

INVESTIGAÇÃO QUÍMICA EM RESÍDUOS MADEIREIROS DE *Licaria aritu* E *Vochysia vismiifolia*

Noam Gadelha da SILVA¹; Maria da Paz LIMA²; Claudete Catanhede do NASCIMENTO³.

1-Bolsista PIBIC/FAPEAM; 2-Orientador COTI/INPA; 3-Coorientador COTI/INPA

1.Introdução

A Bacia Amazônica detém um volume estimado em 60 bilhões de m³ de madeira. Esse potencial madeireiro é explorado com grandes problemas de desperdício, já que 70% da madeira torna-se lixo durante processamento. Uma alternativa para reduzir o impacto ambiental é o aproveitamento da sobra de madeira na confecção de pequenos objetos. O Laboratório de Química de Produtos Naturais do INPA (LQPN-INPA), em parceria com o Laboratório de Tecnologia de Madeira, tm proposto outra forma de agregar valor às sobras de madeira por meio de estudos químicos e busca de princípios ativos nos seus metabólitos secundários. Essa proposta é demonstrada no estudo realizado com serragem do cerne de pau-rainha (*Brosimum rubescens* Taubert, Moraceae), oriunda da confecção de pequenos objetos, no qual se extraiu alto teor de xantiletina (2,35%) (Hayasida *et al.*, 2008). Essa cumarina é reportada pelo potencial biológico como antiplaquetário (Teng *et al.*, 1992), antifúngica (Godoy *et al.*, 2005) e herbicida (Anaya *et al.*, 2005). A xantiletina também é empregada como intermediário na síntese de compostos biologicamente ativos como relatado por Magiatis e colaboradores (1998) que, na busca de drogas antitumorais em produtos naturais, sintetizaram derivados mais potentes contra linhagens de células leucêmicas (L-1210). Os derivados de xantiletina obtidos por Kim *et al.*, (2001), têm recebido atenção devido a suas propriedades citotóxicas, analgésicas e contra *Helicobacter pylori* (bactéria causadora de úlceras). No estudo com alburno da mesma espécie foi identificado um triterpeno do tipo oleanano.

No presente trabalho, avaliaram-se resíduos do tronco das espécies madeireiras de *Licaria aritu* (Lauraceae) e *Vochysia vismiifolia* (Vochysiaceae) visando contribuir com o conhecimento dos seus metabólitos secundários.



Fonte: Lima & Nascimento, 2011

2.Material e Métodos

Foram obtidas as serragens do tronco de guaruba-vermelha (*V. vismiifolia*) e louro-aritu (*L. aritu.*) no Laboratório de Tecnologia da Madeira do INPA. As serragens foram moídas e submetidas à maceração a frio em hexano seguido por metanol durante 7 dias em cada solvente. Os extratos obtidos foram então concentrados em evaporador rotativo e submetidos a procedimentos cromatográficos comuns como Cromatografia em Camada Delgada (CCD), Cromatografia em Coluna (CC) e Recristalização para fracionamento e purificação de substâncias. O extrato hexânico da *V. vismiifolia* foi analisado em CCD e mostrou a predominância de lupeol e β -sitosterol, e o extrato metanólico foi fracionado em CC de celulose com eluição em hexano, Hex:AcOEt e MeOH fornecendo 32 frações. O tratamento com acetona das frações reunidas 21-29 (VVM-21) forneceu a substância **1** (sólido, 147,5 mg). O extrato hexânico da *L. aritu* foi submetido a tratamentos sucessivos com hexano, fornecendo a substância **2** (sólido, 121 mg).

3.Resultados e Discussão

Os extratos de *V. vismiifolia* apresentaram baixo rendimento quando comparados com os teores extrativos da *L. aritu*. O extrato hexânico da *V. vismiifolia* apresentou como constituintes predominantes lupeol e β -sitosterol (Figura 1), cuja identificação foi baseada em CCD com amostras padrão.

Tabela 1. Rendimentos obtidos nos extratos de *V. vismiifolia* e *L. aritu*

Extratos	Massa (g)	Rendimento (%)
<i>Vochysia vismiifolia</i> Hexânico (VVH)	0,2	0,14
<i>Vochysia vismiifolia</i> Metanólico (VVM)	1,6	1,09
<i>Licaria aritu</i> Hexânico (LAH)	3,3	4,45
<i>Licaria aritu</i> Metanólico (LAM)	2,1	2,83

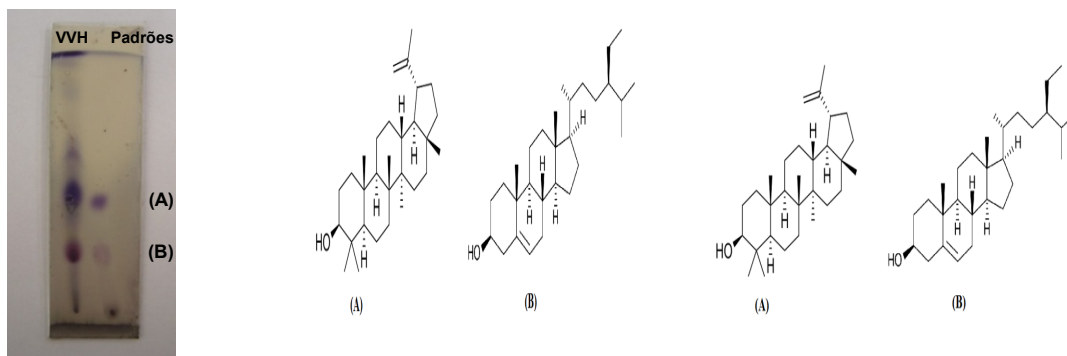


Figura 3. Comparação em CCD de VVH com padrões de (A) Lupeol e (B) β -Sitosterol

Do extrato metanólico desta espécie obteve-se a substância **1**, um sólido branco opaco solúvel em DMSO ou MeOH (quente). A substância apresenta em vanilina sulfúrica coloração roxa e tem $R_f = 0,59$ (DCM:MeOH 9:1). O espectro de RMN de ^1H (Tabela 2) mostra sinal de hidrogênio olefínico em δ 5,17 (t, $J = 3,7$ Hz). Cinco metilas em singletos foram verificadas na região de δ 1,27-0,91. O espectro mostrou uma metila em duplete em δ 0,85 ($J = 8,0$ Hz), hidrogênios carbinólicos em δ 3,59 e 2,91. O sinal de maior deslocamento (δ 178,82), correspondente ao carbono mais desprotegido, foi atribuído ao C-28, que é um carbono de ácido carboxílico. Os sinais de carbono em 126,54 e 138,56 correspondem a sinais de dupla que caracterizam esqueleto do tipo ursano. A estrutura da substância **1** corresponde a um triterpeno de fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_5$, nomeada ácido 24-hidroxitormêntico (Figura 1).

Do extrato hexânico de *L. aritu* obteve-se a substância **2**, um sólido branco cristalino solúvel em DCM ou Acetona, que apresenta em vanilina sulfúrica coloração rósea, tem fluorescência no UV 254 nm e $R_f = 0,31$ (Hexano:AcOEt 95:5 (3x)). A análise por espectrometria de massas (EM) da substância **2** (Figura 4) indicou a massa molecular de 402 $[\text{M}^+]$ oriundo do pico m/z 425 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ no ESI-MS. Os espectros de RMN ^{13}C e RMN ^1H (Tabela 3) mostraram deslocamentos químicos de quatro hidrogênios aromáticos em singletos δ 6,23 (s, 2H) e 6,35 (s, 2H), sinais típicos de hidrogênios aromáticos. Os hidrogênios oximetínicos foram verificados em δ 3,81 e 3,78. Apenas uma metila é observada em δ 1,27 (d). Após investigação das moléculas com mesma massa molecular identificadas neste gênero em extratos relativamente apolares, conseguiu-se determinar a estrutura da substância **2**, uma neolignana de fórmula molecular $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$, nomeada aureina A (Figura 2), previamente relatada em *Licaria* sp. (Gottlieb *et al*, 1976).

Figura 1. Estrutura molecular de triterpeno

Figura 2. Estrutura molecular de neolignana

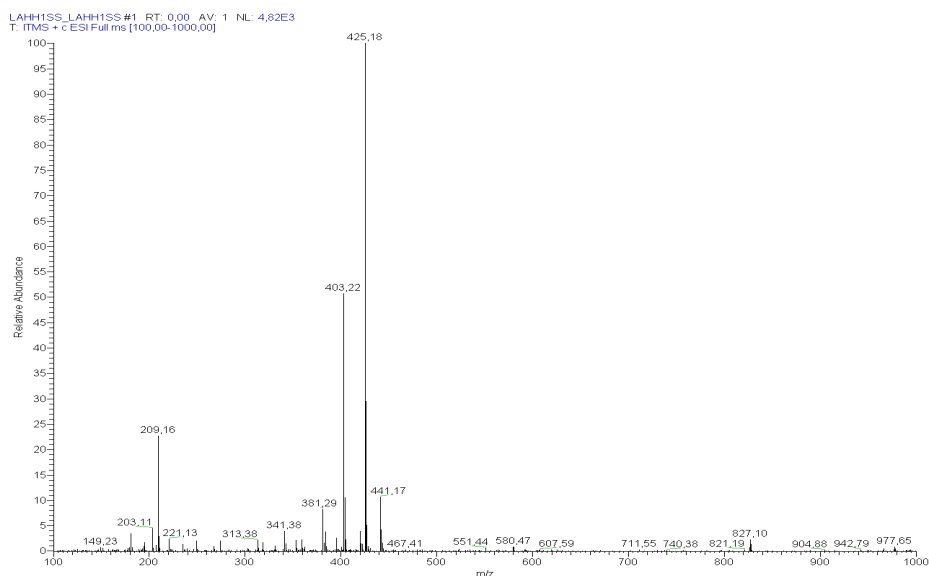


Figura 4. Espectro de Massas (ESI Positivo) da substância LAHH₁SS isolada do extrato hexânico de *L. aritu*

Tabela 2. Dados de espectrometria de RMN ¹³C da substância isolada em VVM-21S

Carbono	δ _C	Carbono	δ _C	Carbono	δ _C
1	46,76	16	25,01	21	26,29
2	66,96	17	46,76	22	37,14
2	83,79	18	55,33	23	25,81
4	53,05	19	76,81	24	63,79
5	55,33	20	42,84	25	16,22
6	18,80	11	23,25	26	16,38
7	32,88	12	126,54	27	23,78
8	40,92	13	138,56	28	178,82
9	46,76	14	41,28	29	19,00
10	37,33	15	27,93	30	18,41

Tabela 3. Dados de espectrometria de RMN ¹³C e de RMN ¹H (HSQC) da substância isolada em LAHH1SS

Carbono	δ _C	Carbono	δ _C		
1	136,3	9	21,18	5'	104,2
2	106,1	10	56,1	6'	153,2
3	152,8	11	60,1	7'	74,2
4	136,2	12	56,1	8'	134,7
5	152,8	1'	134,9	9'	117,5
6	106,1	2'	153,2	10'	56,0
7	45,6	3'	104,2	11'	56,0
8	42,2	4'	142,4		

4. Conclusão

O esteróide β-sitosterol e os triterpenos lupeol (tipo lupano) e o ácido 24-hidroxitormêntico (tipo ursano) estão sendo pela primeira vez relatados em *V. vismiifolia*. Este é o primeiro relato de pesquisa fitoquímica com a *L. aritu* cujo estudo levou ao isolamento da neolignana aureina.

5. Referências Bibliográficas

- Anaya, A.L., Rubalcava, M.M., Ortega, R.C., Santana, C.G., Monterrubio, P.N.S., Bautista, B.E.H., Mata, R. 2005. Allelochemical from *Stauranthus perforatus*, a rutaceous tree of the Yucatan Peninsula, México. *Phytochemistry*, 66: 487-494.
- Barbosa, A.P., Vianez, B.F., Varejão, M.J., Abreu, R.L.S. 2001. Considerações sobre o perfil tecnológico do setor madeireiro na Amazônia Central. *Parcerias Estratégicas*, 12: 42-61.
- 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*. Imazon, Belém/PA, 168pp.
- Clement, C.R., Higuchi, N. 2006. A floresta amazônica e o futuro do Brasil. *Ciência e Cultura*, 58: 44-49.

- Godoy, M.F.P., Victor, S.R., Bellini, A.M., Guerreiro, G., Rocha, W.C., Bueno, O.C., Hebling, M.J.A., Bacchi-Jr, M., Silva, M.F.G.F., Vieira, P.C., Fernandes J.B., Pagnocca, F.C. 2005. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16: 669-672.
- Gottlieb, O.R., Maia, J.G.S., Mourão, J.C. 1976. Neolignans from a *Licaria* species. *Phytochemistry*, 15:1239-1291.
- Guilhon, G.M. S. P., Conserva, L.M., Maia, G.S., Yoshida, M., Gottlieb, O.R. 1992. Bicyclo[3.2.1]octanoid neolignans from *Licaria brasiliensis*. *Phytochemistry*, 31: 2847-2850.
- Hayasida, W., Lima, M.P., Nascimento, C.C. 2008. Proposta de aproveitamento em resíduos de pau-rainha descartados pelo setor madeireiro. *Acta Amazônica*, 38: 749-752.
- Kim, S., Ko, H., Son, S., Shin, K.J., Kimb, D.J. 2001. Enantioselective syntheses of (+)-decursinol and (+)-trans-decursidinol. *Tetrahedron Letters*, 42: 7641-7643.
- Sousa L.R.F., 2011. *Estudo fitoquímico e avaliação das atividades citotóxica e inibitória das cisteína proteases de Vochysia thyrsoidea (Vochysiaceae)*. Dissertação de Mestrado, Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Goiás, Anápolis, Goiás.
- Magiatis, P., Melliou, E., Skaltsounis, A.L., Mitaku, S., Léonce, S., Renard, P., Pierré, A., Atassi, G. 1998. Synthesis and cytotoxic activity of pyranocoumarins of the seselin and xanthyletin series. *Journal of Natural Products*, 61: 982-986.
- Nascimento, C.C. 2012. (www.fapeam.am.gov.br/formularios/revista_fapeam_01.pdf). Acesso em 23/03/2012.
- Shubart, H.O.R. 1983. *Ecologia e Utilização das Florestas in: Amazônia - desenvolvimento, integração, ecologia*. São Paulo: Brasiliense; (Brasília) CNPq, p. 103-143.
- Silva, H.P., Mouco, I.M., Bastos, M.G. 2005. Reaproveitamento de resíduos de madeira oriundos da marcenaria da FUCAPI. *C & T Amazônia*, 7: 40-44.
- Teng, C.M., Li, H.L., Wu, T.S., Huang, S.C., Huang, T.F. 1992. Antiplatelet actions of some coumarin compounds isolated from plant sources. *Thrombosis Research*, 66: 549-557.