducke with trees numbers 1659 and 1660 using a solution of 2-chloroethylphosphonic acid (ethephon). The tree 1659 does not produce resin in the trunk, resins of tree 1660 were collected at 30, 51 and 90 days after experiment. The essential oils obtained by Clevenger system presented high yields (22.17- 18.22%) and were analyzed by GC/MS. In the three essential oils were identified ten chemical constituents, nine are monoterpenes, predominating α -pinene (28.9-23.7%), *o*-cymene (18.03-31.16%) and limonene (31,89-14.95%). The presence of *ortho*-cymene in high concentrations has not been reported in resin of *Protium*, the *p*-cymene is the monoterpene with aromatic ring predominant in resin of some species of the genus. Induction for production of resin is promising to increase the raw material and the yields of their essential oils, however need to studies to a more sustainable exploitation.

¹ Projeto de Pesquisa no âmbito do Programa Integrado de Pesquisa & Inovação Tecnológica - PIPT da FAPEAM

² Aluno de Iniciação Científica, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Coordenação de Inovação Tecnológica, Avenida André Araújo, 2936, Caixa Postal 478, CEP 69060-001, Manaus-Brasil

³ Professor Dr., Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Biologia Animal e Vegetal, Jardim Portal de Versalhes 1, Caixa Postal 10011, CEP 86057970, Londrina- Brasil

⁴ Pesquisadora Dra. Instituto Agrônomo de Campinas, Av Barão de Itapura, 1481, CP 28, 13012-970, Campinas-Brasil

⁵ Pesquisadora Dra. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Coordenação de Inovação Tecnológica, Avenida André Araújo, 2936, Caixa Postal 478, CEP 69060-001, Manaus-Brasil, *mdapaz@inpa.gov.br

Key-words: Resining, essential oils, limonene, α -pinene, *ortho*-cymene

1. Introdução

Bursaceae está entre as cinco famílias de arbóreas dominantes na Amazônia Central (MILLIKEN, 1998). *Protium* Burm. f. é um gênero pantropical com cerca de 146 espécies tendo como centro de diversidade a Amazônia, onde ocorrem 73 espécies das quais 72 são endêmicas na região (DALY, 1992).

Protium hebetatum Daly é uma das espécies dominantes na Amazônia Central e pode ser encontrada em todos os ambientes nas proximidades de Manaus. Como em outras espécies de gênero seus indivíduos exsudam resinas que são encontradas em todas as partes da planta.

Popularmente chamada de “breu branco”, denominação utilizada para várias outras espécies de *Protium* na região, a resina exsudada das árvores após exposição, é coletada para uso próprio ou para comercialização em centros urbanos. Nos experimentos e observações de campo conduzidos por Plowden (2001) ficou evidenciado que grandes quantidades de resinas exsudadas dos troncos das árvores de breus, são induzidas, na maioria das vezes, pela atividade de besouros de uma espécie do gênero *Sternocoelus* (Coleoptera: Curculionidae). Outros artrópodos, como dípteros do gênero *Alipumilio* (Syrphidae), podem estar presentes, embora não sejam os indutores primários da exsudação.

No presente trabalho, induziu-se a produção de resina em *P. hebetatum* e avaliou-se os componentes voláteis dos seus óleos essenciais visando fornecer subsídios ao aproveitamento de produtos resiníferos na região.

2. Material e Método

Trabalho de campo e obtenção dos óleos essenciais

O trabalho de campo foi realizado na Reserva Florestal Adolpho Ducke (AM-010, Km 26) com as árvores identificadas pelos números 1660 e 1659 localizada em floresta de platô. Para estimular a produção de resina, foi feito um furo de 0,5 cm de diâmetro, à altura de 1,30 m, no tronco e utilizou-se uma solução de ácido 2-cloroetilfosfônico (ethephon). No controle utilizou-se apenas água destilada no furo. As resinas foram coletadas em 30, 51 e 90 dias após o experimento e depois esta árvore foi observada

durante 120 dias e constatando-se não ocorrer exsudação de resina. Os óleos essenciais das resinas das três coletas foram obtidos por extração por hidrodestilação em sistema de Clevenger (4 horas).

Análise dos constituintes voláteis

As análises dos óleos foram efetuadas por CG/EM (Shimadzu, QP-5000), equipado com coluna capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), operando nas seguintes condições: gás de arraste: hélio (fluxo de 1,0 mL min⁻¹); temperatura do injetor e detector: 240 °C; volume de injeção: 1 μ L de solução (1 μ L óleo essencial/1mL acetato de etila), tipo split (1/20), programação de temperatura: 60-240 °C (3 °C min⁻¹); impacto eletrônico: 70 eV.

Os componentes foram identificados com base nos espectros de massas, índices de retenção (IR) e comparação com os dados da biblioteca do sistema CG-EM (Nist. 62 lib.) e literatura (MCLAFFERTY e STAUFFER 1989). Os índices de retenção (IR) foram calculados utilizando-se uma série homóloga dos *n*-alcanos nas mesmas condições de operação (ADAMS, 2001).

Resultados e Discussão

Na árvore 1659 não houve exsudação e na 1660 (Figura 1) a produção maior de resina foi na primeira extração (RPB-1), obtida após 30 dias de aplicação do ethephon. Também foi a resina dessa extração que forneceu o maior teor de óleo essencial (Tabela 1). O teor de óleo essencial foi considerado alto nas 3 extrações.



Figura 1. Exsudação de resina na árvore n^o 1660

Tabela 1. Coleta de resina e teores dos óleos essenciais de *P. hebetatum*

Coleta da resina	Quant. de resina (g)	Teor do óleo essencial (%)
1ª (RPH-1)	81,17	22,17
2ª (RPH-2)	76,80	18,22
3ª (RPH-3)	13,57	18,40

Tabela 2. Constituintes voláteis (%) dos óleos essenciais de resina estimulada por ethephon

Constituintes	IK	RPH-1	RPH-2	RPH-3
triciclono	925	0,38	0,36	0,28
α -pineno	932	28,9	24,32	23,7
sabineno	971	1,33	1,57	0,54
β -pineno	976	4,72	4,27	2,82
<i>orto</i> -cimeno	1023	18,03	22,87	31,16
limoneno	1029	31,89	22,34	14,95
1,8-cineol	1030	3,56	6,04	4,59
canfora	1144	0,19	0,14	0,96
α -terpineol	1194	0,61	1,55	2,46
β -cubebeno	1391	0,38	0,35	0,23
Total identificado		89,99	83,81	81,69

monoterpenos não oxigenados = 6 monoterpenos

oxigenados =3

sesquiterpeno não oxigenado=1

Nos três óleos essenciais foram identificados dez constituintes químicos voláteis: nove monoterpenos e um sesquiterpeno (tabela 2). Predominaram na composição os monoterpenos hidrocarbonetos α -pineno (28,9-23,7%); *orto*-cimeno (18,03-31,16%) e limoneno (31,89-14,95%) (Figura 2) Apenas três monoterpenos oxigenados foram detectados e estes em baixas concentrações: 1,8-cineol (6,04-3,56%), cânfora (0,19-0,14%) e α -terpineol (2,46-0,61%). O β -cubebeno (0,38-0,23%) foi o único sesquiterpeno detectado nas amostras de óleos essenciais. Foi interessante observar que depois da primeira extração houve a diminuição de α -pineno e limoneno e o aumento de *orto*-cimeno.

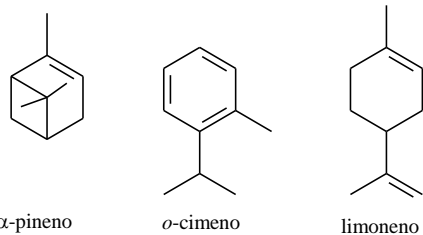


Figura 2. Constituintes voláteis predominantes nos óleos essenciais de *P. hebetatum*.

Em trabalho prévio avaliou-se os óleos essenciais obtidos a partir de resina da árvore 1660 produzida pelo estímulo de inseto (Figura 3) e os componentes majoritários foram *orto*-cimeno (35,8 e 38,9%), *cis*- β -dihidroterpineol (10,0 e 3,2%) e limoneno (9,0 e 11,7%). O α -pineno foi detectado com baixos teores (8,7 e 0,2%) (PINTO et al, 2010), caracterizando uma resina mais envelhecida quando comparada com a resina produzida por estímulo com ethephon relatada no presente trabalho



Figura 3. Resina de *P.hebetatum* induzida por larvas de Diptera

Nesse estudo a presença de alto teor de α -pineno era esperado pois a composição química dos voláteis de resina fresca de *Protium* tem sido associado com porcentagens significativas deste monoterpeno. O limoneno em alto teor também foi detectado na composição química da resina fresca de um espécime de *Protium strumosum* localizado no Bosque da Ciência do Campus do INPA-Manaus (Lima et al, 2014). A presença de *o*-cimeno em concentrações altas não havia sido relatado em resina de *Protium*, o monoterpeno com anel aromático *p*-cimeno é predominante na resina de algumas espécies do gênero (Siani et al, 1999; Ramos et al, 2000, Zoghbi et al 2005).

3. Conclusão

A indução para produção de resina é promissora para aumento da matéria-prima e rendimentos dos seus óleos essenciais, no entanto necessita-se de estudos para uma melhor exploração sustentável.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo auxílio financeiro (PIPT) e a



bolsa concedida a Thiago Augusto Araújo Correa Lima.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. Baylor University, Allured. 2001. 804p.

DALY, D.C. 1992. New taxa and combinations in *Protium* Burm. F. Studies in neotropical Burseraceae VI. **Brittonia**, v. 44, 280-299, 1992.

Essential oils from oleoresins of *Protium* spp. of the Amazon region. **Flavour Fragr. J.**, v. 15, 383-387, 2000.

LIMA, T. A. A. C.; ROCHA, K. R. A.; Melo, M.F.F.; MARQUES, M. O. M.; FACANALI, R. & LIMA, M. P. Caracterização morfológica e análise de voláteis da espécie resinífera *Protium spruceanum* (Benth.) Engl. do campus do INPA, Manaus-AM. **Sci. Amazon**, v. 3, p. 6-10, 2014.

MCLAFFERTY, F. W.; STAUFFER, D. **The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data**. New York: Wiley –Interscience Pub. 1989.

MILLIKEN, W. Structure and composition of one hectare of central Amazonian terra firme forest. *Biotropica*, v. 30, 530-537, 1998.

PINTO, D. S.; CARVALHO, L. E.; LIMA, M. P.; MARQUES, M. O. M.; FACANALI, R. & RIBEIRO, J. E. L. S. Volatiles of foliar rachis, branches and resin elicited by insects from *Protium hebetatum* grows wild in Amazon. **J. J. Essent. Oil Bearing Plants**, v. 13, 699-703, 2010.

PLOWDEN, C. The ecology, management and marketing of non timber forest products in the Alto Rio Guamá indigenous reserve (Eastern Brazilian Amazon) . (PhD Thesis). Pennsylvania: The Pennsylvania State University, 2001. 253p.

RAMOS, M. F. S.; SIANI, A. C.; TAPPIN, M. R. R.; GUIMARÃES, A. C. & RIBEIRO, J. E. L. S.

SIANI, A. C.; RAMOS, M. F. S.; LIMA, O. M.; SANTOS, R. R.; FERREIRA, E. F.; SOARES, R. O. A.; ROSAS, E. C.; SUSUNAGA, G. S.; GUIMARAES, 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*. **J. Ethnopharmacol.**, v. 66, 57-69, 1999.

ZOGHBI, M. G. B., ANDRADE, E. H. A., LIMA, M. P., SILVA, T. M. D. & DALY, D. C. The essential oils of five species of *Protium* growing in the north of Brazil. **J. Essent. Oil Bearing Plants**, v. 8, 312-317, 2005.