MONOTERPENOS DOS
ÓLEOS ESSENCIAIS DOS BROTO E FOLHAS DE
ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

MONOTERPENES OF
ESSENTIAL OILS FROM SHOOTS AND LEAVES OF
ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

Regina Rosa Fernandes (1)
Eduardo Augusto Moreira (2)
Obdulio Gomes Miguel (3)

Algumas investigações químicas tem sido feitas para elucidar a variabilidade dos terpenos em óleos essenciais obtidos das coníferas (GLEIZES et al., 1982; HANOVER, 1966; MOORE, 1980; NIEMANN, 1979; ROBERTS, 1970; ROTTINK & HANOVER, 1972; WHITE, 1983; WILKINSON et al., 1971) e de outras plantas (BRIESKORN & NOBLE, 1982; FORMACEK & KUBECZKA, 1982; GREGER, 1982; HUSAIN; HEYWOOD & MARKHAM, 1982; PIPREK; GRAVEN & WHITFIELD, 1982).

(1) Professora Adjunto do Departamento de Botânica do Setor de Ciências Biológicas, UFPR -- Caixa Postal 19.031 -- 81.531 Curitiba, Paraná, Brasil. Professores: Titular (2) e Assistente (3) do Departamento de Farmácia, do Setor de Ciências da Saúde, UFPR.

Este enfoque, entretanto, parece ser baseado principalmente no conhecimento dos constituintes da madeira, e em menor escala das cascas e folhas de algumas espécies. Uma surpreendente falta de conhecimento desses componentes nos brotos e folhas de *Araucaria angustifolia* é evidente. Assim sendo, e considerando o crescente interesse dos pesquisadores em relação à quimiosistemática (CRAWFORD & GIANNASI, 1982; HUSAIN; HEYWOOD & MARKHAM, 1982), perfumaria, estudos genéticos (HANOVER, 1966; WILKINSON et al., 1971), usos medicinais, assim como, matéria prima industrial (GOLDSTEIN, 1979; WANG & HUFFMAN, 1981), foi sugerido pelo Prof. Ralph Hertel, de saudosa memória, ampliar esta área de pesquisa, no que se refere à identificação química desses componentes do óleo essencial dos brotos e folhas de *Araucaria angustifolia*.

Araucaria angustifolia é o pinheiro nativo da América do Sul; sua distribuição natural se estende principalmente através dos três estados do Sul do Brasil, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Algumas árvores esparsas são encontradas em São Paulo, sul de Minas Gêrais e norte do Rio de Janeiro; algumas árvores também podem ser encontradas na República Argentina, à nordeste do território de Misiones, em lugares com mais de 500 metros de altitude, alcançando até 800 metros (HERTEL, 1966).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras do óleo essencial foram obtidas em povoamentos de *Araucaria angustifolia* de oito anos de idade, pertencentes à Indústria de Madeira Ewaldo Uhlmann, em Mafra, Santa Catarina, Brasil; em julho de 1982. Foram escolhidas setenta árvores para a amostragem de um total de duzentas. Brotos e folhas de um a três anos de idade foram coletados de árvores localizadas no centro do talhão, sendo uma em cada dez árvores selecionadas para a amostragem. Após a coleta, as amostras foram sub-

metidas à extração do óleo essencial por arraste do vapor d'água, utilizando-se aparelho de Clevenger modificado (WASICKY, 1963). A densidade e o índice de refração do óleo essencial foram determinados pelo método de densidade relativa e pelo refratômetro de ABBÉ, respectivamente.

A separação e identificação dos monoterpenos deu-se através do cromatógrafo à gás, com coluna capilar de sílica fundida revestida com OV 101-10 m X 0,13 mm, acoplado ao espectrômetro Varian 3700.

O óleo essencial extraído dos brotos foi diluído com 157 microlitros de pentano, e 1,5 microlitros de heptano, enquanto que o óleo essencial extraído das folhas, diluiu-se em 168 microlitros de pentano e 1,6 microlitros de heptano. A temperatura da coluna iniciou-se com 50° C, aumentando 4° C por minuto, até alcançar a temperatura final de 250° C.

RESULTADOS

A extração do óleo essencial através do equipamento de Clevenger forneceu uma produção de 0,06% nas folhas e 0,08% nos brotos.

Os resultados da densidade e índice de refração do óleo essencial dos brotos e folhas de *Araucaria angustifolia* são encontrados na Tabela 1. A identificação dos monoterpenos foi feita através da comparação dos tempos de retenção e espectros obtidos com o espectrômetro de massa Varian 3700; em todos os casos utilizou-se amostras puras conhecidas.

Tabela 1. Densidade e índice de refração do óleo essencial dos brotos e folhas de *Araucaria angustifolia*.

Constantes Físicas	Brotos	Folhas
Densidade	0,904	0,929
Índice de Refração	1,5052	1,5104

A determinação quantitativa de cada componente foi feita através de um integrador digital que computou a porcentagem total do óleo essencial diretamente das curvas padrão. Dez monoterpenos foram identificados no óleo essencial dos brotos e folhas de *Araucaria angustifolia* (Tabelas 2 e 3). Os resultados da porcentagem de área dos monoterpenos do óleo essencial dos brotos são encontrados na Tabela 2. Os resultados da porcentagem de área dos monoterpenos do óleo essencial das folhas, com um a três anos, são encontrados na Tabela 3.

Tabela 2. Porcentagem de área dos monoterpenos do óleo essencial dos brotos de *Araucaria angustifolia*

Monoterpenos	Tempo/retenção (min)	Área	% Área
Santeno	15,67	1701	0,003
Triciclano	15,85	4811	0,008
alfa-Pineno	16,24	334020	0,528
Canfeno	16,96	2815	0,005
beta-Pineno	18,36	100870	0,159
Mirceno	18,93	359140	0,567
3-Careno	20,44	3666	0,006
alfa-Terpineno	20,63	12820	0,020
Limoneno	21,02	49882	0,079
Terpinoleno	22,48	13443	0,021

Tabela 3. Porcentagem de área dos monoterpenos do óleo essencial das folhas, com um a três anos, de *Araucaria angustifolia*.

Monoterpenos	Tempo/retenção (min)	Área	% Área
Santeno	15,62	2156	0,004
Triciclano	15,81	2801	0,005
alfa-Pineno	16,20	198770	0,382
Canfeno	16,92	1790	0,003
beta-Pineno	18,32	53930	0,104
Mirceno	18,87	172970	0,332
3-Careno	20,40	3775	0,007
alfa-Terpineno	20,59	9333	0,018
Limoneno	20,98	31621	0,061
Terpinoleno	22,45	4285	0,008

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os brotos contêm alguns monoterpenos em maior quantidade, quando comparados com as folhas (Tabelas 2 e 3). Os monoterpenos alfa-pineno, beta-pineno, mirceno, alfa-terpineno, limoneno e terpinoleno, apresentam maior porcentagem de área nos brotos do que nas folhas, especialmente alfa-pineno, mirceno e terpinoleno. O fato dos brotos apresentarem maior quantidade de alguns monoterpenos em relação às folhas, parece indicar que o decréscimo de monoterpenos ocorre durante o desenvolvimento da folha. Talvez seja por essa razão que os brotos apresentam um aroma mais acentuado, quando comparados com as folhas. Tais características diferenciais demonstram as potencialidades distintas dos dois óleos essenciais para a indústria de perfumaria e usos medicinais.

O presente estudo pode ser um ponto de partida para futuros estudos do óleo essencial dos brotos e folhas de *Araucaria angustifolia*, até então desconhecido.

RESUMO

Monoterpenos do óleo essencial dos brotos e folhas, de um a três anos, de *Araucaria angustifolia*, foram identificados. Determinações da densidade e índice de refração do óleo essencial também foram executados.

A extração do óleo essencial forneceu um rendimento de 0,06% nas folhas, e 0,08% nos brotos. Dez monoterpenos foram identificados, e os brotos apresentaram maior porcentagem de área de alguns monoterpenos em relação às folhas, especialmente alfa-pineno, mirceno e terpinoleno, o que parece indicar que o decréscimo dos monoterpenos ocorre

durante o desenvolvimento da folha. As características do óleo essencial dos brotos e folhas são qualitativamente similares, mas são distintas quantitativamente, o que pode demonstrar as diferentes potencialidades dos dois óleos essenciais para a indústria de perfumaria e usos medicinais.

PALAVRAS CHAVE: **Araucaria**, óleos essenciais, monoterpenos.

SUMMARY

Monoterpenes of the essential oil from the shoots, and one to three years old leaves of **Araucaria angustifolia** were identified. Measurements for density and refraction index of the essential oil were also done. The extration of the essential oil gives a production of 0,06% in the leaves, and 0,08% in the shoots. Ten monoterpenes were identified, and the shoots showed higher percentage of area of some monoterpenes, especially alfa-pinene, myrcene and terpinolene. It seems that a decrease of monoterpenes occurs during leaf development. The shoots, and one to three years old leaves are qualitatively similar, but quantitatively distinct essential oil characteristics which may show their differential potencialities to the perfumery industry and to medicinal uses.

KEY WORDS: **Araucaria**, essential-oils, monoterpenes

RÉSUMÉ

Monoterpènes dans l'huile essentiel des poussons et des feuilles, avec one-trois ans d'age, d'**Araucaria angustifolia** sont identifiées mesures pour la densite et pour des indexs de réfraction d'huile essentiel sont don sée. L'extraction d'huile essentiel donne la production de 0,06% dans les feuilles et 0,08% dans les poussons. Sont

encore identifié dix monoterpènes et dans les poissons ont trouvé la plus haute pourcentage des monoterpènes, spécialement alfa-pinène, myrcène et terpinolène. Ce paraît que l'amoindrissement des monoterpènes s'encontre pendant le développement des fenilles. Des poissons et des fenilles, avec one-trois ans d'âge, ont presque les mêmes caractéristiques qualitatifs mais différentes caractéristiques quantitatives. Les caractéristiques quantitatives des huiles essentielles qui peuvent montrer leurs potentialités pour l'industrie des parfums et des utilisations médicinales.

MOTS CLÉS: **Araucaria**, l'huiles essentielles, monoterpènes

BIBLIOGRAFIA

- BRIESKORN, C. H. & P. NOBLE. 1982. The terpenes of the essential oil of Myrrh. in MARGARIS, N. ; A. KOEDAM & D. VOKOU (eds.). **Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects**. Martinus Nijhoff Publ., p. 221-226.
- CRAWFORD, D. J. & D. E. GIANNASI. 1982. Plant Chemosystematics. **Bioscience** 32(2): 114-124.
- FORMACEK, V. & K. H. KUBECZKA. 1982. 13 C-NMR analysis of essential oils in MARGARIS, N.; A. KOEDAM & D. VOKOU (eds.). **Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects**. Martinus Nijhoff Publ., p. 177-181.
- GLEIZES, M.; A. MARPEAU; G. PAULY & C. B. DAGAN. 1982. Role of acyclic compounds in monoterpene biosynthesis in **Pinus pinasta**. **Phytochem.** 21(11): 2641-2644.
- GOLDSTEIN, I. S. 1979. Chemicals from wood. **Unasyuva**: 2-9.

- GREGER, H. 1982. New chemical markers within **Artemisia** (Compositae-Anthemidae) in MARGARIS N.; A. KOEDAM & D. VOKOU (eds.). **Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects.** Martinus Nijhoff Publ., p. 153-163.
- HANOVER, J. W. 1966. Inheritance of 3-carene concentration in **Pinus monticola**. **Forest Sci.** 12(4): 447-450.
- HERTEL, R. J. G. 1966. Estudos sobre **Araucaria angustifolia**. I. **B. Inst. Hist. Nat. Curitiba Bot.**, 4: 1-25.
- HUSAIN, S. Z.; V. H. HEYWOOD & J. R. MARKHAM. 1982 Distribution of flavonoids as chemotaxonomic markers in the genus **Origanum** L. and related genera in Labiatae in MARGARIS, N.; A. KOEDAM & D. VOKOU (eds.). **Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects.** Martinus Nijhoff Publ., p. 141-152.
- MOORE, P. P. 1980. **Developmental variation in volatile oil of Blue Spruce.** Ph. D. Dissertation, Michigam State University, USA, 138 pp.
- NIEMANN, G. J. 1979. Some aspects of the chemistry of Pinaceae Needles. **Acta Bot. Neerl.** 28(1): 73-88.
- PIPREK, S. R. K.; E. H. GRAVEN & P. WHITFIELD. 1982 Some potentially important indigenous aromatic plants for the Eastern Seaboard Areas of Southern Africa in MARGARIS, N.; A. KOEDAM & D. VOKOU (eds.). **Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects.** Martinus Nijhoff Publ., p. 255-263.
- ROBERTS, D. R. 1970. Within-tree variation of monoterpene hydrocarbon composition of slash pine oleoresin. **Phytochem.** 9: 809-815:

- ROTTINK, B. A. & J. W. HANOVER. 1972. Identification of Blue Spruce cultivars by analysis of cortical oleoresin monoterpenes. **Phytochem.** 11 : 3255-3257.
- WANG, S. C. & J. B. HUFFMAN. 1981. Botanochemicals supplements to petrochemicals. **Economic Botany** 35(4): 369-382.
- WASICKY, R. 1963. Uma modificação do aparelho de Clevenger para a extração de óleos essenciais. **Rev. Fac. Farm. Bioquim.** 1(1): 77-81
- WHITE, E. E. 1983. Biosynthetic implications of terpene correlations in **Pinus contorta**. **Phytochem.** 22(6): 1399-1405.
- WILKINSON, R. C.; J. W. HANOVER; J. W. WRIGHT & R. H. FLAKE. 1971. Genetic variation in the monoterpene composition of White Spruce. **Forest Sci.** 17(1): 83-90.