

ESTUDO QUÍMICO DAS FOLHAS JOVENS DA ESPÉCIE *Copernicia prunifera* (Miller) H.E. Moore (ARECACEAE)

Elyana Costa Silva (bolsista PIBIC/CNPq), Mariana Helena Chaves (orientadora, Depto. de Química – UFPI), Buana Carvalho de Almeida (colaboradora, Mestrado em Química - UFPI)

Introdução

A família Arecaceae é constituída por aproximadamente 200 gêneros e 1500 espécies de palmeiras com distribuição pantropical. Dentre estas, encontra-se a *Copernicia prunifera* (Miller) H.E. Moore, conhecida popularmente por carnaúba e geograficamente distribuída nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Maranhão e Piauí.

A raiz da carnaúba é usada como depurativa e diurética, e de forma tópica contra úlceras externas, dermatite, reumatismo e artrite (AGRA et al., 2007). O extrato EtOH da raiz apresenta baixo teor de compostos fenólicos e baixa atividade antioxidante (SOUSA et al., 2007).

As folhas da carnaúba são recobertas por uma cera constituída de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, ácidos graxos hidroxilados, álcoois de cadeia longa, dióis, derivados do ácido cinâmico e ésteres, sendo o principal constituinte o cerotato de miricila, (C₂₅H₅₁CO₂C₃₀H₆₁) (CYSNE et al., 2006; WANG et al., 2001).

A cera de carnaúba é utilizada na fabricação de cosméticos e produtos de limpeza, filmes plásticos e fotográficos, na composição de revestimentos, impermeabilizantes, lubrificantes, vernizes, papel-carbono, dentre outros (PVP, 2012), entretanto a composição química relativa a metabólitos secundários das folhas e da cera da carnaúba é pouco conhecida.

O presente trabalho teve como objetivo extrair, isolar e identificar a estrutura de metabólitos secundários das folhas jovens de carnaúba.

Metodologia

Preparação dos extratos. As folhas jovens de *Copernicia prunifera* (Miller) H.E. Moore foram secas à temperatura ambiente, moídas em moinho de facas fornecendo 829 g. O material vegetal moído foi posteriormente submetido à maceração por três vezes com hexano, seguida de etanol. Após remoção do solvente orgânico por destilação em evaporador rotativo, seguido de liofilização foi obtido o extrato hexânico (30 g, 3,6%) e o extrato EOH (19 g, 2,3%).

Fracionamento do extrato hexânico. O extrato hexânico (12 g) foi submetido à cromatografia em coluna de gel de sílica eluída com hexano-AcOEt em ordem crescente de polaridade. Foram obtidas 157 frações as quais foram analisadas por CCD e reunidas em dezenove grupos. Os grupos EHF-53, EHF-78, e EHF-85 foram submetidos a novos fracionamentos por meio de cromatografia em coluna de Sephadex LH-20 eluída com hexano-CH₂Cl₂ (1:4) e coluna de gel de sílica eluída com hexano-AcOEt em ordem crescente de polaridade, fornecendo 23 mg da mistura dos compostos **1+2**, 16 mg do composto **3** e 13 mg do composto **4**, respectivamente.

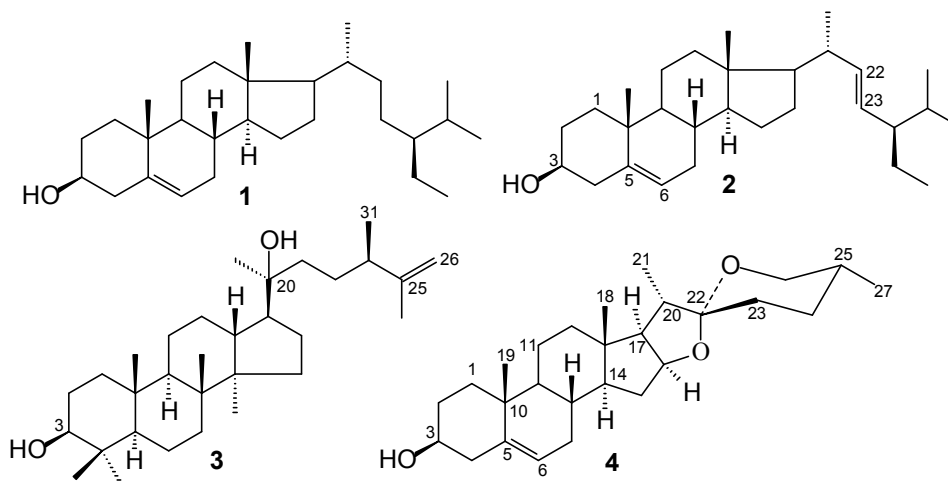
Resultados e Discussão

O fracionamento da fração hexânica resultou no isolamento da mistura de dois esteroides (**1+2**), um triterpenoide (**3**) e uma aglicona de saponina esteroidal (**4**). As estruturas destas

substâncias foram identificadas pela análise dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (Figura 1).

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C da mistura dos compostos **1+2** foram consistentes com os dados relatados por De-Eknamkul e Potduang (2003) para os esteroides sitosterol (**1**) e estigmasterol (**2**). A comparação da integração dos sinais em δ 5,34 (H-6) e δ 5,15 (H-22) do espectro de RMN ^1H permitiu calcular os percentuais de 90% para o sitosterol e 10% para o estigmasterol.

FIGURA 1. Estrutura dos compostos isolados de *Copernicia prunifera*



O espectro de RMN ^1H do composto **3** sugeriu a presença de um triterpenóide 3 β -OH, caracterizado pelo sinal em δ 3,21 (dd, $J=5$ e 15 Hz, H-3) e pelos sinais de grupos metílicos situados entre δ 0,78 e 1,67. Verificou-se ainda, a presença de um duplete largo em δ 4,69 (d, $J=5$ Hz, H-26) referente a dois hidrogênios olefínicos em ligação dupla *gem*-dissubstituída. O espectro de RMN ^{13}C apresentou 31 sinais, destes, o sinal em δ 79,4 foi atribuído ao carbono oximetínico (C-3), δ 75,7 ao carbono carbinólico (C-20), enquanto os sinais em δ 150,3 e 109,9 são referentes a C-25 e C-26, respectivamente da ligação dupla *gem*-dissubstituída. A comparação dos dados obtidos com os relatados por Cysne et al. (2006) permitiu identificar a estrutura do triterpenóide (24R*)-metildamar-25-eno-3 β -20-diol, comumente denominado carnaubadiol (**3**) e relatado anteriormente da cera de carnaúba (CYSNE et al., 2006).

O espectro de RMN ^1H do composto **4** apresentou sinais característicos de esteroides Δ^5 , evidenciado pelo multiplete em δ 4,42 atribuído a H-6, um multiplete em δ 3,53 referente a H-3, juntamente com dois simpletos em δ 0,80 e 1,04 correspondentes aos hidrogênios H-18 e H-19 dos grupos metílicos em carbonos não hidrogenados. Foi observado ainda, dois dupletos em δ 0,98 ($J=10$ Hz), e δ 0,79 ($J=5$ Hz) referentes a grupos metílicos C-21 e C-27, um duplo duplete em δ 4,42 (dd, $J=5$ e 15 Hz) e um multiplete entre δ 3,36 e 3,41 característicos de hidrogênios em carbonos ligados a oxigênio.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou 27 sinais, destes, δ 71,8, 121,5 e 140,9 foram atribuídos a C-3, C-6 e C-5 respectivamente do núcleo esteroidal (DE-EKNAMKUL e POTDUANG, 2003). O sinal em δ 109,4 é indicativo do carbono cetálico (C-22) em aglicona de saponina esteroidal com esqueleto estirostano (ESPEJO et al., 1982), sendo confirmado pelos sinais em δ 80,9 e 66,9

correspondentes aos carbonos oximetínico (C-16) do anel furano e oximetilênico (C-26) do anel pirano, respectivamente. A metila em C-25 de sapogenina esteroidal pode apresentar configuração 25α (CH₃-27 equatorial), que é mais comum, ou 25β (CH₃-27 axial). No espectro de RMN ¹³C, a diferença entre estas duas configurações é definida pelo deslocamento químico de C-25 e C-27. Na configuração 25α o deslocamento químico de C-27 é δ 17,3 e de C-25 é δ 30,6, enquanto na configuração 25β o deslocamento químico de C-27 é δ 14,9 e de C-25 é δ 26,4 (ESPEJO et al., 1982). O espectro do composto **4** apresentou sinais em δ 17,2 (C-27) e 30,4 (C-25), portanto, a configuração é 25α (CH₃-27 equatorial). Os dados de RMN obtidos mostraram-se consistentes com os relatados por Espejo et al. (1982), permitindo identificar a estrutura da diosgenina (**4**).

Conclusão

O extrato hexânico das folhas jovens de carnaúba apresentou uma predominância de cera, entretanto foram isolados por métodos cromatográficos, quatro metabólitos secundários, os quais foram identificados por métodos espectroscópicos de RMN ¹H e ¹³C como sendo os esteróides sitosterol e estigmasterol, comumente encontrados no reino vegetal, o triterpenoide carnaubadiol, anteriormente relatado em cera de carnaúba, e a diosgenina, uma aglicona de saponina esteroidal do tipo espirostano. A diosgenina é comumente encontrada como glicosídeo em monocotiledonea, especialmente nas famílias Dioscoreaceae, Agavaceae e Liliaceae. Este é o primeiro relato da ocorrência de diosgenina em folhas de carnaúba e na família Arecaceae.

Apoio: CNPq e CAPES pelas bolsas e apoio financeiro.

Referências

- AGRA, M. F.; FRANÇA, P. F.; BARBOSA-FILHO, J. M. Synopsis of the plants known as medicinal and poisonous in Northeast of Brazil. **Revista Brasileira Farmacognosia**, v. 17, p. 114-140, 2007.
- CYSNE, J. B.; BRAZ-FILHO, R.; ASSUNÇÃO, M. V.; UCHOA, D. E. A.; SILVEIRA, E. R.; PESSOA, O. D. L. Spectral Assignments and Reference Data. **Magnetic Resonance Chemistry**, v. 44, p. 641-643, 2006.
- DE-EKNAMKUL, W.; POTDUANG, B. Biosynthesis of β -sitosterol and estigmasterol in *Croton sublyratus* proceeds via a mixed origin of isoprene units. **Phytochemistry**, v. 62, p. 389-398, 2003.
- ESPEJO, O.; LLAVOT, J. C.; JUNG, H. GIRAL, F. Spirosatic diosgenin precursors from *Dioscorea Composita* tubers. **Phytochemistry**, v. 21, p. 413-416, 1982.
- SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JÚNIOR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H.; Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.
- WANG, L.; ANDO, S.; ISHIDA, Y.; OTHANI, H.; TSUGE, S.; NAKAYAMA, T. Quantitative and discriminative analysis of carnauba waxes by reactive pyrolysis-GC in the presence of organic alkali using a vertical microfurnace pyrolyzer. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58, p. 525-537, 2001.

www.pvp.com.br, acessado em 14 de janeiro de 2012.

Palavras-chave: Cera de carnaúba. *Copernicia prunifera*. Isoprenoides.