



## Estudo comparativo dos óleos voláteis de algumas espécies de Piperaceae

J.M.O. Mesquita<sup>1\*</sup>, C. Cavaleiro<sup>2</sup>, A.P. Cunha<sup>2</sup>, J.A. Lombardi<sup>3</sup>, A.B. Oliveira<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Farmacognosia, Faculdade de Farmácia, Universidade de Alfenas, Rod. MG 179, km 0, CP 23, 37130-000, Alfenas, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Farmacognosia, Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra, Rua do Norte 3000, Coimbra, Portugal,

<sup>3</sup>Departamento de Botânica, ICB, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>4</sup>Laboratório de Fitoquímica, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

**RESUMO:** O presente trabalho teve por objetivo a análise comparativa dos óleos voláteis de espécies da família Piperaceae. As espécies estudadas foram as seguintes: *Piper aduncum*, *P. amalago*, *P. arboreum*, *P. cernuum*, *P. hispidum*, *P. regnelii*, *P. submarginalum*, *P. vicosanum* e *Pothomorphe umbellata*. A análise dos óleos voláteis foi efetuada pela combinação de técnicas de Cromatografia de Fase Gasosa (CG) e de Cromatografia de Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM). A porcentagem de identificação dos constituintes nas análises dos óleos voláteis de *Piper aduncum*, *P. amalago*, *P. vicosanum*, *P. submarginalum* e *Pothomorphe umbellata*, atingiu valores superiores a 80%. Houve predominância de compostos de natureza sesquiterpênica nas composições químicas das espécies analisadas, com exceção de *P. hispidum*, *P. submarginalum* e *P. vicosanum* onde a predominância na composição foi de monoterpenos. Pelos dados apresentados observou-se que, dentre os compostos majoritários, os mais freqüentes, nas 9 espécies estudadas, foram  $\beta$ -pineno (9/9) e espatulenol (9/9), seguidos por *E*-cariofileno (8/9), óxido de cariofileno (8/9), germacreno D (7/9),  $\alpha$ -pineno (7/9) e limoneno (6/9). Pela primeira vez se relata a composição dos óleos voláteis de *P. submarginalum* e *P. vicosanum*.

**Unitermos:** Piperaceae, óleos voláteis, terpenos.

**ABSTRACT:** "Comparative study of the essential oils of some species of Piperaceae". Essential oils from various vegetal species of the Piperaceae family were analysed by Capillary Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). The investigated species were: *Piper aduncum*, *P. amalago*, *P. arboreum*, *P. cernuum*, *P. hispidum*, *P. regnelii*, *P. submarginalum*, *P. vicosanum* and *Pothomorphe umbellata*. Over 80% of the essential oils compounds were identified by the qualitative and quantitative analysis. The analysed species showed the predominance of sesquiterpenoids, except for *P. hispidum*, *P. submarginalum* and *P. vicosanum* in which the predominant compounds were monoterpenoids. For the 9 studied species, the major compounds found in the oils were  $\beta$ -pinene (9/9) and spathulenol (9/9), followed by the *E*-caryophyllene (8/9), caryophyllene oxide (8/9), germacrene D (7/9),  $\alpha$ -pinene (7/9) and limonene (6/9).

**Keywords:** Piperaceae, essential oils, terpenes.

### INTRODUÇÃO

Segundo Elisabetsky (1991), a pesquisa com plantas medicinais tem sido e continua a ser considerada uma abordagem frutífera para a procura de novas drogas e a maior parte da flora quimicamente desconhecida e o conhecimento sobre o uso medicinal associado às plantas existe nos países do Terceiro Mundo, especialmente os que ainda possuem florestas tropicais extensas, como é o caso do Brasil.

Espécies do gênero *Piper* são amplamente utilizadas para fins medicinais e, dentre as atividades biológicas relevantes descritas para esse gênero, podem

ser enfatizadas as propriedades antitumorais de algumas espécies (Duh et al., 1990). Recentemente foi descrito o isolamento de amidas obtidas de *Piper tuberculatum* Jacq. (Piperaceae) assim como suas propriedades hipotensoras (Araújo-Jr, 1996; Araújo-Jr et al., 1997). A síntese e transformações estruturais de amidas de espécies de *Piper* foram também recentemente relatadas (Das et al., 1998; Naskar et al., 1998). De *Piper cubeba* L., utilizada como antisséptico urinário, se isolou a lignana cubebina que também ocorre em *Zanthoxylum naranjillo* (Rutaceae) e apresenta atividade anti-*Trypanosoma cruzi* (Bastos et al., 1999). Isolou-se de *Piper futokadzura* Sieb. a piperenona, uma neolignana

**Tabela 1.** Rendimento de óleos voláteis de acordo com o ano de coleta.

Espécie vegetal	Ano de coleta	Rendimento ( % )
<i>Piper aduncum</i>	1999	0,7
<i>Piper amalago</i>	1999	0,7
	2000	0,5
	2001	0,6
<i>Piper arboreum</i>	1999	0,5
	2000	1,2
	2001	0,3
<i>Piper cernuum</i>	1999	1,7
	2001	0,6
<i>Piper hispidum</i>	1999	0,2
	1999	0,3
	2000	0,2
	2001	0,3
<i>Piper regnellii</i>	1999	2,0
<i>Piper submarginalum</i>	2000	0,2
<i>Piper vicosanum</i>	1999	2,3
	2001	2,1
<i>Pothomorphe umbellata</i>	1999	0,3
	2001	0,3

**Tabela 2.** Resultados gerais da análise dos óleos voláteis.

Amostra	Nº de constituintes identificados	Porcentagem de Identificação*
<i>Piper aduncum</i>	57	84,5
<i>Piper amalago</i>	48	88,9
<i>Piper arboreum</i>	49	73,2
<i>Piper cernuum</i>	32	76,6
<i>Piper hispidum I</i>	26	72,9
<i>Piper hispidum II</i>	48	79,5
<i>Piper regnellii</i>	35	80,1
<i>Piper vicosanum</i>	53	92,3
<i>Pothomorphe umbellata</i>	35	83,4

\*Relativa ao óleo total

que possui atividade de defesa contra insetos (Gottlieb, 1982). As raízes e rizomas de *Piper methysticum* Forst. são de uso tradicional em algumas ilhas do Pacífico sul no tratamento da dor, nevralgia, convulsões, inquietude e insônia. Produtos contendo extratos hidroalcoólicos, ou mesmo o pó de raízes e rizomas de *Piper methysticum* são

comercializados na Europa, com indicação em ansiedade e insônia. Como substâncias responsáveis pela atividade no sistema nervoso central, foram isoladas  $\alpha$ -pironas denominadas cavapironas (Blumenthal & Sing, 1997).

Dentre as atividades biológicas reputadas para os óleos voláteis das espécies de Piperaceae aqui

**Tabela 3.** Grupos fitoquímicos dos óleos voláteis das diferentes espécies de Piperaceae, em diferentes épocas de coleta.

Espécie vegetal	HCMT (1999)	HCMT (2000)	HCMT (2001)	MTO (1999)	MTO (2000)	MTO (2001)	HCST (1999)	HCST (2000)	HCST (2001)	STO (1999)	STO (2000)	STO (2001)	Outros (1999)	O (2001)
<i>Piper aduncum</i>	10.0	-	-	17.9	-	-	29.7	-	-	24.9	-	-	2.3	-
<i>Piper amalago</i>	13.2	-	2.4	6.2	14.3	13.2	59.3	25.3	19.5	10.3	49.2	50.7	-	-
<i>Piper arboreum</i>	6.7	-	0.9	1.6	0.1	V	33.2	27.1	9.7	35.3	48.1	53.5	-	-
<i>Piper cernuum</i>	7.2	-	9.9	V	-	0.9	6.5	-	28.4	75.4	-	44.2	-	-
<i>Piper hispidum I</i>	26.0	-	-	11.0	-	-	28.9	-	-	16.9	-	-	-	-
<i>Piper hispidum II</i>	27.1	9.7	8.0	0.7	1.0	0.3	16.9	34.5	37.1	34.1	38.7	13.9	0.7	-
<i>Piper regnellii</i>	0.1	-	-	0.1	-	-	27.1	-	-	52.3	-	-	-	-
<i>Piper submarginatum</i>	-	40.1	-	-	0.0	-	-	18.6	-	-	30.7	-	-	-
<i>Pothomorphe umbellata</i>	0.2	-	0.0	0.0	-	0.0	52.5	-	66.3	29.3	-	17.2	1.4	-

Obs.: v = vestígios; HCMT (hidrocarbonetos monoterpênicos); MTO (monoterpenos oxigenados); HCST (hidrocarbonetos sesquiterpênicos); STO (sesquiterpenos). Os valores expressam as porcentagens de concentração.

**Tabela 4.** Constituintes dos óleos voláteis analisados com porcentagens acima de 20%.

Espécie(ano da coleta)	Constituinte	Porcentagem
<i>Piper amalago</i> (2001)	Elemol	36%
<i>Piper arboreum</i> (2001)	Óxido de cariofileno	36,5%
<i>Piper regnellii</i> (1999)	Cetona sesquiterpênica	43,4%
<i>Piper vicosanum</i> (2001)	Limoneno	45,5%
<i>Piper submarginatum</i> (2000)	$\alpha$ -Pineno	28,2%
<i>Pothomorphe umbellata</i> (2001)	Germacreno D	27,4%

estudadas, encontra-se a atividade antimicrobiana, sendo que o óleo volátil de *P. aduncum* mostrou efeito sobre o fungo *Crinipellis perniciosus* (Maia et al., 1998); atividade analgésica foi comprovada para o óleo volátil de *P. regnellii* (Andrade et al., 1998) e atividade inseticida foi demonstrada para o óleo de *P. aduncum*.

O presente trabalho teve por objetivo a análise fitoquímica comparativa dos óleos voláteis das espécies acima citadas visando contribuir para o conhecimento do perfil químico da família Piperaceae.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Coleta e preparação do material vegetal

O material vegetal foi coletado e identificado taxonomicamente pelo Professor Dr. Júlio Antônio Lombardi do Departamento de Botânica do Instituto de Ciências Biológicas da UFMG, e as exsiccatas estão depositadas e catalogadas no herbário da Universidade Federal de Minas Gerais com as seguintes identificações: *Piper aduncum* (BHCH 1303), *P. amalago* (BHCH 49606), *P. arboreum* Yunck (BHCH 32850), *P. cernuum* Vell. (BHCH 49610), *P. hispidum* Kunth. (BHCH 49607), *P. regnellii* (Miq.) C.DC. (BHCH 24323), *P. submarginatum* (BHCH 43018), *P. vicosanum* (BHCH 49608) e *Pothomorphe umbellata* (L.) Miq. (BHCH 23268). As coletas foram efetuadas no Parque Estadual de Rio Doce, entre os municípios de Timóteo, Marliéria e Dionísio (MG) no período de 1999 a 2001. Foram

coletados folhas, raízes e caules das várias espécies de Piperaceae.

Os diversos órgãos vegetais foram devidamente separados e lavados. Raízes e caules foram submetidos a dessecação, em estufa de ar circulante, mantendo-se a temperatura entre 35 e 40° C. As folhas foram secas à temperatura ambiente para que não houvesse perda dos óleos voláteis.

### Obtenção dos óleos voláteis

Procedeu-se à extração dos óleos voláteis das folhas de *Piper aduncum*, *P. amalago*, *P. arboreum*, *P. cernuum*, *P. hispidum*, *P. regnellii*, *P. vicosanum* e *Pothomorphe umbellata* por hidrodestilação, em aparelho de Clevenger modificado, de acordo com a técnica descrita na Farmacopéia Européia (1999) e na Farmacopéia Portuguesa VI (1997) e com os protocolos otimizados no Laboratório de Farmacognosia da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Portugal. Foram determinados os rendimentos em óleo volátil para cada uma das amostras processadas em relação à matéria-prima seca.

### Análise da composição química dos óleos voláteis

A análise dos óleos voláteis foi efetuada pela combinação de técnicas de Cromatografia de Fase Gasosa (CG) e de Cromatografia de Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

**Tabela 5.** Compostos majoritários (%) comuns às espécies de *Piper* e *Pothomorphe* analisadas por CG e CG/EM.

	<i>P.</i> <i>aduncum</i>	<i>P.</i> <i>amalago</i>	<i>P.</i> <i>arborescens</i>	<i>P.</i> <i>cernuum</i>	<i>P.</i> <i>hispidum</i>	<i>P.</i> <i>regnellii</i>	<i>P.</i> <i>submarginalum</i>	<i>Pothomorphe</i> <i>umbellata</i>	<i>P.</i> <i>vicosanum</i>
α-Pineno	3,2	9,3	1,1	4,1	4,6	v	28,2	v	5,1
Linalol	8,7	6,2	0,6	0,3	0,6	v	-	-	v
Piperitona	7,0	-	0,4	-	-	-	-	-	3,4
<i>E</i> -Cariofileno	6,7	17,8	4,6	1,9	5,2	2,1	-	12,6	1,4
α-Selineno	2,3	-	1,4	v	-	-	-	-	3,2
Delta-cadineno	3,1	-	3,4	0,3	1,3	-	-	2,0	2,2
<i>E</i> -Nerolidol	14,2	-	2,7	0,6	1,2	-	19,8	7,0	-
Espatuleno	4,3	2,1	2,6	0,7	7,0	3,2	10,9	4,3	0,3
Óxido de cariofileno	2,6	18,0	15,2	0,4	6,4	1,4	-	4,9	0,4
Germacreno D	0,5	10,9	0,9	9,0	6,9	7,3	-	8,6	v
Biciclogermacreno	-	16,4	4,7	-	5,0	-	-	10,1	-
Elemol	-	0,5	-	7,2	2,4	0,1	-	0,5	-
β-Eudesmol	-	3,4	1,3	4,1	3,1	-	-	-	-
<i>trans</i> -Dihidroagarofurano	-	-	5,6	22,4	7,4	-	-	-	-
Ledol	-	-	3,4	-	-	2,5	-	-	-
10-Epi-gama-eudesmol	-	-	-	16,8	2,2	-	-	2,2	-
β-Selineno	1,4	-	8,7	-	-	7,3	-	-	-
Limoneno	2,0	1,1	4,9	0,3	5,8	v	-	v	45,5
β-Pineno	1,8	0,3	0,2	2,1	14,0	0,1	11,9	0,1	0,2

\* v - vestígio

No estudo dos óleos voláteis por Cromatografia de Fase Gasosa utilizou-se um Cromatógrafo HP 6890, operado com sistema de processamento de dados HP GC ChemStation Ver. A 05.04 e equipado com um único injetor e dois detectores de Ionização de Chama (FID). Foram empregadas duas colunas capilares tipo WCOT (Wall coated capillary columns) com diferentes polaridades: SPB-1 (Polidimetilsiloxano, 30 m x 0.20 mm d.i., espessura de filme 0.20 μm), e Supelco Wax 10 (polietilenoglicol 30 m x 0.20 mm d.i., espessura de filme 0.20 μm). Programa de temperatura do forno: 70 °C a 220°C (3°C/min), 220°C (15 min); temperatura do injetor: 250°C; gás vetor: hélio, ajustado à velocidade linear de 30 cm/s; relação de split: 1:40; temperatura dos detectores: 250°C.

As análises por CG/EM foram realizadas em Cromatógrafo Hewlett Packard 6890, equipado com uma coluna capilar (WCOT) HP1 (polidimetil silo- xano 30 m x 0,25 mm d.i., espessura de filme de 0.25 μm) acoplado com Detector de Massas, Hewlett Packard Mass Selective Detector 5973, operado por software HP Enhanced ChemStation, version A .03.00. Programa de temperatura do forno: 70°C a 220°C (3°C/min), 220°C (15 min); temperatura do injetor: 250°C; gás vetor: hélio, à velocidade linear de 30 cm / s; relação de split: 1:40; temperatura da interface: 250°C; temperatura da fonte de ionização: 230°C; temperatura do quadrupolo: 150°C; energia de ionização: 70 eV; corrente de ionização: 60 μA; varrimento: 35-350 u; varrimentos /s: 4.51.

### Identificação dos constituintes

Cada uma das amostras em estudo foi cromatografada simultaneamente, sobre duas colunas de polaridades distintas, e para cada pico detectado foi calculado o respectivo índice de retenção por intrapolação linear ao tempo de retenção de *n*-alcanos. No processamento dos dados de retenção e cálculo dos índices, de acordo com a equação 1, foi utilizado o aplicativo de computação RetChromX descrita por Cavaleiro (2001).

$$\text{Equação 1} \quad IR_{(a)} = IR_{(n)} + \frac{Tr_{(a)} - Tr_{(n)}}{Tr_{(n+1)} - Tr_{(n)}} \times 100$$

$IR_{(a)}$  Índice de Retenção do pico "a"

$IR_{(n)}$  Índice de Retenção do alcano com eluição anterior ao pico "a"

$Tr_a$  Tempo de retenção do pico "a"

$Tr_{(n)}$  Tempo de Retenção do pico do alcano com eluição anterior ao pico "a"

$Tr_{(n+1)}$  Tempo de Retenção do pico do alcano com eluição posterior ao pico "a"

Assim, para cada uma das amostras, foram produzidos dois conjuntos de Índices de Retenção, correspondentes à respectiva eluição em coluna apolar e em coluna polar.

Teoricamente, cada constituinte da amostra é referenciado pela conjunção dos índices dos respectivos

picos em ambos os cromatogramas. Com recurso do aplicativo de computação RetChrom versão 1.0 descrito por Cavaleiro (2001), os índices de retenção calculados foram combinados e as combinações comparadas com os dados arquivados numa base de dados construída em concordância com as condições experimentais do Laboratório de Farmacognosia, da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, e que incluía, naquela data, dados sobre cerca de 620 compostos de natureza alifática, monoterpênica, sesquiterpênica ou diterpênica.

Esta metodologia, que permite uma primeira aproximação à identificação dos constituintes de óleos voláteis, foi complementada com os estudos de CG – EM.

Para cada amostra, na sequência e em linha com a separação cromatográfica, foram registrados os espectros de massa com uma frequência de 4,51 espectros por segundo. Cada pico foi estudado pelo seu espectro através de comparação com os espectros de compostos de referência armazenados na base de dados do Laboratório ou descritos na literatura.

### Quantificação dos constituintes

As porcentagens relativas dos constituintes identificados foram calculadas com base nas áreas dos picos cromatográficos correspondentes sem qualquer correção relativa ao fator de resposta dos detectores FID (Método da normalização).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Rendimentos dos óleos voláteis

Os rendimentos nas extrações dos óleos voláteis estão mostrados na Tabela 1. As diferentes datas de coleta também interferiram nos rendimentos dos óleos.

Os melhores rendimentos foram observados para *P. amalago* (1999), *P. arboreum* (2000), *P. cernuum* (1999), *P. hispidum* (1999 e 2001) e *P. vicosanum* (1999). Para *Pothomorphe umbellata* os rendimentos foram iguais para todas as amostras coletadas (1999 e 2001). O melhor rendimento foi observado para a espécie *P. vicosanum*, na coleta efetuada em 1999, o qual foi de 2,3 % (Tabela 1).

### Análise da composição química dos óleos voláteis

Da análise das amostras em estudo resultaram os dados mostrados na Tabela 2.

A porcentagem de identificação atingida na análise dos óleos voláteis de *Piper aduncum*, *P. amalago*, *P. vicosanum*, *P. submarginalum*, *P. vicosanum* e *Pothomorphe umbellata* foi superior a 80%, o que permitiu classificar como excelentes os resultados obtidos para estas espécies. Nas demais espécies analisadas (*P. arboreum*, *P. hispidum* e *P. regnellii*) a porcentagem de identificação variou de 60 a 80%. Houve predominância de compostos

de natureza sesquiterpênica nas composições químicas das espécies analisadas, com exceção de *P. hispidum*, *P. submarginalum* e *P. vicosanum* onde a predominância é de monoterpênicos (Tabela 3).

Para as espécies *P. amalago*, *P. arboreum*, *P. cernuum*, *P. hispidum*, *P. vicosanum* e *Pothomorphe umbellata* foram realizadas coletas em diferentes épocas (anos de 1999, 2000 e 2001), e foi possível realizar um estudo da variação da composição do óleo volátil. Para *P. amalago*, no ano de 1999, observou-se predominância de hidrocarbonetos sesquiterpênicos, na composição do óleo. Nas amostras coletadas em 2000 e 2001, a predominância passou a ser de sesquiterpenos oxigenados, cujo teor de elemol foi maior que 20% (Tabela 3).

Em *P. arboreum*, a predominância de sesquiterpenos oxigenados foi mantida em todas as coletas, porém, nos anos de 2000 e 2001, as proporções destes compostos foram crescentes. Em *P. cernuum*, houve diminuição na proporção dos sesquiterpenos oxigenados de 1999 para 2001. A proporção dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos vem logo abaixo dos sesquiterpenos oxigenados e, a proporção destes compostos foi decrescendo nas coletas efetuadas em 1999, 2000 e 2001 (Tabela 3).

Para a espécie *P. hispidum*, houve coleta de duas amostras denominadas “I e II”. No ano de 1999, em *P. hispidum* I observou-se predominância dos hidrocarbonetos, na composição do óleo. Em *P. hispidum* II, esta predominância foi dos sesquiterpenos oxigenados. No ano de 2000, a porcentagem predominante passou a ser dos sesquiterpenos oxigenados e, no ano seguinte, voltou a ser, novamente, dos hidrocarbonetos (Tabela 3).

Em *Pothomorphe umbellata*, observou-se predominância dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos e, a seguir, dos sesquiterpenos oxigenados, sendo que a proporção dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos aumentou nas coletas efetuadas em 1999 para 2001. O contrário foi observado com os sesquiterpenos oxigenados que tiveram suas proporções diminuídas nas coletas efetuadas nos anos de 1999 para 2001 (Tabela 3).

A espécie *P. vicosanum* apresentou uma composição bem diferente das demais espécies analisadas observando-se, nitidamente, uma predominância dos hidrocarbonetos monoterpênicos na composição do seu óleo. Estes compostos aumentaram suas proporções, respectivamente, nas coletas efetuadas em 1999, 2000 e 2001.

*P. submarginalum* apresentou uma composição química muito mais simples que as demais espécies analisadas, sendo identificados 5 componentes com a predominância dos hidrocarbonetos monoterpênicos (40,1%), seguido dos sesquiterpenos oxigenados (30,7%). Também se constatou que o  $\beta$ -bisaboleno é o responsável pelo total dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos (18,6%) (Tabela 3).

De um modo geral, a porcentagem dos constituintes estava abaixo de 10% e, em poucos casos

valores acima de 20% foram observados (Tabela 4).

Na composição química dos óleos voláteis das espécies analisadas, verificou-se também a predominância de compostos que são freqüentes na composição de muitas das espécies estudadas. Esta freqüência de compostos pode ser visualizada na Tabela 5.

Pelos dados apresentados observou-se que, dentre os compostos majoritários, os mais freqüentes, nas 9 espécies estudadas, foram  $\beta$ -pineno (9/9) e espatulenol (9/9), seguidos por *E*-cariofileno (8/9), óxido de cariofileno (8/9), germacreno D (7/9),  $\alpha$ -pineno (7/9) e limoneno (6/9) (Tabela 5).

Em *P. aduncum* L., trabalhos prévios revelaram o dilapiol como constituinte majoritário do óleo volátil dessa espécie em amostras coletadas na Amazônia (Maia et al, 1998), em *P. aduncum* var. *aduncum* e *P. aduncum* var. *cordulatum*, também da Amazônia (Gottlieb et al, 1981), em dois quimiotipos de *P. aduncum* da Malásia e Fiji (Smith & Kassim, 1979) e em outras espécies de *Piper* (Loder; Nearn, 1972). Nas análises efetuadas nesse trabalho (Tabela 5), o constituinte majoritário foi o *E*-nerolidol (14,2%). Esses resultados sugerem interferência do meio ambiente no metabolismo dos vegetais, tendo em vista a distante localização dos exemplares coletados para a análise, e a variação de condições edafo-climáticas das duas regiões em questão (Mata Atlântica e Amazônia).

Constantin et al, 2001 analisaram a composição de óleos voláteis de *P. regnellii* e *P. cernuum* de amostras colhidas no estado de São Paulo (Brasil), e detectaram os seguintes constituintes majoritários: bicilogermacreno (21,88%),  $\beta$ -cariofileno (20,69%), mirceno (52,60%) e linalol (15,89%). Andrade et al. (1998) também analisaram a composição do óleo volátil de *P. regnellii* de amostras colhidas no estado de São Paulo (Brasil), e os constituintes majoritários foram  $\beta$ -cariofileno (23,4%), *E*-nerolidol (13,7%), espatulenol (11,1%) e globulol (6,1%). A análise do óleo volátil de *P. regnellii* realizada no presente trabalho revelou resultados bem diferentes dos encontrados em trabalhos anteriores: 43,4% de uma cetona sesquiterpênica que, pela grande proporção que representa na composição do óleo, merece atenção especial e, portanto, está ainda sob investigação.  $\beta$ -selineno (7,3%),  $\alpha$ -gurjuneno (5,6%) e espatulenol (3,2%) também foram detectados. Para a análise de *P. cernuum* foi possível comparar amostras de óleos voláteis obtidas de duas coletas efetuadas em anos diferentes: 1999 e 2001. O composto majoritário observado nas duas coletas foi o *trans*-diidroagarofurano, porém em teores diferentes em cada ano de coleta: 22,4% (1999) e 13,9% (2001). O segundo composto caracterizado foi o 10-epi- $\gamma$ -eudesmol: 16,8% (1999) e 8,3% (2001). O terceiro composto ainda sob investigação, apresentou as seguintes proporções: 12,5% (1999) e 8,2% (2001). Esses resultados diferem bastante daqueles encontrados por Constantin et al. (2001) para esta espécie, em que foram detectados como compostos majoritários bicilogermacreno (21,88%),  $\beta$ -cariofileno (20,69%),  $\alpha$ -pineno (7,16%), e

o *trans*-diidroagarofurano não foi detectado nas análises descritas.

Em trabalhos previamente realizados, relatou-se um espécime de *Pothomorphe umbellata* que produziu 2,3% de óleo com predominância de asarona (Freise, 1933). Mais tarde, o 4-nerolidilcatecol foi isolado de partes aéreas e raízes dessa espécie, mas a presença de asarona foi contestada (Moraes et al, 1984; Kijjoo et al, 1980). Mais recentemente, Luz et al. (1999) analisaram o óleo volátil dessa espécie coletada em São Paulo (Brasil), e encontraram como constituintes majoritários  $\beta$ -cariofileno (14,8%), germacreno D (27,4%), bicilogermacreno (11,5%) e  $\delta$ -cadineno (13,3%) não tendo sido detectada a presença de asarona e 4-nerolidilcatecol. Nas análises realizadas no presente trabalho foi possível comparar duas amostras coletadas nos anos de 1999 e 2001. Encontraram-se, como constituintes majoritários, as seguintes substâncias: *E*-cariofileno 12,6% (1999) e 10,2% (2001), bicilogermacreno 10,1% (1999) e 8,8% (2001), germacreno D 8,6% (1999) e 27,4% (2001), *E*-nerolidol 7,0% (1999) e 7,9% (2001),  $\beta$ -elemeno 6,7% (1999) e 6,4% (2001). *Trans*-diidroagarofurano foi detectado em amostra coletada em 1999 (6,6%) e, surpreendentemente, na amostra coletada em 2001, a presença desse constituinte não foi observada na análise efetuada.

A variação da composição dos óleos analisados pode ser atribuída a fatores edafo-climáticos conforme relatado para as espécies *Aniba canelilla* (Lima et al., 2004) e *Pilocarpus microphyllus* (Taveira et al., 2003) em que foram descritas composições e concentrações diferentes de acordo com as épocas e regiões das coletas das referidas espécies.

## CONCLUSÃO

A porcentagem de identificação dos constituintes na análise dos óleos voláteis de *Piper aduncum*, *P. amalago*, *P. vicosanum*, *P. submarginalum* e *Pothomorphe umbellata* atingiu valores superiores a 80%. Houve predominância de compostos de natureza sesquiterpênica nas composições químicas das espécies analisadas, com exceção de *P. hispidum*, *P. submarginalum* e *P. vicosanum* onde a predominância na composição foi de monoterpenos. Pelos dados apresentados observou-se que, dentre os compostos majoritários, os mais freqüentes, nas 9 espécies estudadas, foram  $\beta$ -pineno (9/9) e espatulenol (9/9) seguidos por *E*-cariofileno (8/9), óxido de cariofileno (8/9),  $\alpha$ -pineno (7/9), germacreno D (7/9) e limoneno (6/9). Pela primeira vez se relata a análise dos óleos voláteis de *P. submarginalum* e *P. vicosanum*.

As variações observadas na composição dos compostos terpênicos, presentes nos óleos voláteis das espécies de Piperaceae estudadas podem, de um modo geral, serem atribuídas a fatores edafo-climáticos. Merecerá especial atenção a determinação taxonômica de exemplar identificado como *Piper regnellii* tendo em vista

a diferença marcante em relação a dados previamente descritos para o óleo volátil desta espécie (Constantin et al, 2001; Andrade et al.,1998)

## AGRADECIMENTOS

Ao Projeto RELAPLAMED/ALFA - União Européia, pela concessão da bolsa de pesquisa que propiciou o estágio da doutoranda Jussara M.O. Mesquita, Curso de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Minas Gerais, no Laboratório de Farmacognosia da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra.

## REFERÊNCIAS

- Andrade EH, Zoghbi MG, Santos AS, Maia JG 1998. Essential oil of *Piper gaudichaudianum* Kunth and *P. regnellii* (Miq.) C.D.C. *J Essent Oil Res* 10: 465-467.
- Araújo-Júnior JX 1996. *Elucidação estrutural dos constituintes químicos de Pipertuberculatum Jacq. var. tuberculatum e avaliação sobre o sistema cardiovascular de uma mistura contendo duas alcaloides: piperina e piperdardina*. João Pessoa, 155p. Dissertação de Mestrado – Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal da Paraíba.
- Araújo-Júnior JX, Da Cunha EVL, Chaves MCO, Gray AI 1997. Piperdardine, a piperidine alkaloid from *Piper tuberculatum*. *Phytochemistry* 44: 559.
- Bastos JK, Albuquerque S, Silva ML 1999. Evaluation of the trypanocidal activity of lignans isolated from the leaves of *Zanthoxylum naranjillo*. *Planta Med* 65: 541-544.
- Blumenthal M, Sing YN 1997. Pharmacology of kava and its constituents. *HerbalGram* 39: 50-56.
- Cavaleiro C 2001. *Óleos voláteis de Juniperus de Portugal*. Coimbra, 207p. Tese de Doutorado, Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra.
- Constantin MB, Sartorelli P, Limberger R, Henriques AT, Steppe M, Ferreira MJ, Ohara MT, Emerenciano VP, Kato MJ 2001. Essential oils from *Piper cernuum* and *Piper regnellii*: antimicrobial activities and analysis by GC/MS and 13 C-NMR. *Planta Med* 67: 771-773.
- Das B, Kashinathan A, Madhusudhan P 1998. Regioselective reduction of the –double bond of some naturally occurring dienamides using NaBH<sub>4</sub>/I<sub>2</sub> system. *Tetrahedron Lett* 39: 677.
- Duh C-Y, Wu Y-C, Wuang S-K 1990. Cytotoxic piperidone alkaloids from the leaves of *Piper aborescens*. *Phytochemistry* 53: 2689-2691
- Elisabetsky E 1991. Sociopolitical, economical and ethical issues in medicinal plant research. *J Ethnopharmacol* 32: 235-239.
- Farmacopéia Portuguesa 1997. Edição Oficial, Portugal.
- Farmacopéia Européia 1999. Europäisches Arzneibuch, Deutscher Apotheker Verlag. Stuttgart, Germany.
- Freise FW 1933. *Plantas medicinais Brasileiras*. Boletim de Agricultura, Secretaria da Agricultura, Indústria e Comércio de São Paulo vol. 4, p. 252-494.
- Gottlieb OR 1982. Ethnopharmacology versus chemosystematics in the search for biologically active principles in plants. *J Ethnopharmacol* 6: 227-238.
- Gottlieb OR, Koketsu M, Magalhães MT, Maia JGS, Mendes PH, Rocha AI, Silva ML, Wilberg VC 1981. Óleos essenciais da Amazônia. VII. *Acta Amazônica* 11: 143-148.
- Kijjoo A, Giesbrecht AM, Akissue MK, Gottlieb OR, Gottlieb HE 1980. 4-Nerolidylcatechol from *Pothomorphe umbellata*. *Planta Med* 39: 85-87.
- Lima MP, Silva TMD, Silva JD, Zoghbi MGB, Andrade, EHA 2004. Essential oil composition of leaf and fine stem of *Aniba canelilla* (Kunth) Mez from Manaus, Brazil. *Acta Amazonica* 34: 2-4.
- Loder JW, Nearn RH 1972. Constituents from *Piper banksii*. *Phytochemistry* 11: 2645.
- Luz AIR, Da-Silva JD, Zoghbi MGB, Andrade EHA, Da-Silva MHL, Maia JGS 1999. Volatile constituents of Brazilian Piperaceae, Part. 5 The oils of *Pothomorphe umbellata* and *P. peltata*. *J Essent Oil Res* 11: 479-481.
- Maia JG, Zoghbi MG, Andrade EHA, Santos AS, Da-Silva MHL, Luz AIR, Bastos CN 1998. Constituents of the essential oil of *Piper aduncum* L. growing wild in the Amazon region. *Flavour Frag J* 13: 269-272.
- Moraes MS, Akissue MK, Oliveira F, Akissue G 1984. Caracterização cromatográfica da droga e do extrato fluido de *Pothomorphe umbellata* (L.) (Miq.). *An Farm Quím* 24: 1-9.
- Naskar D, Chowdhury S, Roy S 1998. Is metal necessary in the Hunsdiecker-Borodin Reaction. *Tetrahedron Lett* 39: 699.
- Smith RM, Kassim H 1979. Essential oil of *Piper aduncum* from Fiji. *New Zeal J Sci* 2: 127-128.
- Taveira FSN, Andrade EHA, Lima WN, Maia JGS 2003. Seasonal variation in the essential oil of *Pilocarpus microphyllus* Stapf. *An Acad Bras Ciênc* 75: 27-31.