



Composição química das ceras de plantas

Glenda Quaresma Ramos¹, Henrique Duarte da Fonseca Filho²

Submetido 14/09/2016 – Aceito 19/12/2016 – Publicado on-line 18/01/2017

Resumo

As ceras vegetais possuem várias funções para as superfícies foliares, sendo principalmente as de proteção. Muitos estudos têm como objetivo a identificação dos compostos químicos da cera por meio de técnicas de espectroscopia, abrangendo desde a extração e o solvente utilizado até o tempo de extração. As análises, na maioria dos trabalhos revisados, são feitas por Cromatografia Gasosa e Infravermelha para a identificação dos compostos químicos. Este trabalho tem como objetivo fazer uma breve revisão de literatura a respeito da cera epicuticular de folhas e a identificação de seus compostos químicos.

Palavras-chave: cera epicuticular, espectroscopia, infravermelho, cromatografia gasosa.

Chemical composition of plant waxes. The plant waxes have several functions to leaf surfaces, being especially protective. Many studies have aimed to identify the chemical compounds of the wax through spectroscopic techniques, ranging from the extraction and solvent used until the time of extraction. The analysis, most of the reviewed studies are made by Gas Chromatography and infrared to identify of the chemical composition. This paper aims to briefly review the literature on the epicuticular wax sheets and identification of your chemical compounds.

Keywords: epicuticular wax, spectroscopy, infrared, gas chromatography.

¹ Mestre em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Amapá, Rod. Juscelino Kubitschek de Oliveira, Km 02 - Bairro Zerão, CEP 68902-280, Macapá, Amapá, Brasil.

² Professor Doutor do Laboratório de Óptica de Materiais, Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas. Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas, Brasil. hdfilho@ufam.edu.br

1. Introdução

Há milhares de anos atrás, devido às condições ambientais, as plantas desenvolveram uma camada multifuncional denominada cutícula ou membrana cuticular e representou uma grande interface com o meio ambiente. A cutícula é considerada a parte mais importante da epiderme e é a primeira barreira à entrada de produtos químicos aplicados via foliar, tendo sido alvo de diversas pesquisas enfatizando a sua natureza e os fatores que influenciam a sua permeabilidade (HOLLOWAY, 1982; BUKOVAC et al., 1995; KOCH, 2008).

A composição química do revestimento cuticular é variada, sendo a cutina e a cera os principais constituintes, podendo ser utilizados para comparação dentro das espécies de um mesmo gênero. A cutícula é composta pela cutina, uma matriz de lipídios polimerizados; permeada por ceras cuticulares e cobertas por ceras epicuticulares (HOLLOWAY, 1982; HEREDIA, 2003). As ceras são formadas por hidrocarboneto, álcool, cetona, aldeído e ácido graxo e também podem estar presentes compostos cíclicos e aromáticos como flavonóides e terpenóides (TULLOCH, 1976; BACKER, 1982, BIANCHI, 1995).

Segundo Koch et al. (2008), as ceras apresentam diferentes características morfológicas e todas as superfícies das plantas são cobertas por cera, mesmo que seja por uma fina camada ou por pequenos grânulos. Essa morfologia diversificada pode ser determinante para caracterizar um gênero ou uma espécie.

2. Metodologia

Para esta revisão de literatura sobre a composição química das ceras de plantas buscou-se publicações do período de 1980 a 2015 nas bases de dados eletrônicas PUBMED e MEDLINE com as seguintes palavras: wax, epicuticular wax, wax of the plant, epicuticular wax composition.

3. Métodos de extração das ceras de plantas

As ceras cuticulares das plantas são geralmente extraídas por imersão do material vegetal em um solvente orgânico por um período de tempo (BAKKER et al., 1998; HAMILTON, 1995; JETTER et al., 2006; STAMMITTI et al, 1996), sendo os mais utilizados o clorofórmio, diclorometano, hexano, éter de petróleo e tolueno. O método de extração é normalmente realizado à temperatura ambiente (HAAS et al, 2001; SZAFRANEK et al, 2008). Muito se discute a respeito do tempo de imersão do material no solvente, muitos trabalhos determinam um tempo de 30 segundos, em outros estudos se afirma que esse tempo faz com que sejam extraídos outros componentes devido a ruptura de células (RIEDERER e MÜLLER, 2006).

Além dos métodos químicos utilizando solventes, as ceras epicuticulares também podem ser isoladas por métodos mecânicos (ENSIKAT et al, 2000; JETTER, 2000; RIEDEL et al, 2007). Essas técnicas podem ser utilizadas para a distinção entre as ceras cuticulares e epicuticulares, e também verificar as diferenças químicas entre as partes de uma mesma planta, por exemplo, entre as faces adaxial e abaxial de uma mesma folha (JETTER et al, 2000, BUSCHHAUS et al, 2007).

4. Identificação de compostos químicos

Entre as várias técnicas disponíveis para a caracterização de ceras, as cromatográficas e técnicas espectroscópicas são consideradas as mais utilizadas, dentre elas, se destacam as de Cromatografia Gasosa e de Infravermelho, respectivamente.

A radiação no Infravermelho (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, esta situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A espectroscopia no infravermelho fornece



evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular.

Outra técnica muito utilizada para identificar seletivamente e quantificar os componentes de ceras cuticulares é a Cromatografia Gasosa (CG). Uma extração de 1 a 10 cm² de área de superfície da planta deve produzir uma quantidade suficiente de cera para uma única análise por GC (JETTER et al, 2006). A identificação é realizada com base na característica dos fragmento e íons moleculares, sendo descritos na literatura (HAMILTON, 1995; EVERSLED, 1992).

Estudos realizados por Guimarães et al. (2009) com o objetivo de determinar a composição química da cera epicuticular dos biótipos de azevém resistente e suscetível ao glyphosate, verificou que este material apresenta uma mistura de compostos de cadeia curta, essas observações foram indicadas pelas bandas características no infravermelho (3.500-3.200 cm⁻¹/deformação de O-H; 2.910 e 2.810 cm⁻¹/deformação de CH₂ e CH₃; uma banda fica em 1.732 cm⁻¹/deformação C=O de éster; 1.412-1.402 cm⁻¹/deformação CH e 720 cm⁻¹/deformação de CH₂). Os grupos de compostos observados na cera epicuticular dos dois biótipos foram álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Para complemento, foram também realizadas medidas de cromatografia gasosa, sendo observado em maior proporção nos biótipos resistente e suscetível de azevém foi o composto hexacosan-1-ol.

Ferreira et al. (2005) verificaram a composição química de ceras de cana de açúcar por meio de IV e CG. Nas análises de IV observaram as bandas em 2.915 e 2.846 cm⁻¹ (deformação de CH₂ e CH₃), 1.726 cm⁻¹ (deformação de C=O de éster), 1.225-1.272 cm⁻¹ (deformação de C-O) e 719 cm⁻¹ (deformação de [CH₂]_n, n>4). Os grupos de compostos observados na cera epicuticular dos cinco cultivares foram hidrocarbonetos, álcoois, esteróides, ácidos graxos e aldeídos. Nas análises de CG foram encontrados mais de 50 constituintes.

Cheng et al. (2006) compararam a composição química da cera de folhas de flor de lótus verde e quando submetida ao aquecimento. Com base nos dados de IV, observaram que a cera presente na superfície da folha verde e da aquecida não parecem sofrer qualquer alteração na composição química. As bandas em 2915 e 2850 cm⁻¹ (C-H primário) permanecem o mesmo em ambas as análises, e não há nenhum crescimento evidente de novos picos. Porém, foram observadas mudanças na intensidade dos picos, segundo o autor podem sugerir uma quantidade menor de cera na superfície das folhas aquecidas. Em contrapartida, essa diminuição relativa no sinal a partir da cera pode ser também devido à detecção superficial da profundidade da medição do FTIR-*Fourier Transform Infrared*- (~1mm), que sonda apenas a composição do topo dos montes de cera.

Szafranek et al. (2008) verificaram os compostos químicos da cera de duas espécies do gênero *Salix* sp por meio de Cromatografia Gasosa, de acordo com os estudos os principais compostos encontrados foram álcoois primários de cadeia longa que variaram em comprimento de C22 a C30. O álcool mais abundante foi n-hexacosanol (C26). A segunda grande classe de compostos de cera consistiu de ácidos graxos, sendo os mais presentes o hexacosanóico (C26), octacosanóico (C28) e ácido tetracosanóico (C24). Também verificou-se a presença de aldeídos nas ceras, sendo o principal componente n-hexacosanal. Dos estes encontrados os mais abundantes foram heptacosano (C27), nonacosano (C29) e pentacosano (C25).

Magina et al. (2009) detectaram dois principais compostos em cera epicuticular de *Eugenia beaurepaireana* (Myrtaceae), identificadas como α - e β - amirina por GC, observados pelo índice de retenção em relação aos padrões e co-injeção com padrões autênticos. A identificação foi confirmada por RMN (Ressonância Magnética Nuclear) (MAHATO e KUNDU, 1994) e os dados espectrais destes compostos isolados ficando de acordo com a literatura (PARK et al, 2004).



Alguns constituintes menos comuns incluem hidrocarbonetos de cadeia ramificada, alcanos, ácidos graxos de cadeia ramificada, ésteres de metilo, ésteres de ácido benzóico, os acetatos, e muitos outros. Compostos cíclicos também são comuns em ceras de superfície, tais como: terpenóides e esteróis e os seus ésteres; compostos aromáticos foram encontrados em apenas algumas poucas espécies (HAMILTON, 1995; KOLATTUKUDY, 1976; RIEDERER e MÜLLER, 2006).

5. Conclusão

As Ceras vegetais da superfície são misturas complexas de compostos alifáticos e compostos cíclicos. As ceras da superfície das plantas consistem de vários grupos de lipídios de cadeia longa, tais como hidrocarbonetos, ésteres de ceras, ácidos graxos, álcoois, aldeídos e cetonas.

As melhorias nas técnicas analíticas levaram à caracterização de compostos de superfície de plantas e fornecem novos conhecimentos em ecologia química. Utilizando técnicas de espectroscopia em conjunto, os resultados podem ser aprimorados e mais confiáveis.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores 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

BAKKER, M.I.; BAAS, W.J.; SIJM, D.T.H.M. & KOLLÖFFEL, C. Leaf wax of *Lactuca sativa* and *Plantago major*. *Phytochemistry*, Vol.47, n.8, 1998, p. 1489-1493.

BAKER, E.A. Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes, In: CUTLER, D.J., ALVIN, K.L., PRICE, C.E. *The Plant Cuticle*, 139-165, Linnean Society of London, Academic Press, London, 1982.

BIANCHI, G. Plant waxes. In: HAMILTON, R.J. *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions*, p. 175-222, The Oily Press, 1995.

BUKOVAC M. J PETRACEK., P. D. Rheological properties of enzymatically isolated tomato fruit cuticle. *Plant Physiol.* v. 109, 1995, p. 675-679.

BUSCHHAUS, C.; HERZ, H.; JETTER, R. Chemical composition of the epicuticular and intracuticular wax layers on the adaxial side of *Ligustrum vulgare* leaves. *New Phytologist*, Vol.176, n.2, 2007, p. 311-316.

CHENG Y. T.; Rodak D. E.; WONG C. A.; HAYDEN C. A. Effects of micro- and nanostructures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves. *Nanotechnology*. Vol. 17, 2006, p. 1359-1362.

ENSIKAT, H.J.; NEINHUIS, C. & BARTHLOTT, W. Direct access to plant epicuticular wax crystals by a new mechanical isolation method. *International Journal of Plant Sciences*, Vol.161, n.1, 2000, p. 143-148.

EVERSHED, R.P. Mass spectrometry of lipids. In: HAMILTON, J.; HAMILTON, S. *Lipid analysis. A practical approach.* p. 263-308, Oxford University Press, 1992.

FERREIRA, E.A., DEMUNER, A.J., SILVA, A. A., SANTOS, J.B., VENTRELLA, M.C., MARQUES, A.E., PROCÓPIO, S.O. Composição química da cera epicuticular e caracterização da superfície foliar em genótipos de cana-de-açúcar. *Planta Daninha, Viçosa-MG*, v. 23, n. 4, 2005, p. 611- 619.

GUIMARÃES, A.A., FERREIRA, E.A., VARGAS, L., SILVA, A.A., VIANA, R.G., DEMUNER, A.J., CONCENÇO, G., ASPIAZU, I., GALON, L., REIS, M.R. E SILVA, A.F. Composição química da cera epicuticular de biótipos de azevém resistente e suscetível ao glyphosate. *Planta Daninha, Viçosa-MG*, v. 27, n. 1, 2009, p. 149-154.

HAAS, K.; BRUNE, T. & RÜCKER, E. Epicuticular wax crystalloids in rice and sugar cane leaves are reinforced by polymeric aldehydes. *Journal of Applied Botany*, Vol.75, 2001, p. 178-187.

HAMILTON, R.J. Analysis of waxes, In: HAMILTON, R.J. (Ed.). *Waxes: Chemistry*,



Molecular Biology and Functions, The Oily Press, 1995, p. 311-349.

HEREDIA, A. Biophysical and biochemical characteristics of cutina plant barrier biopolymer. *Biochimica et biophysica acta*. V. 1620, 2003, p. 1-7.

HOLLOWAY, P.J. Structure and histochemistry of plant cuticular membranes: an overview. In: CUTLER, D.F., ALVIN, K.L., PRICE, C.E. (Ed.). *The plant cuticle*, London, Academic Press, 1-32. 1982.

JETTER, R.; KUNST, L. & SAMUELS, A.L. Composition of plant cuticular waxes, In: M. RIEDERER, & C. MÜLLER (Ed.). *Biology of the Plant Cuticle*, Blackwell Publishing Ltd., 2006, p. 145-181.

JETTER, R. Long-chain alkanediols from *Myricaria germanica* leaf cuticular waxes. *Phytochemistry*, Vol.55, n.2, 2000, p. 169-176.

KOCH, K. BHUSHANB, B. BATHLOTT, W. Diversity of structure, morphology and wettin of plant surfaces. *The Royal Society of Chemistry*, vol. 4, 2008, p. 1943-63.

KOLATTUKUDY, P.E. (Ed.). *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, Elsevier, Amsterdam, 1976.

MAGINA, M. D. A., PIETROVSKI, E. F., GOMIG, F., FALKENBERG, D. B., DANIELA CABRINI, A., OTUKI, M. F., PIZZOLLATI, M. G., BRIGHENTE, I. M. C.. Topical antiinflammatory activity and chemical

composition of the epicuticular wax from the leaves of *Eugenia beaurepaireana* (Myrtaceae). *Brazilian Journal of*

Pharmaceutical Sciences. vol. 45, 2009, n. 1.

MAHATO, S.B.; KUNDU, A.P. ¹³C NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids-a compilation and some salient features. *Phytochemistry*, v.37, 1994, p.1517-1575.

PARK, B.; MIN, B.; OH, S.; KIM, J.; KIM, T.; KIM, D.; BAE, K.; LEE, H. Isolation and anticomplement activity of compounds from *Dendropanax morbifera*. *J. Ethnopharmacol.*, v.90, 2004, p.403-408.

RIEDEL, M.; EICHNER, A.; MEIMBERG, H. & JETTER, R. Chemical composition of epicuticular wax crystals on the slippery zone in pitchers of five *Nepenthes* species and hybrids. *Planta*, Vol.225, No.6, 2007, p. 1517-1534.

RIEDERER, M. & MÜLLER, C. *Biology of the Plant Cuticle*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2006.

STAMMITTI, L.; DERRIDJ, S. & GARREC, J.P. Leaf epicuticular lipids of *Prunus laurocerasus*: importance of extraction methods. *Phytochemistry*, Vol.43, n.1, 1996, p. 45-48.

SZAFRANEK, B.; TOMASZEWSKI, D.; POKRZYWIŃSKA, K. & GOŁĘBIEWSKI, M. Microstructure and chemical composition of the leaf cuticular waxes in two *Salix* species and their hybrid. *Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica*, Vol.50, n.2, 2008, p. 49-54.

TULLOCH, A.P. Chemistry of waxes of higher plants. In: P.E.KOLATTUKUDY (ed) *Chemistry and biochemistry of natural waxes*. Elsevier 235-287. 1976.