

ANÁLISE COMPARATIVA DOS EXTRATOS APOLARES DE ESPÉCIES DE SUMAÚMA POR RMN

Priscila B. A. Souza¹; Jennifer A. O. Lima¹; Davi S. Oliveira¹; Henrique C. Santos¹; Paulo A. D. Nogueira¹; Claudete C. do Nascimento²; Maria P. Lima²

¹ Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus – AM;

² Coordenação de Tecnologia e Inovação, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia Manaus – AM.

Palavras-Chave: Malvaceae, fitoquímica, resíduos madeireiros.

Introdução

Ceiba pentandra (L.) Gaertn pertence à família Malvaceae e tem distribuição desde o México até a Bacia Amazônica e no paleotrópico ao oeste de África. A espécie apresenta as sinonímias botânicas *Bombax pentandrum* L. e *Eriodendron anfractuosum* DC. Na Amazônia brasileira é conhecida como “sumaúma” ou “samaúma”, a espécie apresenta raízes tubulares basais conhecidas como “sapopemas” (do tupi que significa raiz plana) que são utilizadas como casebres para moradia de indígenas e ribeirinhos da região amazônica (CARVALHO-SOBRINHO, 2024; CARVALHO, 2014).

Em relação aos estudos fitoquímicos, a literatura reporta que a espécie de sumaúma é constituída quimicamente por classes de esteroides, triterpenos, lactonas sesquiterpênicas, ácidos graxos, quinonas, flavonoides e flavanolignanas (DAS *et al.*, 2021; ABOUELELA *et al.*, 2019; ABOUELELA *et al.*, 2020; BERRY, 1979). Apesar da diversidade de classes químicas relatadas, a *C. pentandra* possui apenas o estudo de Kishore e colaboradores (2003) que avaliou fitoquimicamente o cerne de sumaúma. Levando em consideração que há escassos relatos quanto à composição química da madeira, este trabalho tem como objetivo avaliar o perfil metabólico do extrato apolar de duas espécies de *C. pentandra* por RMN.

Material e Métodos

Obtenção e identificação dos resíduos madeireiros

Os resíduos madeireiros da espécie *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn (nativa) tem sua origem no campus do INPA, no entanto, suas raízes pivotantes foram atacadas por cupins, o que ocasionou a queda da árvore. Dessa forma, os resíduos madeireiros foram fornecidos para este estudo pelo Laboratório de Tecnologia de Madeira (LTM), do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) no âmbito do projeto INCT-Madeiras da Amazônia.

Os resíduos madeireiros de plantio de *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn (número SISGEN A42EE82) foram obtidos na Embrapa Ocidental (2°53'36,3" S 59°58'23,0" W) e identificados por comparação com a amostra disponível na xiloteca do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).

Secagem da madeira

Os resíduos madeireiros de *C. pentandra* (nativa) foram secos em uma estufa convencional a 105 ± 2 °C programada para alcançar aproximadamente 15% de umidade. No entanto, a madeira de plantio não atingiu o índice obtido pela secagem convencional e como

metodologia alternativa foi realizada a secagem em micro-ondas tipo Easydry (Wu. M Gobler capacidade 0,7 m³), conforme apresentado na Figura 1.

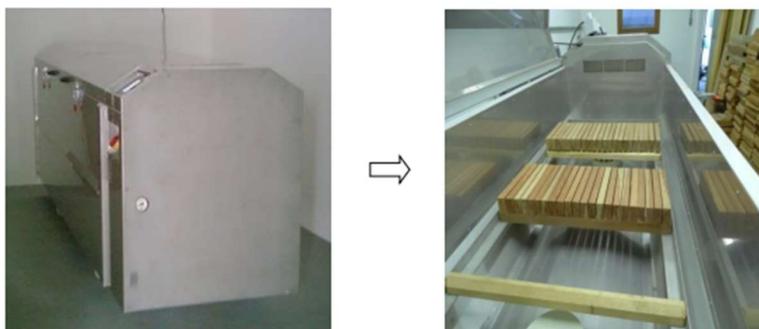
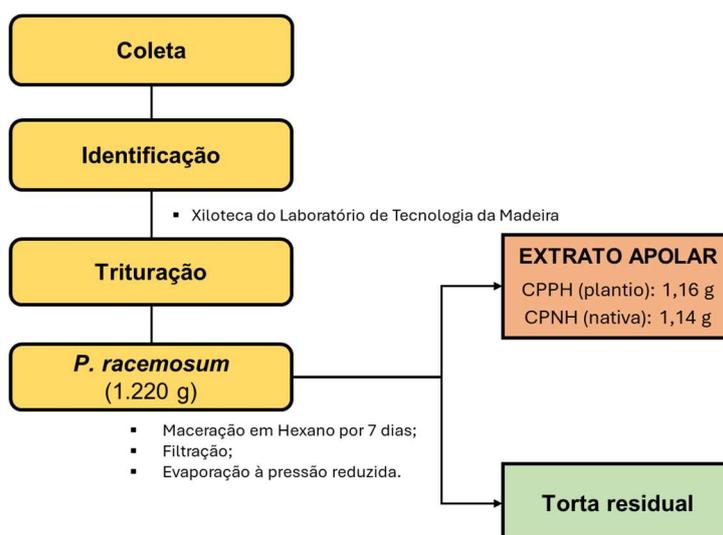


Figura 1. Micro-ondas semi-industrial utilizado para secagem de *C. pentandra* (plantio).

Obtenção dos extratos vegetais

Os resíduos de *C. pentandra* (plantio e nativa) foram triturados em um moinho elétrico e posteriormente, os materiais foram pesados e submetidos a uma maceração à frio com hexano por 7 dias, conforme o Esquema abaixo.



Esquema 1. Obtenção dos extratos apolares de *Ceiba pentandra* (nativa e plantio).

Análise dos perfis dos extratos apolares de *C. pentandra* por RMN

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C dos extratos hexânico brutos dos resíduos madeireiros das duas espécies de *C. pentandra* foram obtidos através do espectrômetro de RMN da Bruker Fourier-300. Para as análises, foram utilizados 25 mg de cada extrato bruto dissolvidos em clorofórmio deuterado (CDCl₃). Os espectros de hidrogênios e carbonos foram obtidos na frequência de 300 MHz e 75 MHz, respectivamente, além de serem processados e exportados do programa TopSpinTM, versão 3.6.2.

Resultados e Discussão

Os extratos hexânico brutos das duas espécies de *C. pentandra* (plantio e nativa) foram avaliados por meio de análises de RMN unidimensionais (¹H e ¹³C) e bidimensionais (HSQC e HMBC). Através dos dados obtidos com os espectros de RMN de ¹H (Figura 2), o perfil dos extratos das duas espécies apresentou semelhanças na região entre δ_H 1,19-0,68 ppm onde foi observada a presença dos grupos metílicos com multiplicidades características de terpenos que são comumente relatados no gênero.

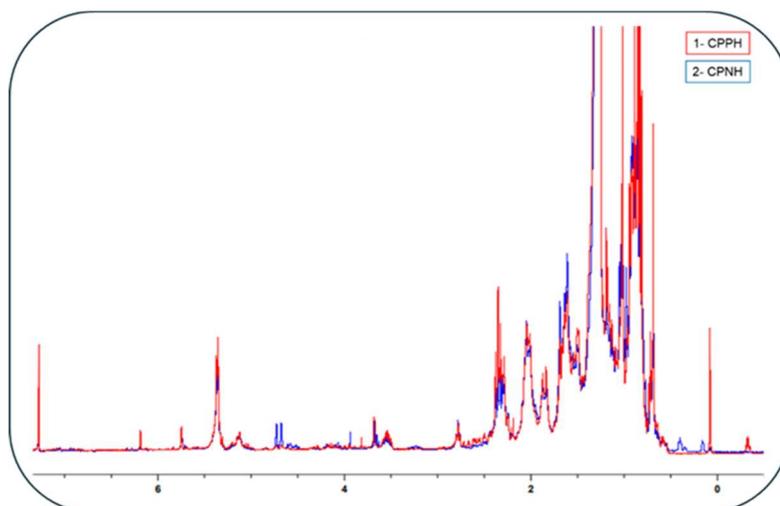


Figura 2. Sobreposição de espectros de RMN de ^1H dos extratos hexânico de CPPH e CPNH.

Ambos os extratos apresentaram na região em δ_{H} 3,56 ppm um multipletto característico de hidrogênio oximetínico na posição C-3. Ambos os espectros apresentaram sinais indicando a presença de hidrogênios olefínicos em δ_{H} 5,37~5,35 (*d*, $J = 5,5$ Hz), δ_{H} 5,16 (*dd*; $J = 15,1$, $J = 8,4$) e δ_{H} 5,02 (*dd*, $J = 15,1$ Hz e 8,4 Hz) que são atribuídos comumente para as posições H-6, H-22 e H-23 de esteroides. Sendo possível identificar as substâncias 1 e 2 como **β -sitosterol** e **estigmasterol**, respectivamente (Figura 3). Ambos já foram identificados nas cascas do caule de sumaúma no trabalho de ONUHH *et al.*, 2024, sendo este é o primeiro relato para os resíduos madeireiros da espécie.

Além desses sinais, os espectros de ambas as espécies apresentaram um sinal intenso em δ_{H} 1,26 ppm que é característico aos hidrogênios metilênicos de ácidos graxos (KNOTHE E KENAR, 2004). No entanto, o extrato da apolar espécie nativa (CPNH) apresentou sinais distintos em comparação ao espectro da espécie de plantio (CPPH). A diferença espectral notada para a espécie de plantio foi através da presença dos sinais em δ_{H} -0,33 e δ_{H} 0,56 (*m*) e um singleto em δ_{H} 0,64 ppm característicos de hidrogênios de metilênicos e metínico de um anel ciclopropânico na configuração *cis* que correlacionaram com os carbonos δ_{C} 10,92, δ_{C} 15,7 1) e δ_{C} 15,8 que confirmaram a presença do **ácido *cis*-9,10-metilenooctadecanoico** (3) (JING *et al.*, 2004) (Tabela 1; Figura 3). Sendo este trabalho o primeiro relato do ácido *cis*-9,10-metilenooctadecanoico em resíduos lenhosos da espécie.

Tabela 1. Dados da substância 3 da espécie de plantio *C. pentandra*.

Sinal do Próton	^1H	^1H
	δ (ppm); mult. J (Hz) ⁽¹⁾	δ (ppm); mult. J (Hz) ⁽²⁾
–CH ₂ –	-0,34 (<i>q</i> ; <i>cis</i>); 0,56 (<i>m</i> ; <i>trans</i>)	-0,36 (<i>q</i> ; 1H); 0,54 (<i>m</i> ; 1H)
–CH	0,64 (<i>sl</i> ; H-9, H-10)	0,63 (<i>sl</i> ; 2H)
–(CH ₂) _n –	1,25 (<i>s</i>)	1,30 (<i>s</i>)

⁽¹⁾ 500 MHz, MeOD; ⁽²⁾ 300 MHz, CDCl₃

A diferença espectral notada para a espécie nativa (CPNH) foi evidenciada pela análise de RMN de ^1H na região em δ_{H} 4,714 (*sl*) e δ_{H} 4,67 (*d*; $J = 1,1$) que são sinais característicos de hidrogênios vinílicos, além da presença de quatro dubletos no campo alto em δ_{H} 0,16 e δ_{H} 0,41 com constante de acoplamento de $J = 3,7$ Hz, e δ_{H} 0,34 e δ_{H} 0,58 com constante de acoplamento $J = 4,0$ Hz característicos de hidrogênios metilênicos de anel ciclopropânico presentes em triterpenos do tipo cicloartano. Através do mapa de contorno HSQC, foi possível verificar as correlações dos sinais em δ_{H} 0,16 e δ_{H} 0,41 com o carbono em δ_{C} 27,20 (C-19) e a correlação do sinal em δ_{H} 3,21 com o carbono em δ_{C} 76,74 (C-3) característico do triterpeno **cicloeucalenol (4)** (Tabela 2; Figura 3). A análise do mapa de contorno HSQC possibilitou também verificar as correlações dos sinais em δ_{H} 0,34 e δ_{H} 0,58 com o carbono em δ_{C} 29,71, além da correlação do sinal em δ_{H} 3,30 com o carbono em δ_{C} 78,57 (C-3) característico do triterpeno **24-metileno-cicloartan-3 β -ol (5)** (Tabela 2; Figura 3). Vale ressaltar que, esse é o primeiro relato de identificação dessas substâncias para o gênero *Ceiba*.

Tabela 2. Dados das substâncias 4 e 5 da espécie nativa de *C. pentandra*.

Nº	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^{13}C	
	δ (ppm); mult. J (Hz) ⁽¹⁾	δ (ppm) ⁽²⁾	δ (ppm); mult. J (Hz) ⁽¹⁾	δ (ppm) ⁽²⁾	δ (ppm) ⁽³⁾	
		cicloeucalenol (4)	24-metileno-cicloartan-3 β -ol (5)		SANTOS <i>et al.</i> (2023)	
3	3,21 (<i>m</i>)	76,74	3,30 (<i>m</i>)	78,57	76,5	78,8
19	0,16 (<i>d</i> ; 3,7) 0,41 (<i>d</i> ; 3,7)	27,20	0,34 (<i>d</i> ; 4,0) 0,58 (<i>d</i> ; 4,0)	29,71	27,2	29,9
24	-	156,92	-	156,92	156,9	156,9
24'	4,714 (<i>sl</i>) 4,67 (<i>d</i> ; $J = 1,1$)	105,94	4,714 (<i>sl</i>) 4,67 (<i>d</i> ; $J = 1,1$)	105,94	105,9	105,9

⁽¹⁾ 300 MHz, CDCl_3 ; ⁽²⁾ 75 MHz, CDCl_3 ; ⁽³⁾ 300 MHz, CDCl_3

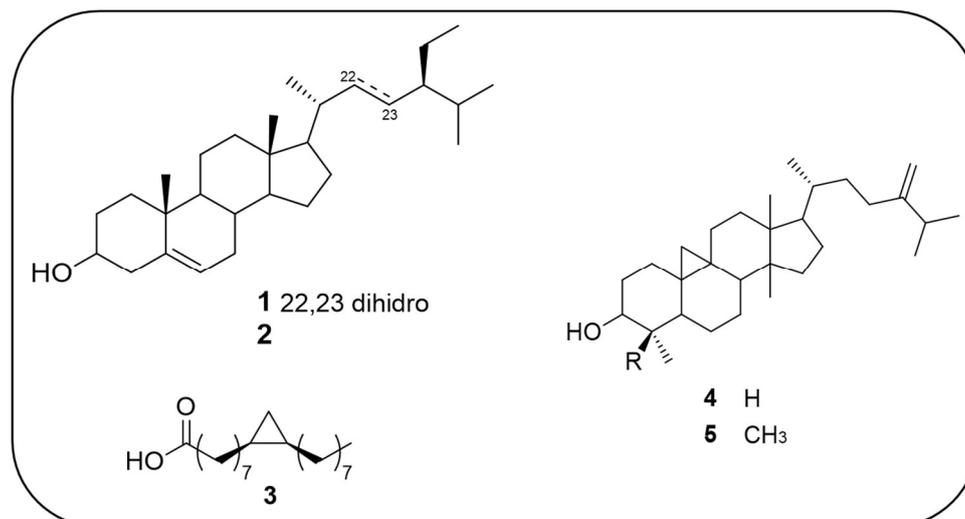


Figura 3. Metabólitos secundários identificadas em resíduos madeireiros de *C. pentandra* nativa e plantio.

Conclusões

Este é o primeiro relato sobre o perfil comparativo dos extratos apolares de duas espécies de *C. pentandra* analisadas pela técnica de RMN (uni e bidimensionais). O estudo comparativo das duas espécies RMN de ^1H , revelou que os extratos apolares são ricos em ácidos graxos e esteroides, o que está de acordo com dados na literatura. É importante ressaltar que as duas espécies se diferenciaram quimicamente em ácido graxo ciclopropanoídico e triterpenos do tipo cicloartano, apesar de serem classes distintas, ambos os metabólitos apresentam em comum a presença de ciclopropano em suas estruturas. Esses resultados são de grande interesse à comunidade científica, pois indicam a natureza química dos resíduos lenhosos de duas espécies de *C. pentandra*, fornecendo informações sobre metabólitos secundários e agregando o valor dos resíduos madeireiros.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão de bolsa de Doutorado em Química (Nº. 140089-2022-5) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela concessão de bolsa a Maria da Paz Lima (Edital nº 013/2022).

Referências

- ABOUELELA, M. E.; ABDELHAMID, R. A.; ORABI, M. A.; DARWISH, F. M. Taxonomy, phytochemistry and therapeutic potentials of the genus *Ceiba* (bombacaceae): a review. Saudi. J. Med. Pharm. Sci, 5(7), 666-682, 2019.
- ABOUELELA, M. E.; ORABI, M. A.; ABDELHAMID, R. A.; ABDELKADER, M. S.; DARWISH, F. M.; HOTSUMI, M.; KONNO, H. Anti-Alzheimer's flavanolignans from *Ceiba pentandra* aerial parts. Fitoterapia, 143, 104541, 2020.
- BERRY, S. K. The characteristics of the kapok (*Ceiba pentandra*, Gaertn.) seed oil. Pertanika, 2(1), 1-4, 1979.
- CARVALHO, P. E. R. Espécies arbóreas brasileira. Embrapa Rondônia, 3, 20, 2014.
- CARVALHO-SOBRINHO, J.G. *Ceiba* in Flora e Funga do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB23548>>. Acesso em: 2 set. 2024.
- DAS, G.; SHIN, H.; NINGTHOUJAM, S. S.; TALUKDAR, A. D.; UPADHYAYA, H.; TUNDIS, R.; DAS, S. K.; PATRA, J. K. Systematics, phytochemistry, biological activities and health promoting effects of the plants from the subfamily bombacoideae (family Malvaceae). Plants, 10(4), 651, 2021.
- JING, B.; TOKUTAKE, N.; MCCULLOUGH, D. H.; REGEN, S. L. A quantitative assessment of the influence of permanent kinks on the mixing behavior of phospholipids in cholesterol-rich bilayers. Journal of the American Chemical Society, 126(47), 15344-15345, 2004.
- KISHORE, P. H.; REDDY, M. V.; GUNASEKAR, D.; CAUX, C.; BODO, B. A new Naphthoquinone from *Ceiba pentandra*. Journal of Asian Natural Products Research, 5(3), 227-30, 2003.
- SANTOS, H. C. S.; NOGUEIRA, P. A. D.; NASCIMENTO, C. C.; SOUZA, J. V. B.; CORTEZ, A. C. A.; LIMA, M. P. *Swietenia macrophylla* King Wood Residues: A Source of Cycloartane Triterpenoids. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 14(1), 1-6, 2023.