



PERFIL METABÓLICO DO EXTRATO APOLAR DOS RESÍDUOS MADEIREIROS DE *Dinizia excelsa* Ducke

Davi S. Oliveira¹, Priscila B. A. Souza¹, Genésio L. C. Neto², Estefane O. Picanso², Claudete C. Nascimento², Maria da Paz Lima²

¹Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química.

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

Palavras-Chave: Fabaceae, Angelim-vermelho, triterpenos.

Introdução

O gênero *Dinizia* pertence à família Fabaceae e atualmente pertence à subfamília Caesalpinioideae (APG IV, 2016). Por muito tempo o gênero foi considerado monotípico, representado apenas por *Dinizia excelsa* Ducke, uma espécie de leguminosa amazônica conhecida como “angelim-vermelho”. Recentemente, uma nova espécie foi descrita como *Dinizia jueirana-facao*, conhecida exclusivamente na Mata Atlântica (Lewis *et al.*, 2017). A espécie *D. excelsa* apresenta características morfológicas similares com *Parkia pendula* Benth (visgueiro), *Enterolobium schomurgkii* Benth (orelha-de-macaco), *Zygia racemosa* Barneby & J. W. Grimes (angelim-rajado), *Aldina heterophylla* Spruce ex Benth (angelim-de-campina) e *Dimorphandra parviflora* Spruce ex Benth (fava-cerveja), os quais são espécies da subfamília de Caesalpinioideae (Embrapa Amazônia Oriental 2004; Ferreira *et al.*, 2004; APG IV, 2016).

A madeira de *D. excelsa* apresenta resistência natural ao ataque de organismos xilófagos (Costa *et al.*, 2019; Gouveia *et al.*, 2021; Reis *et al.*, 2017; Spletozer *et al.*, 2021). Os extrativos do lenho e da casca de *D. excelsa* apresentam propriedades repelentes contra o ataque de cupins *Nasutitermes* sp. (Barbosa *et al.*, 2017). Entretanto, não há relatos da composição dos metabólitos secundários de *D. excelsa*. Portanto, a subfamília Caesalpinioideae apresenta o relato de flavonoides, ácidos fenólicos, saponinas triterpênicas, pterocarpanos entre outras (Saleh *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2022; Barbosa *et al.*, 2006).

Os resíduos madeireiros são pouco explorados em pesquisas científicas, no entanto, uma nova perspectiva vem sendo abordada levando ao aproveitamento dos resíduos como fontes de metabólitos com potencial químico/biológico, visto que muitas espécies possuem poucos ou nenhum estudo fitoquímico realizado. Nessa perspectiva, o estudo fitoquímico com *D. excelsa* representa a possibilidade da descoberta de novos metabólitos bioativos agregando importância aos resíduos madeireiros.

Material e Métodos

Os resíduos madeireiros foram doados e identificados pelo Laboratório de Tecnologia da Madeira - INPA. Os resíduos foram triturados em moinho e submetidos à extração por maceração em hexano (7 dias) e posteriormente em metanol (7 dias). Posteriormente, os extratos gerados foram concentrados e secos e seus rendimentos obtidos. Para a análise do perfil, o extrato hexânico foi utilizado as técnicas espectroscópicas de RMN em 1D (¹H e ¹³C) e 2D (HSQC), além de serem processados e exportados do programa TopSpinTM, versão 3.6.2., e os dados espectroscópicos comparados com dados da literatura.

Resultados e Discussão

Pelas análises preliminares, verificaram-se a presença de sinais característicos do esqueleto esteroidal e que associados às intensidades relativas dos sinais foi possível determinar uma mistura majoritária de β -sitosterol (**1**) com uma minoritária de estigmasterol (**2**) no extrato hexânico. Conforme o espectro de RMN de ^1H , foi observado um dubleto em δ_{H} 5,36 ($J= 5,1$ Hz) atribuído aos hidrogênios vinílicos H-6 dos esteroides. Os duplos dubletos em δ_{H} 5,17 ($J= 15,0$ e $8,5$ Hz) e δ_{H} 5,04 ($J= 15,0$ e $8,5$ Hz) são sinais característicos dos hidrogênios da posição H-22 e H-23 do estigmasterol (**2**). O sinal de hidrogênio carbinólico (H-3) foi registrado como multipletto em δ_{H} 3,54 nos dois esteroides. Os sinais entre δ_{H} 0,70 e 2,25 são pertencentes aos hidrogênios metílicos, metínicos e metilênicos da mistura da mistura de β -sitosterol (**1**) e estigmasterol (**2**) (Tabela 1, Figura 1).

Tabela 1. Dados espectroscópicos das substâncias **1** e **2** identificadas nos resíduos de *D. excelsa*.

N°	RMN- ^1H		RMN- ^1H	
	δ_{H} : multi; J (Hz) ⁽¹⁾		δ_{H} : multi; J (Hz) ⁽²⁾	
	β -sitosterol (1)	estigmasterol (2)	β -sitosterol**	estigmasterol**
3	3,54 m	3,54 m	3,53 m	3,53 m
6	5,36 d (5,1 Hz)	5,36 d (5,1 Hz)	5,36 d (5,2 Hz)	5,36 d (5,2 Hz)
22	-	5,17 dd (8,5 e 15,0 Hz)	-	5,16 dd (8,5 e 15,1 Hz)
23	-	5,04 dd (8,5 e 15,0 Hz)	-	5,02 dd (8,5 e 15,1 Hz)

⁽¹⁾ CDCl_3 , 300 MHz; ⁽²⁾ CDCl_3 , 400 MHz; **Santos, 2023.

Conforme observado no espectro de RMN de ^1H na região de δ_{H} 4,71 (*sl*) e δ_{H} 4,68 (*d*; $J = 1,1$), os quais são sinais característicos de hidrogênios vinílicos, além da presença de dois dubletos no campo alto em δ_{H} 0,35 ($J= 4$ Hz) e 0,56 ($J=4$ Hz) com constante de acoplamento de $J= 4$ Hz característicos 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} 0,35 e 0,56 com o carbono em δ_{C} 29,9 (C-19) e a correlação do sinal em δ_{H} 3,31 (*dd*, $J= 10,5$ e $4,3$ Hz) com o carbono em δ_{C} 79,0 (C-3) característico do triterpeno **24-metileno-cicloartan-3 β -ol (3)** (Tabela 2, Figura 1).

Tabela 2. Dados espectroscópicos da substância **3** identificada nos resíduos de *D. excelsa*.

N°	^1H	^{13}C	^{13}C
	$\delta(\text{ppm});$ multi. J (Hz) ⁽¹⁾	$\delta(\text{ppm})$ ⁽²⁾	$\delta(\text{ppm})$ ⁽²⁾
	24-metileno-cicloartan-3 β -ol (3)		Santos <i>et al.</i> , 2023
3	3,31 dd (10,5 e 4,3 Hz)	79,0	78,8
19	0,35 (4 Hz); 0,56 (4 Hz)	29,9	29,9
24	-	156,8	156,9
24'	4,71 <i>sl</i> ; 4,68 <i>d</i> (1,15 Hz)	105,9	105,9

⁽¹⁾ CDCl_3 , 300 MHz; ⁽²⁾ CDCl_3 , 400 MHz.

Também foi possível observar sinais característicos do triterpeno do tipo ursano, pelo mapa de contorno do HSQC, o sinal de hidrogênio vinílico em δ_{H} 5,10 (*m*) (H-12) apresentou correlação com o δ_{C} 124,5 (C-12) e o sinal de hidrogênio oximetínico em δ_{H} 3,22 (*dd*, $J= 10,4$ e $4,5$ Hz) (H-3) apresentou correlação com δ_{C} 79,0 (C-3). Logo, conforme a análise do espectro

de RMN de ^{13}C , verificou-se a presença dos carbonos olefínicos em δ_{C} 124,4 (C-12) e 139,9 (C-13) característicos do triterpeno **α -amirina (4)** (Tabela 3, Figura 1).

Tabela 3. Dados espectroscópicos da substância **4** identificada nos resíduos de *D. excelsa*.

Nº	^1H	^{13}C	^{13}C
	$\delta(\text{ppm}); \text{multi. } J \text{ (Hz)}^{(1)}$	$\delta(\text{ppm})^{(2)}$	$\delta(\text{ppm})^{(3)}$
	α-amirina (4)		Lima <i>et al.</i> , 2004
3	3,22 <i>dd</i> ($J= 10,4$ e $4,5$ Hz)	79,0	79,0
12	5,10 <i>m</i>	124,5	123,7
13	-	139,9	139,6

⁽¹⁾ CDCl_3 , 300 MHz; ⁽²⁾ CDCl_3 , 75 MHz; ⁽³⁾ CDCl_3 , 100 MHz.

Os sinais observados no espectro de RMN ^{13}C em δ_{C} 117,7 e 146,1 sugere a presença de dupla endocíclica C-7/C-8 e em δ_{C} 125,4 e 130,4 de dupla C-24/C-25 da cadeia lateral dos triterpenos do tipo tirucalano. Conforme o HSQC, observou-se as correlações entre os multipletos em δ_{H} 5,26 (H-7) com δ_{C} 117,7 (C-7) e δ_{H} 5,03 (H-24) com δ_{C} 125,4 (C-24), sendo assim a substância sugerida como o triterpeno **tirucalol (5)** (Tabela 4, Figura 1).

Tabela 4. Dados espectroscópicos da substância **5** identificada nos resíduos de *D. excelsa*.

Nº	^1H	^{13}C	^{13}C
	$\delta(\text{ppm}); \text{multi. } J \text{ (Hz)}^{(1)}$	$\delta(\text{ppm})^{(2)}$	$\delta(\text{ppm})^{(3)}$
	tirucalol (5)		Lima <i>et al.</i> , 2004
3	3,20 <i>m</i>	80,0	79,2
7	5,26 <i>m</i>	117,7	117,8
8	-	146,1	145,8
24	5,03 <i>m</i>	125,4	125,1
25	-	130,4	130,8

⁽¹⁾ CDCl_3 , 300 MHz; ⁽²⁾ CDCl_3 , 75 MHz; ⁽³⁾ CDCl_3 , 100 MHz.

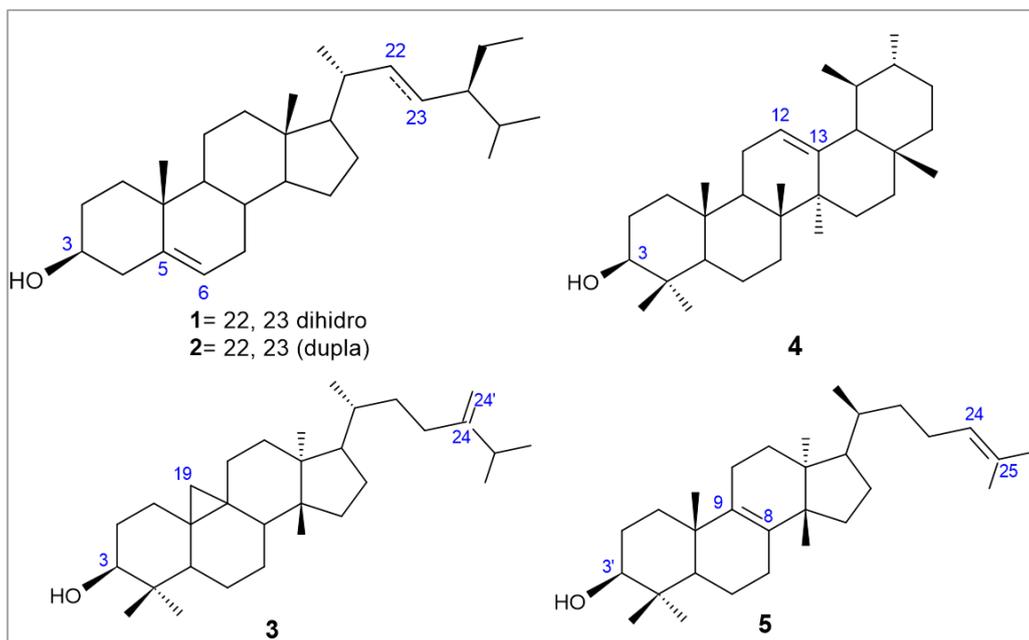




Figura 1. Metabólitos secundários identificados nos resíduos madeireiros de *D. excelsa*.

Conclusões

Este é o primeiro relato sobre o perfil metabólico do extrato apolar dos resíduos lenhosos de *D. excelsa* analisadas pela técnica de RMN (uni e bidimensionais). O estudo revelou que o extrato apolar apresenta a predominância de triterpenos e esteroides. É importante ressaltar a variedade de esqueletos de triterpenos identificados do tipo ursano, cicloartano e tirucalano. Esses resultados são de grande interesse por ser o primeiro estudo fitoquímico com a espécie *D. excelsa*, pois indicam a natureza química dos resíduos lenhosos, fornecendo informações sobre metabólitos secundários e agregando valor aos resíduos madeireiros.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado do Amazonas (FAPEAM pelas bolsas concedidas à Genésio Liarte da Cruz Neto (Edital 2024-2025 – PIBIC/INPA) e Maria da Paz Lima (Edital nº 013/2022 – Produtividade – CT&I).

Referências

- APG IV - Angiosperm Phylogeny Group. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 181, 1-20, 2016.
- BARBOSA, A. P.; PALMEIRA, R. C. F.; NASCIMENTO, C. S.; FEITOZA, D. S.; CUNHA, M. S. C. Leguminosas Florestais da Amazônia Central. I. Prospecção das Classes de Compostos Presentes na Casca de Espécies Arbóreas. *Revista Fitos*, 1, 47-54, 2006.
- COSTA, F. N.; CARDOSO, R. D. P.; MENDES, C. S.; RODRIGUES, P. R. G.; REIS, A. R. S. Natural resistance of seven amazon woods to xylophagous termite *Nasutitermes octopilis* (Banks). *Floresta e Ambiente*, 26, e20170145, 2019.
- Embrapa Amazônia Oriental. 2004. Espécies arbóreas da Amazônia nº 6: Angelim-vermelho, *Dinizia excelsa*. Embrapa Amazônia Oriental, Belém, PA. 6p.
- FERREIRA, G. C.; HOPKINS, M. J. G. & SECCO, R. S. Contribuição ao conhecimento morfológico das espécies de Leguminosae comercializadas no estado do Pará, como “angelim”. *Acta Amazônica*, 34, 219-232, 2004.
- GOUVEIA, F. N.; SILVEIRA, M. F.; GARLET, A. 2021. Natural durability and improved resistance of 20 Amazonian wood species after 30 years in ground contact. *Holzforschung*, 75, 892-899, 2021.
- LIMA, M.; BRAGA, P. A.; MACEDO, M. L.; SILVA, M. F. G. F.; FERREIRA, A. G.; FERNANDES, J. B.; VIEIRA, P. C. Phytochemistry of *Trattinnickia bursifolia*, *T. rhoifolia*, and *Dacryodes hopkinsii*: Chemosystematic implications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15, 385-394, 2004.
- LEWIS, G. P.; SIQUEIRA, G. S.; BANKS, H.; BRUNEAY, A. The majestic canopy-emergent genus *Dinizia* (leguminosae: Caesapinioideae), including a new species endemic to the Brazilian state of Espírito Santo. *Kew bulletin*, 72, 1-12, 2017.
- REIS, A. R. S.; REIS, L. P.; JÚNIOR, M. A.; CARVALHO, J. C.; SILVA, J. R. Natural resistance of four Amazon woods submitted to xylophagous fungal infection under laboratory conditions. *Madeira y bosques*, 23, 155-162, 2017.
- 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.

SANTOS, H. C. (2023). Fitoquímica e prospecção de princípios ativos em resíduos madeireiros de *Swietenia macrophylla* king.

SALEH, M. S.; JALIL, J.; ZAINALABIDIN, S.; ASMADI, A. Y.; MUSTAFA, N. H.; KAMISAH, Y. Genus *Parkia*: Phytochemical, medicinal uses, and pharmacological properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 22, 618-656, 2021.

SOUZA, P. B. A.; NASCIMENTO, C. C.; FREITAS, J. A.; LIMA, M. P. Wood residues from *Zygia racemosa* (Ducke) Barneby & J.W. Grimes: Secondary metabolites, physical properties and anatomical aspects of the wood. *International Journal for Innovation Education and Research*, 10, 257-267, 2022.

SPLETOZER, A. G.; SANTOS, C. R. D.; SANCHES, L. A.; GARLET, J. Plantas com potencial inseticida: enfoque em espécies amazônicas. *Ciência Florestal* 31, 974-997, 2021.

WANG, D. L.; SOWEMIMO, A.; GU, Y. C.; GAO, S.; LIU, H. B.; PROKSCH, P. Enterolacaciamine as a potential O-GlcNAcase activator from the leaves of *Enterolobium cyclocarpum*. *Fitoterapia*, 105, 89-92, 2015.