

BUSCA DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES QUÍMICOS EM RESÍDUOS MADEIREIROS DE *Dipteryx polyphylla* HUBER

Jhonis Bentes SILVA¹

Maria da Paz LIMA²

Claudete Catanhede do NASCIMENTO³

Loretta Ennes Sabóia de MELO³

Antonio Gilberto FERREIRA⁴

Bolsista PIBIC/CNPq¹; Orientador COTI/INPA²;
Colaboradores COTI³; Colaborador UFScar⁴

INTRODUÇÃO

A Amazônia possui a mais rica e extensa floresta tropical do mundo, sendo reconhecida mundialmente pela riqueza de sua biodiversidade, incluindo uma variabilidade de espécies madeireiras com potencial tecnológico (Varejão *et al.* 2009). Apresenta cerca de 280 milhões de hectares de floresta densa e um volume estimado em 60 bilhões de m³ de madeira (Barros e Veríssimo 1996). Esse vasto potencial madeireiro pode ser explorado, no entanto, é preciso considerar alguns fatores importantes a fim de diminuir o impacto ambiental e aperfeiçoar o seu aproveitamento. Muitas destas espécies são empregadas nos mais diversos setores da indústria madeireira, gerando uma grande quantidade de resíduos que não possui um aproveitamento adequado, causando desperdício e a poluição no meio ambiente. A grande preocupação com o meio ambiente vem aumentando a busca por alternativas para o destino desses resíduos, que podem ser usados como fonte de matéria-prima para novos produtos, como a confecção de pequenos objetos de madeira (Mendoza *et al.* 2010; Nascimento 2005). Ressalta-se, ainda, que muitas das espécies madeireiras empregadas pela indústria apresentam pouco ou nenhum estudo químico/biológico sobre seus metabólitos secundários (Granato *et al.* 2005; Hayasida *et al.* 2008) e surge, então, a oportunidade de exploração das sobras de madeira, como fonte para a extração de substâncias com algum potencial biológico e/ou interesse econômico. Entre as famílias vegetais com espécies apreciadas pelo setor madeireiro destaca-se a Fabaceae, com mais de 18.000 espécies em cerca de 650 gêneros, distribuídas especialmente nas regiões tropicais e subtropicais do globo (Mobot 2015). Quimicamente, na família há a presença de flavonoides, isoflavonoides, alcaloides, lignanas, diterpenos e outras substâncias de ocorrência nas diversas partes vegetativas. No entanto, devido às dificuldades inerentes à obtenção de madeira para os estudos fitoquímicos, são escassos os trabalhos realizados com esta parte da planta. Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo a busca de metabólitos secundários em resíduos madeireiros de *Dipteryx polyphylla*, uma espécie da família Fabaceae que é popularmente conhecida como cumarurana.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostra dos resíduos da madeira de *Dipteryx polyphylla* foi obtida no Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM) e os estudos fitoquímicos foram realizados no Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN), ambos pertencentes à COTI/INPA. Inicialmente, os resíduos madeireiros foram seccionados e pulverizados em moinho de faca. Em seguida, este material foi pesado e submetido à maceração sucessiva em hexano e metanol, por um período de sete dias em cada um dos solventes (Figura 1). As soluções extrativas resultantes, após filtração, foram concentradas sob vácuo em evaporador rotativo, obtendo-se os extratos brutos (Esquema 1). O extrato metanólico (DPM) foi submetido a uma coluna cromatográfica em sílica gel (tipo filtrante), utilizando hexano, acetato de etila e metanol como fase móvel (Esquema 2), originando 22 frações que foram reunidas com base em

CCD. As frações 5-6 (DPM-5), após coluna de sílica gel eluída em hexano, gradientes de hexano:AcOEt, AcOEt, gradientes de AcOEt:MeOH e MeOH originaram 48 novas frações e na fração 36 e 38-39 foram obtidas as substâncias 1 (1 mg) e 2 (2 mg) (figura 2 e 3), respectivamente. As substâncias isoladas foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear no equipamento Bruker DRX-600 na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

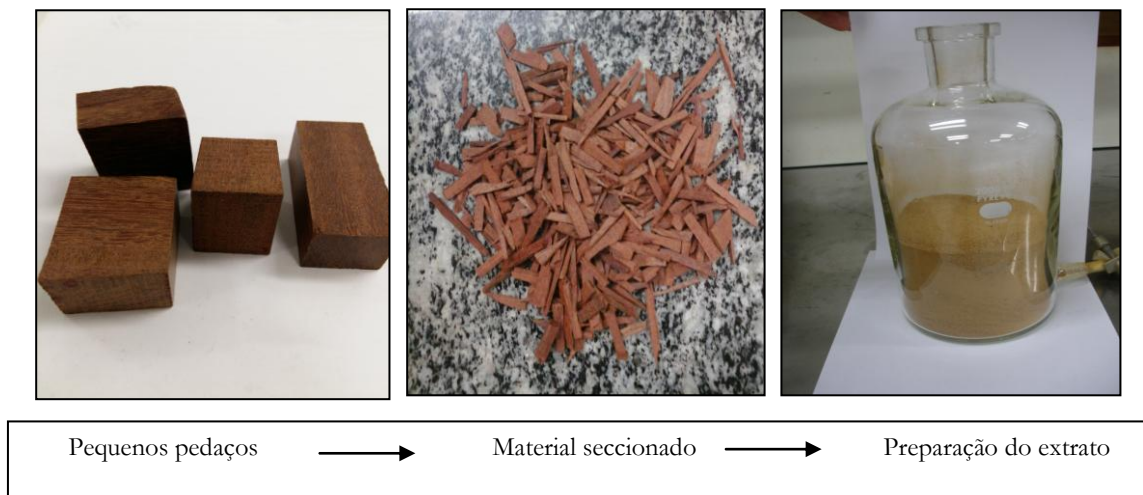
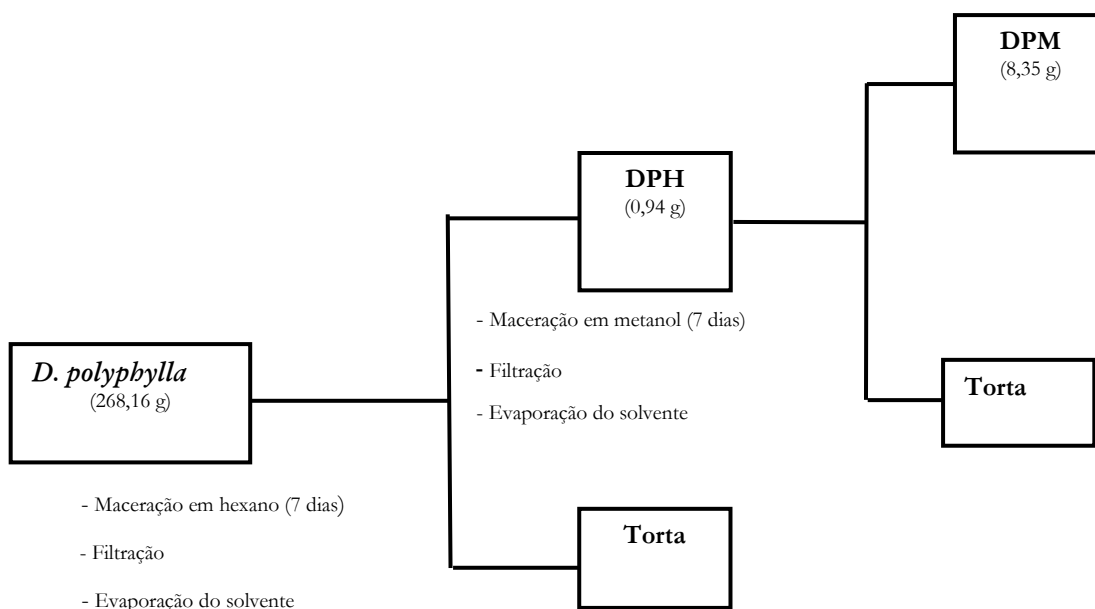
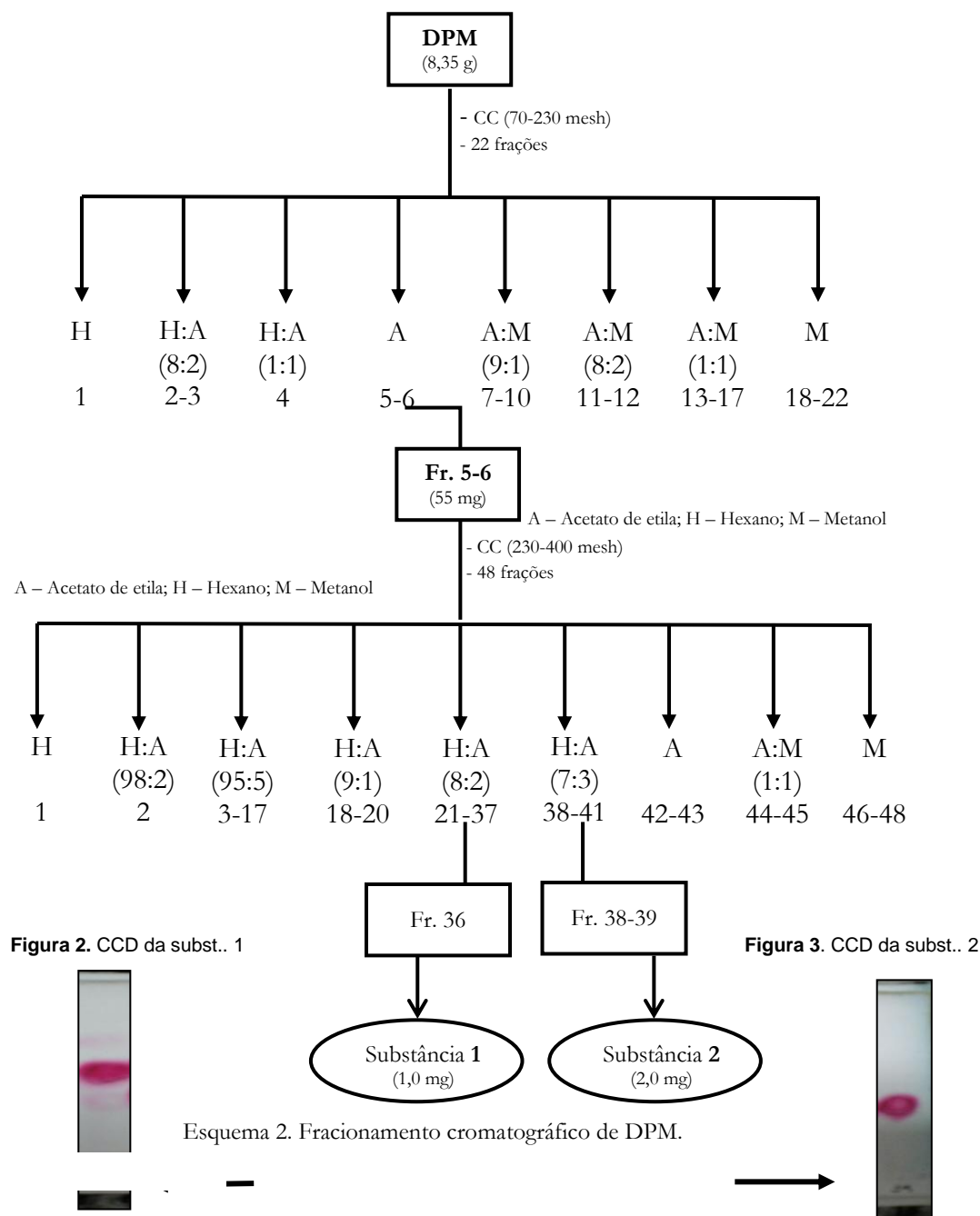


Figura 1. Obtenção dos extratos brutos de *Dipteryx polyphylla*.



Esquema 1. Obtenção dos extratos de hexânico e metanólico de resíduos *D. polyphylla*.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os extratos de *D. polyphylla* obtidos em hexano (DPH) e metanol (DPM) apresentaram rendimentos de 0,35 e 3,25%, respectivamente. O extrato hexânico apresentou aspecto de óleo e coloração amarelada e uma análise preliminar em CCD indicou uma grande quantidade de material apolar, além da presença do triterpeno lupeol (com base na comparação com amostra padrão). Os fracionamentos cromatográficos do extrato metanólico permitiram o isolamento de 1 e 2 e suas estruturas foram identificadas com base em técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , COSY, HSQC e HMBC e comparação com dados da literatura (Tabela 1). No espectro de RMN de ^1H de 1 observou-se 5 sinais de hidrogênios aromáticos na região de δ 7,06-6,40, sinais de hidrogênios alifáticos

característicos do anel C das isoflavanas em δ 4,35 e 4,06 (H-2), δ 3,49 (H-3) e 2,99 e 2,81 (H-4). Além disso, o espectro apresentou dois sinais típicos de metoxila em δ 3,76 (8-OMe) e 3,72 (4'-OMe), que foram confirmados no espectro de RMN de ^{13}C pelos deslocamentos em δ 59,4 e 54,2, respectivamente. A posição da hidroxila em C-2' do anel B foi evidenciada pela correlação a J-3 do sinal de H em δ 3,49 com o sinal de carbono em 156,1 (C-2'), assim, a correlação do sinal de hidrogênio em δ 7,06 com 159,5, confirma a presença do grupo metóxi em C-4'. Desta forma, a estrutura de 1 foi identificada como 8,2'-dihidróxi-7,4'-dimetóxi-isoflavana, também conhecida como 8-metóxivestitol (El-Hawiet *et al.* 2010). Os dados espectrais obtidos para a substância 2 mostraram sinais característicos de isoflavana similares aos de 1, no entanto, observou-se apenas um sinal típico de metoxila no espectro de RMN ^1H em δ 3,72, que foi posicionada em C-4' por meio das correlações observadas no experimento HMBC. Os dados obtidos para 2 são compatíveis com a estrutura de 7,2'-dihidróxi-4'-metóxi-isoflavana, o vestitol (Piccinelli *et al.* 2005).

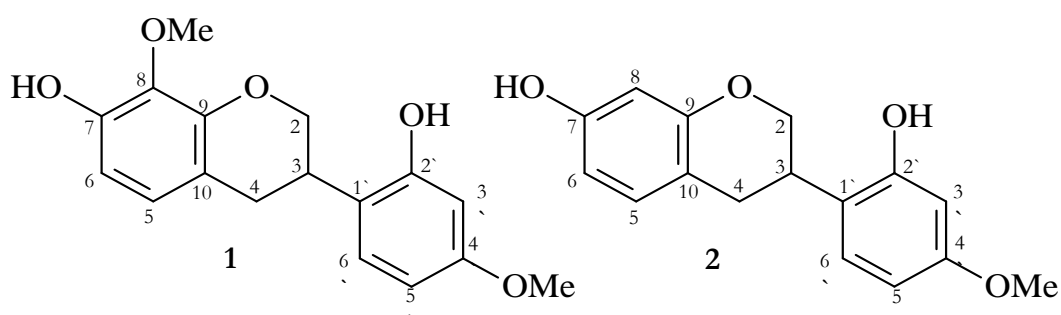


Tabela 1. Atribuições dos deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C da substância 1.

Nº	SUBSTÂNCIA 1		LITERATURA	
	RMN ^1H δ (mult; J em Hz)	RMN ^{13}C δ	RMN ^1H δ (mult; J em Hz)	RMN ^{13}C Δ
2	4,35 (ddd; J = 10,1, 3,5 e 2,1) 4,03 (t; J = 10,1)	69,3	4,25 (dl; J = 10,3) 3,84	69,7
3	3,49 (m)	31,5	3,44 (m)	32,1
4	2,99 (ddd; J = 15,5, 11,0 e 0,7) 2,81 (ddd; J = 15,5, 5,2 e 2,0)	30,3	2,90 (dd; J = 15,1 e 10,2) 2,76 (dd; J = 15,1 e 5,4)	30,1
5	6,66 (d; J = 8,3)	123,6	6,82 (d; J = 8,2)	121,8
6	6,40 (d; J = 8,3)	107,2	6,66 (d; J = 8,2)	103,0
7		148,0		151,1
8		135,7		135,4
9		156,1		155,5
10		114,7		113,9
1'		119,8		120,4
2'		156,1		147,4
3'	6,51 (d; J = 2,5)	101,3	6,24 (d; J = 1,9)	103,6
4'		159,5		155,0
5'	6,42 (dd; J = 8,5 e 2,5)	104,6	6,30 (dd; J = 7,9 e 1,9)	108,1
6'	7,06 (d; J = 8,5)	127,5	6,34 (d; J = 7,9)	130,2
8-OMe	3,76 (s)	59,4	3,78 (s)	60,9
4'-OMe	3,72 (s)	54,2	3,75 (s)	55,7

1- RMN ^1H (600 MHz, Acetona- d_6), RMN ^{13}C (150 MHz, Acetona- d_6);

El-Sebakhy *et al.* (1994) - RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

Tabela 2. Atribuições dos deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN ¹H e ¹³C da substância 2.

Nº	SUBSTÂNCIA 2		LITERATURA	
	RMN ¹ H δ (mult; J em Hz)	RMN ¹³ C δ	RMN ¹ H δ (mult; J em Hz)	RMN ¹³ C Δ
2	4,23 (ddd; J = 10,2, 3,5 e 2,1) 3,98 (t; J = 10,2)	70,6	4,21 (dd; J = 10,1 e 4,1) 3,93 (t; J = 10,1)	71,2
3	3,47 (m)	32,7	3,42 (m)	33,2
4	2,96 (dd; J = 15,5, 11,0) 2,80 (ddd; J = 15,5, 5,1 e 1,9)	31,1	2,93 (dd; J=15,5 e 10,9) 2,77 (dd; J=15,5 e 4,1)	31,4
5	6,89 (d; J = 8,3)	131,1	6,86 (d; J = 8,2)	131,2
6	6,36 (dd; J = 8,3 e 2,5)	108,8	6,37 (m)	109,1
7		157,6		156,4
8	6,27 (d; J = 2,5)	103,7	6,22 (d; J = 2,4)	103,9
9		156,2		157,3
10		114,3		115,0
1'		121,0		121,5
2'		156,8		157,5
3'	6,50 (d; J = 2,5)	105,7	6,31 (dd; J = 8,2 e 2,4)	102,5
4'		160,5		160,9
5'	6,42 (dd; J = 8,5 e 2,5)	102,5	6,37 (m)	105,8
6'	7,5 (d; J = 8,5)	128,8	6,96 (d; J = 8,2)	128,8
4'-OMe	3,72 (s)	55,4	3,71 (s)	55,6

2- RMN ¹H (600 MHz, Acetona-d₆), RMN ¹³C (150 MHz, Acetona-d₆);

Zhao *et al.* (2011) - RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD), RMN ¹³C (100 MHz, , CD₃OD)

CONCLUSÃO

Embora a literatura registre alguns estudos sobre os metabólitos secundários no gênero *Dipteryx*, este é o primeiro relato do estudo com a espécie *D. polyphylla*. A classe a qual pertencem as duas substâncias isoladas é característica da família Fabaceae e promissora para ensaios biológicos.

REFERÊNCIAS

- Barros, A.C.; Veríssimo, E.D. 1996. A Expansão da atividade madeireira na Amazônia: impactos e perspectivas para o desenvolvimento do setor florestal no Pará. 2a ed. Belém, Imazon, 168p.
- El-Hawiet, A.M.; Toaima, S.M.; Asaad, A.M.; Radwan, M.M.; El-Sebakhy, N.A. 2010. Chemical constituents from *Astragalus annularis* Forssk. and *A. trimestris* L., Fabaceae. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 20(6): 860-865.
- Granato, D.; Nunes, D.S.; Mattos, P.P.; Rios, E.M.; Glinski, A.; Rodrigues, L.C.; Zanusso-Júnior, G.C. 2005. Chemical and biological evaluation of rejects from the wood industry. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48: 237-241.
- Hayasida, W.; Sousa, A S.; Lima, M.P.; Nascimento, C.C.; Ferreira, A.G. 2008. Proposta de aproveitamento em resíduos de pau-rainha (*Brosimum rubescens*) descartados pelo setor madeireiro. *Acta Amazonica*, 38(4): 749-752.
- Mendoza, Z.M.S.H.; Evangelista, W.V.; Araújo, S.O.; Souza, C.C.; Ribeiro, F.D.L.; Silva, J.C. 2010. Análise dos resíduos madeireiros gerados nas marcenarias do município de Viçosa - Minas Gerais. *Revista Árvore*, 34: 755-760.
- Mobot, 2015. Tropicos.org. Missouri Botanical Garden. (<http://www.tropicos.org>). Acesso em 13/04/2015.

- Nascimento, C.C. 2005. Ciência e tecnologia em resíduos de madeira. *Amazonas Ciências FAPEAM*, 1: 22-24.
- Piccinelli, A.L.; Fernandez, M.C.; Cuesta-Rubio, O.; Hernández, I.M.; Simone, F.; Rastrelli, L. 2005. Isoflavonoids isolated from cuban propolis. *Journal of Agricultural and food chemistry*, 53(23): 9010-9016.
- Varejão, M.J.C.; Nascimento, C.S.; Nakajima, G.S.; Cruz, I.A. 2009. Madeiras Amazônicas e os efeitos nocivos ao homem. *Amazônia: Ciência e Desenvolvimento*, 5: 173-186.