



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DO PIAUÍ DO PIAUI - IFPI  
CAMPUS - PARNAIBA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

WILLIAN JOSÉ HOLANDA SALES

**ESTUDO QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Cissius silvestris* DO DELTA DO  
PARNAÍBA**

PARNAÍBA-PIAUÍ  
ABRIL, 2017

WILLIAN JOSÉ HOLANDA SALES

**ESTUDO QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Cissius silvestris* DO DELTA DO  
PARNAÍBA**

Monografia submetida ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí – (IFPI) – *campus Parnaíba*, como parte dos requisitos para a obtenção do título de licenciado em Química sob a orientação do Professor Dr. Bartholomeu Araújo Barros Filho

PARNAÍBA - PIAUÍ

ABRIL, 2017

j5151e

SALES, WILLIAN JOSÉ HOLANDA

ESTUDO QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CISSIUS SILVESTRIS DO DELTA  
DO PARNAÍBA.

52 p. : il. Color

Monografia (Licenciatura em Química) - Instituto federal do Piauí – Campus  
Parnaíba, 2017

Orientador: Prof Dr. Bartholomeu Araújo Barros Filho.

1. *Cissius silvestres*. 2. Óleos essenciais. 3. Metabólicos...I. Filho Bartholomeu  
Araújo Barros II. Título.

CDD 540

WILLIAN JOSÉ HOLANDA SALES

**TÍTULO:** ESTUDO QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Cissius silvestris* DO  
DELTA DO PARNAÍBA

Monografia submetida à banca examinadora como pré-requisito para obtenção do título de licenciado em Química, do curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *campus Parnaíba*.

**Data da apresentação:** \_\_/\_\_/\_\_

**Local:** IFPI – *campus Parnaíba*

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Bartholomeu Araújo Barros Filho  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI *campus* -  
Parnaíba

---

Examinadora 1: Francisco Artur Silva e Filho  
Universidade Estadual do Piauí(UESPI) - *campus* - Parnaíba

---

Examinadora 2: João Paulo Rodrigues Silva  
Licenciado em química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do  
Piauí - IFPI *campus* - Parnaíba

Dedico este trabalho aos meus pais, Welly Marques Holanda Sales e Raimundo José Oliveira Sales, não só por essa graduação, mais por tudo, e a Deus por ter nos protegido sempre.

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço, Meu orientador Prof. Dr. Bartholomeu Araújo Barros Filho pela paciência, inspiração e força, meus amigos de sala por terem paciência e me ajudaram nos momentos difíceis do curso, que não foram poucos, meus amigos que me ajudaram a tirar o estresse nos fim de semanas, ao profissionais do refeitório pelo carinho, amor e as comidas caprichadas todos esses anos de graduação, ao meus Professores do campus, pelo conhecimentos que eles transmitiram, professora Ana Maria Athayde Uchoa Thomaz, pela orientação, paciência e sua grande compreensão.

“ A ciência traz ao homem a incerteza de  
uma certeza.” (Adan Fernandes da Silva)

## RESUMO

Os óleos essenciais são compostos químicos voláteis, normalmente são constituídos por hidrocarbonetos do tipo monoterpenos, sesquiterpenos e fenilpropanoides, muitos deles apresentam atividades farmacológica, como atividades antimicrobianas e antioxidantes, estes óleos essenciais podem ser utilizados na aromaterapia, por possuírem aromas e fragrâncias. Neste trabalho é discutido, o processo de extração do óleo, técnicas de análises, fatores abióticos e bióticos que interferem na composição dos óleos essenciais até o estudo mais minucioso dos seus constituintes. No estudo foram extraídos óleos essenciais das folhas de *Cissius silvestris* em 3 horários; 8h, 12h e 16h, na cidade de Ilha Grande – PI, na qual, faz parte do Delta do Parnaíba. A extração do óleo da planta aromática foi realizada por hidrodestilação, uma técnica que envolve somente água aquecida junto com as folhas trituradas da planta *Cissius silvestris*, tudo acoplado ao um tubo de Clevenger. O óleo coletado, foi enviado para Central Analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC), para a análise dos metabolitos presentes nos óleos essenciais através de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG/EM). Sendo, possível as identificações de seus constituintes e comparações com dados disponíveis na literatura. No estudo circadiano foi possível observar os compostos encontrados, na maioria, funções oxigenadas, mas, os compostos majoritários se resumiram em quatro compostos o (E)-hex-2-enal, (Z)-hex-3-en-1-ol, Hexanol, oct-1-en-3-ol, encontrados em todos os horários variando somente as proporções, no estudo foi observado um pequena variação no rendimento dos óleos essenciais, sendo obtido o melhor rendimento para a coleta de 12:00 horas (0,0012%).

**PALAVRAS CHAVES:** *Cissius silvestres*. Óleos essenciais. Metabólicos.

## ABSTRACT

Essential oils are volatile chemical compounds, usually composed of hydrocarbons such as monoterpenes, sesquiterpenes and phenylpropanoids, many of which have pharmacological activities, such as antimicrobial activities and antioxidants, these essential oils can be used in aromatherapy, because they have aromas and fragrances. In this work we discuss the oil extraction process, analytical techniques, abiotic and biotic factors that interfere in the composition of the essential oils until a more detailed study of their constituents. In the study were extracted essential oils from the leaves of *Cissius silvestris* at 3 times; 8h, 12h and 16h, in the city of Ilha Grande - PI, in which it is part of the Delta do Parnaíba. The extraction of the oil from the aromatic plant was carried out by hydrodistillation, a technique involving only heated water together with the crushed leaves of the *Cissius silvestris* plant, all coupled to a Clevenger tube. The collected oil was sent to the Analytical Center of the Department of Organic and Inorganic Chemistry of the Federal University of Ceará (UFC) for the analysis of the metabolites present in the essential oils through a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (CG / MS). Being possible, the identifications of its constituents and comparisons with data available in the literature. In the circadian study it was possible to observe the compounds found mostly oxygenated functions, but the major compounds were summarized in four compounds (E)-hex-2-enal, (Z)-hex-3-en-1-ol, Hexanol, oct-1-en-3-ol, found in all schedules varying only the proportions, a small variation in the essential oils yield was observed in the study, obtaining the best yield for the collection of 12:00 hours (0.0012%).

**KEYWORDS:** *Cissius silvestres*. Essential oils. Metabolites.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 01</b> - Algumas espécies de <i>Cissius</i> .....                                           | 19 |
| <b>Figura 02</b> - <i>Cissius Verticillata</i> (L.).....                                              | 20 |
| <b>Figura 03</b> - Folhas e Frutos da <i>Cissius silvestres</i> .....                                 | 21 |
| <b>Figura 04</b> - Planta <i>Cissius silvestres</i> .....                                             | 22 |
| <b>Figura 05</b> - Variabilidade que influenciam os metabólicos secundários.....                      | 26 |
| <b>Figura 06</b> - Processo de hidrodestilação.....                                                   | 32 |
| <b>Figura 07</b> - Aparelho de Clevenger.....                                                         | 32 |
| <b>Figura 08</b> - Procedimento de destilação por arraste a vapor.....                                | 33 |
| <b>Figura 09</b> - Extração por solventes orgânicos.....                                              | 35 |
| <b>Figura 10</b> - Separação do óleo essencial e solvente.....                                        | 35 |
| <b>Figura 11</b> - Fluxograma da obtenção do óleo essencial para análise. ....                        | 37 |
| <b>Figura 12</b> - Espectro de Massa do Cromatograma do óleo essencial das folhas<br>as 8 horas.....  | 40 |
| <b>Figura 13</b> - Espectro de Massa do Cromatograma do óleo essencial das folhas<br>as 12 horas..... | 41 |
| <b>Figura 14</b> - Espectro de Massa do Cromatograma do óleo essencial das folhas<br>as 16 horas..... | 42 |
| <b>Figura 15</b> - Espectro de Massas do (E)-hex-2-enal.....                                          | 44 |
| <b>Figura 16</b> - Espectro de Massas do (Z)-hex-3-en-1-ol.....                                       | 44 |
| <b>Figura 17</b> - Espectro de Massas do Hexanol.....                                                 | 45 |
| <b>Figura 18</b> - Espectro de massas do oct-1-en-3-ol.....                                           | 45 |

## LISTA DE QUADROS

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Quadro 01-</b> Principais óleos vendidos comercialmente no mundo ..... | 24 |
|---------------------------------------------------------------------------|----|

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 01</b> - Pesos das amostras.....                                                     | 36 |
| <b>Tabela 02</b> - Variação circadiano dos componentes voláteis <i>Cissus silvestres</i> ..... | 38 |
| <b>Tabela 03</b> - Rendimentos nos três horários de coletas.....                               | 39 |
| <b>Tabela 04</b> - Compostos majoritários do óleo essencial de <i>Cissus silvestres</i> .....  | 43 |

## LISTA DE SIGLAS

IFPI - INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO E TECNOLOGIA DO PIAUÍ

UV - ULTRAVIOLETA

DQOI - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

UFC - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

EM - ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - SULFATO DE SÓDIO ANIDRO

CG - CROMATOGRAFIA GASOSA

## LISTA DE GRÁFICOS

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Gráfico 01-</b> Variação dos metabolitos majoritários ao longo do dia..... | 43 |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|

## SUMÁRIO

|                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                            | <b>15</b> |
| <b>2 OBJETIVOS</b>                                                             | <b>18</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL                                                             | 18        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS                                                      | 18        |
| <b>3 CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS</b>                                             | <b>19</b> |
| 3.1 FAMÍLIA VITACEAE                                                           | 19        |
| 3.2 GÊNERO CISSIUS                                                             | 20        |
| 3.3 ESPÉCIE CISSIUS SILVESTRES                                                 | 20        |
| <b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                                 | <b>23</b> |
| 4.1 HISTÓRIA DO ÓLEOS ESSENCIAIS                                               | 23        |
| 4.2 ÓLEOS ESSENCIAIS                                                           | 24        |
| 4.3 PARÂMETROS QUE LEVAM A MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS | 26        |
| 4.3.1 Interferências abióticas                                                 | 27        |
| 4.3.1.1 Luz Solar                                                              | 27        |
| 4.3.1.2 Temperatura                                                            | 27        |
| 4.3.1.3 Água                                                                   | 28        |
| 4.3.1.4 Solo                                                                   | 28        |
| 4.3.1.5 Altitude                                                               | 29        |
| 4.3.2 Interferências bióticas                                                  | 29        |
| 4.3.2.1 Variabilidade Genética                                                 | 29        |
| 4.3.2.2 Idade da Planta                                                        | 30        |
| 4.3.2.3 Órgãos da Planta                                                       | 30        |
| 4.4 METODOLOGIA GERAL DE OBTENÇÃO E ANÁLISE DOS ÓLEOS ESSENCIAIS               | 30        |
| 4.4.1 HIDRODESTILAÇÃO                                                          | 31        |
| 4.4.2 DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR                                           | 33        |
| 4.4.3 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES ORGÂNICOS                                         | 34        |
| <b>5 METODOLOGIA</b>                                                           | <b>36</b> |
| 5.1 COLETA DA PLANTA E ESTUDO CIRCADIANO                                       | 36        |
| 5.2 EQUIPAMENTOS                                                               | 36        |
| 5.3 OBTENÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS                              | 37        |
| <b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                               | <b>38</b> |
| 6.1 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS                                       | 38        |

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.2 COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE 6 HORAS .....          | 40        |
| 6.3 COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE 12 HORAS.....          | 41        |
| 6.4 COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE 16:00 HORAS .....      | 42        |
| 6.5 COMPARAÇÃO DOS ÓLEOS OBTIDOS NO ESTUDO CIRCADIANO ..... | 42        |
| <b>7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                         | <b>46</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                     | <b>47</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A diversidade das florestas brasileiras, facilitam a coleta de material para estudos relacionados a área mais específicas tais como química, biologia, botânica entre outras áreas de pesquisas que buscam o potencial ecológico para desenvolvimento sustentável e a novas substâncias para diversas áreas econômicas. Pesquisas apontam e destacam as plantas, como principal fonte renovável para descoberta de novos fármacos e outros produtos que podem ser utilizados para finalidades sociais e econômicas, tais como, os óleos essenciais; compostos orgânicos e voláteis, que são importantes para estudos de novas aplicações industriais (MURTHY; CHEN; HALLERMAN, 2009).

O Brasil tem uma enorme demanda de vegetais, cerca de 300 mil espécies, espalhados por todo território nacional, porém em relação aos óleos essenciais existem poucas pesquisas para a dimensões das florestas brasileiras, embora as universidades e produtores exaltarem sua importância no comércio, na medicina, indústria entre outros setores importantes (BIZZO; HOVELL; REZENDE 2009).

O Delta do Parnaíba, localizado na zona costeira dos estados do Maranhão e Piauí, caracteriza-se por apresentar planícies com extensas áreas de mangue, e outras vegetações altamente especializada da região (BRASIL, 2002). Esta região apresenta uma biodiversidade particular, boa parte desconhecida, por isso, sendo bastante visada pela sua diversidade vegetal existente no Brasil. A investigação química através da obtenção de extratos, isolamento de constituintes fixos e voláteis, além da avaliação farmacológica permitem a descoberta de novas substâncias orgânicas de importância científica, social e econômica (MESQUITA et al., 2011; TORRES et al., 2010), oferece ainda a oportunidade de preparação e qualificação de recursos humanos qualificados e essenciais para o desenvolvimento do país.

Os óleos essenciais são uma mistura de metabolitos voláteis, onde seu uso vem crescendo por todo mundo. Esses compostos voláteis podem ser obtidos a partir de diversas partes da planta: raízes, folhas, frutos, caule e etc.... (SIANI et al., 2001). Essas misturas metabólicas desenvolvem diferentes funções dependendo do problema causado por algum agente prejudicial (bactérias, fungos, animais, ação do homem entre outros) que afete as plantas (DUTRA et al., 2010). Nos vegetais os

óleos essenciais podem funcionar como amplificadores na produção de sementes quando polinizada por insetos, ou podem inibir a germinação de sementes e no crescimento de outras plantas competidoras ao seu redor, Mas se forem insetos inimigos, os óleos mudam de função para a sobrevivência da planta, ou seja, atua com repelente natural expulsando o agente prejudicial. Já quando forem fungos e bactérias, os óleos se multiplicam pelo organismo vegetal protegendo os tecidos (PINHEIRO, 2003).

Nos Seres humanos, os efeitos dos óleos essenciais são bem mais evidentes, pois possuem organismos mais evoluídos, podendo atuar como antibacteriana, como efeitos psicológicos, que podem afetar a mente e as emoções humanas causadas pelos aromas e fragrâncias (DUTRA et al., 2010).

Os terpenóides e/ou fenilpropanóides são os componentes predominantes dos óleos essenciais, normalmente constituídos de hidrocarbonetos de 10 a 15 carbonos. Dentre os terpenóides, os mais encontrados são os monoterpenos e os sesquiterpenos com aproximadamente 90% dos constituintes (CORAZZA, 2002). Essa característica torna os óleos essenciais poucos solúveis em águas e em solventes polares (SATOR, 2009). Outro aspecto em relação os terpenóides são métodos de extrações, nos quais, podem influenciar os terpenos presentes nas plantas, onde, podem surgir ou perder elementos na composição do óleo essencial (SIANI et al., 2001).

Além dos métodos de extração influenciarem os metabólicos, outros fatores bastantes evidentes, como a variabilidade, que altera as estruturas e substâncias dos óleos dependendo da influência, a mesma é classificada em dois fatores: fatores abióticos e fatores bióticos, onde estão relacionados respectivamente com a temperatura, altitude, solo, entre outros e idade da planta, variabilidade genética e órgãos das plantas a ser extraída (EVANS, 1991).

Entre os métodos de extração existentes, os mais conhecidos são: hidrodestilação, destilação por arraste a vapor, extração por solventes orgânicos entre outros, normalmente acoplados as técnicas de análises para investigar os constituintes dos óleos. As técnicas mais conhecidas são: a cromatografia gasosa, líquida e sólida, espectros de massa, infravermelho, ressonância magnética entre outras. Através das técnicas citadas, o estudo circadiano desses óleos, que se refere a síntese dos compostos no dia e na noite, é capaz de identificar os

metabólicos existentes e suas variações, além de suas características específicas, assim servindo de referência para diversas áreas com aplicações econômica e sociais, tais como: aromatizantes e fragrâncias, medicinais, setores alimentícios e cosméticos (SERAFINI et al., 2002).

A espécie *cissius silvestris*, conhecida popularmente como puçar do mato, existente no Delta do Parnaíba, principalmente em áreas com vegetações baixas e próximos a rios. É uma planta que possui estudos químicos recentes, Apesar de ser facilmente encontrada na região, devido a diversidade de espécies encontradas no Delta, assim sendo desenvolvida poucas pesquisas sobre a espécie. Mas as perspectivas desse estudo podem proporcionar o desenvolvimento de novos produtos importantes e desenvolver atividades para aumentar o conhecimento sobre esses óleos e suas aplicações, que se referem a; produção de fragrância, cosméticos, aromatizantes, alimentos, bebidas e produtos de utilidade doméstica, e ainda pode permitir a descoberta de novas substâncias com atividades biológicas. Desta forma, a produção e extrativismo desta espécie pode ser uma alternativa ao pequeno produtor, onde o mesmo pode comercializar este produto *in natura* ou desidratado, ou beneficiá-lo para a produção de óleo essencial, gerando produtos com maior valor agregado. Para isso, são necessárias pesquisas de prospecção dos seus componentes químicos voláteis.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar constituintes químicos voláteis das partes aéreas de *Cissius silvestris* coletada na região do Delta do Parnaíba, contribuindo para o conhecimento químico da flora do Estado do Piauí, mais especificamente na cidade de Ilha Grande – PI.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar as amostras da planta pesquisada na cidade de Ilha Grande - PI, Delta do Parnaíba - PI;
- Avaliar as possíveis alterações na composição dos metabólitos secundários voláteis ao longo do dia (estudo circadiano).

### 3 CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS

#### 3.1 FAMÍLIA VITACEAE

A família Vitaceae possui 14 gêneros e cerca de 900 espécies. Em sua maioria são árvores lenhosas, trepadeiras, com ampla distribuição no nordeste brasileiro, na América do Sul e outros países (VENDRUSCOLO et al., 2005). Estudos realizados com algumas espécies mostram que esta família apresenta várias atividades farmacológicas, dentre as quais destacam-se as atividades: antioxidante e antimicrobiana (MURTHY; CHEN; HALLERMAN, 2009). Estudos sobre a família Vitaceae tem características químicas em seus metabólitos secundários que são importantes para melhorar a qualidade da matéria-prima produzida para comercialização (VIEIRA & AGOSTINI-COSTA, 2007). Essa família pode ser identificada através de suas gavinhas opostas às folhas e pela morfologia da semente, geralmente com um par de invaginações ventrais e uma chalaza dorsal (VASCONCELOS et al., 2007).

**Figura 01:** Algumas espécies de *Cissus*. (A) *Cissus campestris*, (B) *Cissus decidua*



Fonte: SIMÕES, 2003

### 3.2 GÊNERO CISSIUS

Oriundos da família Vitaceae, esse gênero é um dos maiores, com cerca de 350 espécies distribuídas entre vários países. São reconhecidas cerca de 64 espécies de *Cissus* na América do Sul (VIANA et al., 2004). As espécies de *Cissus* tem uma variabilidade em relação a altitudes que variam muito entre os países e em diversas formações vegetacionais, como matas primárias, secundárias, capoeiras e savanas (VASCONCELOS et al., 2007). No Brasil a diversidade da espécies de *Cissus* é muito rica na medicina e possui grande arsenal, apesar, do potencial econômica ser baixo em relações outros gêneros (LOMBARDI, 2004). A espécie mais rica economicamente é apresentada na figura 02 (SERAFINI, 2002).

**Figura 02:** *Cissus verticillata* (L.)



Fonte: DUTRA, 2010

### 3.3 ESPÉCIE CISSIUS SILVESTRES

Essa espécie é pouco estudada, por isso, a dificuldade de informações sobre ela, porém, o trabalho ganha bastante importância por buscar mais conhecimentos

sobre tal espécie. Os aspectos morfológicos da espécie tem características naturais da família Vitaceae, uma delas é a altura média (entre 2 e 10 metros), além de possuírem frutos comestíveis por alguns populares da região pesquisada, que normalmente amadurecem em épocas chuvosas e suas folhas tem características do gênero *Cissius* como é possível observar nas (figuras 3 e 4). Essa planta é facilmente encontrada na região do Delta, Piauí e Maranhão, Embora não se tenha levantamentos ou registros sobre a utilização dessa planta na região ou dos óleos essenciais da espécie, de acordo, com site de pesquisa *Periódicos Capes*.

**Figura 03:** Folhas e Frutos da *Cissius silvestres*



Fonte: Pesquisa Direta, 2017

**Figura 04:** Planta *Cissius silvestres*



Fonte: Pesquisa direta, 2017

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 HISTÓRIA DO ÓLEOS ESSENCIAIS

A importância das plantas no planeta é conhecida muito antes dos métodos de extração, isolamento ou utilização dos seus óleos essenciais de acordo com registros históricos (FILIPPIS, 2001). Em séculos passados algumas tribos indígenas usavam, ou usam, esses vegetais para preces religiosas, cura de doenças, rituais, entre outros fins (SERAFINI et al., 2002). Porém, o conhecimento científico bem como na indústria, em setores cosméticos e alimentícios, entre outras áreas comerciais, só veio ser crescente nos últimos anos devido as necessidades tecnológicas motivada pela grande demanda vegetal que o mundo apresenta (SERAFINI et al., 2002) e várias formas de extrair os compostos para estudos (EVANS, 1991).

Segundo registros orientais presente em artigos e livros, citavam que os óleos essenciais eram usados anos antes de Cristo, para curar problemas sérios de saúde, tais como queimadura e infecções (FILIPPIS, 2001). Apesar disso, o processo de extração, como a destilação, teve seus primeiros registros somente na idade média e, conseqüentemente, a venda dos óleos aromáticos como remédios, perfumes, entre outras utilidades na época (SIANI et al., 2001). Registra-se também os grandes estudos de cientistas em séculos passados que tiveram trabalhos bastantes significativos para o mundo e para sociedade atual, onde, o desenvolvimento de técnicas e métodos foram essenciais para avanços tecnológicos e comerciais.

A história dos óleos essenciais mostra trabalhos relevantes relacionados diretamente com os ganhos atuais tais, como a utilização pela Dr. Jean Valnet, médico francês, que utilizou óleos essenciais para tratar de ferimentos e queimaduras em soldados na Segunda Guerra Mundial, O químico francês M. Gattefossé que descobriu o uso dos óleos, após sofrer um acidente em seu laboratório, onde, houve uma explosão que resultou na queimadura de suas mãos e no desespero, colocou elas em um recipiente cheia de óleos aromáticos específicos de alfazemas, cujo percebeu em certo alívio da dor e dias depois a cicatrização foi evidente, com isso aprofundou seus estudos sobre esses efeitos positivos, surgido posteriormente, a Aromaterapia, na qual, escreveu o livro *Aromathérapie*, que fala

sobre os estudos medicinais de vários óleos essenciais (SERAFINI et al., 2002). O uso de óleos essenciais na aromaterapia tem se expandido por todo o mundo, principalmente em terapias contra doenças inflamatórias, alérgicas, contra o reumatismo e a artrite. Estas atividades são reconhecidas através de experimentação clínica, mas existem poucos estudos científicos sobre suas ações biológicas (MACHADO & FERNADES, 2011).

#### 4.2 ÓLEOS ESSENCIAIS

Essas substâncias estão contidas em diversas partes das plantas, tais como nas resinas, caule, raízes, frutos, folhas e flores (WOOLF, 1999). Porém, esses óleos podem variar e serem encontrados em diferentes partes dependendo do tipo de planta, como por exemplo: na rosa e no jasmim, os metabólicos são encontrados nas folhas; os óleos do capim-limão e do eucalipto, nos frutos; no limão e na laranja maior quantidade no lenho; já no pau-rosa são encontrados nas sementes; e na cenoura e erva-doce, especificamente nas raízes. Estes metabolitos possuem um grande poder econômico, dependendo da espécie (Quadro 1) (KOKETSU & GONÇALVES, 1991). A descoberta e obtenção dos óleos essenciais, vem constituindo uma importante atividade econômica, sendo utilizados como fragrância em cosméticos, aromatizantes de alimentos, bebidas e produtos de utilidade doméstica, como detergentes, sabões, repelentes de insetos e aromatizantes de ambiente (WOOLF, 1999).

**Quadro 01:** Principais óleos vendidos comercialmente no mundo.

| <b>Óleo essencial</b>          | <b>Espécie</b>                                                                  |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Cânfora</b>                 | <i>Cinnamomum camphora (L.) J. PRESL.</i>                                       |
| <b>Cedro (china)</b>           | <i>Chamaecyparis funebris</i>                                                   |
| <b>Cedro (china)</b>           | <i>Juniperus VIRGINIANA L. E J. ASHEI BUCHHOLZ</i>                              |
| <b>Citronela</b>               | <i>Cymbopogon winterianus JOWITT</i>                                            |
| <b>Coentro</b>                 | <i>Coriandrum sativum L.</i>                                                    |
| <b>Cravo-da-índia</b>          | <i>Syzygium aromaticum(l.) MERR. L. M. PERRY</i>                                |
| <b>Eucalipto (tipo)</b>        | <i>Eucalyptus globulus labill., E. polybractea R.T. baker e eucalyptus SPP.</i> |
| <b>Eucalipto (tipo cineol)</b> | <i>Eucalyptus citriodora hook.</i>                                              |
| <b>grapefruit</b>              | <i>Citrus paradisis MACFADY</i>                                                 |
| <b>Hortelã- pimenta</b>        | <i>Mentha piperita L.</i>                                                       |
| <b>Laranja (brasil)</b>        | <i>Citrus sinensis (L.) OSBECK</i>                                              |
| <b>lavandim</b>                | <i>Lavandula intermedia EMERIC EX LOISEL</i>                                    |
| <b>Lima destilada</b>          | <i>Citrus aurantifolia (CHRISTM. &amp; PANZ)</i>                                |

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| (brasil) |                                   |
| Limão    | <i>Citrus limon (L.) N.L.BURM</i> |

Fonte: BIZZO, 2009

Em grande parte, os óleos essenciais são encontrados no estado físico fluido, mas existem alguns óleos aromáticos no estado sólido, esse último, normalmente em temperatura ambiente. Esses compostos são solúveis em solventes orgânicos como no álcool, aldeídos, e outros apolares, por apresentarem estrutura na sua maioria formada de hidrocarbonetos que pode ser visto nade monoterpenos, sesquiterpenos e fenilpropanoides que são moléculas de 10 a 15 carbonos, entretanto o óleos constituídos por uma misturas de 20 a 60 componentes, sendo geralmente até três deles majoritários em porcentagem (BAKKALI et al, 2008).

As milhares espécies de plantas acumulam elementos voláteis em regiões “perfeitas”, especificamente, em relação a biodiversidade, ou seja, criando pontos positivos ecologicamente favoráveis. A composição química dos óleos essências depende de vários fatores, dentre eles a localização geográfica (SILVA et al, 2006), variações circadianas (GOBBO-NETTO & LOPES, 2007) e sazonais (SILVA et al, 2006). De acordo com a literatura, a hidrodestilação é o método mais utilizado na obtenção dos metabólitos voláteis, uma vez que apresenta bons rendimentos, fácil execução e baixo custo (MARTÍNEZ, 2005). Apesar, de grande parte dos óleos essenciais mundialmente comercializados, serem retirados tradicionalmente, priorizado a estabilidade e quantidade essencial das plantas para terem resultados satisfatórios, o que garante a reprodutibilidade do perfil químico do produto (SIANI et al., 2000).

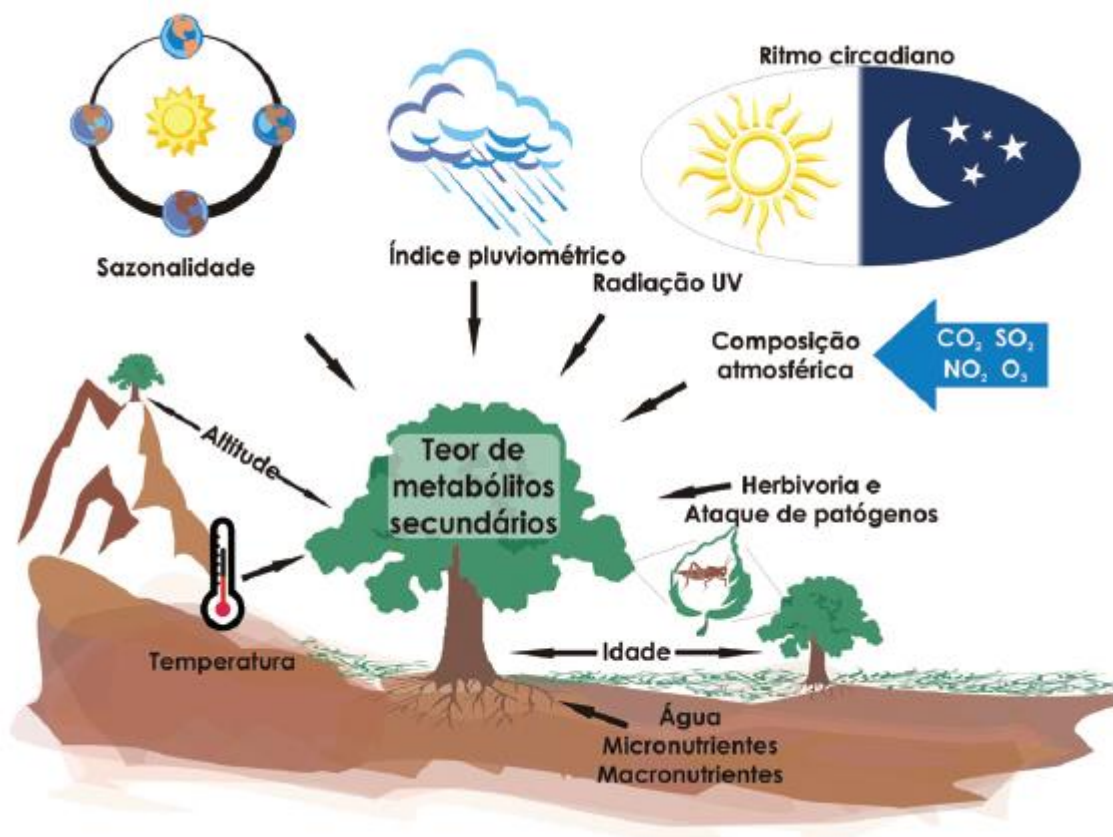
Existem cerca de 30.000 substâncias que formam a maior classe químicas de terpenóides, que são constituintes orgânicos, ou seja, voláteis, além de serem estruturados com mais de isoprênicas (10 átomos de carbono). Mas existem outros subcategorias, como por exemplo os monoterpenóides, estruturados com unidades menores de carbono, cerca de duas e são responsáveis pelo aroma dos óleos (SIMÕES et al., 2003). Os óleos essenciais têm sido também empregados no setor farmacêutico devido às suas propriedades antimicrobianas associadas à degradação da parede bacteriana, alteração na membrana plasmática e nas proteínas de membrana, no fluxo de elétrons e na coagulação do citoplasma (STUKER, 2007).

#### 4.3 PARÂMETROS QUE LEVAM A MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

A composição dos óleos essenciais de plantas é muito complexa, geralmente engloba vários tipos de substâncias (FÜLLER, 2008). Os constituintes do óleo essencial oscilam bastante dependendo da espécie muitas vezes em função de parâmetros climáticos e de fatores agrônômicos, como fertilização, irrigação e, especialmente, a fase de desenvolvimento na planta durante a colheita (FÜLLER, 2008).

Existem outros fatores naturais que influenciam, também, as composições químicas, na quantidade e qualidade dos óleos essenciais e são classificados em dois tipos de influência; abiótico tais com a luz solar, solo, temperatura, acúmulo de água, estações do ano, e a outra classificação que se chama de interferência bióticos, que são efeitos naturais da planta: pragas, insetos herbívoros entres outros fatores como mostra a (figura 5) (CAPRETZ; BATISTA; VIDAL, 2003).

**Figura 05:** Variabilidade que influenciam os metabólicos secundários.



Fonte: CAPRETZ, 2003

#### 4.3.1 Interferências abióticas

A variabilidade é um fenômeno que envolve vários fatores que influenciam diretamente os compostos majoritários e compostos secundários, tais como a temperatura, solo, acúmulo de água, altitude entre outros parâmetros naturais (EVANS, 1991). Por isso o estudo da variabilidade é de extrema importância, pois, pode ser de fundamental em determinadas áreas comerciais, medicinal entre outras, porque envolve fatores biossistemático, ecológico, fisiológico e implicações evolutivas.

##### 4.3.1.1 Luz Solar

A intensidade luminosa pode influenciar os óleos essenciais, principalmente, em dias de baixas temperaturas e muita iluminação pode contribuir para uma maior produção de monoterpenos (FIRMAGE, 1981). Estudos indicaram que com aumento da temperatura diária houve um aumento em concentração dessas substâncias por peso seco e no rendimento por folha *Marchantia polymorpha* (GOBBO-NETTO & LOPES, 2007). Ao contrário, a baixa intensidade luminosa reduziu o conteúdo dessas substâncias por peso seco e teve pequeno efeito por folha (BERNÁTH, 1992). Porém as variações, tanto na temperatura, como na iluminação pode, também, influenciar na formação e nas estruturas desses compostos orgânicos que pode ser bastante significativo na quantidade de alguns componentes principais desses metabolitos e no rendimento total (GOBBO-NETTO & LOPES, 2007). Estudos experimentais indicaram que os efeitos da intensidade luminosa na emissão de substâncias voláteis induzidas no milho e notaram um efeito dramático. No escuro não ocorreu essa emissão, enquanto que na presença de luz, houve um aumento acentuado, reformando os conceitos sobre fatores climáticos (CAPRETZ; BATISTA; VIDAL, 2003).

##### 4.3.1.2 Temperatura

Cientistas afirmam que o aumento da temperatura pode aumentar a produção de substâncias secundárias, porém, a diminuição não significa grandes perdas desses metabólicos (EVANS, 1992). Embora altas temperaturas possam influenciar as biomassas, no crescimento, e nos níveis fotossintéticos das plantas (CAPRETZ;

BATISTA; VIDAL, 2003). Algumas espécies apresentam um rendimento mais significativos em algumas épocas do ano, denominada de fator sazonal (AKROUT et al., 2003). No qual, algumas espécies tiveram diferentes rendimentos em diferentes estações do ano (meses de verão e meses de inverno), cujo, os resultados foram melhores nos meses de verão, ou seja, mais quentes, embora outros tipos de plantas tiveram o rendimento melhores em dias frios, mas em menor número (AKROUT et al., 2003). Outro cientista que proporcionou um estudo relevante foi de ROMDHANE & TIZAOUI, 2005, que observou em algumas amostras da zona climática submediterrânea (seca e quente) foram encontrados percentuais inferiores de rendimento de óleo essencial, quando comparado com aquelas da zona mediterrânea (frios e úmidos), com um temperatura inferior e percentual elevado de precipitação.

#### 4.3.1.3 Água

A produção e o acúmulo dos óleos essenciais nos vegetais podem ser influenciados em função da disponibilidade de água, em épocas chuvosas o rendimento e produção de metabólicos aumentam quando comparado com épocas poucas chuvosas (EVANS,1991). Estudos mostraram que a influência de alguns fatores não genéticos sobre o teor de óleo essencial em folhas maduras, de indivíduos com 7 anos de idade, coletadas no outono (período de estiagem) proporcionaram maiores rendimentos em óleo essencial, comparadas as coletadas no verão (período chuvoso). Outra afirmação relevante é sobre os estudos de umidade do solo e a umidade do ar na emissão de produtos voláteis nas plantas jovens do milho e observaram uma liberação maior quando colocadas em solo seco (BERNÁTH, 1992).

#### 4.3.1.4 Solo

Esse fator é mais complexo do que os outros, pois depende de combinações no solo para contribuir no desenvolvimento e na produção dos metabólicos (AKROUT et al., 2003). Estudos revelaram um aumento no rendimento de óleo em aproximadamente 90% quando fornecido um suprimento maior de nitrogênio e de fósforo (BERNÁTH, 1992). Observou-se a interação de nitrogênio, fósforo e potássio com um aumento percentual no conteúdo do óleo (CAPRETZ; BATISTA; VIDAL, 2003). A análise de correlações sugeriu que um aumento de carbonatos no solo fez

decrecer a diversidade de constituintes em certas espécies. Já estudos realizados com milho demonstraram também que a fertilização afeta fortemente a emissão dos voláteis (GOUINGUENÉ & TURLINGS 2000), fortalecendo a influência do solo sobre os teor secundários nas plantas.

#### 4.3.1.5 Altitude

Estudos sobre os óleos essenciais afirmam que o aumento na altitude pode ocasionar uma diminuição no conteúdo de algumas metabólitos de certas espécies que contenham os óleos aromáticos tais como o tomilho e na menta (CAPRETZ; BATISTA; VIDAL, 2003). Por outro lado, é provável que possa ocorrer o contrário na produção em outras espécies, ou seja, o aumento em altas altitude em relação as plantas. (Evans, 1991). Os autores constataram que os exemplares coletados a 1000 m apresentavam um rendimento elevado (PUGIALLI, 1998) No Brasil algumas coletas foram na cidade de Macaé de Cima, Friburgo-RJ, situados a 1000m mostraram um predomínio de substâncias apenas 3 substâncias monoterpênicas foram identificados. Já algumas espécies foram coletadas no Parque Nacional de Itatiaia-RJ, localizada a 760m apresentou maior diversidade em componentes, com maior ocorrência de monoterpenos e sesquiterpenos (PUGIALLI, 1998).

#### 4.3.2 INTERFERÊNCIAS BIÓTICAS

Além de fatores climáticos, outras características inerentes à planta também podem influenciar seus constituintes, desequilibrando a produção de teores secundários. Ao sofrer um ataque de qualquer natureza, os vegetais também passam por uma situação estressante. Ataques provocados por insetos (herbivorismo) e por patógenos (vírus, bactérias, protozoários, nematoides (SANGWAN, 2001).

##### 4.3.2.1 Variabilidade Genética

Ao passar das gerações nas plantas ocorre um processo de herança genética, muitas herdaram características únicas entre as espécies causando um fator determinante em relação ao tipo de óleo essencial que se quer na indústria, fármacos, cosméticos e alimentícios (CUNHA et al., 2009).

#### 4.3.2.2 Idade da Planta

A idade da planta torna-se um aspecto fundamental para o estudo das plantas medicinais, pois sua determinação correta permite o máximo aproveitamento pós-colheita do produto vegetal, por essa razão apresenta melhor qualidade e o mínimo de perdas (FIGUEIREDO et al., 2009). Plantas mais jovens possuem um melhor rendimento em relação as mais velhas, no qual essas últimas ocorre um processo de troca do metabolismo com o passar dos anos (GARLET, 2007).

#### 4.3.2.3 Órgão da planta

Na natureza, as plantas, muitas vezes sofrem ataques de insetos ou doenças causadas por pragas, vírus, bactérias e animais (SANGWAN, 2001). De modo a influenciar na produção dos constituintes das plantas, entretanto, esses ataques podem ser até favoráveis em certas situações, como por exemplo: no processo de polinização das sementes feito por animais que ajudam na qualidade do óleo, especificamente na semente que terá um melhor proveito (ROSEMAN et al., 1991). Outro caso favorável acontece em relação algumas bactérias, que absorvem nitrogênio ajudando as plantas na fertilização garantido a saúde de todas as partes das plantas. De acordo Silva, 2015, partes do vegetal podem produzir mais metabólicos do que outros, no caso da espécie *Hypericum perforatum* que tem um maior rendimento nas folhas, porém, nas raízes não é satisfatório.

### 4.4 METODOLOGIA GERAL DE OBTENÇÃO E ANÁLISE DOS ÓLEOS ESSÊNCIAS

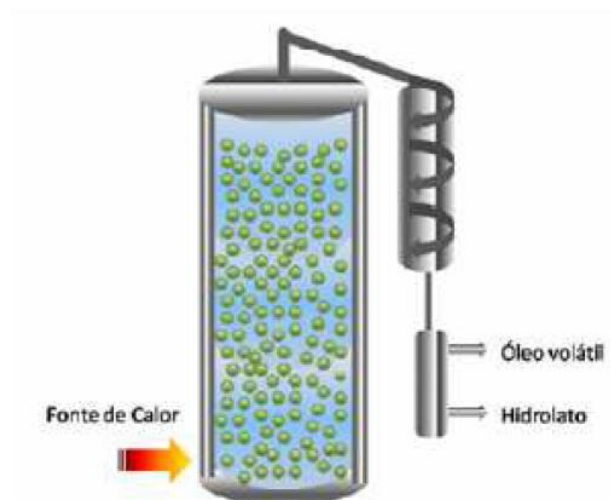
Os óleos essenciais podem ser extraídos através vários métodos, como a hidrodestilação, a destilação a vapor, a extração por solventes orgânicos e a extração com fluido supercrítico, esses são os mais conhecidos (BIASI & DESCHAMPS, 2009), onde é necessário uma quantidade suficiente para serem analisados. As técnicas de análises, tais como: cromatografia, infravermelho, ressonâncias magnéticas e espectrometria de massa são feitas após a extração do óleo para futuras comparações com a literatura (FILIPPIS, 2001).

#### 4.4.1 Hidrodestilação

A hidrodestilação (figura 06) é um método bastante comum no mundo e utilizado para destilar substâncias que usam a temperatura e pressão como fonte de energia (BIASI & DESCHAMPS, 2009). Os óleos essenciais são muito voláteis, ou seja, facilmente evaporam, por isso o uso da técnica de extração por hidrodestilação se expandiu muito pelo planeta (PINHEIRO, 2003). Além do seu baixo valor, e por ser facilmente manuseado usando na sua maioria as folhas das plantas trituradas com solvente água e aquecidos. A água entra em ebulição e provoca uma pressão de vapor que dilata as paredes celulares do material vegetal liberando assim, o óleo que é levado junto com vapor de água até um condensador do tipo Clevenger (figura 7), onde são esfriados criando duas fases do óleo e água, na qual ocorre a extração dos óleos essenciais (SILVA, 2011). Como os componentes voláteis e a água são imiscíveis, ocorre a formação de duas fases líquidas que podem ser separadas (SATOR, 2009).

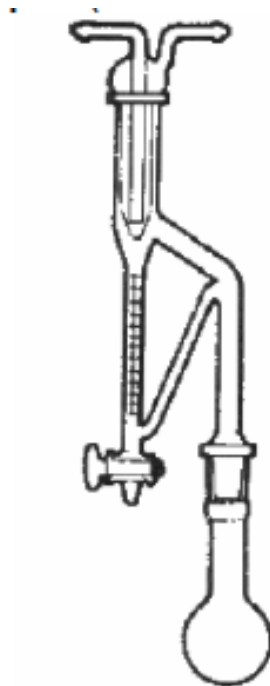
A denominação “destilação” indica-se à separação de componentes de uma mistura devido à diferença da pressão de vapor. Todo componentes com determinado ponto de ebulição é volátil e possui um determinado valor de pressão de vapor, que por sua vez é dependente da temperatura (BIASI & DESCHAMPS, 2009). Esse procedimento é bastante importante para diversas áreas industriais e farmacêuticas, porém existem muitas perdas de seus compostos por ocorrer contato direto das substancias com a alta temperatura durante a realização do metodologia (FILIPPIS,2001).

**Figura 06:** Processo de hidrodestilação



Fonte: SARTOR, 2009

**Figura 07:** Aparelho de Clevenger



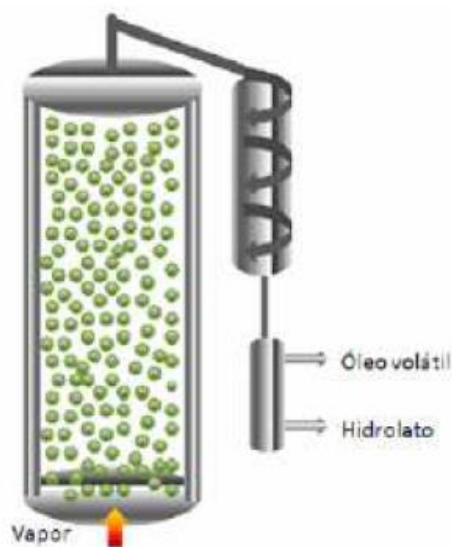
Fonte: BOONE, 2011

#### 4.4.2 DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR

Várias indústrias mundiais preferem a destilação por arraste a vapor (figura 08), devido à sua maior economia e manuseio, pois permite tratar de uma única vez quantidades significativas de materiais das plantas (STUDT, 2008). Na extração por arraste a vapor, o material vegetal de onde será extraído o óleo, é geralmente moído ou triturado onde ocorre a separação das fases por diferenças de polaridade, já que os óleos essenciais são apolares e o colocado um é solvente polar, a água (FÜLLER, 2008).

Este processo utiliza uma recipiente com o solvente, no caso a água, que é aquecido com auxílio de um aparelho criando um vapor d'água que dilata as paredes das plantas e liberando o óleo essencial que evapora junto com o óleo indo direto para um condensador, onde é possível observar duas fases água e óleo, sendo que o óleo fica em cima por ser mais leve devido a densidade em relação a água, logo após é coletado para um frasco (vaso florentino). As indústrias dão preferência à extração por arraste a vapor, pelo fato da degradação dos compostos serem bem menores do que a hidrodestilação, pois usa somente o vapor da água, onde o solvente não é diretamente colocado em contato com a matéria prima (SATOR 2009), além de produzir um óleo de alta qualidade é de simples operação em comparação com outros processos e não agride o meio ambiente por se tratar de um método que usa somente água (ROMDHANE & TIZAOUI, 2005).

**Figura 08:** procedimento de destilação por arraste a vapor



Fonte: SATOR, 2009.

#### 4.4.3 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES ORGÂNICOS

Alguns óleos essenciais são muito sensíveis a temperatura, muitas vezes devido suas volatilidades serem altas, então o uso de outros métodos são de grande importância para que ocorra a extração sem perdas desses compostos (FILIPPIS, 2001). Um desses métodos se chama de extração por solventes orgânicos (figura 09), que utilizam-se solventes orgânicos para sua extração, tais como hexano, benzeno, metanol, etanol, propanol, acetona, pentano e diversos solventes clorados (FILIPPIS, 2001).

A vantagem desse método é a não perda das substâncias apolares por temperatura e possui vantagens importantes, como por exemplo, a seletividade, uma baixa temperatura de ebulição e possuir um baixo custo (BIASI & DESCHAMPS, 2009). Para a utilização deste método devem-se observar as especificidades de cada óleo, para que não ocorram reações secundárias que possam causar prejuízos à qualidade do produto (PINHEIRO, 2003). Mas por outro lado, existem desvantagens no uso desse procedimento em relação as reações secundárias que contaminam alguns compostos da matéria prima; a remoção de todo o solvente residual; extração de compostos não voláteis; solventes podem provocar alterações químicas nas moléculas e efeitos tóxicos nos consumidores e interferência no sabor e no aroma do extrato (SARTOR et al., 2009).

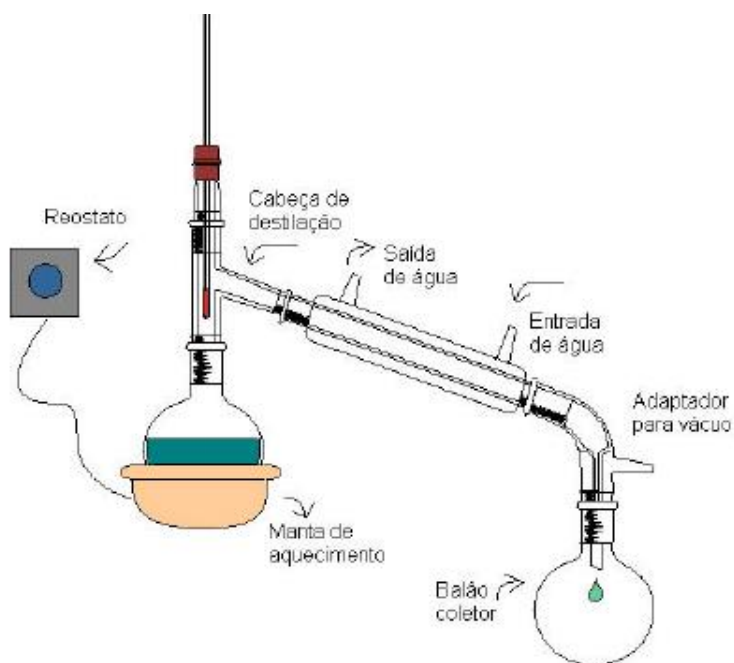
O procedimento utilizado ocorre da seguinte maneira; o solvente orgânico colocado com o material da planta é mantido em um intervalo de tempo para que ocorra uma transferência dos constituintes solúveis, presentes da planta, para o solvente até criar uma separação das fases sólida e líquida, conseqüentemente, o óleo é obtido pela evaporação do solvente presente na fase líquida (figura 10), (STEFFANI et al., 2002).

**Figura 09:** Extração por solventes orgânicos



Fonte: Google imagens, 2017.

**Figura 10:** Separação do óleo essencial e solvente



Fonte: Google Imagens, 2017

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 COLETA DA PLANTA E ESTUDO CIRCADIANO

A espécie *Cissius silvestres* foi coletada na região do Delta do Parnaíba, na cidade de ilha grande- PI, onde, no ato da coleta foi feita a exsicata (folhas) da amostra vegetal, posteriormente, triturada, e pesada em uma balança analítica no Instituto Federal de Piauí- IFPI, Campus Parnaíba, em um único dia e em 3 horários como mostrado na (tabela 1).

**Tabela 01:** Pesos das amostras

| Pesagem das amostras |          |          |
|----------------------|----------|----------|
| 8 horas              | 12 horas | 16 horas |
| 1912,1g              | 1908,3g  | 1910,7g  |

Fonte: pesquisa direta, 2016

### 5.2 EQUIPAMENTOS

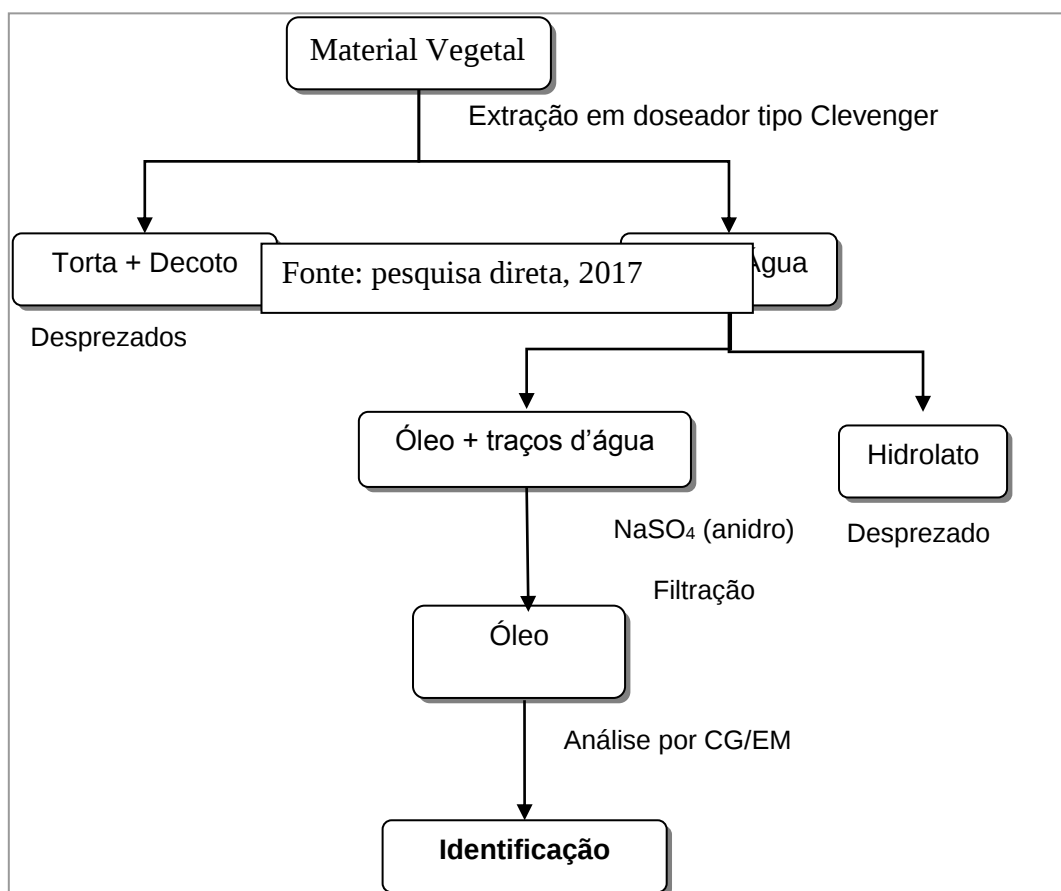
As análises dos óleos essenciais foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) em um instrumento CG/ES SHIMADZU, modelo QP5050, com impacto de elétrons a 70 eV, coluna DB-1 (30 m x 0,25 mm x 1,0 µm), modo de injeção com divisão de fluxo de 1:27, durante toda a corrida, gás carreador hélio com fluxo de 1,7 mL/min (100,0 kPa) e velocidade linear constante de 47,4 cm/s, temperatura do injetor 220 °C, temperatura da linha de transferência 230 °C. Material pertencente ao Central Analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI-UFC).

Programação do forno cromatográfico: temperatura inicial de 25 °C por 2 min., rampa de aquecimento de 4 °C/min até 230 °C, temperatura mantida por 9 minutos. A identificação dos compostos foi realizada pela análise dos padrões de fragmentação exibidos nos espectros de massas, tendo sido confirmada por comparação dos seus espectros de massas com aqueles presentes na base de dados fornecida pelo equipamento, e comparação com dados da literatura (ADAMS, 1995).

### 5.3 OBTENÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

A extração do óleo essencial foi realizada por hidrodestilação em aparelho doseador de óleo essencial tipo Clevenger modificado por O. R. Gottlieb. Nesse processo, os materiais vegetais frescos serão colocados separadamente em um balão de vidro de 5,0 L, acrescidos de 2,5 L de água destilada e aquecida à destilação por duas horas. Posteriormente a mistura água/óleo foi separada e o óleo essencial obtido tratado com sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), filtrado e armazenado em geladeira até análise (figura 11), processo igual nos 3 horários; 8h, 12h e 16h. A análise dos metabolitos presentes nos óleos essenciais foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa (CG/EM) pertencente a Central Analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará e a identificação realizada através da determinação dos índices de Kovats e da comparação com padrões de espectros de massas de constituintes químicos voláteis disponíveis na literatura.

**Figura 11:** Fluxograma da obtenção do óleo essencial para análise



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

Análises dos cromatogramas de CG-MS da composição volátil das partes aéreas de *Cissus silvestres*, nos diferentes horários de coleta do estudo circadiano, mostraram a presença de 30 picos na amostra de 08h, 30 picos na amostra de 12h e 20 picos amostra de 16h, dos quais 24, 25 e 18 picos respectivamente foram identificados (Tabela 02). De acordo com as análises, os óleos essenciais de todas as coletas revelaram um químico semelhante, com variações no percentual relativo de seus componentes e alguns compostos que aparecem exclusivamente em um dos horários, sendo encontrado um maior número de compostos exclusivos na segunda extração, porem esses metabolitos estão em pequena proporção.

**Tabela 02:** Variação circadiano dos componentes voláteis *Cissus silvestres*

| COMPOSTOS                        | 08h (%) | 12h (%) | 16h (%) |
|----------------------------------|---------|---------|---------|
| (E)-pent-2-enal                  | 0,33    | 0,62    | 0,49    |
| Tolueno                          | 0,32    | -       | 1,96    |
| (Z)-pent-2-en-1-ol               | 0,27    | -       | 0,56    |
| Acetato de 2-metilpropanoila     | 0,51    | -       | 1,89    |
| Hexanal                          | 2,46    | 3,41    | 2,42    |
| (E)-hex-2-enal                   | 31,83   | 34,87   | 37,16   |
| (Z)-hex-3-en-1-ol                | 31,51   | 24,17   | 34,63   |
| Hexanol                          | 7,65    | 8,46    | 2,37    |
| oct-1-en-3-ol                    | 12,42   | 15,73   | 10,36   |
| octan-3-ol                       | 0,57    | 0,54    | -       |
| Acetate de (Z)-hex-3-enoila      | 0,62    | 0,94    | 0,42    |
| Fenilacetaldeído                 | 2,42    | 0,90    | 1,15    |
| 1,2-Epoxylinool                  | 0,38    | 0,47    | 0,32    |
| octanol                          | 0,23    | -       | -       |
| 3,7-dimetiloct-1,6-dien-3-ol     | 0,35    | 0,24    | 0,22    |
| Nonanal                          | 0,50    | 0,37    | 0,31    |
| Butanoiato de hex-3-enoíla       | 2,30    | 1,51    | 1.13    |
| Salicilato de metila             | 0,64    | 0,77    | -       |
| (E)-dec-2-enal                   | 0,29    | 0,23    | -       |
| Hexanoato de (Z)-hex-3-enoila    | 0,22    | -       | -       |
| 2-ciclohexiletanol               | 0,44    | 0,30    | -       |
| 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona | 0,24    | -       | -       |
| 2,3,3-trimetilpenteno            | 0,36    | 0,22    | -       |

|                                          |      |      |      |
|------------------------------------------|------|------|------|
| Fitol                                    | 0,46 | -    | -    |
| 1-propoxiButano                          | -    | 0,84 | -    |
| Oct-1-en-3-ona                           | -    | 0,40 | -    |
| Ácido 4-metil-2-oxovalerico              | -    | 1,00 | -    |
| 2,6-dimetilheptan-4-one                  | -    | 0,25 | -    |
| nonen-3-ol                               | -    | 0,25 | -    |
| Anidrido Caprilico                       | -    | 0,32 | -    |
| formiato de (z)-2,5-dimetilhex-3-en-1-ol | -    | 0,25 | -    |
| Anidrido Acetico                         | -    | -    | 0,47 |
| (E)-hex-2-en-1-ol                        | -    | -    | 0,95 |
| 3-hidroxi-3-metilButanoato de metanoila  | -    | -    | 0,23 |
| 1-bromo-3-metilCiclohexano               | -    | 0,56 | -    |

Fonte: pesquisa direta, 2016

Através da tabela 3 é possível observar os rendimentos dos compostos nos três horas que foram coletados as amostras para o procedimento, onde, nota-se que no horários das 12 horas teve o rendimento maior (0,012 %) do que ambos os horários de 8:00 horas (0,011%) e 16:00 horas (0,010%), e que a primeira coleta teve um melhor rendimento do que ao última, este resultado indica uma variação na quantidade de metabolitos voláteis produzidos pela espécie em diferentes temperaturas, sendo a produção favorecida em temperaturas mais elevadas. A variação de temperatura e luminosidade também influenciou na quantidade e nos metabolitos produzidos.

**Tabela 03:** Rendimentos nos três horários de coleta.

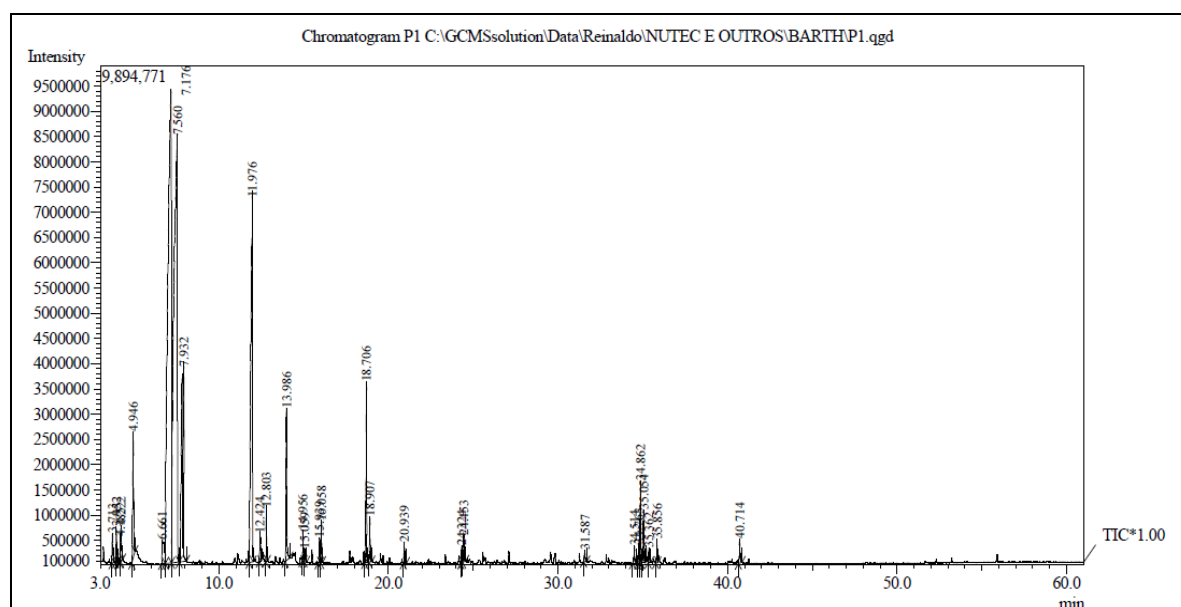
|             | Massa triturada | Massa do óleo | Rendimento (%) |
|-------------|-----------------|---------------|----------------|
| 08:00 horas | 1912,1g         | 0, 213g       | 0,011          |
| 12:00 horas | 1908,3g         | 0,233g        | 0,012          |
| 16:00 horas | 1910,7g         | 0,201g        | 0,010          |

Fonte: pesquisa direta, 2016

## 6.2 COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE 8 HORAS

Os constituintes encontrados no horas das 8 horas, totalizam 24 picos (figura 12), os metabolitos apresentam diferentes funções orgânicas como: aldeído, álcoois, éteres, ésteres, cetonas e ácidos, porém, aldeídos e álcoois são os mais frequentes dos compostos, incluindo, os majoritários; (E)-hex-2-enal, (Z)-hex-3-en-1-ol, Hexanol, oct-1-en-3-ol, que juntos formam 83,41% do óleo essencial referente a este horário de coleta. Os demais metabolitos identificados encontram-se em pequenas concentrações e juntos somas apenas 1,37 % do óleo essencial, dentre eles podemos citar o (E)-dec-2-enal, hexanoato de (Z)-hex-3-enoila, (E)-pent-2-enal, tolueno, (Z)-pent-2-en-1-ol.

**Figura 12:** Cromatograma do óleo essencial das folhas as 08 horas.

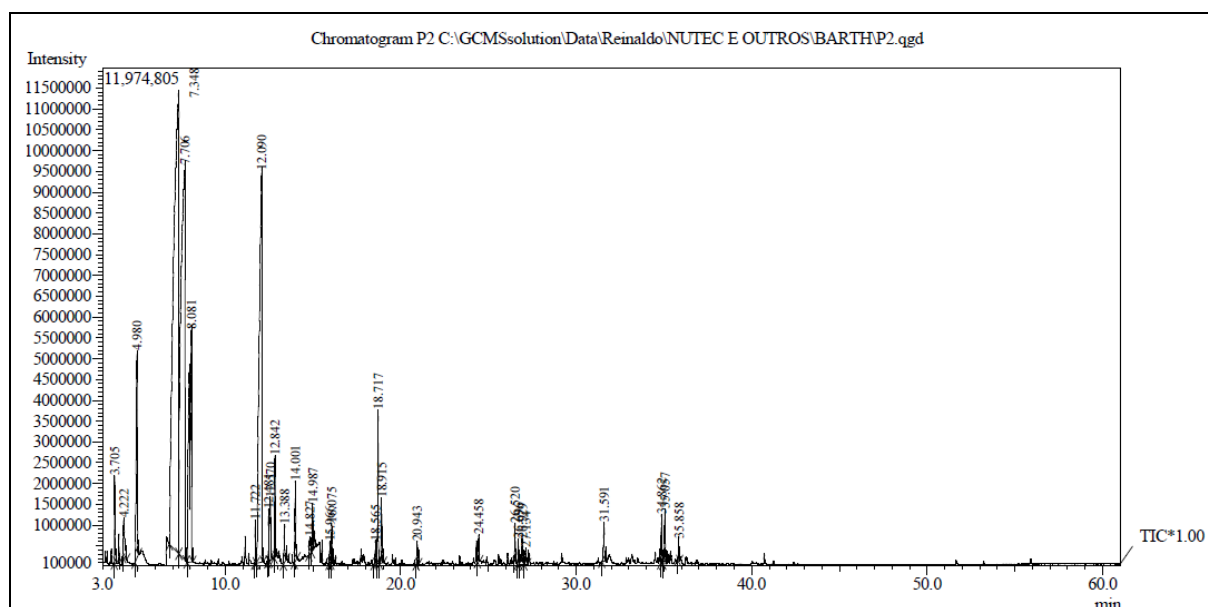


Fonte: pesquisa direta, 2016.

### 6.3 COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE 12 HORAS

No horário das 12 horas foi o que teve o melhor rendimento entre todos, cerca de 25 picos encontrados nos cromatograma (figura 13), variando entre as funções orgânicas, normalmente, oxigenados. O óleo essencial referente a este horário de coleta teve o (E)-hex-2-enal, (Z)-hex-3-en-1-ol, hexanol e oct-1-en-3-ol como componentes majoritários, que juntos correspondem a 83,23%, já os minoritários identificados, como por exemplo: 2,6-dimetilheptan-4-ona, nonen-3-ol, anidrido caprilico e formiato de (z)-2,5-dimetilhex-3-en-1-ol, somam apenas 1,07 %, prevalecendo os compostos aldeídos e álcoois mais bastante nesse horário.

**Figura 13:** Cromatograma do óleo essencial das folhas as 12:00 horas.

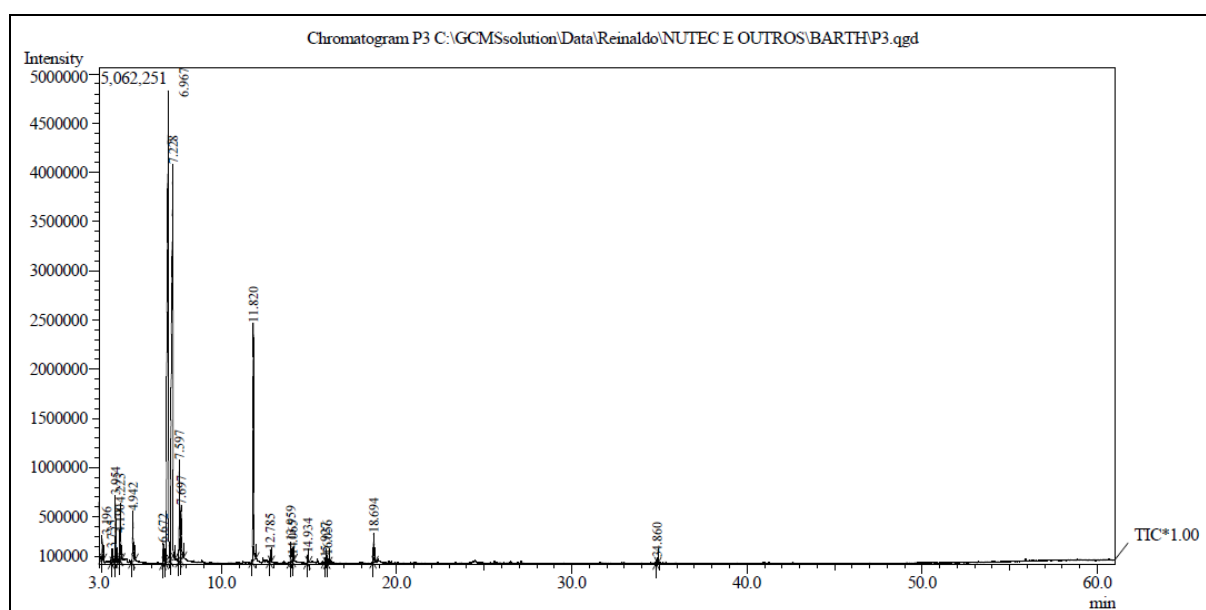


Fonte: Pesquisa direta, 2016

#### 6.4 COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE 16:00 HORAS

Nesse horários foi o menos produtivo dos óleos coletados, teve somente 20 picos em seu cromatograma (figura: 14) dos quais 18 foram identificados, e um rendimento de apenas 0,010%. Este óleo teve como componentes majoritários os mesmos metabólitos dos outros horários os quais correspondem a 84,52%.

**Figura 14:** Cromatograma do óleo essencial das folhas as 16:00 horas.



Fonte: pesquisa direta, 2016

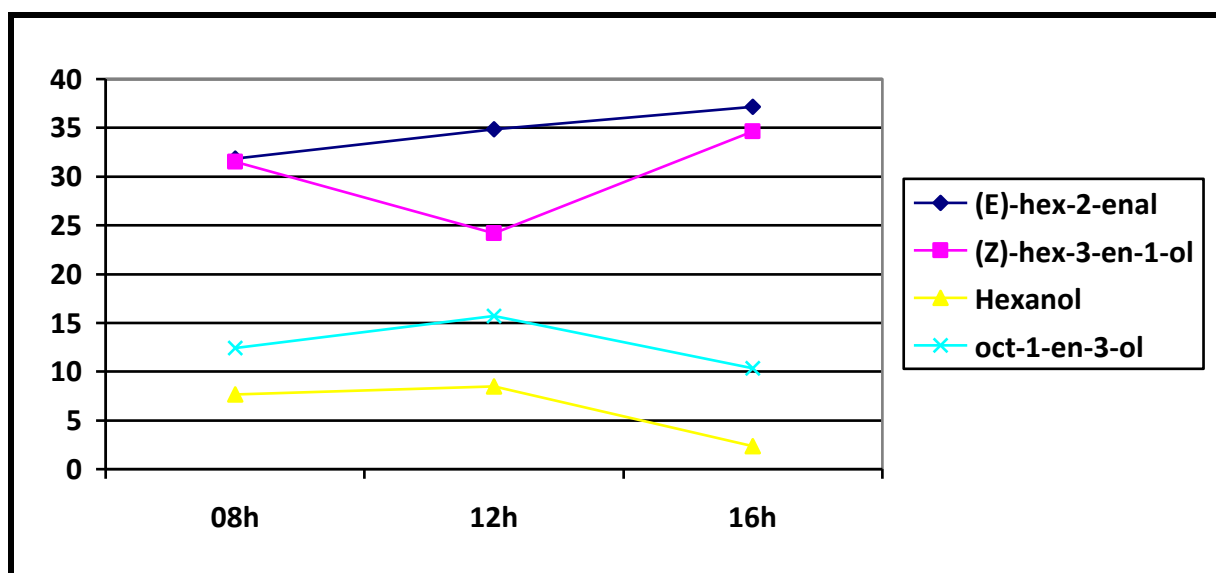
#### 6.5 COMPARAÇÃO DOS ÓLEOS OBTIDOS NO ESTUDO CIRCADIANO

Várias espécies de vegetais, produzem óleos essenciais compostos por monoterpenos, sesquiterpenos e arilpropanóides, entretanto o óleo essencial em estudo apresentou como compostos majoritários três álcoois e um aldeído, o (E)-hex-2-enal, Hexanol, oct-1-en-3-ol e oct-1-en-3-ol (figura: 15-18), estes metabólitos exibiram teor bem superior aos outros em todas as amostras coletadas. Todos os compostos majoritários variaram suas concentrações durante o dia (Tabela 04).

**Tabela 04:** Compostos majoritários do óleo essencial de *Cissus silvestres*

| COMPOSTOS         | 08h (%) | 12h (%) | 16h (%) |
|-------------------|---------|---------|---------|
| (E)-hex-2-enal    | 31,83   | 34,87   | 37,16   |
| (Z)-hex-3-en-1-ol | 31,51   | 24,17   | 34,63   |
| Hexanol           | 7,65    | 8,46    | 2,37    |
| oct-1-en-3-ol     | 12,42   | 15,73   | 10,36   |
| TOTAL             | 83,41   | 83,23   | 84,52   |

Fonte: pesquisa direta, 2016

**Gráfico 1-** Variação dos metabolitos majoritários ao longo do dia.

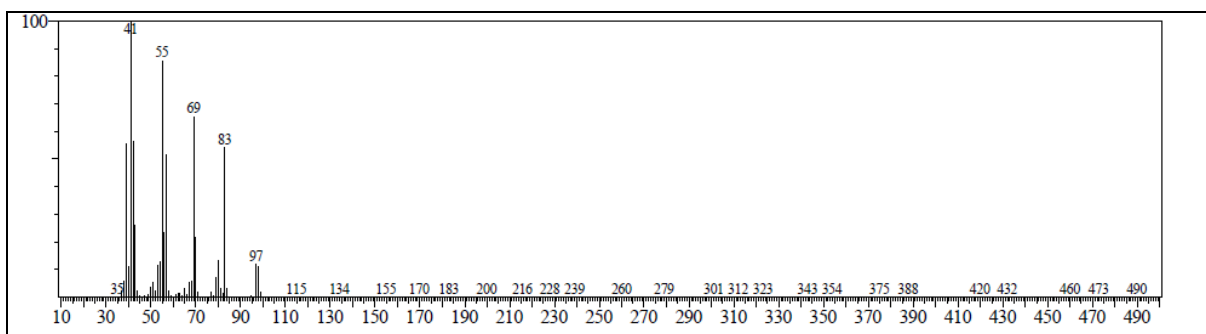
Fonte: pesquisa direta, 2016

Na análise do gráfico, é possível observar como os metabólicos majoritários presentes nos diferentes horários de coleta e como variaram sua concentração ao longo do dia.

Compostos de aldeídos e álcool que formam os majoritários, estão presente e variam ao passar dos horários, 8:00 horas (E)-hex-2-enal, (Z)-hex-3-en-1-ol são encontrados em maior concentração, juntos aparecem em mais da metade da concentração em todos os horários de coleta, 63,34 % as 08:00 horas as 12:00 horas foi 59,04%, a menor porcentagem para os três horários e 71,02 % as 16:00 horas sendo encontrados em maiores parte nesse horário específico, os compostos Hexanol e oct-1-en-3-ol, formam majoritários com menor concentração do que os

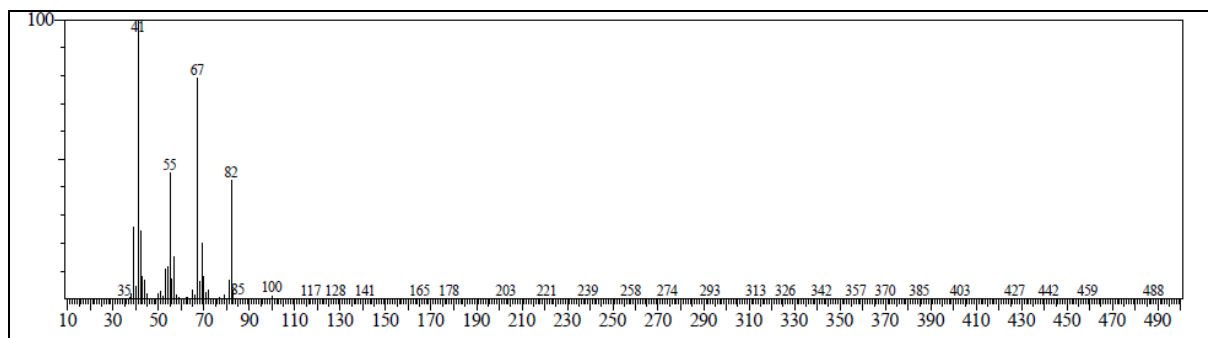
dois citados anteriormente, juntos somam 19,84% as 08:00 horas, 24.19% as 12 horas e 12.73% as 16:00 horas menor quantidade entre todos. Porém individualmente (E)-hex-2-enal é mais produzido as 18:00 horas, seguindo das 12 horas e por último as 8:00 horas, (Z)-hex-3-en-1-ol, é mais encontrado, também as 16:00 horas, mas as 12 horas tem o pior aproveitamento, seguido da 8 horas, hexanol tem a maior porcentagem as 12 horas, pois as 8 horas e pior índice as 16 horas e o oct-1-en-3-ol aparece mais as 12 horas, logo depois, as 8:00 horas e por fim as 16 horas.

**Figura 15:** Espectro de massas do (E)-Hex-2-enal

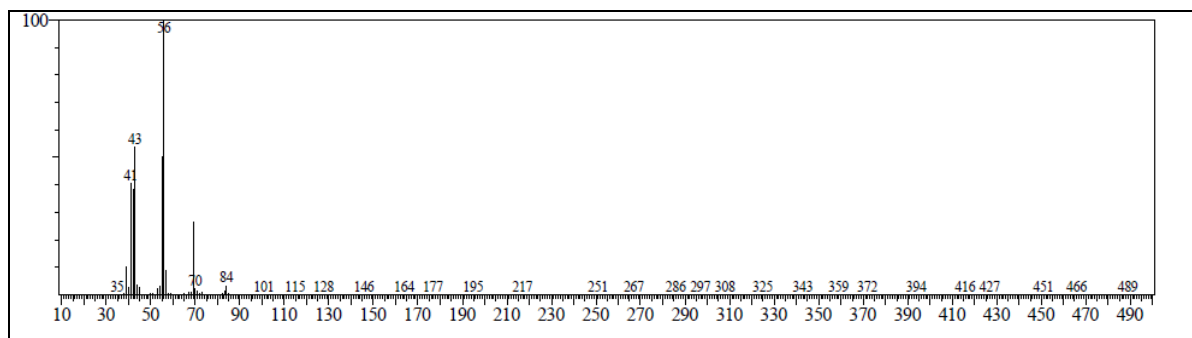


Fonte: pesquisa direta, 2016

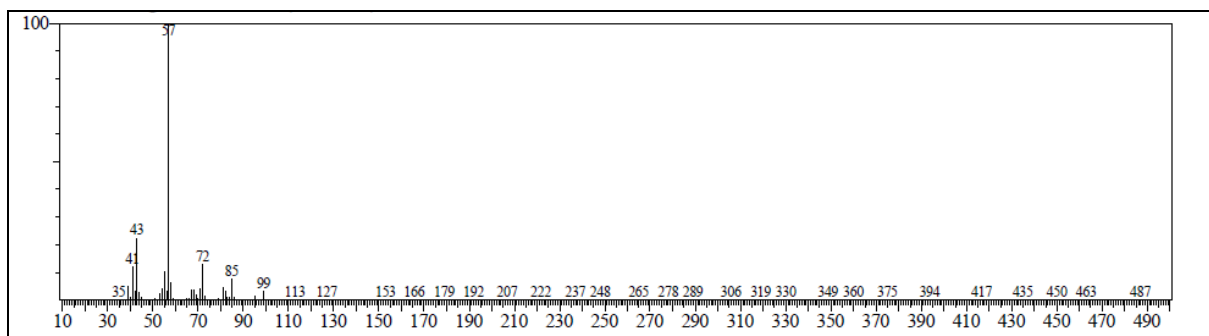
**Figura 16:** Espectro de massas (Z)-Hex-3-en-1-ol



Fonte: pesquisa direta, 2016

**Figura 17:** Espectro de massas Hexanol

Fonte: pesquisa direta, 2016

**Figura 18:** Espectro de massas Oct-1-en-3-ol

Fonte: pesquisa direta, 2016

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os óleos essenciais das folhas da *Cissius silvestris* obtidos no estudo, apresentaram o mesmo perfil químico, com algumas variações nos componentes e no percentual relativo de seus componentes comuns aos três horários de coleta; 8h, 12h e 16h. Análises dos cromatogramas mostraram a presença de 30 picos na amostra de 08h, 30 picos na amostra de 12h e 20 picos amostra de 16h, dos quais 24, 25 e 18 picos respectivamente foram identificados

Os óleos essenciais coletados ao longo do dia em estudo apresentaram como compostos majoritários três álcoois e um aldeído, o (E)-hex-2-enal, Hexanol, oct-1-en-3-ol e oct-1-en-3-ol, estes metabolitos variaram suas concentrações nos três óleos coletados.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, RP. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. **Carol Streams: Allured Publ.**, 69p. 1995.
- AKROUT, A.; CHEMLI, R.; SIMMONDS, M.; KITE, G.; HAMMAMI, M.; CHREIF, I. **Seasonal variation of the essential oil of *Artemisia campestris* L.** *Journal of Essential Oil Research*, v. 15, n. 5, p. 333-336, 2003.
- BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils - a review. *Food and Chemical Toxicology*, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008.
- BERNÁTH, J. Production ecology of secondary plant products. In: CRACKER, L.E. & SIMON, J.E (eds.), *Herbs, Spices and Medicinal Plants. Recent Advances in Botany, Horticulture and Pharmacology*. **New York: The Haworth Press, inc.** v. I, p. 185-234, 1992.
- BIASIL.A.; DESCHAMPS, C. Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial. Curitiba: **Layer Studio Gráfico e Editora**, 2009
- BIZZO, H.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Oleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. *Química Nova*, Sao Paulo. v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.  
Disponível em:  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S01000422009000300005&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S01000422009000300005&lng=en&nrm=iso).
- BRASIL. Zoneamento ecológico-econômico do baixo rio Parnaíba. Subsídios técnicos, **Relatório Final. Brasília – DF: MMA/SDS.** 92 p. 2002.
- CAPRETZ R, BATISTA J, VIDAL E., **O uso de análises de segunda ordem (função k de Ripley) para a detecção do padrão espacial em três áreas submetidas a manejos silviculturas diferentes na região de Paragominas**, 2003.
- CORAZZA, S. Aromacologia: uma ciência de muitos cheiros. São Paulo: **editora SENAC**, 412p, 2002.
- CUNHA, G.A.P, CARVALHO, C.A.L., DANTAS, A.C.V.L.; PEREIRA, F.A. de C.; SOARES, A.C.F.; MELO FILHO, J.F.; OLIVEIRA, G.J.C. de. (Org.). Fisiologia da floração do abacaxizeiro, **Tópicos em ciências agrárias**. Cruz das Almas: Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2009.
- DUTRA, R.C. et al. Caracterização morfoanatômica das folhas de *Eremanthus erythropappus* (DC.) *MacLeisch*, *Asteraceae*. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, p.818-824, 2010.

EVANS, W. C. Farmacognosia Mexico, D.F.; **Nueva editorial interamericana**. V.13, p.453, 1991.

FIRMEGE, D. H. Environmental influences on the monoterpene variation in *Hedeoma drummondii*. **Biochem system. Ecol**, v.9, p. 53-58, 1981.

FIGUEIREDO LS, B. FPG, SIQUEIRA CS, FONSECA MM, SILVA AH & MARTINS ER) Efeito da época de colheita na produção de fitomassa e rendimento de óleo essencial de alecrim-pimenta (*Lippia sidoides* Cham.). **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, 11:154-158, 2009.

FILIPPIS, F. de M. Extração com CO<sub>2</sub> supercrítico de óleos essenciais de Honsho e Ho-sho- experimentos e modelagem. 2001. 114f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

FÜLLER, T. N.; 2008. Caracterização fenotípica, fitoquímica e molecular de populações de *Elionurus* SP. Humb. & Bompl ex Willd (capim-limão). **Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Faculdade de Agronomia** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

GARLET TMB (Produtividade, teor e composição do óleo essencial de espécies de *Mentha* L. (Lamiaceae) cultivadas em hidroponia com variação de potássio. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

GOBBO-NETTO, L.; LOPES, N. P. Medicinal plants: Factors of influence on the content of secondary metabolites. **Química Nova**, v. 30, p. 374-381, 2007.

HATANAKA, A. Bull. **Inst. for Chem. Res. Kyoto Univ.** 50, 192, 1998.

GOUINGUENÉ, S. P.; TURLINGS, T. C. J. The effects of abiotic factors on induced volatile emissions in corn plants. *Plant Physiology*. v.129, p. 1296-1307, 2002.

HARTMANN, T. Global **harmonization of herbal health claims** *Entomologia Experimentalis et Applicata* v. 80, p. 177-179, 1996.

LOMBARDI, J. A. *Cissus xerophila* (Vitaceae), **a new species from the xerophytic vegetation of northeastern** Minas Gerais, Brazil. *Brittonia*, 56: 288-290, 2004.

KOKETSU, M.; GONÇALVES, S.L. Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor. Rio de Janeiro : **EMBRAPA – CTAA**, 24p. (Documentos, 8) 1991.

MACHADO, B. F. M. T.; FERNANDES Jr., A. Óleos essenciais: aspectos gerais e usos em terapias naturais. **Cadernos Acadêmicos**, v. 3, n. 2, p. 105-127, 2011.

MESQUITA, M. L.; ARAÚJO, R. M.; BEZERRA, D. P.; BRAZ-FILHO, R.; DE PAULA, J. E.; SILVEIRA, E. R.; PESSOA, C. Cytotoxicity of  $\beta$ -tocotrienols from *Kielmeyera coriacea* against cancer cell lines. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 19, p. 623-630, 2011.

MARTÍNEZ, J. Extração de óleos voláteis e outros compostos com CO<sub>2</sub> supercrítico: desenvolvimento de uma metodologia de aumento de escala a partir da modelagem matemática do processo e avaliação dos extratos, 95f. **Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Alimentos**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MESQUITA, M. L.; ARAÚJO, R. M.; BEZERRA, D. P.; BRAZ-FILHO, R.; DE PAULA, J. E.; SILVEIRA, E. R.; PESSOA, C. Cytotoxicity of  $\beta$ -tocotrienols from *Kielmeyera coriacea* against cancer cell lines. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 19, p. 623-630, 2011.

MURTHY, Y CHEN, E HALLERMA. **International Conference on Theory and Practice of Digital Libraries**, P. 285, 2009.

M. BRAZ-FILHO, R.; SILVEIRA, E. R.; DINIZ, J. C.; VIANA, F. A.; PESSOA, O. D. L.; PESSOA, O. D. L. Terpenoids from *Croton regelianus*. **Helvetica Chimica Acta**, Weinheim, v. 93, p. 375-381, 2010.

PAVIANI, T. C. Extração com CO<sub>2</sub> a altas pressões e fracionamento do óleo Essencial de capim-limão utilizando peneiras moleculares. 92 f. **Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Alimentos**, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim-RS, 2004.

PINHEIRO, A. L. **Produção de óleos Essenciais**, Viçosa: CPT, 2003.

PUGIALLI, Ricardo. **“No Embalo da Jovem Guarda”**. Rio de Janeiro: 1999.

ROSEMAN, D.; HELLER, W.; SANDERMANN, H.; PLANT PHYSIOL. Essencial de capim-limão utilizando peneiras moleculares. 2004. 92 f. **Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Alimentos**, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim-RS, 2004.

ROMDHANE, M.; TIZAOUI, C. The kinetic modeling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 80, p. 759-766, 2005.

SARTOR, R. B.; 2009. Modelagem, Simulação e Otimização de uma Unidade Industrial de Extração de Óleos Essenciais por Arraste a Vapor. **Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos). Escola de Engenharia**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

SILVA, M. G. F.; Atividade antioxidante e antimicrobiana *in vitro* de óleos essenciais e extratos hidroalcoólicos de manjerona (*Origanum majorana* L.) e manjerição (*Ocimum basilicum* L.).. 70 f. **Trabalho de Conclusão de Curso –**

**Curso Superior de Química – Bacharelado em Química Industrial/Licencia, 2011.**

SILVA AF, DE ANDRADE JP, BEVILAQUA LR, DE SOUZA MM, IZQUIERDO I, HENRIQUES AT, ZUANAZZI JA a. **Anxiolytic-, antidepressant- and anticonvulsantlike effects of the alkaloid montanine isolated from *Hippeastrum vittatum*. Pharmacol Biochem Behav**, 2006.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTEZ, L. A.; PETROVICK, P. R. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*, 5ª ed., Porto Alegre – Florianópolis. **Editora da UFRGS/ Editora da UFSC**, 2003.

STUKER, C. Z. Estudo dos óleos voláteis de plantas medicinais da família Asteraceae do Rio Grande do Sul: *Baccharidastrium triplinervium*, *Baccharis pentodona*, *Pluchea sagittalis* e *Eupatorium buniifolium*. 2007. 129p. **Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química**, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

STUDT, T. **Chromatography Techniques**, 2008

SERAFINI, L.A.; SANTOS, A.C.A.; TOUGUINHA, L.A.; AGOSTINI, G.; DALFOVO, **Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais**. Caxias do Sul: EDUCS. 2002.

SIANI, A. C.; SAMPAIO, A. L. F.; SOUSA, M. C.; HENRIQUES, M. G. M. O.; RAMOS, M. F. S. Óleos essenciais. v. 3, n. 16, p. 38-43, 2000.  
SANGWAN, N.S. **Regulation of essential oil production in plants. Plant Growth Regulation**, v.6, n.34, p.3-21, 2001.

TORRES, M. C. M.; BRAZ-FILHO, R.; SILVEIRA, E. R.; DINIZ, J. C.; VIANA, F. A.; PESSOA, O. D. L.; PESSOA, O. D. L. Terpenoids from *Croton regelianus*. **Helvetica Chimica Acta**, Weinheim, v. 93, p. 375-381, 2010.

VASCONCELOS THC, MODESTO-FILHO J, DINIZ MFFM, SANTOS HB, AGUIAR FB, MOREIRA PVL. Estudo toxicológico pré-clínico agudo com o extrato hidroalcoólico das folhas de *Cissus sicyoides* L. (Vitaceae). **Rev Bras Farmacogn** 17: 583-591, 2007.

VENDRUSCOLO, G.S.; RATES, S.M.K. & MENTZ, L.A. DADOS químicos e farmacológicos sobre as plantas utilizadas como medicinais pela comunidade do bairro Ponta Grossa, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Farmacognosia** 15(4): 361-372, . 2005.

VIEIRA, R. F.; AGOSTINI -COSTA, T. S. Caracterização química de metabólitos secundários em germoplasma vegetal. In: NASS, L. L.(Ed.).**Recursos genéticos vegetais. Brasília: Embrapa recursos Genéticos e Biotecnologia**,. p. 343-376, 2007.

VIANA GSB, MEDEIROS ACC, LACERDA AMR, LEAL KAM, VALE TG, MATOS FJA. **Hipoglycemic and anti-lipemic effects of the aqueous extract from *Cissus sicyoides***. *BMC Pharm* 4: 1-7, 2004.

WOOLF, A. **Essential Oil Poisoning**. *Journal of Toxicology Clinical Toxicology*, v. 37, p. 721-127, 1999.