

Resíduos madeireiros do alburno de pau-rainha (*Brosimum rubescens*): Investigação de metabólitos secundários e alguns aspectos tecnológicos

Willian HAYASIDA¹, Maria da Paz LIMA², Claudete Catanhede NASCIMENTO³,
Antonio Gilberto FERREIRA⁴

RESUMO

Estudos fitoquímicos prévios com resíduos do cerne de pau-rainha (*Brosimum rubescens*), identificaram um alto teor de xantiletina, uma cumarina com potencial biológico. Dando prosseguimento aos estudos com serragens desta espécie, este estudo relata a densidade básica bem como o isolamento e identificação do triterpeno 3 β -acetoxi-olean-12-eno-28-al e do β -sitosterol nos extratos hexânico e metanólico do alburno da planta. A estrutura do triterpeno foi determinada com base nos espectros de RMN em 1D (¹H e ¹³C) e 2D (HSQC e HMBC) além de comparação com dados da literatura. A densidade básica encontrada para o alburno foi de 0,58 g cm⁻³ que, embora seja inferior a do cerne, poderá ser utilizada na confecção de vários produtos, inclusive em técnicas de marchetaria.

PALAVRAS-CHAVE: Moraceae, resíduos madeireiros, densidade, triterpeno oleanano

Residues of sapwood of "pau-rainha" (*Brosimum rubescens*): Investigation of secondary metabolites and some technological aspects

ABSTRACT

Previous phytochemical studies on residues of pau-rainha's heartwood (*Brosimum rubescens*) showed a high content of xanthyletin, a coumarin with biological potential. Continuing our studies with sawdust of this species, this work relates the basic density, isolation and identification of the triterpene 3 β -acetoxy-olean-12-ene-28-al and β -sitosterol in n-hexane and MeOH extracts of the plant's sapwood. The structure of the triterpene was determined on the basis of NMR spectra in 1D (¹H and ¹³C) and 2D (HSQC and HMBC) and comparison with literature data. The basic density found for sapwood was 0.58 g cm⁻³, that even so is inferior the one of heartwood, could be used in the confection of some products, also in marquetry techniques.

KEYWORDS: Moraceae, wood residues, density, oleanane triterpene

¹ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, CP 478, 69011-970 Manaus-AM. hayasida_willian@hotmail.com

² Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, CP 478, 69011-970 Manaus-AM. mdapaz@inpa.gov.br

³ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, CP 478, 69011-970 Manaus-AM. catanhed@inpa.gov.br

⁴ Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905, São Carlos-SP. giba@dq.ufscar.br

INTRODUÇÃO

Brosimum rubescens Taubert (Moraceae) é uma espécie de porte médio, cilíndrico, com diâmetro superior a 90 cm, casca com até 2 cm de espessura, cerne vermelho brilhante e alburno de tonalidade creme (alcançando de 15-20 cm) (INPA 2009; Silva 2002). O cerne desta madeira possui densidade alta ($0,90 \text{ g cm}^{-3}$) (Nascimento 2000) e alto valor comercial, sendo muito utilizada na movelaria decorativa, no entanto, o alburno não tem utilização comercial. No Amazonas, a espécie é conhecida como pau-rainha ou muirapiranga. Estudos químicos conduzidos por Hayasida *et al.* (2008) em serragens do cerne desta espécie, descartadas pelo setor madeireiro, resultaram no isolamento de um alto percentual (2,35%) de xantiletina. Esta cumarina tem sido reportada pelo seu potencial biológico, no qual se incluem as atividades antiplaquetária (Teng *et al.* 1992), antifúngica (Godoy *et al.* 2005) e herbicida (Anaya *et al.* 2005). Dando prosseguimento aos estudos desta espécie, este trabalho relata a densidade básica da madeira e a identificação de triterpeno e esteróide em extratos obtidos com solventes orgânicos, a partir das serragens do alburno.

MATERIAL E MÉTODOS

Procedimentos Experimentais Gerais

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro Bruker DRX-400, utilizando-se clorofórmio deuterado na dissolução das amostras e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Para a cromatografia em coluna utilizou-se gel de sílica 70-230 mesh (Merck, Darmstadt). Nas análises em camada delgada (CCD) foram usadas cromatofolhas de alumínio com sílica gel 60 (Merck, Darmstadt), reveladas com luz UV e solução alcoólica de vanilina/ácido sulfúrico.

Obtenção dos Resíduos e Identificação da Espécie Madeireira

Os resíduos do alburno (sobras de madeira) obtidos na empresa Mil Madeireira localizada Km 234 da AM-010 (Manaus-Itacoatiara), foram provenientes do processo de desdobro da tora de madeira certificada de pau-rainha a qual possui alburno e cerne diferenciado. Esta empresa bem como as demais serrarias do Amazonas que trabalham com desdobro, desprezam a parte externa do tronco (alburno). Estes resíduos foram secos na estufa solar da Coordenação de Pesquisas em Produtos Florestais – CPPF do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA. A identificação foi realizada na Xiloteca da Coordenação de Pesquisas em Produtos Florestais por análises anatômicas e comparação com as amostras depositadas no acervo X-10075, X-10076 e X-10077.

Determinação da Densidade Básica

A densidade básica foi determinada em corpos de prova de madeira com dimensões de $2 \times 2 \times 3 \text{ cm}$, retirados dos resíduos de alburno. Os corpos de prova foram imersos em água até a saturação completa do material lenhoso (aproximadamente 15 dias). A determinação do volume verde foi efetuado pelo método de deslocamento de líquido em amostras saturadas enquanto o peso seco foi obtido após secagem em estufa, a $105^\circ \pm 3^\circ \text{C}$, até peso constante. A densidade básica foi calculada utilizando-se a expressão $Db = Ps/Vs$, sendo a média desta propriedade calculada pela média aritmética dos valores obtidos para os respectivos corpos de prova.

Onde:

Db = densidade básica (g cm^{-3})

Ps - Peso do corpo de prova seco (g)

Vs = volume do corpo de prova em estado saturado (cm^3)

Preparação dos Extratos e Isolamento dos Constituintes Químicos

Para a preparação dos extratos, serragem do alburno foi obtida no Laboratório de Engenharia de Artefatos de Madeira (LEAM), gerada durante o processo produtivo da confecção de artefatos de madeira. Assim, cerca 100 g da serragem foi submetida à extração em temperatura ambiente, sucessivamente, com hexano e metanol (sete dias em cada solvente) e os extratos brutos obtidos após a remoção do solvente por destilação sob pressão reduzida. O extrato obtido em hexano (360 mg) apresentou precipitado o qual foi tratado com acetona, fornecendo o triterpeno 1 (5 mg; 4,93%). O extrato obtido em metanol (820 mg) foi fracionado em coluna ($h \times \varnothing = 20 \times 2 \text{ cm}$) de sílica gel (70-230 mesh) eluída em CH_2Cl_2 e $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (9:1- 1:1), fornecendo o β -sitosterol 2 (49 mg; 5,97%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A substância 1 foi obtida como um sólido amorfo. O espectro de RMN ^1H mostrou sinais de sete metilas em singlete (δ 0,73; 0,85; 0,86; 0,91; 0,92; 0,93 e 1,13) além de uma metila de acetato em δ 2,04 (s), compatíveis com a estrutura de um triterpeno acetilado. O sinal em δ 5,34 (t, $J = 3,6 \text{ Hz}$) indicou a presença de hidrogênio olefínico. O hidrogênio metínico verificado em δ 4,49 como duplo dubleto (10 e 6 Hz) é indicativo de acetoxila equatorial em C-3; o sinal de aldeído foi verificado em δ 9,4 (s). O espectro de RMN ^{13}C (Tabela 1) mostrou carbonos olefínicos característicos de triterpeno do tipo oleanano em δ 123,2 e 143,0; carbonilas em δ 207,5 (aldeído) e 171,0 (acetato). O experimento de correlação à longa distância (HMBC) mostrou a correlação do hidrogênio em δ 4,49 com o carbono carbonílico em δ 171,0, confirmando a posição da acetoxila. As correlações

dos sinais em δ 1,98 (H-16) e δ 1,43 (H-22) com o carbono carbonílico em δ 207,5 justificaram o posicionamento do aldeído em C-28 (Tabela 2). Estes dados revelaram semelhança com os registrados na literatura para o triterpeno da série oleanano 1a, previamente isolado de *Celastrus stephanotifolius* (Celastraceae) (Chen *et al.* 1999), diferindo, entretanto, pela presença do grupo acetato ao invés de caferato em C-3. Assim, o triterpeno 1 foi identificado como 3β -acetoxi-olean-12-eno-28-al (figura 1). Na família Moraceae tem sido registrada a presença de triterpenos naturalmente acetilados em C-3 ou C-12 em espécies dos gêneros *Dorstenia* (Vilegas *et al.* 1997; Balestrin *et al.* 2008) e *Ficus* (Chiang *et al.* 2001; Chiang *et al.* 2005; Kuo *et al.* 1999; Tuyen *et al.* 1999; Simo *et al.* 2008).

Tabela 1 - Deslocamentos químicos (δ) nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C de 1

Posição	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^{13}C
	(400 MHz, CDCl_3) (1) Experimental	(100 MHz, CDCl_3) (1) Experimental	(100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$) (1a) Literatura
1	1,69-1,66 (m)	38,2	38,3
2	1,69-1,66 (m, H-2a) 1,88 (m, H-2b)	23,4	23,7
3	4,49 (dd, $J = 10$ e 6 Hz)	80,9	80,4
4		37,7	38,1
5	0,82 (dl)	55,3	55,5
6	1,56 (m)	18,2	18,4
7	1,36 (m)	33,1	33,3
8		39,6	39,8
9	1,69-1,66 (m)	47,5	47,7
10		36,9	37,1
11	1,88 (m)	23,5	24,1
12	5,34 (t, $J = 3,6$ Hz)	123,2	123,3
13		143,0	143,4
14		41,7	41,9
15	1,06 (m)	26,7	27,0
16	1,98 (dl)	22,1	22,3
17		49,1	49,2
18	2,63 (dl)	40,4	40,7
19	1,69-1,66 (m)	45,6	45,7
20		30,6	30,7
21	1,43-1,36 (m)	27,7	28,1
22	1,43-1,36 (m)	32,7	32,9
23	0,86 (s)	28,0	28,2
24	0,85 (s)	16,7	17,3
25	0,93 (s)	15,4	15,4
26	0,73 (s)	17,0	17,2
27	1,13 (s)	25,5	25,7
28		207,5	207,4
29	0,91 (s)	33,1	33,1
30	0,92 (s)	23,4	23,5
H-C=O	9,4 (s)		
CH_3CO	2,04 (s)	21,30	
CH_2CO		171,00	

Sinais adicionais de 1a: 115,5 (C-8'), 115,9 (C-1'), 116,8 (C-4'), 122,1 (C-5'), 126,9 (C-6'), 145,7 (C-7'), 147,7 (C-2'), 150,5 (C-3'), 167,4 (C-9')

Tabela 2 - Principais correções observadas no HMBC de 1

Nº	HSQC		HMBC	
	δ_{H}	δ_{C} ($^1\text{J}_{\text{C-H}}$)	C ($^2\text{J}_{\text{C-H}}$)	C ($^3\text{J}_{\text{C-H}}$)
3	4,49	80,9		16,7 (Me-24) 28,0 (Me-23) 171,0 (CH_2CO)
11	1,88	23,5	123,2 (C-12)	143,0 (C-13)
12	5,34	123,2	23,5 (C-11)	47,5 (C-9) 41,7 (C-14)
16	1,98	22,1		207,5 (C-28)
22	1,43	32,7		207,5 (C-28)
23	0,86	28,0	37,7 (C-4)	55,3 (C-5) 80,9 (C-3)
24	0,85	16,7		55,3 (C-5) 80,9 (C-3)
28	9,4	207,5		40,4 (C-18)

Deslocamento químico (δ , ppm) e constante de acoplamento (J , Hz, em parênteses) HSQC e HMBC (400/100 MHz, CDCl_3)

Na análise por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), a substância 2 apresentou o mesmo R_f do padrão de β -sitosterol de uma amostra disponível no laboratório, previamente identificada com base em RMN ^1H e ^{13}C . Embora este esteróide de ampla ocorrência no reino vegetal, ainda não havia sido detectado no cerne de pau-rainha. O teor extrativo obtido do alburno de pau-rainha foi de 1,18%, considerado baixo quando comparado ao teor do cerne (9,87%), rico em xantiletina (Hayasida *et al.* 2008). A ausência desta cumarina no alburno foi evidenciada pela análise em CCD (eluída em CH_2Cl_2) dos extratos orgânicos utilizando-se xantiletina padrão, isolada do cerne.

O valor da densidade básica nas amostras de alburno de pau-rainha foi de $0,58 \text{ g cm}^{-3}$, evidenciando que embora esta madeira apresente densidade inferior a do cerne, poderá ser utilizada na confecção de vários produtos, tendo em

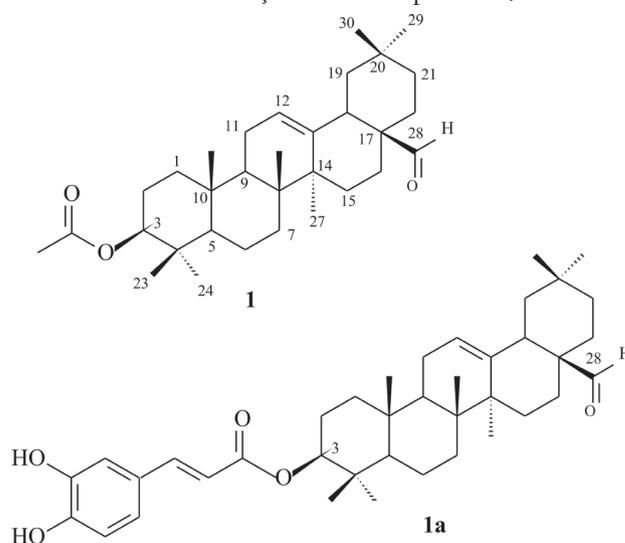


Figura 1 - Estruturas químicas dos triterpenos tipo oleanano 1 e 1a

vista a semelhança com a densidade do cardeiro (*Scleronema micranthum*, Bombacaceae) que é de 0,59 g cm⁻³ e cuja madeira faz parte do processo de produção de 70% das serrarias da cidade de Manaus e alguns municípios da Região Amazônica. Tem sido observado em algumas serrarias que determinadas espécies florestais da Amazônia possuem cerne e alburno diferenciado, no entanto apenas o lenho do cerne é comercializado, contribuindo de certa forma para o desperdício de madeira. A literatura não disponibiliza conhecimentos tecnológicos sobre a madeira do alburno.

Com a densidade encontrada no alburno de pau-rainha, sugere-se o seu uso em técnicas de marchetaria, a qual requer utilização de madeira de baixa e média resistência devido à porosidade. Esta propriedade facilita a aderência com outras madeiras de maiores densidades, além de proporcionar o contraste com as madeiras escuras (geralmente com alta densidade).

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pela bolsa de Iniciação Científica concedida (Willian Hayasida).

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Anaya, A.L.; Rubalcava, M.M.; Ortega, R.C.; Santana, C.G.; Monterrubio, P.N.S.; Bautista, B.E.H.; Rachel, M.R. 2005. Allelochemicals from *Stauranthus perforatus*, a Rutaceae tree of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Phytochemistry*, 66(4): 487-494.
- Balestrin, L.; Dias, J.F.G.; Dall' Stella, D.S.G.; Miguel, M.D. 2008. Contribuição ao estudo fitoquímico de *Dorstenia multififormis* Miquel (Moraceae) com abordagem em atividade antioxidante. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 18(2): 230-235.
- Chen, B.; Duan, D.; Takaishi, Y. 1999. Triterpene caffeoyl esters and diterpenes from *Celastrus stephanotifolius*. *Phytochemistry*, 51(5): 683-687.
- Chiang, Y.M.; Su, J.K.; Liu, Y.H.; Kuo, Y.H. 2001. New cyclopropyl-triterpenoids from the aerial roots of *Ficus microcarpa*. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 49(5):581-583.
- Chiang, Y.M.; Chang, J.Y.; Kuo, C.C.; Chang, C.Y.; Kuo, Y.H. 2005. Cytotoxic triterpenes from the aerial roots of *Ficus microcarpa*. *Phytochemistry*, 66(4): 495-501.
- 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. Inhibition of the symbiotic fungus of leaf-cutting ants by coumarins. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(3B): 669-672.
- 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
- INPA 2009. (<http://www.inpa.gov.br/madeiras/>). Acesso em novembro 2009.
- Kuo, Y.H.; Chaiang, Y.M. 1999. Five New Taraxastane-Type Triterpenes from the aerial roots of *Ficus microcarpa*. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 47(4): 498-500.
- Nascimento, C.C. 2000. Variabilidade e desenvolvimento de modelos para estimar propriedades da madeira de quatro espécies da Amazônia. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Fundação Universidade do Amazonas, Manaus, Amazonas. 154 pp.
- Silva, A.C. 2002. *Madeiras da Amazônia: características gerais, nome vulgar e usos*. Manaus: Edição SEBRAE. 237 pp.
- Simo, C.C.F.; Kouam, S.F.; Poumale, H.M.P.; Simo, I.K.; Ngadjui, B.T.; Green, I.R.; Krohn, k. 2008. Benjaminamide: A new ceramide and other compounds from the twigs of *Ficus benjamina* (Moraceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 36:238-243.
- 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 (5): 549-557.
- Tuyen, N.V.; Kim, D.S.H.L.; Fong, H.S.; Soejarto, D.D.; Khanh, T.C.; Tri, M.V.; Xuan, L.T. 1999. Structure elucidation of two triterpenoids from *Ficus fistulosa*. *Phytochemistry*, 50(3): 467-469.
- Vilegas J.H.Y.; Lancas, F.M.; Vilegas, W.; Pozetti, G.L. 1997. Further triterpenes, steroids and furocoumarins from Brazilian medicinal plants of *Dorstenia* genus (Moraceae). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 8(5): 529-535.

Recebido em 19/02/2010

Aceito em 05/07/2010