

Terpenos

Jonathan Melo Bergamaschi

Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Terpenoil Tecnologia Orgânica

Av. Arquimedes, 1070, Galpão 8, Jd. Casa Branca, 13211-840, Jundiaí - SP

Terpenos (ou isoprenóides, ou terpenóides) formam uma subdivisão de classe dos prenil-lipídios (terpenos, prenilquinonas, e esteróis), representando o grupo mais antigo de produtos de pequenas moléculas sintetizado por plantas e provavelmente o grupo mais difundido de produtos naturais [1].

Terpenóides podem ser descritos como terpenos modificados onde grupos metila são rearranjados ou removidos, ou são adicionados átomos de oxigênio, oxidados. Inversamente, alguns autores usam o termo “terpenos” mais amplamente para incluir os terpenóides [2].

Durante século XIX, trabalhos químicos com terebintina acabaram por levar à denominação de “terpene” os hidrocarbonetos com a fórmula geral $C_{10}H_{16}$. Estes terpenos são frequentemente encontrados em óleos essenciais das plantas e contém a quintessência, a fragrância das plantas [3].

Estão universalmente presentes em pequenas quantidades em organismo vivos, onde desempenham numerosos papéis vitais na fisiologia das plantas bem como funções importantes nas membranas celulares. Em muitos casos estão em grande quantidade,

apresentando extraordinária variedade de estruturas, possivelmente devido a um papel de comunicação, defesa ou mesmo evolucionário nos vegetais.

Podem ser também definidos como um grupo de moléculas cuja estrutura está baseada em um número definido de unidades de isoprênicas (metil-buta-1,3-dieno, com 5 átomos de carbono), como mostrado na Figura 1.

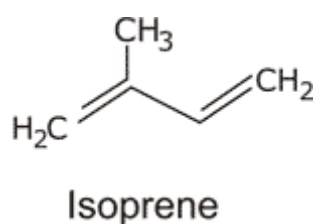


Figura 1- Fórmula estrutural do isopreno (metil-buta-1,3dieno)

A estrutura de alguns terpenóides é mostrada na Figura 2 [4].

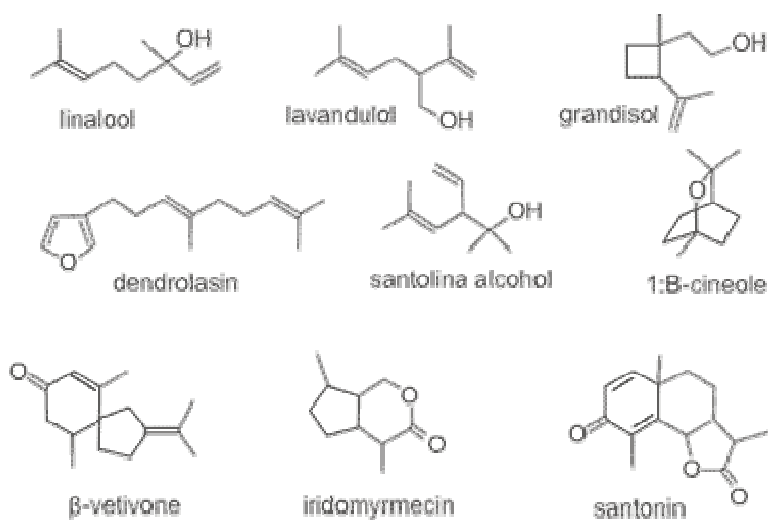


Figura 2- Fórmulas estruturais de alguns Terpenóides [5].

Mono e sesquiterpenos são os principais componentes dos óleos essenciais, enquanto os outros terpenos são componentes de bálsamos, resinas, ceras e borrachas. São encontradas unidades isoprênicas dentro de estruturas de outras moléculas naturais. Assim, alcalóides indólicos, várias quinonas (vitamina K, E), vitamina A obtida a partir do β -caroteno, fenóis, álcoois (também conhecidos como terpenóis ou poliprenóis), também contém fragmentos terpênicos.

O mais conhecido dos terpenos é o d-limoneno, de base cítrica, presente no suco e casca da laranja, extraído por destilação do óleo da laranja, sendo Brasil, México e EUA os principais produtores [6]. Mas, de acordo com Bohlmann e colaboradores há mais de 1.000 monoterpenos, mais de 7.000 sesquiterpenos e mais de 3.000 diterpenos. A Tabela 1 apresenta a quantidade de unidades de isopreno e número de átomos de carbono referente a cada família de terpenos [5].

Tabela 1- Unidade de Isoprenos e número de carbonos de cada classe de terpenos [7].

Terpenos	Unidades Isoprenos	Átomos de Carbono
Monoterpenos	2	10
Sesquiterpenos	3	15
Diterpenos	4	20
Sesterpenos	5	25
Triterpenos	6	30
Carotenóides	8	40
Borracha	> 100	> 500

Dependendo da família, os óleos voláteis cujos constituintes são na sua maioria os terpenos podem ser encontrados em estruturas secretoras especializadas, tais como em pelos glandulares, células parenquimáticas diferenciadas, canais oleíferos ou em bolsas lisígenas. Estes óleos podem estar estocados em certos órgãos, como nas flores, folhas

ou ainda nas cascas dos caules, madeiras, raízes, rizomas, frutos ou sementes. Embora todos os órgãos de uma planta possam acumular óleos, sua composição pode variar segundo a localização.

Óleos voláteis obtidos de diferentes órgãos de uma mesma planta podem apresentar composição química, caracteres físico-químicos e odores bem distintos. Compete lembrar que a composição química de um óleo volátil extraído de um mesmo órgão de uma mesma espécie vegetal pode variar significativamente de acordo com a época, condições climáticas e solo.

As substâncias odoríferas em plantas, na sua grande maioria terpenos, foram consideradas por muito tempo como “desperdício fisiológico”, ou mesmo produtos de desintoxicação, como eram vistos os produtos do metabolismo secundário. Atualmente, considera-se a existência de funções ecológicas, especialmente como inibidores da germinação, na proteção contra predadores, na atração de polinizadores, na proteção contra a perda de água e aumento da temperatura, entre outras [8].

Os terpenos podem ser usados como substratos por microorganismos (via aeróbica ou anaeróbica), que os empregam para produzir energia por respiração celular e criar outras substâncias como aminoácidos, novos tecidos e novos organismos. Logo, os terpenos são classificados como biodegradáveis.

Existem trabalhos demonstrando que a toxidade de alguns componentes dos óleos voláteis constitui uma proteção contra predadores e infestantes. Mentol e mentona, por exemplo, são inibidores do crescimento de vários tipos de larvas. Também existem evidências de que alguns insetos utilizam óleos voláteis sequestrados de plantas para

defenderem-se de seus predadores. Assim, os vapores de certas substâncias como citronelal (utilizado por formigas) e α -pineno (utilizado por cupins) podem causar irritação suficiente em um predador para fazê-lo desistir de um ataque. Trabalhos de pesquisa indicam a existência de funções diversificadas para óleos voláteis, devido à diversidade de seus componentes terpênicos e às relações com o meio, que sugere ampla variação, de acordo com o ambiente [9].

Não existem evidências, em humanos, de toxicidade e de atividade carcinogênica por ação dos terpenos. Pelo contrário, há estudos que avaliam os seus efeitos anti-cancerígenos [10]. Nos Estados Unidos, a maioria deles é definida como não tóxica pelo TSCA (Toxic Substance Control Act) e pela Agencia Internacional de Pesquisa de Câncer, e o NTP (National Toxicology Program) não os lista como cancerígenos [11]. A FDA (Food and Drug Administration) lista o d-limoneno, principal componente das misturas terpênicas como GRAS (Generally recognized as safe), liberando-o para uso na alimentação humana, por apresentar baixa ou nenhuma toxicidade. Não são listados no EPA (Environmental protection Agency) como perigosos ou tóxicos.

Como dito, o d-limoneno, terpeno mais conhecido, tem sido utilizado por séculos em materiais de limpeza, podendo, hoje, ser encontrado em inúmeras formulações [12]. Como alternativa em várias aplicações agressivas à natureza, os terpenos com suas intrínsecas características também vem sendo utilizados na indústria química como solução amigável ao meio ambiente em repelentes de insetos, inseticidas [13], desinfetantes [14], fungicida [15], bactericidas [16], solventes etc, e recentemente em desengraxantes industriais.

- [1] August Bernthsen, Organic Chemistry, Ed. Blackie & Son Ltd., New York Public Library, 1891;
- [2] Samuel Philip Sadtler, Chemistry: A Text-Book of Chemistry Intended for the Use of Pharmaceutical and Medical Students, Ed. Cornell University Library, 1918;
- [3] Arnold Frederick Holleman, Organic Chemistry, Ed. New York, J. Wiley & sons. New York, 1903;
- [4] Victor von Richter, Chemistry of the Carbon Compounds, Ed. Butler & Tanner, Frame and London, London, 1922;
- [5] Bohlmann, J., Meyer-Gauen, G. and Croteau, R., "Plant terpenoid synthases: Molecular biology and phylogenetic analysis" *Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America* **95**, 4126-4133, 1998.
- [6] Toplisek T. and Gustafson, R., "Precision Cleaning" *The Magazine of Critical Cleaning Technology*, **9**, 1995;
- [7] Connolly, J. D., Hill, R. A.; "Dictionary of Terpenoids", Eds.; Chapman & Hall: London, U.K. **2** 853-857, 1991;
- [8] Dayhoff, M. O., "Atlas of Protein Sequence and Structure", National Biomedical Research Foundation, Washington, DC, 5, 351-352, 1987;
- [9] Harborne, J.B, "Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids", eds. Harbone, J.B & Tomas-Barberan, F. A., Clarendon, Oxford, 399-426, 1996;
- [10] Elson, C.; Maltzman, T.; Boston, J.; Tanner, M. e Gould, M; "Anti-carcinogenic activity of d-limonene during the initiation and promotion/progression stages of DMBA-induced rat mammary carcinogenesis"; *Carcinogenesis* **9**, 331-332, 1987;
- [11] Missick P., "Health and safety impacts of citrus-based terpenes in printed circuit board cleaning" The Massachusetts Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts Lowell, *Technical Report n° 6*, 1993;
- [12] Braddock R.J., et al. Citrus Research and Education Center, University of Florida, 2004;
- [13] Sen-Sung Cheng, Hui-Ting Chang, Chun-Ya Lin, Pin-Sheng Chen, Chin-Gi Huang, Wei-June Chen, Shang-Tzen Chang, "Insecticidal activities of leaf and twig essential oils from *Clausena excavata* against *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus* larvae" *Past Management. Science* , **64**, 3, 339-343, 2009;

14 Hendry, E. R., Worthington, T., Conway, B. R., Lambert, P. A.. Antimicrobial efficacy of eucalyptus oil and 1,8-cineole alone and in combination with chlorhexidine digluconate against microorganisms grown in planktonic and biofilm cultures. *J Antimicrob Chemother* 64: 1219-1225, 2009;

15 Sanguinetti, M., Posteraro, B., Romano, L., Battaglia, F., Lopizzo, T., De Carolis, E., Fadda, G.. In vitro activity of Citrus bergamia (bergamot) oil against clinical isolates of dermatophytes. *J Antimicrob Chemother* 59: 305-308, 2007;

16 Karpanen, T. J., Worthington, T., Hendry, E. R., Conway, B. R., Lambert, P. A.. Antimicrobial efficacy of chlorhexidine digluconate alone and in combination with eucalyptus oil, tea tree oil and thymol against planktonic and biofilm cultures of *Staphylococcus epidermidis*, 2008.