

## ESTUDO DOS METABÓLITOS SECUNDÁRIOS EM RESÍDUOS MADEIREIROS DE *Dipteryx polyphylla* HUBER

Jhonis Bentes SILVA<sup>1</sup>

Maria da Paz LIMA<sup>2</sup>

Claudete Catanhede do NASCIMENTO<sup>3</sup>

Loretta Ennes Sabóia de MELO<sup>3</sup>

Antonio Gilberto FERREIRA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Bolsista Iniciação Científica INPA-PIBIC/CNPq;

<sup>2</sup>Orientador COTI/INPA; <sup>3</sup>Colaboradores COTI; <sup>4</sup>Colaborador UFSCar

### 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 m<sup>3</sup> de madeira (Barros e Veríssimo 1996). Esse vasto potencial madeireiro pode e deve ser explorado, no entanto, é preciso considerar alguns fatores importantes a fim de diminuir o impacto ambiental e otimizar o seu aproveitamento. Muitas espécies fornecedoras de madeira são empregadas nos mais diversos setores, tais como na construção civil, fábricas de móveis e indústrias de molduras, gerando uma grande quantidade de resíduos que não possui um aproveitamento adequado, causando poluição no meio ambiente e o desperdício de matéria-prima. Estima-se que a quantidade de rejeitos de madeira gerados anualmente no Brasil gira em torno de 60 milhões de toneladas (Tuoto 2009). Muitas espécies madeireiras empregadas pela indústria apresentam pouco ou nenhum estudo químico/biológico sobre seus metabólitos secundários (Granato *et al.* 2005).

Entre as famílias vegetais com espécies muito 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 2016). O gênero *Dipteryx* é constituído por 14 espécies e grande parte tem uso popular para fins medicinais. Quimicamente, as espécies do gênero apresentam cumarinas, isoflavonas, triterpenoides, ácidos graxos e diterpenoides como principais constituintes. Além disso, estudos também comprovam atividades farmacológicas como antioxidante, antiinflamatório, (Jayaprakasam *et al.* 2007), antiviral (Cecílio *et al.* 2012) e propriedades anticancerígenas (Keiji *et al.* 1999). Nesse sentido, este trabalho teve como 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* foram obtidas no Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM) e os estudos fitoquímicos 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, fornecendo os extratos brutos (Esquema 1).

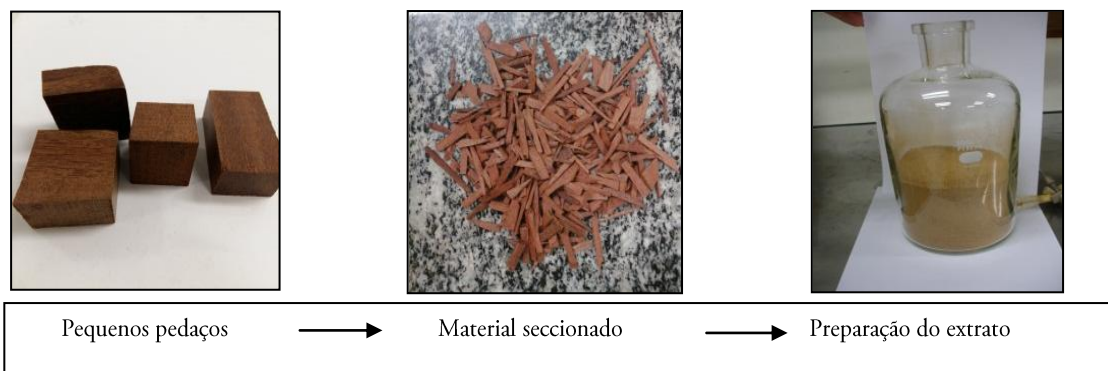
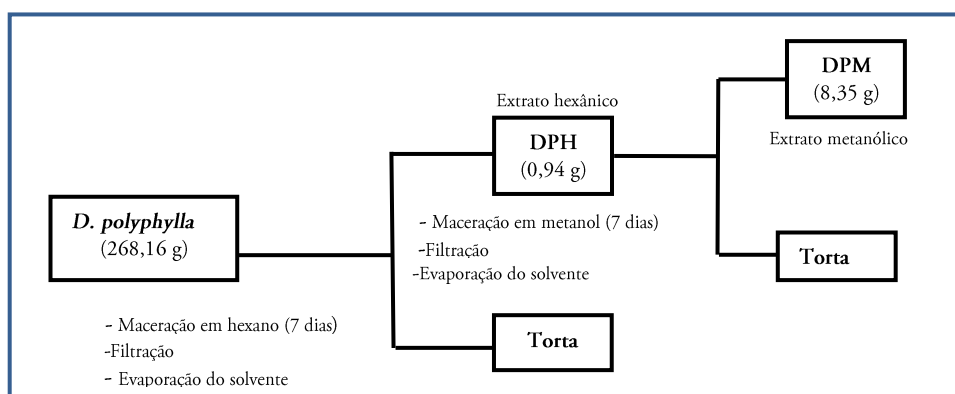


Figura 1. Obtenção dos extratos brutos de *Dipteryxpolyphylla*.



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

O extrato metanólico (DPM) foi fracionado em uma coluna cromatográfica de 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, hexano:AcOEt (gradiente), AcOEt, AcOEt:MeOH (gradiente) e MeOH originaram 48 novas frações e na fração 33 foi obtida a substância 1 (3 mg). Em seguida, a fração 7-11 (DPM-7) foi submetida o fracionamento em uma coluna cromatográfica de sílica gel, fornecendo 36 frações e a partir das frações 11-12 (DPM-11) em novos fracionamentos resultou no isolamento da substância 2 (7,0 mg). As substâncias isoladas foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear no equipamento Bruker DRX-600 na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

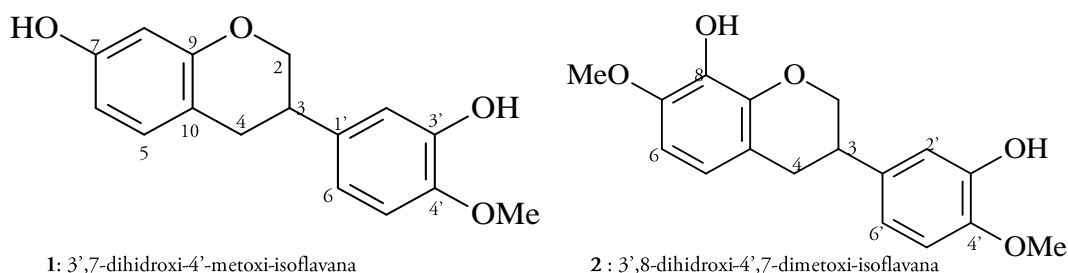
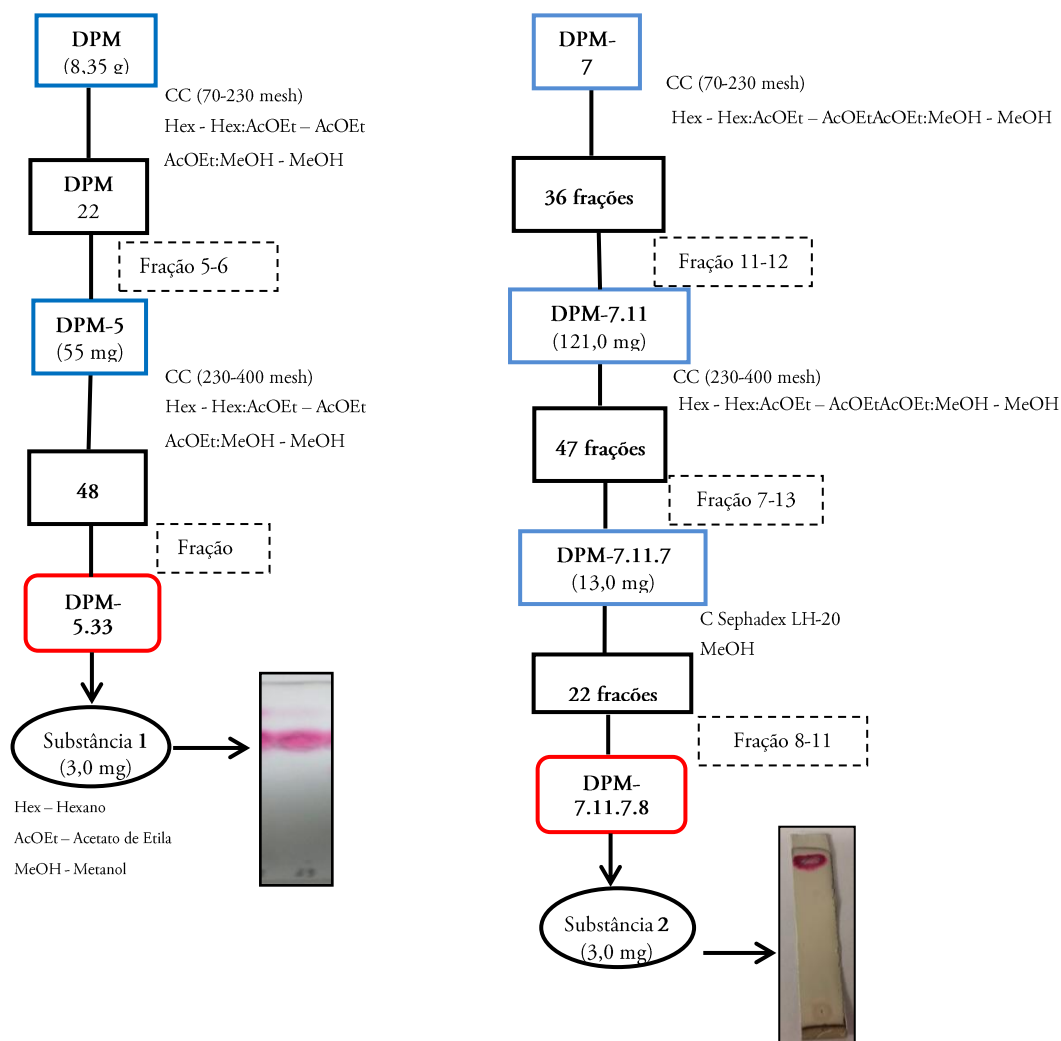


Figura 2. Estrutura das substancias isoladas.



Esquema 2. Fracionamento cromatográfico de DPM e DPM-7.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato de *D. polyphylla* obtido em metanol (DPM) apresentou rendimento de 3,25%. Os fracionamentos cromatográficos permitiram o isolamento das substâncias 1 e 2 e suas estruturas foram identificadas com base em técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC e HMBC. No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de 1 (Tabela 1) observou-se 6 sinais de hidrogênios aromáticos na região de  $\delta$  6,91-6,28 e sinais de hidrogênios alifáticos característicos do anel C das isoflavanas em  $\delta$  4,20 e 3,93 (H-2),  $\delta$  3,03 (H-3) e  $\delta$  2,87 e 2,85 (H-4). A presença de uma metoxila foi observada pelo sinal em  $\delta$  3,82 (s, 3H) e confirmada pelo sinal em  $\delta$  55,4 no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ . A posição da metoxila em C-4' do anel B foi evidenciada pela correlação dos sinais de hidrogênio em  $\delta$  6,81 (H-2') e 6,75 (H-6') com o sinal de carbono em 146,4 (C-4'), assim foi possível posicionar uma hidroxila em C-3'. Os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN permitiram identificar a substância 1 como 3',7-dihidroxi-4'-metoxi-isoflavana (Figura 2).

Os dados espectrais obtidos para a substância 2 incluem os sinais característicos de isoflavana similares aos de 1, com algumas diferenças. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  revelou a presença de 5 hidrogênios aromáticos, com deslocamentos na região entre  $\delta$  6,91-6,40, sendo dois com acoplamento em *orto* (d,  $J = 8,3$  Hz) em  $\delta$  6,66 e 6,40 atribuídos aos anel A. Os demais hidrogênios foram posicionados no anel B. A presença de dois grupos

metoxílicos foi evidenciada pelos sinais em  $\delta$  3,83 e 3,77 no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e confirmada pelos sinais em  $\delta$  56,4 e 60,7 no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Esses grupos foram posicionados em C-4' e C-7 com base nas correlações observadas no experimento de HMBC. Os dados espectrais obtidos para 2 (Tabela 2) são compatíveis com a estrutura de 3',8-dihidroxi-4',7-dimetoxi-isoflavana (Figura 2). Ressalta-se que essas duas isoflavanas estão sendo relatadas pela primeira vez na literatura.

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

Nº	Substância 1	
	RMN $^1\text{H}$ $\delta$ (mult; J em Hz)	RMN $^{13}\text{C}$ $\delta$
2	4,20 (ddd; 10,5; 3,6; 2,0) 3,93 (t; 10,5)	70,6
3	3,03 (m)	38,1
4	2,87 (m) 2,85 (m)	31,7
5	6,89 (d; 8,2)	130,1
6	6,36 (dd; 8,2; 2,5)	107,9
7		156,7
8	6,28 (d; 2,5)	102,7
9		155,0
10		113,0
1'		134,8
2'	6,81 (d; 2,2)	114,2
3'		146,7
4'		146,4
5'	6,91 (d; 8,2)	111,8
6'	6,75 (dd; 8,2; 2,2)	118,2
4'-OMe	3,82 (s)	55,4

RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, Acetona- $d_6$ ), RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz, Acetona- $d_6$ ).

Tabela 2. Atribuições dos deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da substância 2.

Nº	Substância 2	
	RMN $^1\text{H}$ $\delta$ (mult; J em Hz)	RMN $^{13}\text{C}$ * $\delta$
2	4,31 (ddd; 10,4; 3,6; 1,8) 3,98 (t; 10,4)	71,5
3	3,10 (m)	38,8
4	2,93 (m) 2,90 (m)	32,8
5	6,40 (d, 8,3)	108,8
6	6,66 (d; 8,3)	124,8
7		136,6
8		149,6
9		148,7
10		115,4
1'		135,7
2'	6,82 (d; 2,2)	115,2
3'		147,6
4'		147,4
5'	6,91 (d; 8,2)	112,7
6'	6,77 (dd; 8,2 e 2,2)	119,2
7-OMe	3,77 (s)	60,7
4'-OMe	3,83 (s)	56,4

RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, Acetona- $d_6$ ), RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, Acetona- $d_6$ );

\* Obtidos por HSQC e HMBC

## CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho contribuem para o conhecimento químico da espécie *Dipteryx polyphylla*, de onde foi possível o isolamento e identificação de quatro substâncias. É importante enfatizar que duas dessas substâncias são inéditas, o que revela a qualidade dos resíduos madeireiros que são descartados pelo setor e a importância de estudos com esse tipo de material.

## 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.
- Cecílio, A.B.; Faria, D.B.; Oliveira, P.C.; Caldas, S.; Oliveira, D.A.; Sobral, M.E.G.; Duarte, M.G.R.; Moreira, C.P.S.; Silva, C.G.; Almeida, V.L. 2012. Screening of Brazilian medicinal plants for antiviral activity against rotavirus. *Journal of Ethnopharmacology*, 141: 975-981.
- 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.
- Jayaprakasam, B.; Alexander-Lino, R.L.; Dewitt, D.L.; Nair, G. 2007. Terpenoids from Stinking toe (*Hymenaea courbaril*) fruits with cyclooxygenase and lipid peroxidation inhibitory activities. *Food Chemistry*, 105: 485-490.
- Keiji, T.; Kenji, K.; Yoshio, K.; Tohru, M.; Isao, M. 1999. Tyrosinase inhibitors from the pericarp of jatobá (*Hymenaea courbaril* L.). *Natural Medicines*, 53: 15-21.
- Mobot - Tropicos.org. Missouri Botanical Garden. (<http://www.tropicos.org>). Acesso em 03/02/2016.
- Tuoto, M. 2009. *Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado*. Ministério do Meio Ambiente, Curitiba-PR. 35pp.
- 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.