EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NAFTOQUINONAS DE MADEIRA DE DEMOLIÇÃO DE IPÊ (*Tabebuia spp.*)

Helena Valentina Nogueira Fabbri, Antônio Kruger Zocolotti do Amaral, Gustavo Viana de Castro, Paola Angelica Dias dos Santos, Eliane Valeria de Barros, Tércio da Silva de Souza.

Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) /Campus Vitória, Avenida Vitória, 1729, Jucutuquara - 29040 780 - Vitória-ES, Brasil, helena.tinah@gmail.com, amaral.a.k.z@gmail.com, gustavo.kize@gmail.com, paola@ifes.edu.br, ebarros@ifes.edu.br, tssouza@ifes.edu.br

Resumo

As naftoquinonas são metabólitos secundários de interesse devido às suas diversas atividades biológicas, destacando-se o lapachol. Este trabalho investigou a extração, purificação e caracterização de compostos naftoquinônicos presentes em madeira de demolição de ipê-roxo, visando à valorização desse resíduo. Foram avaliados, em triplicata, os métodos Soxhlet com hexano e extração ácido-base com Na_2CO_3 a 1%, seguida de precipitação com HCl 6 mol L^{-1}, obtendo-se rendimentos de 0,90 ± 0,01% e 0,88 ± 0,18%, respectivamente. A purificação por cromatografia em sílica gel apresentou rendimento de 0,62% e recuperação de 49,05%. A caracterização por RMN de ^{1}H e ^{13}C indicou uma estrutura naftoquinônica ciclizada, enquanto a ESI^{-}-HRMS/MS apresentou $[M - H]^{-}$ em m/z 241,0871, compatível com $C_{15}H_{14}O_3$ e erro de +0,4 ppm. A faixa de fusão de 108–119 °C, associada aos dados espectroscópicos e espectrométricos, reforçou a atribuição da fração como enriquecida em um derivado estruturalmente compatível com α-lapachona. Os resultados demonstram que a madeira de demolição de ipê-roxo preserva compostos naftoquinônicos de interesse químico, evidenciando seu potencial de valorização como fonte de produtos naturais.

Palavras-chave: *Handroanthus spp.*, lapachol, α-lapachona, espectrometria de massas, RMN, madeira de demolição..

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Introdução

As naftoquinonas constituem uma classe de metabólitos secundários amplamente distribuída em organismos naturais. Entre elas, destaca-se o lapachol, composto encontrado no cerne de espécies da família Bignoniaceae e particularmente associado à madeira de ipês (Pinto et al., 2024). Sua estrutura permite a obtenção de diferentes derivados, incluindo α- e β-lapachona, por transformações envolvendo sua cadeia lateral.

A obtenção do lapachol a partir da madeira pode ser realizada por diferentes procedimentos. O método ácido-base explora o caráter ácido de sua hidroxila fenólica, enquanto a extração com solventes apolares permite a recuperação direta de compostos solúveis da matriz vegetal (Barbosa; Diniz Neto, 2013; Pinto et al., 2024). Entretanto, as características da matéria-prima e as condições de processamento podem influenciar tanto o rendimento quanto a composição das frações obtidas.

Nesse contexto, o presente trabalho investigou a obtenção de compostos naftoquinônicos a partir de madeira de ipê proveniente de demolição, comparando extrações por Soxhlet com hexano e por via ácido-base. As frações obtidas foram avaliadas por RMN de 1H e 13C, espectrometria de massas de alta resolução e ponto de fusão, visando à caracterização estrutural dos compostos isolados.

Metodologia

Material vegetal e extração das naftoquinônas

Utilizou-se madeira de demolição identificada como ipê-roxo (*Tabebuia spp.*, Bignoniaceae). Após a remoção das camadas superficiais, o cerne foi triturado e armazenado à temperatura ambiente. Foram empregados dois procedimentos, realizados em triplicata.

No Método A, aproximadamente 50 g de serragem foram submetidos à extração em Soxhlet com 200 mL de hexano. O extrato foi concentrado, submetido a sucessivas extrações, cristalizado a frio, filtrado e seco a 80°C por 1 h.

No Método B, aproximadamente 50 g de serragem foram extraídos com solução de Na_2CO_3 a 1% (m/v) durante 40 min. Após filtração, o extrato foi acidificado com HCl 6 mol L^{-1}, e o precipitado formado foi recuperado por filtração e seco a 80 °C. Parte do material foi purificada em coluna de sílica gel utilizando acetato de etila/hexano (3:7, v/v). Os rendimentos foram determinados gravimetricamente.

Caracterização estrutural

O ponto de fusão foi determinado pelo método do tubo capilar. A caracterização estrutural foi realizada por HRMS/MS em Orbitrap Exploris 120 e por RMN de 1H e 13C em espectrômetro Varian VNMR S80, utilizando $CDCl_3$ como solvente.

Resultados

Tabela 1. Rendimentos mássicos acumulados obtidos pelas extrações Soxhlet com hexano e ácido-base, realizadas em triplicata

Método / Experimento	Massa de ipê (g)	Massa acumulada isolada (g)	Rendimento acumulado (%)	Rendimento médio (% ± desvio-padrão)
Soxhlet (hexano)	—	—	—	0,90 ± 0,01
Extração 1	50,005	0,445	0,89	—
Extração 2	50,002	0,452	0,90	—
Extração 3	50,010	0,455	0,91	—
Via ácido-base (bruto)	—	—	—	0,88 ± 0,18
Extração 1	30,028	0,270	0,90	—
Extração 2	30,019	0,312	1,04	—
Extração 3	40,062	0,271	0,68	—

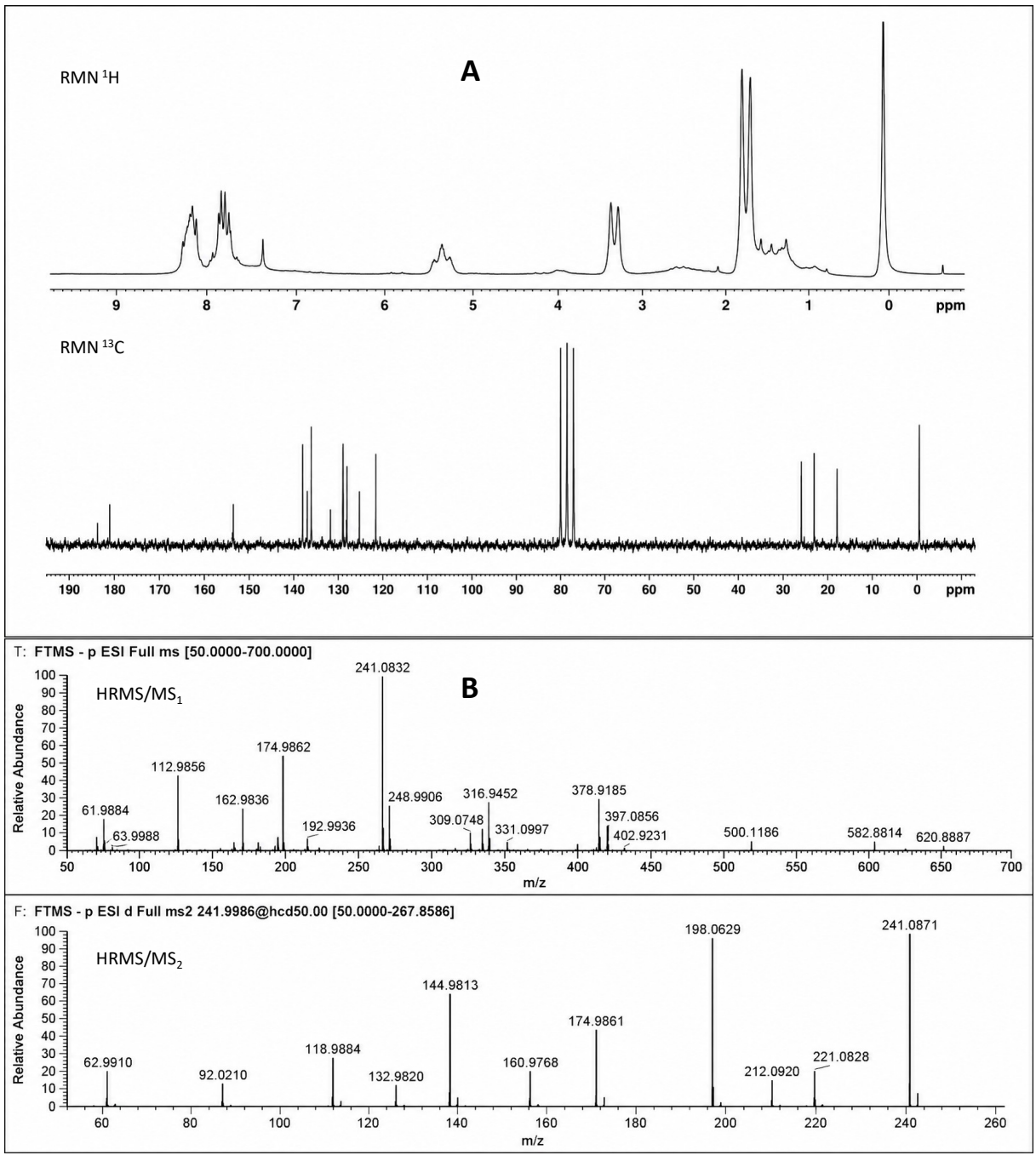
Fonte: Próprio autor

Tabela 2. Parâmetros gravimétricos da purificação cromatográfica do extrato ácido-base de *Tabebuia* spp.

Parâmetro	Valor experimental
Massa de madeira de ipê processada (g)	100,109
Massa de extrato bruto/impuro obtido (g)	1,268
Rendimento bruto de extração (%)	1,27
Massa de sólido purificado obtido (g)	0,622
Rendimento real purificado (%)	0,62
Eficiência do processo de purificação (%)	49,05

Fonte: Próprio autor

Figura 1. Caracterização do composto isolado a partir do cerne de *Tabebuia spp.*



Legenda: A - Espectros de RMN de ^{1}H e ^{13}C; B - Espectros de massas de alta resolução em modo de ionização por eletrospray negativo (ESI^{-}-HRMS/MS)

Fonte: Próprio autor

Tabela 3. Fragmentação por ESI^{-}-HRMS/MS (HCD 50%) do íon precursor em *m/z* 241,0871

m/z Observado	Fórmula Proposta	Erro (ppm)	Atribuição estrutural Interpretação
241,0871	$[C_{15}H_{13}O_3]^-$	+0,4	Íon precursor $[M - H]^-$

226,0633	$[C_{14}H_{10}O_3]^{\bullet-}$	−0,9	Perda de radical metila ($\bullet CH_3$)
213,0920	$[C_{14}H_{13}O_2]^-$	+0,5	Perda neutra de CO
186,0323	$[C_{11}H_6O_3]^-$	−0,6	Pico base; fragmentação da cadeia lateral
174,9561	$[C_{10}H_7O_3]^-$	+1,2	Fragmentação associada à eliminação da porção alifática
146,9613	$[C_9H_7O_2]^-$	−0,5	Eliminação subsequente de CO
118,9664	$[C_8H_7O]^-$	−0,8	Fragmentação adicional do sistema dicarbonílico

Fonte: Próprio autor

Discussão

Extração e purificação

Foram obtidas frações naftoquinônicas da madeira de demolição por extração em Soxhlet com hexano e por via ácido-base (Tabela 1). A extração em Soxhlet apresentou rendimento médio de 0,90 ± 0,01%, com baixa dispersão entre as determinações. O procedimento ácido-base apresentou rendimento bruto de 0,88 ± 0,18%, com maior variabilidade, possivelmente relacionada às etapas de solubilização, acidificação, precipitação e filtração. Embora os rendimentos médios tenham sido semelhantes, os extratos podem apresentar composições distintas, pois os métodos exploram diferentes propriedades dos constituintes da matriz.

Uma fração do extrato ácido-base foi submetida à purificação cromatográfica para avaliar a contribuição de compostos co-extraídos (Tabela 2). A partir de 100,109 g de madeira, foram obtidos 1,268 g de extrato bruto (1,27%). Após a purificação, foram recuperados 0,622 g de sólido, correspondentes a 0,62% da massa inicial e a 49,05% do extrato bruto. A redução da massa evidencia a presença significativa de componentes co-extraídos e demonstra que o rendimento bruto não representa isoladamente a quantidade da fração naftoquinônica de interesse.

Caracterização estrutural

Os espectros de RMN de 1H e 13C forneceram informações relevantes para a caracterização da substância isolada (Figura 1A). O espectro de 13C apresentou 15 sinais distintos, compatíveis com uma estrutura contendo 15 átomos de carbono. Foram observadas carbonilas quinônicas em δC 184,60 e 181,73 ppm, sinais aromáticos e olefínicos entre δC 119,66 e 152,74 ppm e carbonos sp^3 ligados a oxigênio em δC 78,63 e 75,45 ppm. O conjunto dos dados, associado ao espectro de 1H, indica uma estrutura com cadeia lateral ciclizada, diferindo do perfil esperado para o lapachol acíclico e sendo compatível com derivados como a α-lapachona (Castro et al., 2026).

A análise por HRMS/MS no modo negativo (Figura 1B e Tabela 3) evidenciou o íon $[M - H]^-$ em m/z 241,0871, compatível com $[C_{15}H_{13}O_3]^-$ e erro de +0,4 ppm. O padrão de fragmentação, envolvendo perdas associadas à cadeia lateral e a grupos carbonílicos, apresentou baixo erro de massa e forneceu suporte adicional para a presença de um composto naftoquinônico de estrutura ciclizada.

O sólido purificado apresentou faixa de fusão de 108–119°C, inferior à faixa de 139–140°C descrita para o lapachol acíclico e próxima aos valores reportados para a α-lapachona, em torno de 117–118°C (Pinto et al., 2024; Oliveira et al., 2018). A amplitude da faixa observada indica a presença de impurezas ou de mais de uma espécie química.

A convergência dos dados de RMN, HRMS/MS e ponto de fusão indica que a fração purificada apresenta características compatíveis com um composto naftoquinônico enriquecido em α-lapachona. A presença de derivados ciclizados do lapachol pode estar relacionada ao envelhecimento da madeira e às condições de processamento, particularmente ao tratamento ácido e térmico (Delarmelina et al., 2019; Segoloni; Di Maria, 2018; El-Hawary et al., 2021; Macêdo; Nascimento, 2001).

Em comparação com estudos realizados com madeira ou resíduos mais recentes, os rendimentos inferiores obtidos no presente trabalho podem estar relacionados às particularidades da matriz de demolição, submetida a décadas de envelhecimento e exposição ambiental. Entretanto, diferenças relacionadas à espécie, origem da madeira e procedimentos experimentais também podem ter contribuído para essa variação (Barbosa; Diniz Neto, 2013; Pinto et al., 2024).

A confirmação inequívoca da estrutura e da pureza química da fração isolada requer, entretanto, análises complementares, como RMN bidimensional, comparação com padrão autêntico e/ou métodos cromatográficos quantitativos.

Conclusão

O presente trabalho demonstrou a viabilidade da obtenção e caracterização de metabólitos secundários naftoquinônicos a partir de madeira de demolição de ipê-roxo (*Tabebuia spp.*), evidenciando o potencial de valorização desse resíduo lignocelulósico envelhecido. Os dois procedimentos de extração avaliados — Soxhlet com hexano (0,90 ± 0,01%) e extração por via ácido-base (0,88 ± 0,18%) — apresentaram rendimentos gravimétricos médios semelhantes, enquanto o método Soxhlet mostrou maior reprodutibilidade. A etapa de purificação cromatográfica foi fundamental para o isolamento da fração de interesse, proporcionando recuperação cromatográfica de 49,05% e rendimento de sólido purificado de 0,62% em relação à massa inicial de madeira, resultado que sugere a presença de co-extrativos e/ou perdas associadas ao processo cromatográfico.

A caracterização estrutural integrada por RMN de ^{1}H e ^{13}C, ESI^{-}-HRMS/MS e determinação da faixa de fusão forneceu evidências convergentes para a presença de um derivado naftoquinônico de estrutura ciclizada. O íon precursor $[M - H]^{-}$ observado em *m/z* 241,0871, com erro de massa de +0,4 ppm, associado aos sinais de carbonilas quinônicas e de carbonos sp^3 oxigenados observados por RMN, mostrou-se compatível com uma estrutura molecular correspondente à α-lapachona. A faixa de fusão de 108–119 °C reforçou essa interpretação, embora sua amplitude sugira a presença residual de impurezas e/ou de compostos estruturalmente correlatos. Dessa forma, os resultados permitem atribuir à fração isolada um perfil estrutural compatível com α-lapachona, sem, contudo, estabelecer sua identificação inequívoca exclusivamente com base no conjunto de técnicas empregado.

A ocorrência do derivado ciclizado pode estar relacionada tanto ao histórico de envelhecimento e exposição ambiental da madeira quanto às condições empregadas durante o processamento laboratorial, particularmente o tratamento ácido e a exposição térmica. Entretanto, a distinção entre transformação ocorrida naturalmente na matriz e ciclização induzida durante o processamento requer investigação específica. Nesse sentido, estudos futuros deverão incluir análises bidimensionais de RMN, particularmente HSQC e HMBC, comparação direta com padrão autêntico de α-lapachona e quantificação por técnicas cromatográficas, como HPLC-DAD ou LC-HRMS, visando à confirmação inequívoca da estrutura, à determinação da pureza da fração e à melhor compreensão das possíveis transformações químicas ocorridas durante o envelhecimento e processamento da madeira de demolição.

Os resultados obtidos reforçam, portanto, o potencial de resíduos históricos de madeira como fontes alternativas de compostos naftoquinônicos de interesse químico e biotecnológico, contribuindo para estratégias de aproveitamento de materiais lignocelulósicos de baixo valor agregado e para a investigação de produtos naturais preservados em matrizes de longa permanência ambiental.

Referências

BARBOSA, Ticiano Pereira; DINIZ NETO, Hermes. Preparação de cálculos do lapachol em meio ácido e em meio básico: uma proposta de experimentos para a disciplina de Química Orgânica Experimental. **Química Nova**, v. 36, pág. 331-334, 2013. < https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200021 >

BARBOSA, Ticiano Pereira; DINIZ NETO, Hermes. Preparação de cálculos do lapachol em meio ácido e em meio básico: uma proposta de experimentos para a disciplina de Química Orgânica Experimental. **Química Nova**, v. 36, pág. 331-334, 2013. < https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200021 >

CASTRO, Matheus Vieira et al. Lapachol como modelo para o ensino de RMN: modificação estrutural e caracterização. Química Nova, v. 49, e-20260103, 1-12, 2026. < http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20260103 >

DELARMELINA, Maicon et al. α-and β-Lapachone isomerization in acidic media: Insights from experimental and implicit/explicit solvation approaches. **ChemPlusChem**, v. 84, n. 1, p. 52-61, 2019. <https://doi.org/10.1002/cplu.201800485>

EL-HAWARY, Seham S. et al. Genus Tabebuia: A comprehensive review journey from past achievements to future perspectives. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103046, 2021. < https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103046>

MACÊDO, R.; DO NASCIMENTO, T. Thermal characterization of lapachol by means of TG and DSC coupled to a photovisual system. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 64, n. 2, p. 751-756, 2001. <

https://doi.org/10.1023/A:1011552613564>

OLIVEIRA, Maria D.A. et al. **Synthesis of α-Lapachol, β-lapachone and hydroxy-hydrolapachol from lapachol (demolition timber): A Research Module for the Organic Chemistry Laboratory**. In: ANAIS DA 41ª REUNIãO ANUAL DA SBQ, 2018, Foz do Iguaçu. Anais eletrônicos..., Galoá, 2018. Disponível em: <https://proceedings.science/rasbq-2018/trabalhos/synthesis-of-a-lapachol-v-lapachone-and-hydroxy-hydrolapachol-from-lapachol-demo?lang=pt-br> Acesso em: 12 Ago. 2026.

PINTO, Douglas Chaves de Alcantara et al. Um método mais eficiente de isolamento do lapachol diretamente da matriz vegetal do ipê. **Química Nova**, v. 47, n. 6, p. e-20240010, 2024. http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20240010

PINTO, Douglas Chaves de Alcantara et al. Um método mais eficiente de isolamento do lapachol diretamente da matriz vegetal do ipê. **Química Nova**, v. 47, n. 6, p. e-20240010, 2024. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20240010>

SEGOLONI, Enrico; DI MARIA, Francesco. UV–VIS spectral and GC–MS characterization of *Handroanthus serratifolius* (Vahl.) Grose (aka *Tabebuia serratifolia* (Vahl.) Nichols/Lapacho) heartwood main extractives: a comparison of protocols aimed at a practical evaluation of Lapachol and Dehydro-α-Lapachone content. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n. 5, p. 1547-1561, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1331-y>

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Vitória, pela infraestrutura e disponibilização de equipamentos. Aos Laboratórios de RMN – LabPetro/Ufes e LMVV/Ifes.