



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FRANCISCO OTÁVIO DA ROCHA CAVALCANTE

**ESTUDO QUÍMICO E ATIVIDADE ALELOPÁTICA DE
*SELAGINELLA STELLATA***

**BELÉM - PARÁ
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FRANCISCO OTÁVIO DA ROCHA CAVALCANTE

**ESTUDO QUÍMICO E ATIVIDADE ALELOPÁTICA
DE *SELAGINELLA STELLATA***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química, desenvolvido sob a orientação do Prof. Dr. Lourivaldo da Silva Santos e Co-orientação da Prof^a. Dra. Giselle Maria Skelding Pinheiro Guilhon.

**BELÉM - PARÁ
2009**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FRANCISCO OTÁVIO DA ROCHA CAVALCANTE

**ESTUDO QUÍMICO E ATIVIDADE ALELOPÁTICA DE
*SELAGINELLA STELLATA***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal do Pará, submetido à banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Lourivaldo da Silva Santos
FQ – ICEN – UFPA - Orientador

Prof^a. Dra. Giselle Maria Skelding Pinheiro Guilhon
FQ – ICEN – UFPA - Membro

Dr. Antônio Pedro da Silva Souza Filho e a EMBRAPA
EMBRAPA – Amazônia Oriental - Membro

Aprovação em: ____/____/____
Conceito: _____

*Aos meus pais Otávio Cavalcante e
Sandra Falcão responsáveis por toda base
e incentivo educacional que ocorreu em
toda minha vida.*

AGRADECIMENTO

A Deus por ter me fornecido saúde durante todo esse tempo de trabalho, ajudado a superar as dificuldades encontradas e perseverança para concluir a pós-graduação. Agradeço a Ele, pois permitiu que eu tivesse pessoas dispostas a me ajudar quando tive necessidade. Foi nesse sentido que ganhei oportunidades para retornar às atividades dentro do curso de mestrado.

Aos meus pais por terem investido na minha educação, os quais sempre incentivaram a continuidade da minha vida acadêmica e que tiveram a sabedoria para me orientar nessa caminhada.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Lourivaldo da Silva Santos, que mesmo executando outras atividades soube administrar as tarefas a serem desenvolvidas, o qual sempre esteve disposto a me ajudar, com paciência na orientação do trabalho de pesquisa, onde repassou muitos conhecimentos que absorvi no percorrer deste trabalho.

A Prof^a. Dra. Giselle Maria Skelding Pinheiro Guilhon por sua importante contribuição neste trabalho, dispondo de tempo e estrutura para a realização das atividades.

Ao Dr. Antônio Pedro da Silva Souza Filho e a EMBRAPA-Amazônia Oriental, pelos ensaios desenvolvidos, os quais tiveram papel importante na complementação da dissertação.

Aos amigos de laboratório: Josiane, Nárrysson, Lued, Haroldo, Danilo, Karla e aos demais que de forma direta ou indireta contribuíram para a consolidação deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AcOEt	Acetato de etila
Ar	Aromático
CC	Cromatografia em coluna
CCDC	Cromatografia em camada delgada comparativa
CCVU	Cromatografia em coluna via úmida
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
<i>d</i>	Dupleto
<i>dd</i>	Duplo dupleto
EM	Espectrometria de massa
Hz	Hertz
MeOH	Metanol
MeO	Metoxila
MHz	Megahertz
n ^o	Número
p.	Página
PA	Para análise
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1
<i>s</i>	Singleto
<i>s/</i>	Singleto largo
δ	Deslocamento químico em partes por milhão
Φ	Diâmetro da coluna cromatográfica

LISTA DE TABELAS

- TABELA 01** Dados de RMN ^{13}C do sitosterol (ppm, 75MHz, CDCl_3), 37
juntamente com os dados da literatura (ppm, 75MHz).
- TABELA 02** Dados de RMN ^{13}C do diterpeno fitol (PPM, 75 MHz, CDCl_3), 38
juntamente com os dados da literatura (ppm, 75 MHz, CDCl_3)
para essa substância.
- TABELA 03** Dados de RMN ^1H (ppm, 300 MHz, DMSO-d₆) do biflavonóide 47
SS-3, juntamente com os dados da literatura, (ppm, 400 MHz,
DMSO-d₆) para essa substância. Nos parênteses estão os
valores das constantes de acoplamento em Hz.
- TABELA 04** Dados de RMN ^1H (ppm, 300 MHz, DMSO-d₆) do biflavonóide 55
SS-4, juntamente com os dados da literatura, (ppm, 90 MHz,
DMSO-d₆) para essa substância. Nos parênteses estão os
valores das constantes de acoplamento em Hz.
- TABELA 05** Dados de RMN ^{13}C dos biflavonóides **SS-3** e **SS-4** (ppm, 75 MHz, 61
DMSO-d₆), juntamente com os dados da literatura, (ppm,
frequência não informada, DMSO-d₆) para ambas.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01	Foto da planta de espécie <i>Selaginella stellata</i>	18
FIGURA 02	Obtenção dos extratos orgânicos das partes aéreas de <i>S. stellata</i>	30
FIGURA 03	Fracionamento da fração SS 17 C ₁ do extrato diclorometânico	31
FIGURA 04	Partição líquido-líquido do extrato metanólico	32
FIGURA 05	Fracionamento da fase acetato de etila do extrato metanólico	33
FIGURA 06	Espectro de RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃) da mistura SS-1 + SS-2	39
FIGURA 07	Expansão do espectro de RMN ¹ H (300MHz, CDCl ₃) da mistura SS-1 + SS-2	40
FIGURA 08	Espectro de RMN ¹³ C (300MHz, CDCl ₃) da mistura SS-1 + SS-2	41
FIGURA 09	Expansão do espectro de RMN ¹³ C (300MHz, CDCl ₃) da mistura SS-1 + SS-2	42
FIGURA 10	Expansão do espectro de RMN ¹³ C (300MHz, CDCl ₃) da mistura SS-1 e SS-2	43
FIGURA 11	Expansão do espectro de RMN ¹³ C (300MHz, CDCl ₃) da mistura SS-1 e SS-2	44
FIGURA 12	Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-3	48
FIGURA 13	Expansão do espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-3	49
FIGURA 14	FIGURA 14: Expansão do espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-3 .	50
FIGURA 15	Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-3	51
FIGURA 16	Expansão do espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-3	52
FIGURA 17	Expansão do espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-3	53
FIGURA 18	Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-4	56
FIGURA 19	Expansão do espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-4	57
FIGURA 20	Expansão do espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-4	58
FIGURA 21	Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-4	59
FIGURA 22	Expansão do espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, DMSO-d ₆) da substância SS-4	60
FIGURA 23	Efeitos das substâncias nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v) sobre a germinação das sementes de malícia	62
FIGURA 24	Efeitos das substâncias SS-3 e SS-4 individualmente e combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia	63

- FIGURA 25** Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2** individualmente e 63 combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia
- FIGURA 26** Efeitos das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** individualmente e 64 combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia
- FIGURA 27** Efeitos de **Fn-BuOH**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm 65 (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia
- FIGURA 28** Efeitos das substâncias **SS-3**, **SS-4** e **SS-1/SS-2**, nas 65 concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o desenvolvimento da radícula das sementes de malícia
- FIGURA 29** Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-4** individualmente e 66 combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia
- FIGURA 30** Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2** individualmente e 67 combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia
- FIGURA 31** Efeitos das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** individualmente e 67 combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia
- FIGURA 32** Efeitos de **Fn-BuOH**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm 68 (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia
- FIGURA 33** Efeitos das substâncias **SS-3**, **SS-4** e **SS-1/SS-2**, nas 69 concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o desenvolvimento do hipocótilo das sementes de malícia
- FIGURA 34** Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-4** individualmente e 69 combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o crescimento do hipocótilo das sementes de malícia
- FIGURA 35** Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2** individualmente e 70 combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o crescimento do hipocótilo das sementes de malícia

FIGURA 36 Efeitos das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** individualmente e 71
combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o
crescimento do hipocótilo das sementes de malícia

FIGURA 37 Efeitos de **Fn-BuOH**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm 71
(m/v), sobre o crescimento do hipocótilo das sementes de malícia

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo químico e avaliação da atividade alelopática da espécie *Selaginella stellata*, planta rasteira, inibidora do crescimento de outras plantas ao seu redor, pertencente à família Selaginellaceae, cujas espécies produzem substâncias das classes dos biflavonóides, flavonóides, lignanas, arilpropanóides, glicoalcalóides e açúcares. As partes aéreas (folhas) da planta foram secas ao ar livre e moídas, resultando num total de 300 g de material botânico, o qual foi extraído a frio com os solventes: hexano, diclorometano e metanol, fornecendo extratos que foram submetidos a partições e fracionamentos por cromatografia. Através dos extratos obtidos, foram identificados um éster graxo do sitosterol, um éster graxo do fitol e dois biflavonóides: a amentoflavona e a bilobetina. Realizaram-se ensaios alelopáticos com a fase n-butanólica e as substâncias isoladas frente à inibição da germinação, do crescimento da radícula e hipocótilo das sementes de *Mimosa pudica* (malícia), onde a fase n-butanólica (100 ppm) apresentou maior percentual de inibição da germinação (37%), a bilobetina (100 ppm) apresentou maior percentual de inibição (57%) do crescimento da radícula e a mistura dos ésteres graxos do sitosterol e fitol apresentaram maior percentual de inibição do crescimento do hipocótilo (18%). Foi observado e discutido o efeito sinérgico das substâncias nos testes de alelopatia.

ABSTRACT

In this work it was accomplished the chemical study and evaluation of the activity alelopatics of the species *Selaginella stellata*, it plants low, inhibitor of the growth of other plants to his circuit, belonging the family Selaginellacea, whose species produce substances of the classes of the biflavonoids, flavonoids, lignans, arilpropanoids, glicoalcaloids and sugars. The aerial parts of the plant were dry in the open air and crush, resulting in a total of 300 p of botanical material, which was extracted to cold with the solvents hexane, dichlorometane and methanol, supplying extracts that were submitted to partitions and divisions by chromatography. Through the obtained extracts, they were identified a greasy ester of the sitosterol, a greasy ester of the fitol and two biflavonoids: the amentoflavone and the bilobetine. They took place rehearsals alelopatics with the phase n-butanolic and the substances isolated front to the inhibition of the germination, of the growth of the radicle and hipocotilo of the seeds of delicate bashful (malice), where the phase n-butanolic presented larger percentile of inhibition of the germination, the bilobetine presented larger percentile of inhibition, of the growth of the radicle and the mixture of the greasy esters of the sitosterol and fitol presented larger percentile of inhibition of the growth of the hipocotilo. It was observed and discussed the effect synergic of the substances in the alelopatics tests.

Cada ser humano vive numa parte limitada do tempo e do espaço e circunscreve o afeto às poucas pessoas que lhes são próximas. A nossa função enquanto pessoa consiste em evadir-se deste recinto fechado, ampliando o círculo de compaixão até abraçar todas as criaturas vivas e toda a natureza na sua beleza (Albert Einstein)

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	16
1.1 PTERIDOPHYTAS	16
1.2 SOBRE O GÊNERO <i>SELAGINELLA</i>	16
1.3 SOBRE A ESPÉCIE <i>SELAGINELLA STELLATA</i>	17
1.4 SUBSTÂNCIAS ISOLADAS A PARTIR DA ESPÉCIE <i>SELAGINELLA</i> <i>AMAZÔNICA</i>	19
1.5 SUBSTÂNCIAS ISOLADAS NESTE TRABALHO	23
2.0 ALELOPATIA	25
3.0 OBJETIVOS	25
3.1 GERAL	25
3.2 ESPECÍFICOS	26
4.0 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	26
4.1 EQUIPAMENTOS	26
4.2 MATERIAIS	27
5.0 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	28
5.1 TRATAMENTO DO MATERIAL BOTÂNICO E OBTENÇÃO DOS EXTRATOS ORGÂNICOS	28
5.2 ESTUDO DO EXTRATO DICLOROMETÂNICO	28
5.2.1 Fracionamento	28
5.2.2 Purificação	28
5.3 ESTUDO DO EXTRATO METANÓLICO	29
5.3.1 Partição líquido-líquido	29
5.3.2 Estudo da fase acetato de etila	29
5.3.2.1 Fracionamento	29
5.4 IDENTIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DAS SUBSTÂNCIAS	29
5.5 ENSAIOS ALELOPÁTICOS DAS SUBSTÂNCIAS PRODUZIDAS PELA ESPÉCIE <i>SELAGINELLA STELLATA</i>	34
5.5.1 Germinação das sementes	34
5.5.1.1 Procedimento utilizando as substâncias individualmente	34
5.5.1.2 Procedimento utilizando as substâncias aos pares	34

5.5.2 Desenvolvimento da radícula e hipocótilo	35
5.5.2.1 Procedimento utilizando as substâncias individualmente	35
5.5.2.2 Procedimento utilizando as substâncias aos pares	35
6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS OBTIDAS DO EXTRATO DICLOROMETÂNICO	35
6.1.1 Identificação de ésteres graxos dos esteróides sitosterol e do fitol (SS-1 e SS-2)	35
6.2 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS OBTIDAS DA FASE ACETATO DE ETILA DO EXTRATO METANÓLICO	45
6.2.1 Identificação do biflavonóide (SS-3)	45
6.2.2 Identificação do biflavonóide (SS-4)	54
6.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS ALELOPÁTICOS	62
6.3.1 Avaliação das atividades alelopáticas de Fn-BuOH e de substâncias frente à germinação das sementes	62
6.3.2 Avaliação das atividades alelopáticas de Fn-BuOH e das substâncias frente ao crescimento da radícula	65
6.3.3 Avaliação das atividades alelopáticas de Fn-BuOH e das substâncias frente ao desenvolvimento do hipocótilo	68
7.0 CONCLUSÕES	72
8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 PTERIDOPHYTAS

As plantas incluídas no grupo das Pteridophytas apresentam esporângios, os quais se encontram reunidos em soros, ocorre uma estrutura diferenciada, o anel ou ânulo que, através de movimentos higroscópicos (advindos da dessecação), é responsável pelo rompimento do estômio (camada de células com menor resistência), liberando os esporos, que irão germinar, formando um novo gametófito (protalo). A maioria das samambaias atuais é homosporada, com exceção dos representantes de duas ordens aquáticas. As plantas incluídas no grupo Polypodiophyta (ou Pteridophyta) são classificadas como vegetais não superiores, abrangendo as plantas vasculares, que não produzem frutos nem sementes e cuja reprodução ocorre através de esporos, como as samambaias, avencas e licopódios (BERG, 1993). As pteridófitas possuem ampla distribuição mundial, com muitas espécies cosmopolitas, vivendo preferencialmente nas regiões tropicais do mundo, em locais úmidos e sombreados das matas. Na América Tropical ocorrem cerca de 3.250 espécies com 3.000 delas exclusivas dos trópicos (XAVIER; BARROS, 2005).

1.2 SOBRE O GÊNERO *SELAGINELLA*

O gênero *Selaginella* pertence à família Selaginellaceae e ao grupo Pteridophyta, engloba cerca de 700 espécies de plantas higrófilas, com prótulo rudimentar e reprodução por alternância de gerações; as folhas são todas iguais ou se apresentam de dois tamanhos (heterofilia); a fixação do caule ao solo se faz por rizóforos (BERG, 1993). Os biflavonóides são as principais substâncias presentes nesse gênero (CHAKRAVARTHY; RAO; GAMBHIR; GODE, 1981), flavonóides (CHAO; SEGUIN; TILLEQUIN; KOCH, 1987), lignanas, arilpropanóides (LIN; SKALTSOUNIS; SEGUIN; TILLEQUIN; KOCH, 1994), glicoalcalóides (CHAO; SEGUIN; SKALTSOUNIS; TILLEQUIN; KOCH, 1990) e açúcares (FISCHER; KANDLER, 1975). Os biflavonóides, que são comuns no gênero em estudo, apresentam várias atividades biológicas como antimalárica (AHMED, 2001), anti-HIV (MOLFETTA, 2002), antituberculose (LIN; FLAVIN; CASSIDY; MAR; CHEN, 2001),

antiinflamatória, antimicrobiana e outras (LIN; FLAVIN; CASSIDY; MAR; CHEN, 2001).

Espécies de *Selaginella* são usadas na medicina tradicional em vários países para tratar diferentes doenças como câncer, problemas cardiovasculares (LIN; SKALTSOUNIS; SEGUIN; TILLEQUIN; KOCH, 1994), diabetes (DARIAS; BRAVO; RABANAL; SANCHEZ; GONZALEZ; HERNANDEZ, 1989), hepatites (SILVA; CHAI; GUPTA; FARNSWORTH; CORDELL; PEZZUTO; BEECHER; KINGHORN, 1995), problemas da pele (MACFOY; SAMA, 1983) e infecções do trato urinário (WINKELMAN, 1986). Extratos de algumas espécies de *Selaginella* mostram atividade antitumoral *in vivo* em casos de câncer gástrico e atividade antiproliferativa de cultura de células leucêmicas humanas (LEE; NISHIKAWA; FURUKAWA; KASAHARA; KIM, 1999), atividades inibidoras do crescimento de células de adenocarcinoma de ovário (LIN; SKALTSOUNIS; SEGUIN; TILLEQUIN; KOCH, 1994), atividade antiinflamatória, antimutagênica, antiespasmódica, citotóxica e imunoestimulante e agentes inibidores da transcriptase-reversa do RNA (SILVA; CHAI; GUPTA; FARNSWORTH; CORDELL; PEZZUTO; BEECHER; KINGHORN, 1995). Essas propriedades tornam interessante o estudo químico e a atividade biológica de espécies de *Selaginella*.

1.3 SOBRE A ESPÉCIE *SELAGINELLA STELLATA*

A espécie *Selaginella stellata* (**FIGURA 01**) é uma planta tropical e abundante em regiões úmidas, usada no tratamento de susto, distúrbios mentais, doenças bipolar, problemas neurológicos, ansiedade (BOURBONNAIS-SPEAR, 2007). Um espécimen da planta foi coletado na reserva florestal de Belém-PA (Mocambo). Anteriormente havia sido realizado um estudo químico sobre a espécie identificada como *Selaginella amazonica* (REBELO, 2003), a qual foi reclassificada como *Selaginella stellata*, sob a orientação da botânica MSc. Silvane Tavares Rodrigues, pesquisadora da EMBRAPA-Amazônia Oriental, especialista nesse grupo de plantas. Neste trabalho foram investigados os extratos obtidos das partes aéreas da planta, isolando substâncias para que pudesse realizar os ensaios alelopáticos, pois *Selaginella stellata* é um tipo de planta que por onde se espalha inibe o crescimento de outras ao seu redor, sendo interessante estudar mais a fundo uma possível presença de aleloquímicos com altos potenciais de inibição. A espécie de

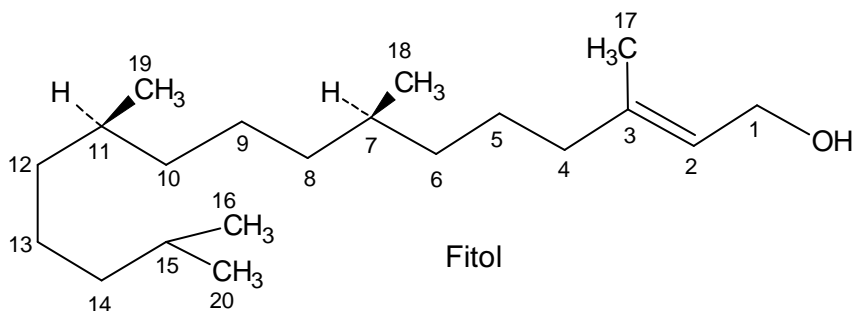
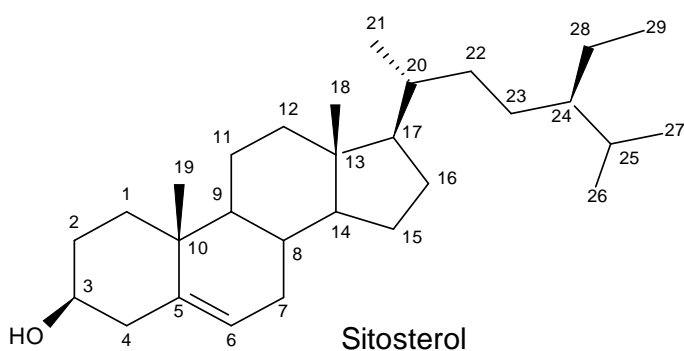
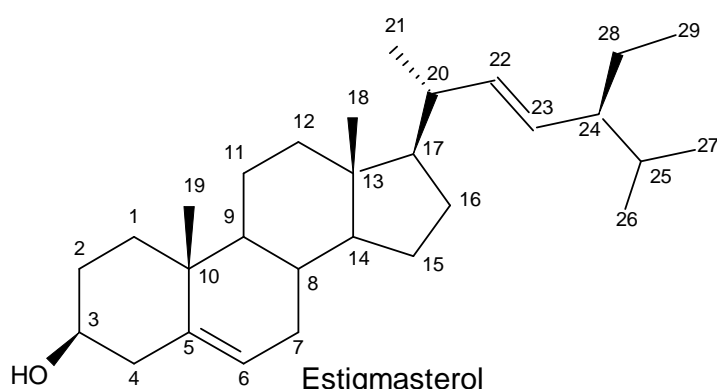
Selaginella estudada encontra-se depositada no Herbário sob o número 172987 IAN. Não há registros anteriores de estudos químicos ou biológicos sobre a mesma.

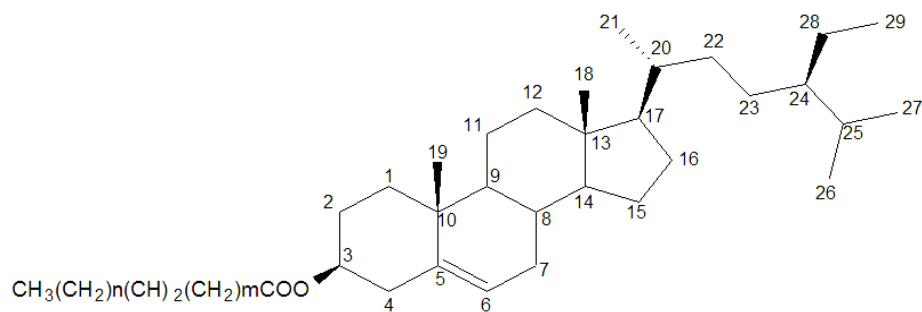


FIGURA 01: Fotografia da planta de espécie *Selaginella stellata*

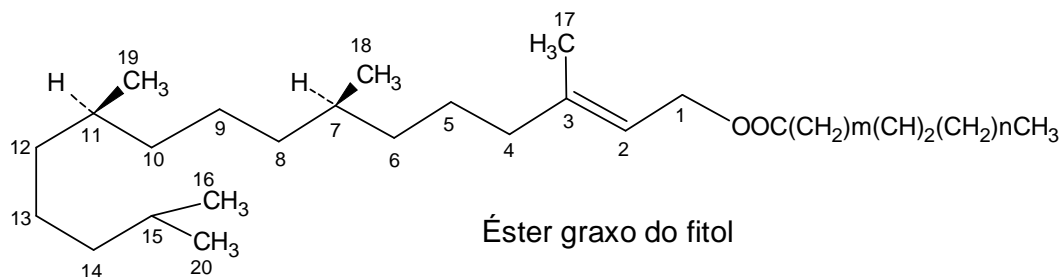
1.4 SUBSTÂNCIAS ISOLADAS DAS PARTES AÉREAS DA ESPÉCIE *SELAGINELLA AMAZÔNICA*

Através do estudo químico de *Selaginella amazonica* (REBELO, 2003), atualmente classificada como *Selaginella stellata*, foram isoladas 15 substâncias, pertencentes às seguintes classes: hidrocarbonetos saturados, ácidos graxos saturados, esteróides, diterpenos, lignanas e biflavonóides.

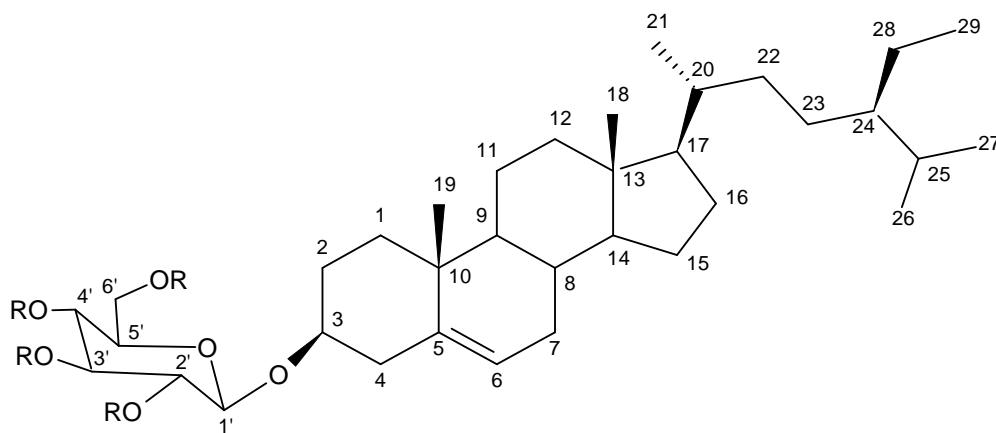




Éster graxo do sitosterol

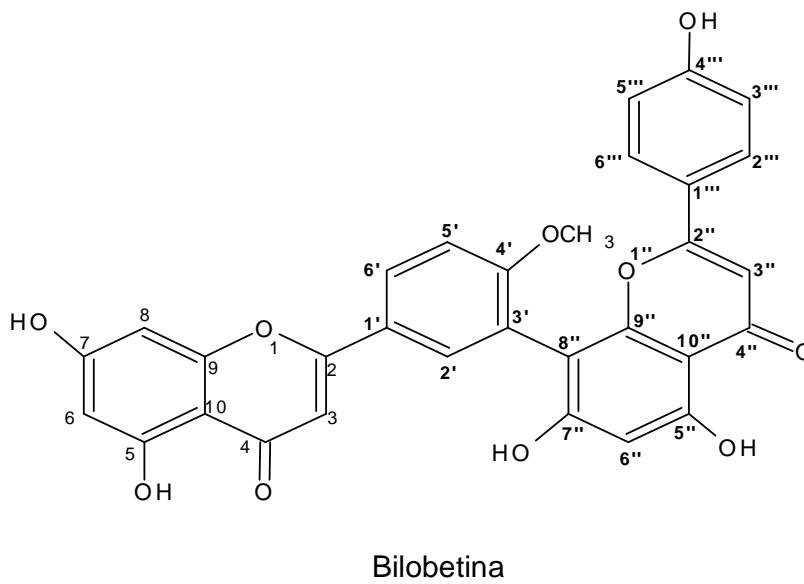
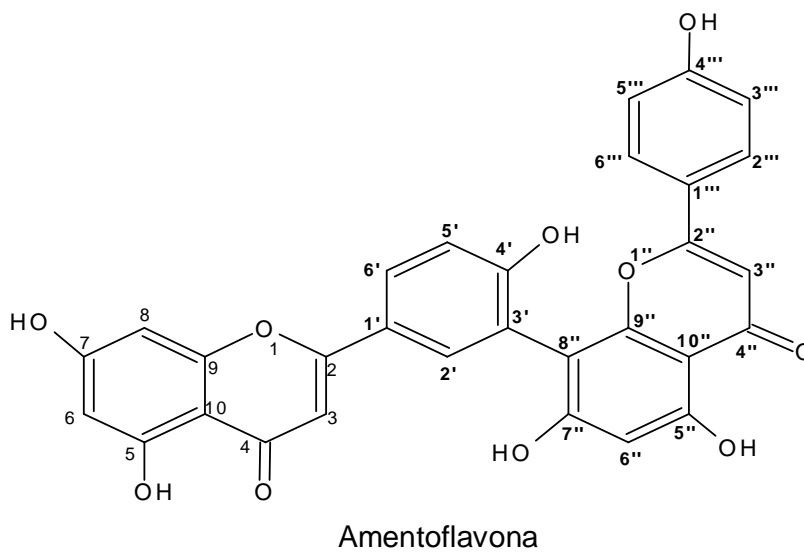
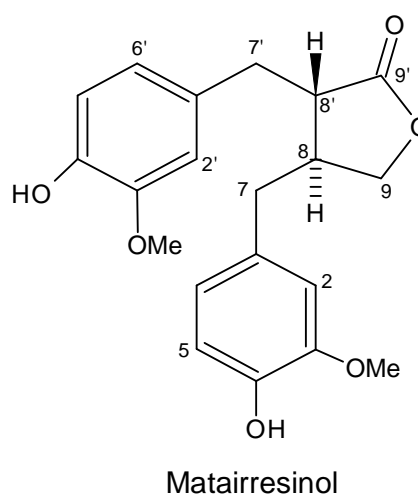
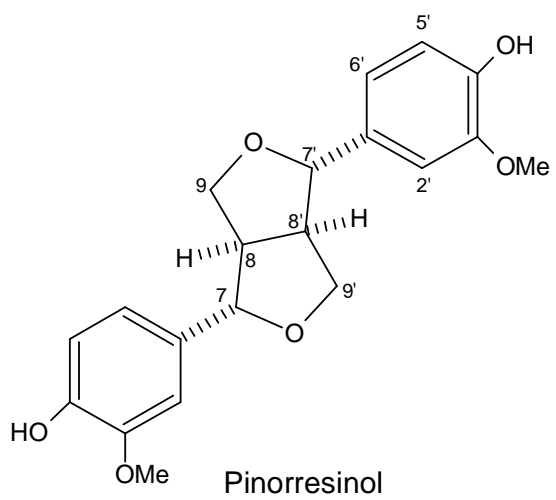


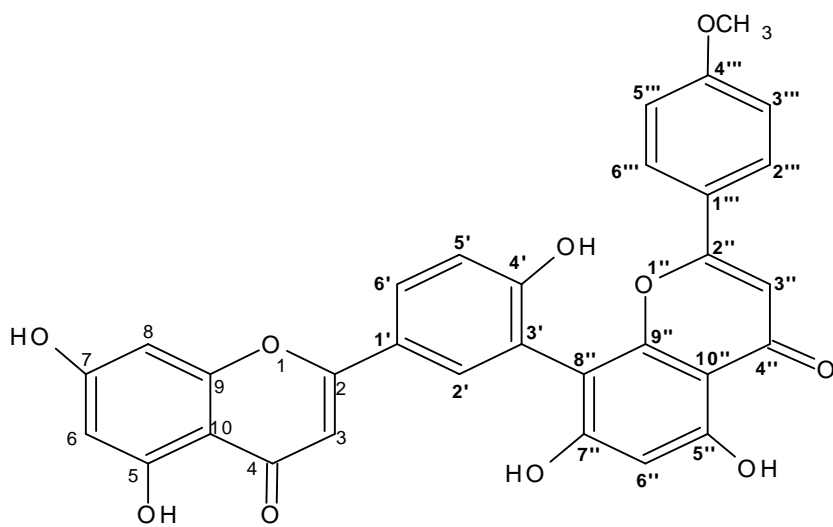
Éster graxo do fitol



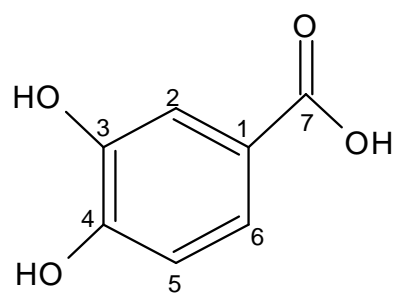
Sitosterol glicosilado R=H

Estigmasterol glicosilado R=H; $\Delta^{22,23}$ Sitosterol glicosilado acetilado R=CH₃COEstigmasterol glicosilado acetilado R=CH₃CO; $\Delta^{22,23}$





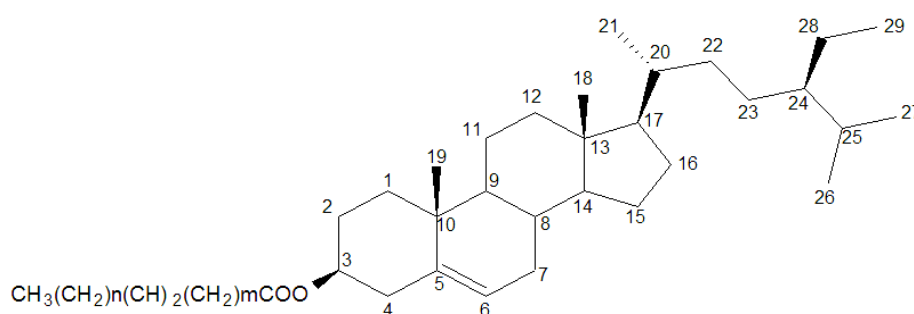
heveaflavona



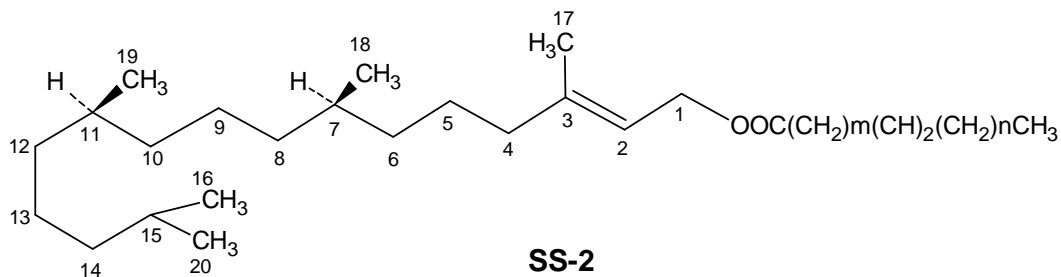
ácido protocatechuico

1.5 SUBSTÂNCIAS ISOLADAS NESTE TRABALHO

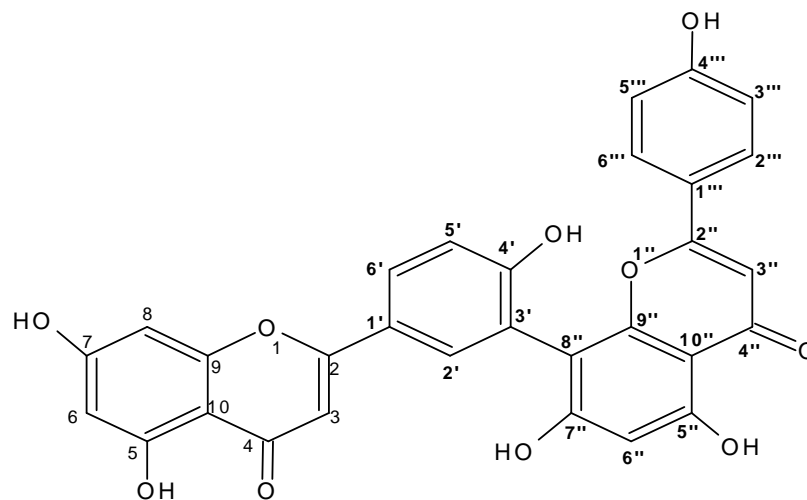
A partir das partes aéreas de *Selaginella stellata* foram isoladas e identificadas as substâncias: éster graxo do sitosterol (**SS-1**), éster graxo do fitol (**SS-2**), amentoflavona (**SS-3**) e bilobetina (**SS-4**), visando a realização dos ensaios alelopáticos com as mesmas. As estruturas dessas substâncias estão ilustradas a seguir.



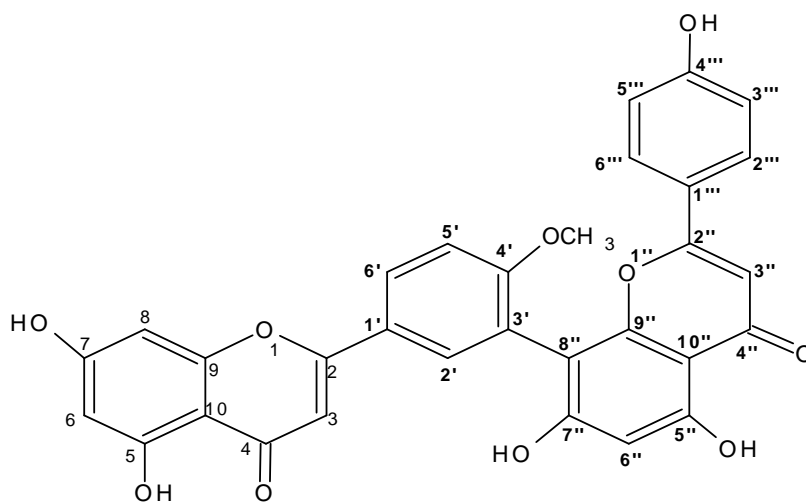
SS-1
Éster graxo do sitosterol



SS-2
Éster graxo do fitol



SS-3
Amentoflavona



SS-4
Bilobetina

2.0 ALELOPATIA

O termo Alelopatia foi cunhado por Molish, em 1937 e é um termo originado do grego, Allelon= mútuo e Pathos= prejuízos (MOLISCH, 1937).

A alelopatia, fenômeno que ocorre largamente em comunidades de plantas, é um dos mecanismos pelo quais determinadas plantas interferem no desenvolvimento de outras, alterando-lhes o padrão e a densidade. A interferência de uma planta, direta ou indiretamente, no desenvolvimento de outras plantas nas suas imediações, ocorre, dentre outros fatores, pela produção de substâncias químicas, que são liberadas para o meio ambiente por volatilização, exsudação radicular, lixiviação e decomposição dos resíduos de plantas (RICE, 1984). Os agentes alelopáticos afetam, ainda, a germinação de sementes e o desenvolvimento radicular e da parte aérea da planta alvo.

Atualmente tem-se uma grande demanda em relação aos produtos que promovem a redução de pragas ou servem de adubos para grandes plantações, devido ao aumento populacional do Brasil e do mundo, tornando nosso país referência em exportação e em técnicas de manejo agrícola. Para isso são realizados estudos para se obter, principalmente de forma natural, produtos que aumentem o rendimento das plantações sem prejudicar o meio ambiente. Além disso, a procura por produtos naturais no combate a doenças também vem aumentando. Sabe-se que plantas, assim como outros seres, produzem uma infinidade de substâncias que servem como antibióticos, fármacos e outras substâncias de interesse biotecnológico.

A Universidade Federal do Pará em parceria com a Embrapa-Amazônia Oriental desenvolvem trabalhos de pesquisa nessa área, cujos resultados podem ser encontrados na literatura: Atividade alelopática de substâncias químicas isoladas do capim-marandu e suas variações em função do pH (SANTOS; SANTOS; SOUZA FILHO; CORRÊA; VEIGA; FREITAS; FERREIRA; GONSALVES; SILVA; GUILHON, 2008), Potencial alelopático de catequinas de *Tachigali myrmecophyla* (LÔBO; CASTRO; ARRUDA; SILVA; ARRUDA; MÜLLER; GUILHON; SANTOS; SOUZA FILHO, 2008), Allelochemicals isolated from the leaves of *Virola michelii* Heckel (SANTOS; BORGES; OLIVEIRA; SOUZA FILHO; GUILHON; ARRUDA; MULLER; SANTOS; ARRUDA, 2007) , e outros mais. O estudo alelopático das substâncias isoladas a partir de *Selaginella stellata* é a sucessão de vários trabalhos

desenvolvidos em busca de um bioerbicida potente no combate a plantas invasoras de pastagem.

3.0 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo químico e avaliação da atividade alelopática das substâncias: éster graxo do sitosterol, éster graxo do fitol, amentoflavona e bilobetina, isolados da espécie *Selaginella stellata*, para verificar seus potenciais de inibição da germinação das sementes de malícia e do desenvolvimento da radícula e hipocótilo.

3.2 ESPECÍFICOS

- 1) Obter os extratos brutos a partir das partes aéreas da plantas através de extração
- 2) Isolar e identificar os constituintes químicos dos extratos;
- 3) Verificar as propriedades alelopáticas dos extratos e de substâncias isoladas, sobre a germinação, desenvolvimento da radícula e hipocótilo, das sementes de malícia.

4.0 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

4.1 EQUIPAMENTOS

- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear: VARIAN modelo GEMINI-300(300MHz).
- Espectrômetro de massas: VARIAN modelo SATURN CG/EM 2000/3800
- Evaporadores rotativos. BÜCHI e/ ou QUIMIS.
- Câmara de análise de fluorescência por luz ultravioleta: cabine tipo SPECTROLINE modelo CM-10. Luz tipo SPECTROLINE modelo ENF-260C.

- Balança analítica: SARTORIUS modelo BP210S
- Moinho de faca
- Fases estacionárias utilizadas para análises de cromatografia sólido-líquido:
 - Sílica-gel 70-230 mesh para CC (MERCK).
 - Sílica-gel 60 G e GF₂₅₄ para CCDC (MERCK) com espessura de camada de 0,25 mm.

4.2 MATERIAIS

- Solventes utilizados nas preparações dos extratos orgânicos e nas suas análises cromatográficas:
 - Solventes PA (SYHTH, NUCLEAR, CRQ, QUIMEX, CINÉTICA QUÍMICA).
 - Solventes reciclados e destinados no laboratório de Química-Pesquisa, UFPA.
- Solventes utilizados na obtenção dos espectros de RMN e EM:
 - Solventes deuterados (MERCK, ALDRICH e ACROS).
 - Solventes de grau espectroscópico (NUCLEAR).
- Reagentes utilizados na revelação das placas de CCDC:
 - Solução de Ce(SO₄)₂ 2% M.
- Reagentes utilizados na obtenção de derivados:
 - Anidrido acético PA (MERCK).
 - Piridina PA (MERCK).

5.0 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 TRATAMENTO DO MATERIAL BOTÂNICO E OBTENÇÃO DOS EXTRATOS ORGÂNICOS

As partes aéreas da planta foram secas ao ar livre e moídas em moinho de faca, resultando num total de 300 g de material botânico que foi extraído a frio com os solventes hexano (15 dias), diclorometano (20 dias) e metanol (20 dias). Após a filtração, as soluções obtidas foram concentradas em evaporador rotativo a vácuo obtendo-se os extratos hexânico, diclorometânico e metanólico de massas 1,70 g, 6,65 g e 29,50 g, respectivamente (**FIGURA 02**).

5.2 ESTUDO DO EXTRATO DICLOROMETÂNICO

5.2.1 Fracionamento

O fracionamento do extrato diclorometânico foi realizado através de cromatografia em coluna por via úmida (CCVU) em gel de sílica (70-230 mesh), eluída com misturas de hexano, acetato de etila e metanol em gradiente de polaridade crescente (**FIGURA 03**). Esse procedimento levou ao isolamento e/ou identificação das substâncias **SS-1** e **SS-2**, obtidas mediante refracionamentos cromatográficos.

5.2.2 Purificação

A fração abaixo listada foi purificada através de CCVU com fase estacionária e sistemas de solventes semelhantes aqueles descritos no fracionamento do extrato diclorometânico. As frações assim resultantes foram codificadas como SS (do nome da espécie). Foi trabalhada a fração hexano/AcOEt 10 % que resultou em uma quantidade adicional da mistura de **SS-1** e **SS-2** (**FIGURA 03**).

5.3 ESTUDO DO EXTRATO METANÓLICO

5.3.1 Partição líquido-líquido

O extrato metanólico (20,0 g) foi dissolvido em uma mistura de MeOH-H₂O (3:1) e submetido à partição líquido-líquido com diclorometano, acetato de etila e n-butanol, sucessivamente. As soluções obtidas foram concentradas em evaporador rotativo a vácuo obtendo-se as fases diclorometano, acetato de etila e n-butanólica de massas 6,2 g, 5,7 g e 3,4 g, respectivamente (**FIGURA 04**).

5.3.2 Estudo da fase acetato de etila

5.3.2.1 Fracionamento

O fracionamento da fase acetato de etila realizado por CCVU em gel de sílica (70-230 mesh) utilizando-se como eluentes, misturas de hexano, acetato de etila e metanol em gradiente de polaridade crescente, onde resultou, mediante monitoramento por CCDC (**FIGURA 05**) nas substâncias **SS-3** e **SS-4**.

5.4 IDENTIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DAS SUBSTÂNCIAS

As estruturas de todas as substâncias foram propostas a partir de métodos espectrométricos clássicos usuais de RMN¹H e RMN¹³C e CG/EM em instrumentos disponíveis no Laboratório de Química-Pesquisa e por comparação com dados descritos na literatura.

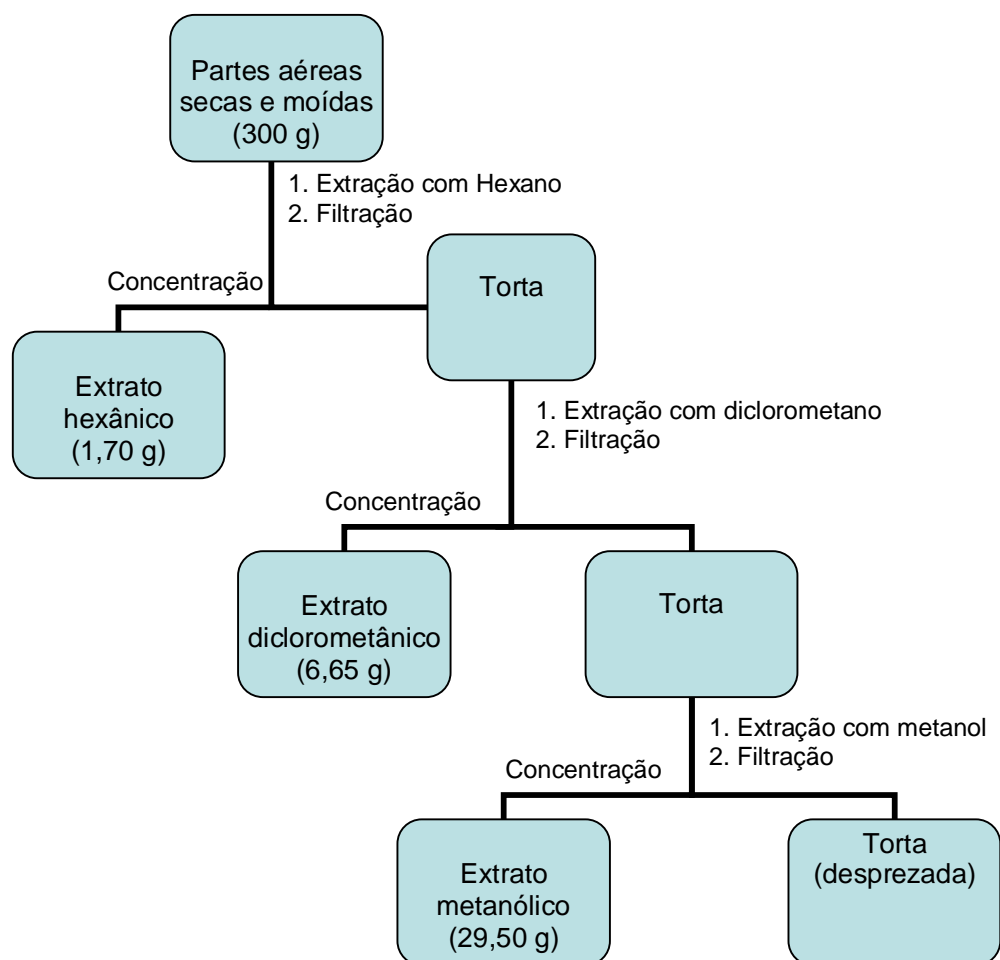


FIGURA 02: Obtenção dos extratos orgânicos das partes aéreas de *S. stellata*

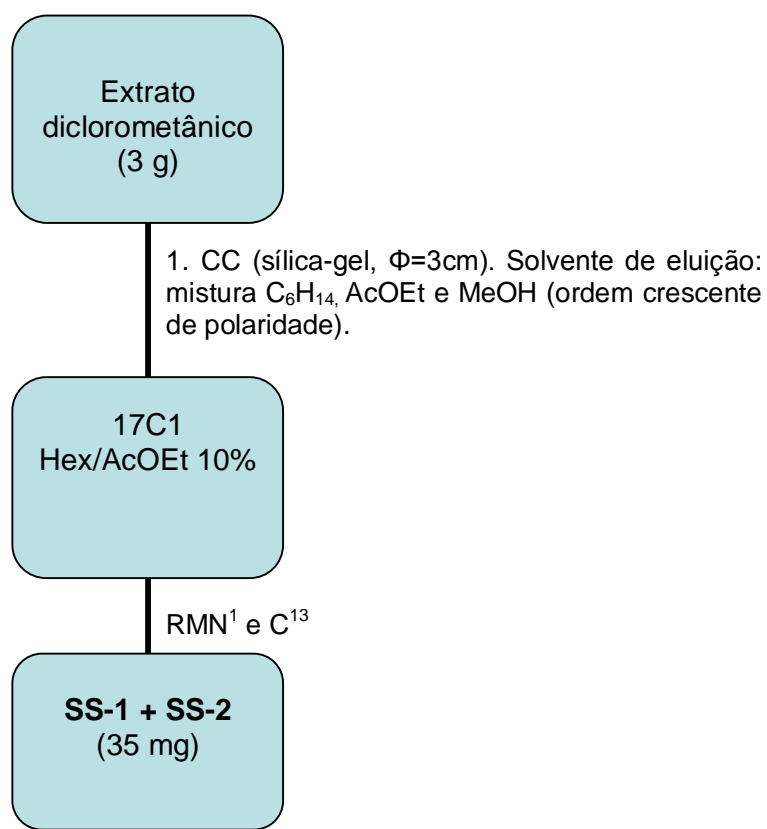


FIGURA 03: Fracionamento do extrato diclorometânico e obtenção das substâncias **SS-1** e **SS-2**

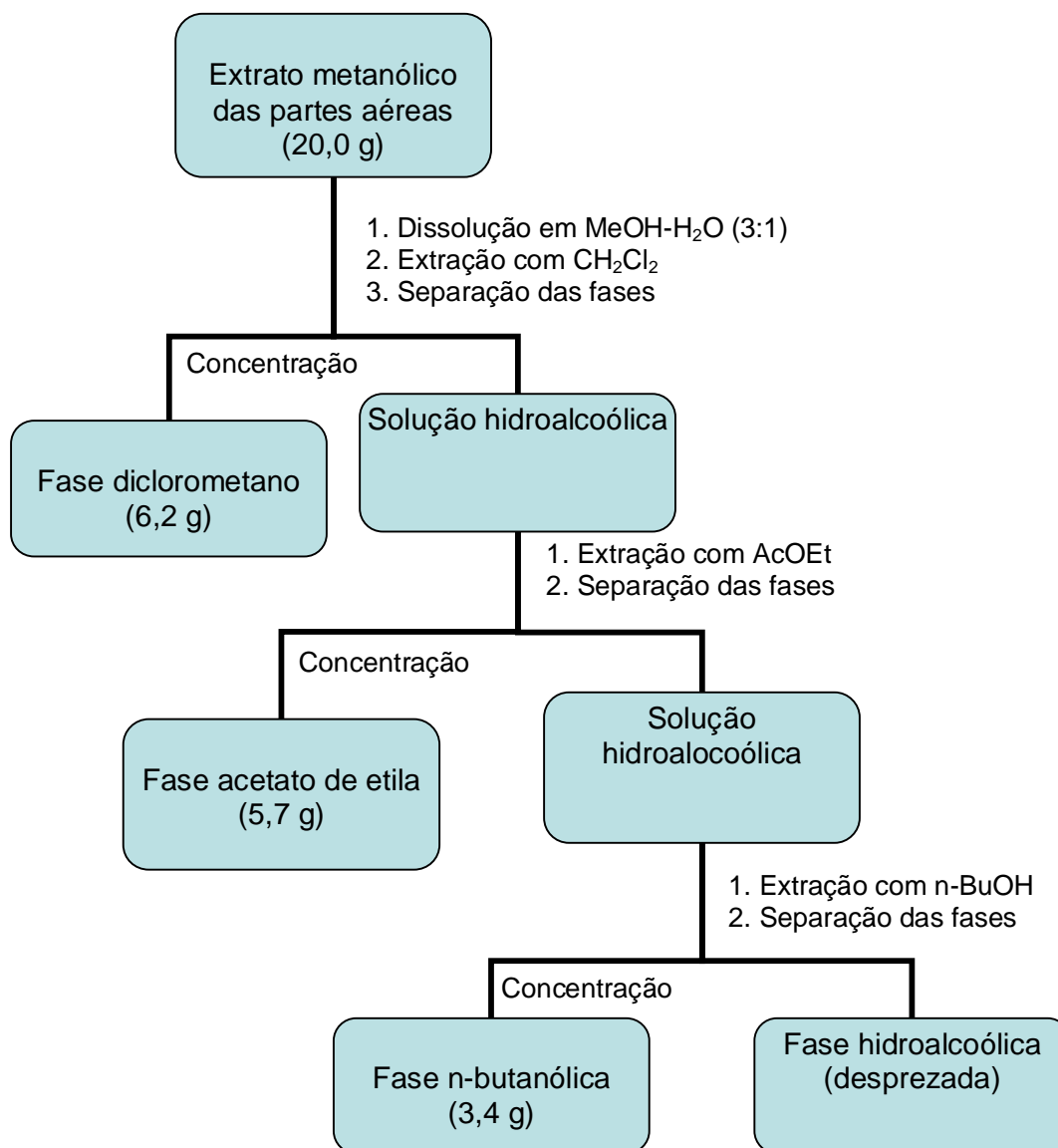


FIGURA 04: Partição líquido-líquido do extrato metanólico

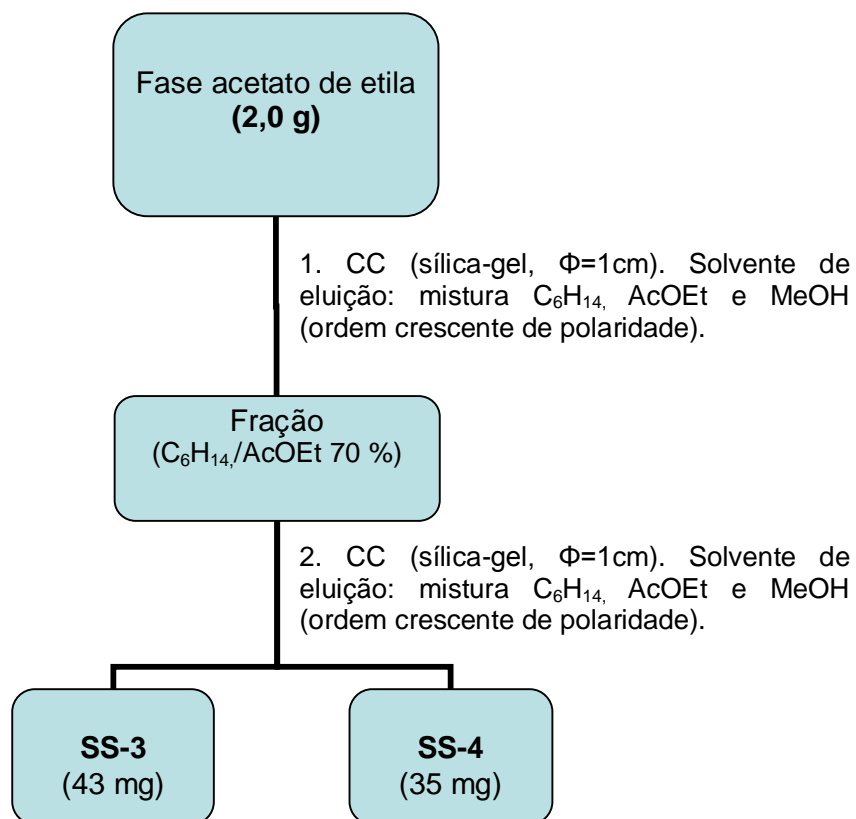


FIGURA 05: Fracionamento da fase acetato de etila do extrato metanólico

5.5 ENSAIOS ALELOPÁTICOS DAS SUBSTÂNCIAS PRODUZIDAS PELA ESPÉCIE *SELAGINELLA STELLATA*

As substâncias **SS-3**, **SS-4**, **SS-1/SS-2** e a fase **n-butanólica (Fn-BuOH)** obtidos a partir do processo de extração das partes aéreas da planta *Selaginella stellata*. A fase **n-butanólica** está em processo de estudo, através de alguns espectros de RMN¹H observou-se a presença de biflavonóide, apresenta-se revelado na solução de sulfato cérico em CCDC como uma mancha de cor amarelada. As substâncias foram submetidas aos ensaios de alelopatia na concentração de 50 ppm e 100 ppm (m/v), utilizando como testemunha água destilada frente à espécie invasora de pastagens *Mimosa pudica* (malícia).

5.5.1 Germinação das sementes

5.5.1.1 Procedimento utilizando as substâncias individualmente

Cada placa de Petri de 9,0 cm de diâmetro recebeu 3,0 mL dos extratos. Após evaporação do solvente, adicionou-se água destilada. Em seguida adicionou-se 25 sementes de malícia nas respectivas placas, as quais foram mantidas em câmara de germinação à temperatura de 25°C.

Na análise da germinação, foram contadas as sementes diariamente e eliminadas as sementes germinadas, por um período de 5 dias.

As sementes das plantas invasoras utilizadas nos ensaios foram coletadas em áreas de pastagens e passaram por um processo de limpeza e expurgo e foram tratadas com vista à quebra de dormência.

5.5.1.2 Procedimento utilizando as substâncias aos pares

Este procedimento foi realizado da mesma forma que a desenvolvida individualmente, porém as substâncias foram combinadas entre si, duas a duas, das seguintes formas: **SS-3 + SS-4**, **SS-3 + SS-1/SS-2**, **SS-4 + SS-1/SS-2**, sendo 3 mL de cada solução, totalizando 6mL em cada placa. O experimento teve como objetivo verificar o sinergismo e antagonismo das substâncias.

5.5.2 Desenvolvimento da radícula e hipocótilo

5.5.2.1 Procedimento utilizando as substâncias individualmente

Cada placa de Petri de 9,0 cm de diâmetro recebeu 3,0 mL das soluções. Após evaporação do solvente, adicionou-se água destilada. Em seguida foram adicionadas 2 (duas) sementes de malícia pré-germinadas, aparentemente do mesmo tamanho, por placa de Petri. Ao final do período de 7 (sete) dias de crescimento mediu-se o comprimento da radícula e do hipocótilo para determinar a variação de desenvolvimento. Este procedimento foi realizado em triplicata.

5.5.2.2 Procedimento utilizando as substâncias aos pares

Conforme foi descrito para o procedimento individual esse ensaio utilizando as substâncias duas a duas foram acrescentados 3 mL de cada solução, um total de 6 mL em cada placa, ficando em câmara de germinação por um período de 7 dias.

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS OBTIDAS DO EXTRATO DICLOROMETÂNICO

6.1.1 Identificação de ésteres graxos dos esteróides sitosterol e do diterpeno fitol (SS-1 e SS-2)

O espectro de RMN ^1H (**FIGURA 06**) da fração apresenta os sinais do esteróide sitosterol, com exceção de um multiplete em 4,55 ppm do hidrogênio oximetínico H-3. Esse espectro é característico de ésteres do esteróide sitosterol (**SS-1**), o qual foi comparado com os dados da literatura, relacionando os sinais de RMN ^{13}C (**TABELA 01**). Adicionalmente, observam-se um tripleto em 5,35 ppm ($J=6,0\text{Hz}$), um singleto intenso em 1,25 ppm e os sinais sobrepostos em 0,83 ppm que são característicos dos hidrogênios olefinícos, metilênicos e metílicos de ésteres graxos. No espectro de carbono o sinal de 174ppm caracteriza a presença de

carbono de éster. No mesmo espectro, são observados sinais atribuídos ao diterpeno fitol, com exceção dos hidrogênios oximetilênicos H-1 que também se encontram desprotegidos (4,90 ppm) em relação ao fitol (4,14 ppm), o que também caracteriza os ésteres graxos do fitol (**SS-2**). Os dados de RMN de ^{13}C (**FIGURA 08**), contidos na **TABELA 02**, relacionando os dados com os da literatura, para o diterpeno fitol, confirmam as propostas.

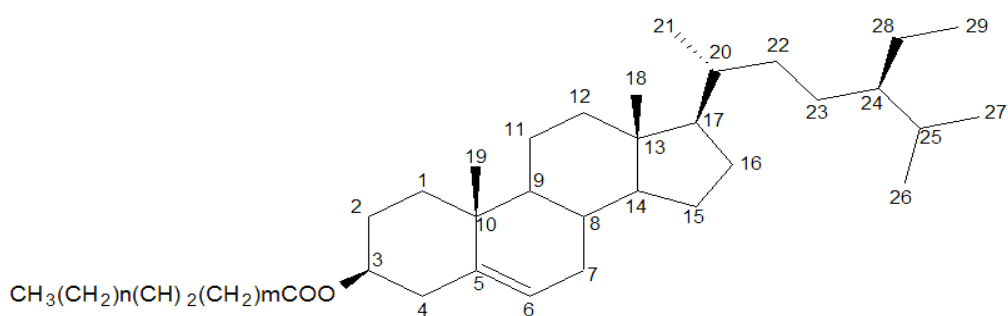
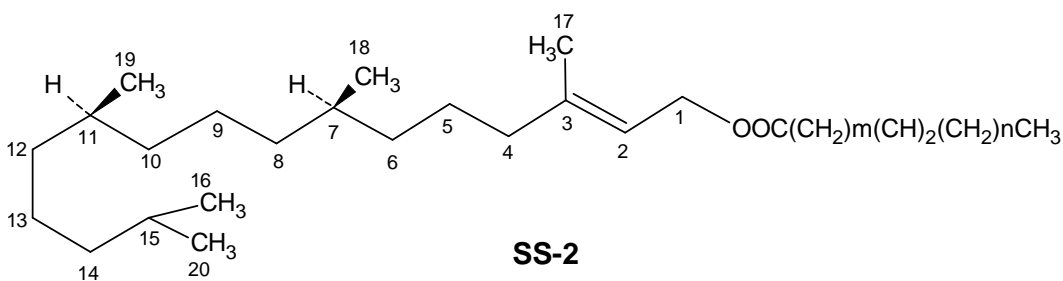
**SS-1****SS-2**

TABELA 01. Dados de RMN ^{13}C do éster graxo do sitosterol (ppm, 75MHz, CDCl_3), juntamente com os dados da literatura para o sitosterol (ECCLES; ALEXANDER, 1979; ERIDANI, *et al*, 1979) (ppm, 75MHz).

C	SS-1	SS-1^{lit}
1	37,3	37,2
2	31,7	31,6
3	74,0	71,8
4	42,4	42,5
5	139,0	140,8
6	122,3	121,7
7	31,9	31,8
8	31,9	31,9
9	50,2	50,1
10	36,5	36,5
11	21,1	21,1
12	39,8	39,7
13	42,2	42,3
14	56,8	56,7
15	24,3	24,3
16	28,2	28,2
17	56,0	56,0
18	11,9	11,9
19	19,4	19,4
20	36,1	36,1
21	18,8	18,8
22	34,0	33,9
23	26,1	26,0
24	45,9	45,8
25	29,2	29,1
26	19,8	19,8
27	19,1	19,1
28	23,1	23,0
29	11,9	12,0

TABELA 02. Dados de RMN ^{13}C do éster graxo do diterpeno fitol (PPM, 75 MHz, CDCl_3), juntamente com os dados da literatura (SIMS; PETTUS, 1978) (ppm, 75 MHz, CDCl_3) para o diterpeno fitol.

C	SS-2	SS-2^{lit}
1	63,0	59,4
2	121,7	123,4
3	139,0	139,9
4	39,8	39,9
5	25,1	25,3
6	36,6	36,8
7	32,7	32,8
8	37,4	37,5
9	24,4	24,6
10	37,3	37,5
11	32,8	32,9
12	37,3	37,4
13	24,7	24,8
14	39,8	39,9
15	27,9	28,0
16	22,7	22,7
17	16,1	16,2
18	19,8	19,8
19	19,8	19,8
20	22,6	22,6

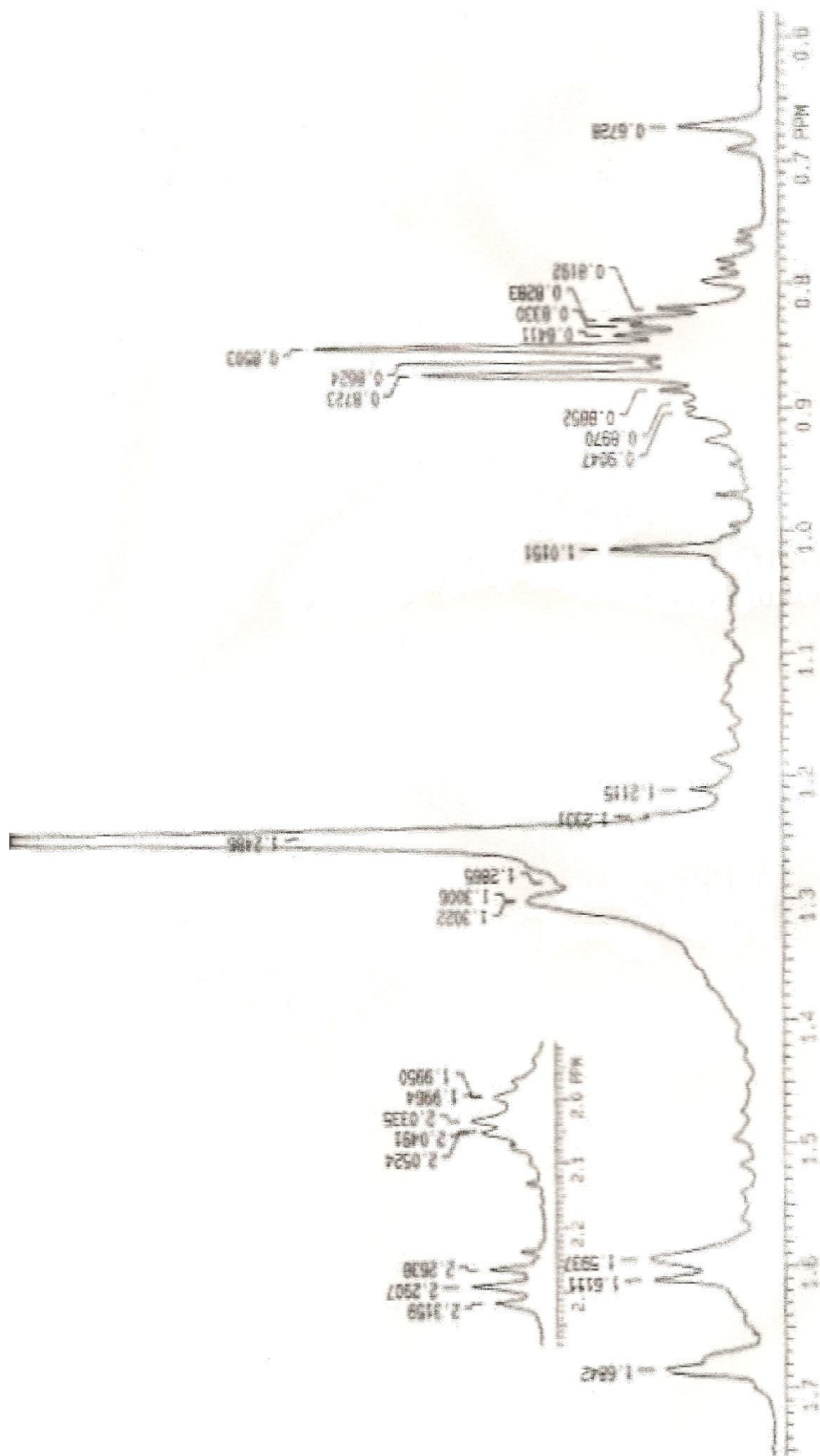


FIGURA 07: Expansão do espectro de RMN ^1H (300MHz, CDCl_3) da mistura **SS-1** + **SS-2**.

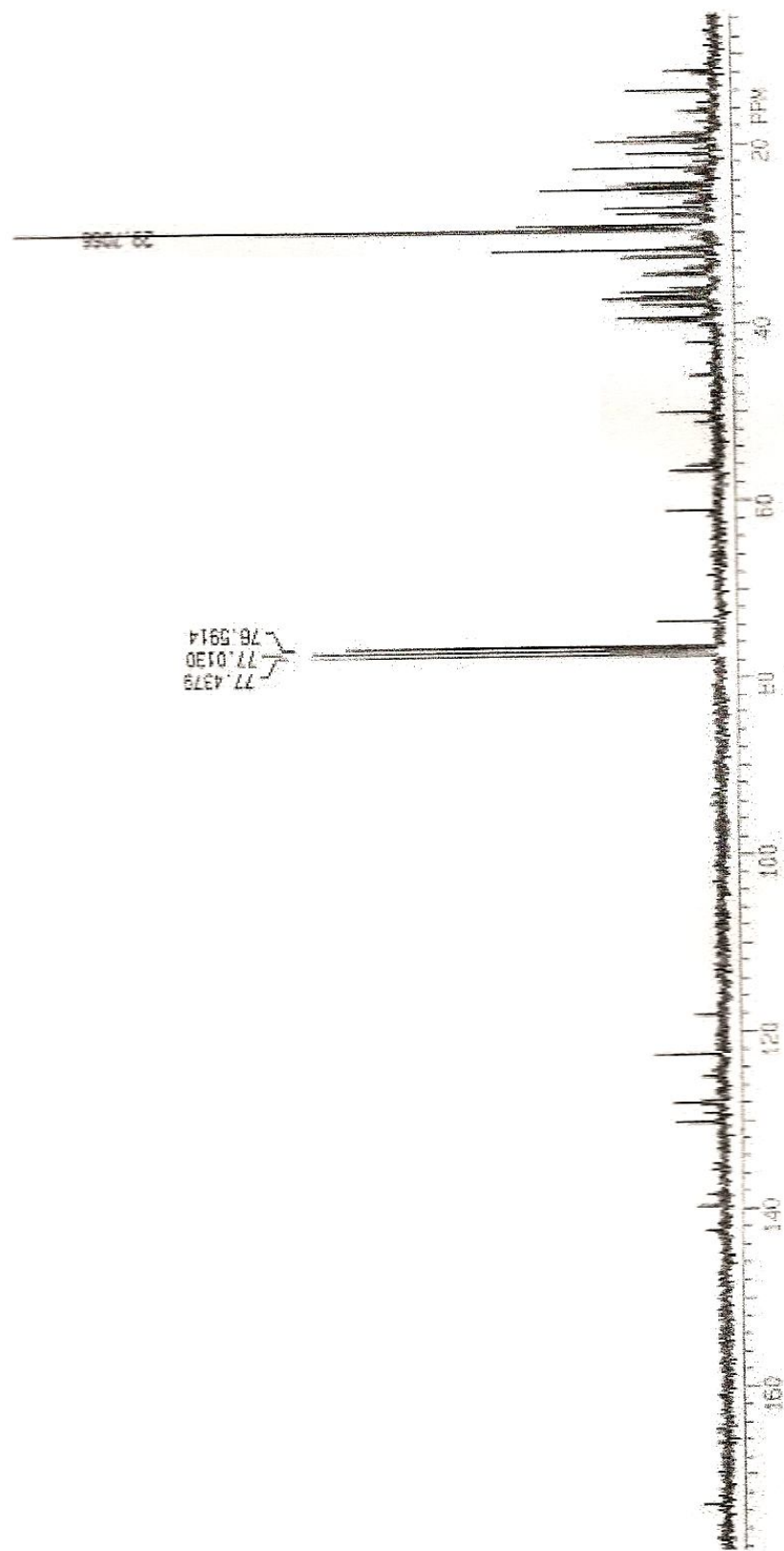


FIGURA 08: Espectro de RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3) da mistura **SS-1 + SS-2**.

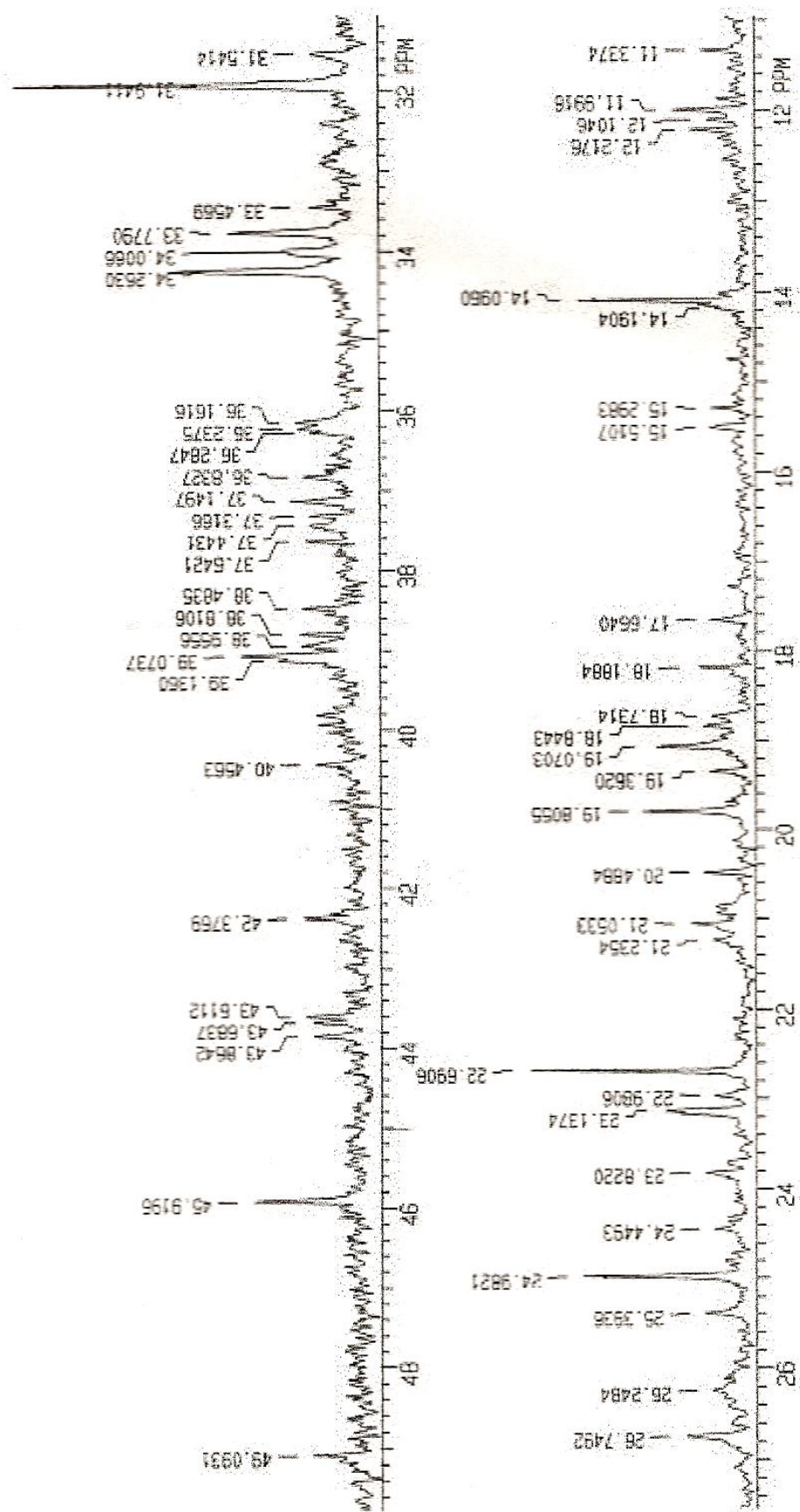


FIGURA 09: Expansão do espectro de RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3) da mistura **SS-1 + SS-2**.

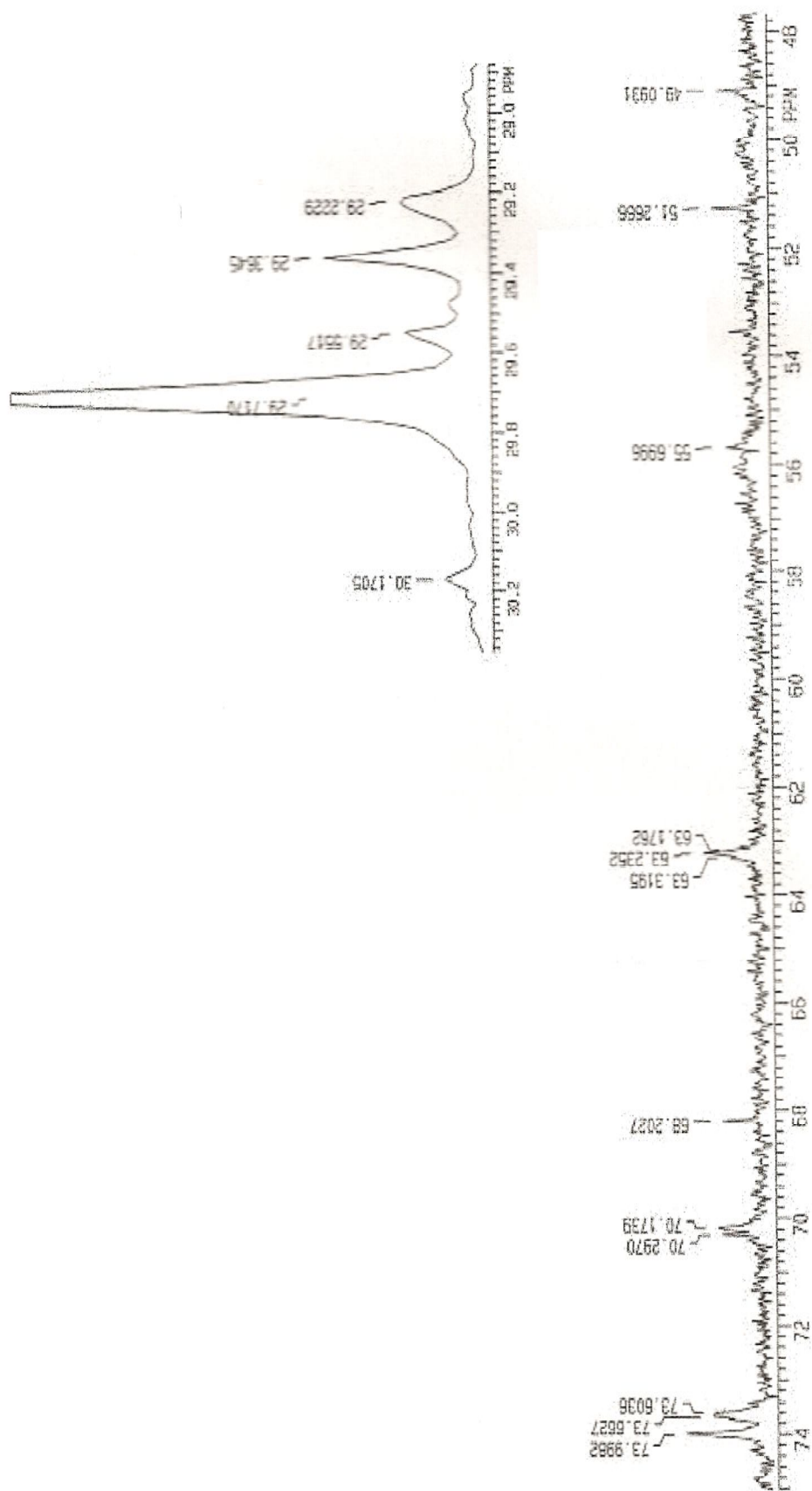


FIGURA 10: Expansão do espectro de RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3) da mistura **SS-1 + SS-2**.

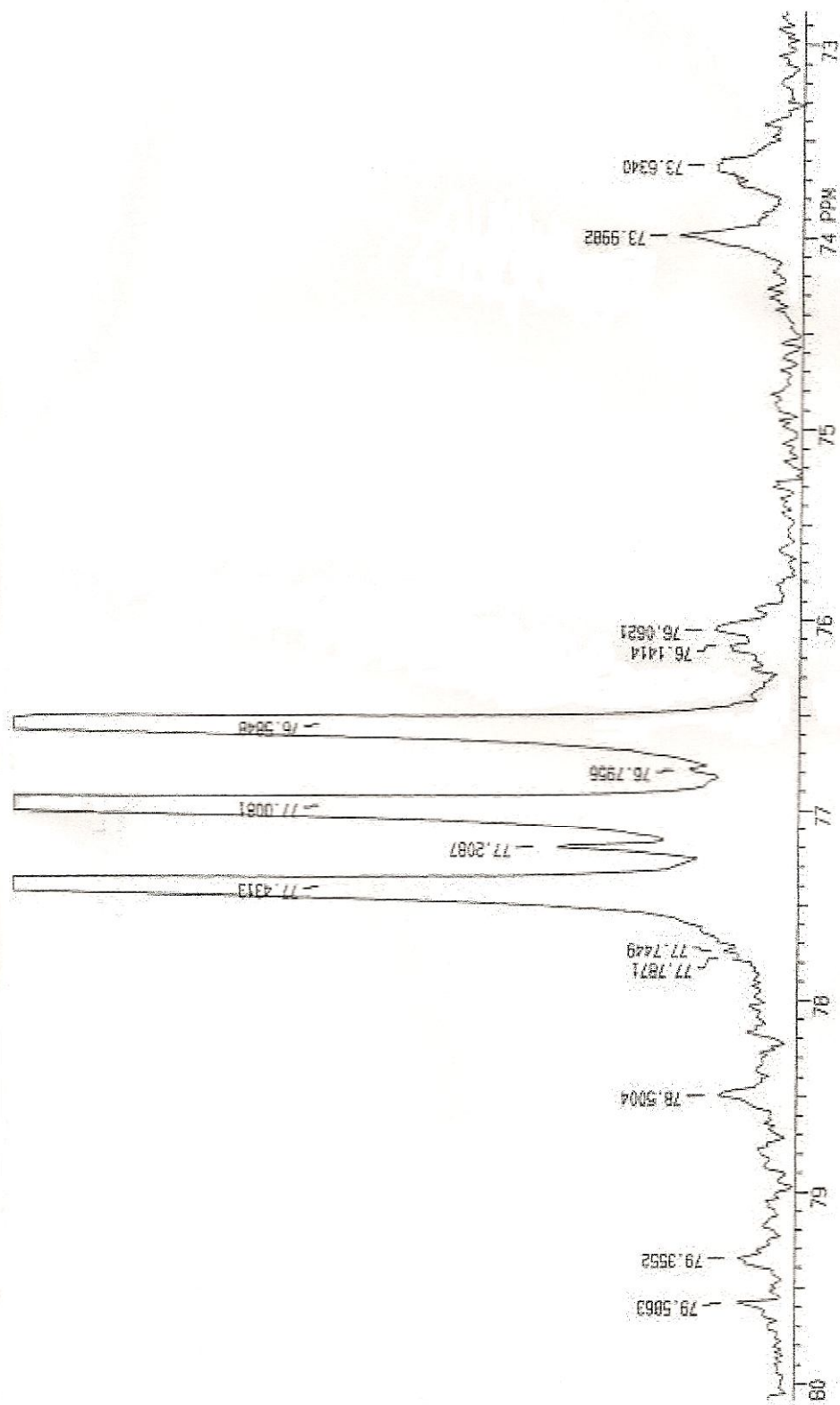
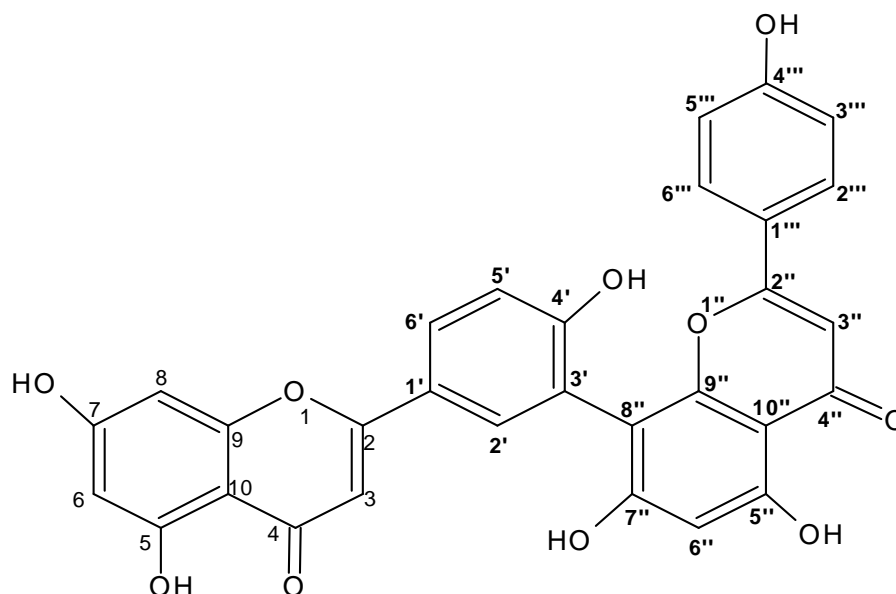


FIGURA 11: Expansão do espectro de RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3) da mistura **SS-1 + SS-2**.

6.2 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS OBTIDAS DA FASE ACETATO DE ETILA DO EXTRATO METANÓLICO

6.2.1 Identificação do biflavonóide (SS-3)

A substância **SS-3** foi identificada como amentoflavona, um biflavonóide cuja estrutura encontra-se a seguir.



SS-3

A fração que continha **SS-3** apresenta-se como um sólido que revela com solução de sulfato cérico na CCDC como uma mancha de cor amarelada. O espectro de RMN¹H (**FIGURA 12**) da substância **SS-3** apresenta os seguintes sinais:

- Sinais de dois hidrogênios em acoplamento *meta* ($J=2,0$ Hz) em 6,20 ppm e 6,44 ppm, característicos de H-6 e H-8, respectivamente;
- Sinais de três hidrogênios de um sistema AMX, um duplete em 8,16 ppm ($J=2,1$ Hz), atribuído ao H-2', outro duplete em 7,11 ppm ($J=8,8$ Hz) atribuídos ao H-5' e um duplo-duplete em 7,98 ppm ($J=8,8$ Hz e $J=2,1$ Hz), atribuído ao H-6', indicando que o carbono C-3' é a posição de ligação das duas unidades de flavonóides;

- Sinais de quatro hidrogênios de um sistema AA'XX' com dupletos em 7,61 ppm e 6,70 ppm ($J=8,6$ Hz) atribuídos aos hidrogênios H-2''' e H-6''' e aos H-3''' e H-5''', respectivamente;
- Um singleto em 6,34 ppm, atribuído ao hidrogênio H-6'', indicando que a ligação entre as duas unidades flavonoídicas está posicionada no carbono C-8'';
- Os sinais dos hidrogênios olefínicos H-3 e H-3'' apresentam-se como singletos em 6,79 ppm e 6,84 ppm, respectivamente;
- Os sinais em 12,67 ppm e 12,54 ppm indicam que há hidroxilas queladas nos carbonos C-5 e C-5'', respectivamente.

Os dados do espectro de RMN¹H de **SS-3** encontram-se na **TABELA 03** e os de RMN¹³C (**FIGURA 14**) estão inclusos na **Tabela 05**.

A amentoflavona é o biflavonóide mais comum do gênero *Selaginella*. Essa substância apresenta atividade antivirótica potente contra o vírus respiratório RSV (MA; BUT; OOI; HE; LEE; LEE; LIN, 2001) e atividade farmacológica no sistema nervoso central (CHAKRAVARTHY; RAO; GAMBHIR; GODE, 1981). As espécies de plantas do gênero *Rhus* são ricas em flavonóides, sendo os mais importantes os biflavonóides, como a amentoflavona, os quais apresentam, relativamente, boa atividade biológica.

TABELA 03: Dados de RMN¹H (ppm, 300 MHz, DMSO-d₆) do biflavonóide **SS-3**, mente com os dados da literatura (LÓPEZ-SÁEZ; PÉREZ-ALONSO; NEGUERUELA, 1994b), (ppm, 400 MHz, DMSO-d₆) para essa substância. Nos parênteses estão os valores das constantes de acoplamento em Hz.

H	SS-3	SS-3 ^{lit.}
H-3	6,79s	6,72s
H-6	6,20 <i>d</i> (2,0)	6,19 <i>d</i> (2,0)
H-8	6,44 <i>d</i> (2,0)	6,47 <i>d</i> (2,0)
H-2'	8,16 <i>d</i> (2,1)	8,04 <i>d</i> (2,0)
H-3'	—	—
H-5'	7,11 <i>d</i> (8,8)	7,19 <i>d</i> (9,0)
H-6'	7,98 <i>dd</i> (2,1; 8,8)	7,98 <i>dd</i> (2,0; 9,0)
H-3''	6,84 <i>s</i>	6,78 <i>s</i>
H-6''	6,34 <i>s</i>	6,41 <i>s</i>
H-8''	—	—
H-2'''	7,61 <i>d</i> (8,6)	7,56 <i>d</i> (9,0)
H-3'''	6,70 <i>d</i> (8,6)	6,77 <i>d</i> (9,0)
H-5'''	6,70 <i>d</i> (8,6)	6,77 <i>d</i> (9,0)
H-6'''	7,61 <i>d</i> (8,6)	7,56 <i>d</i> (9,0)

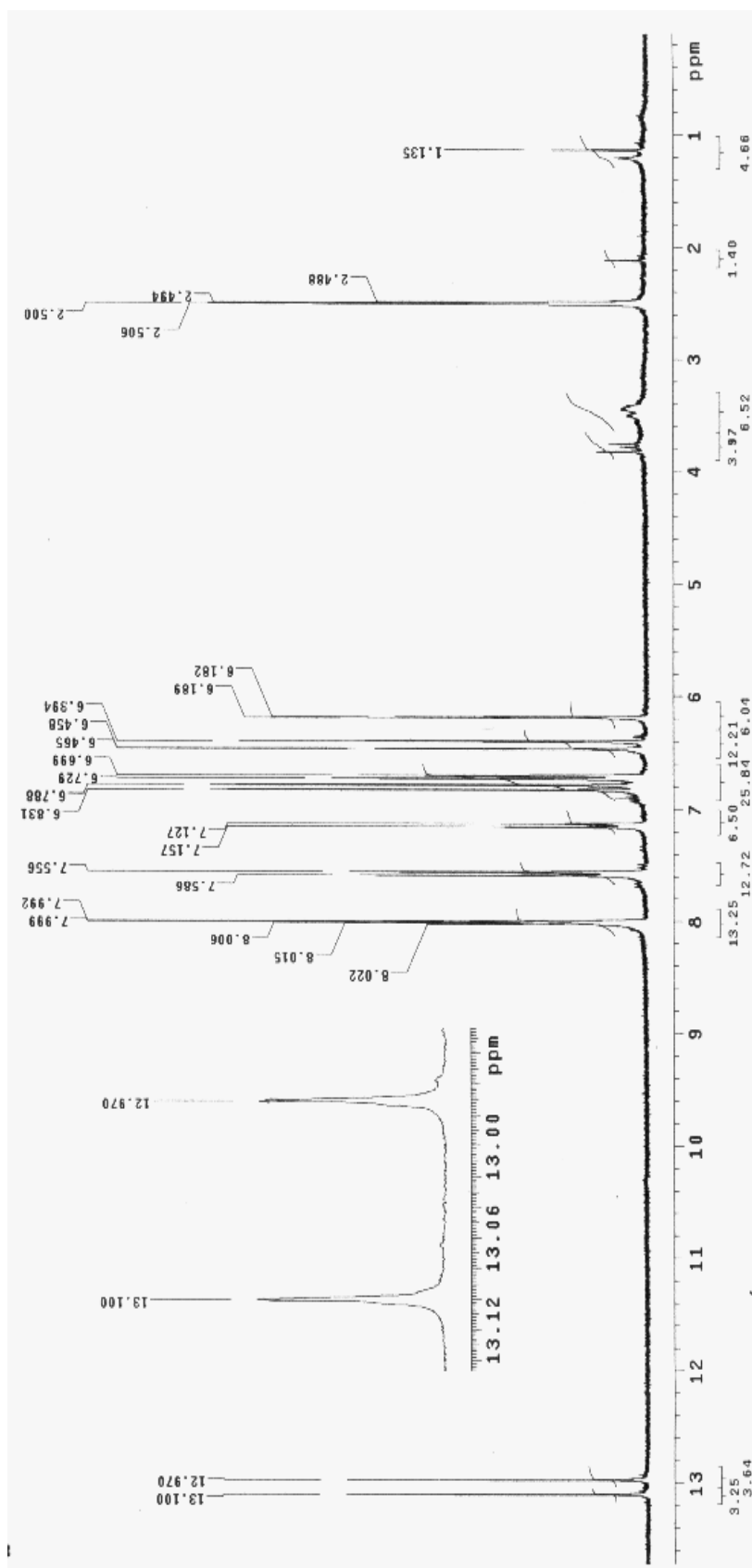


FIGURA 12: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) da substância **SS-3**.

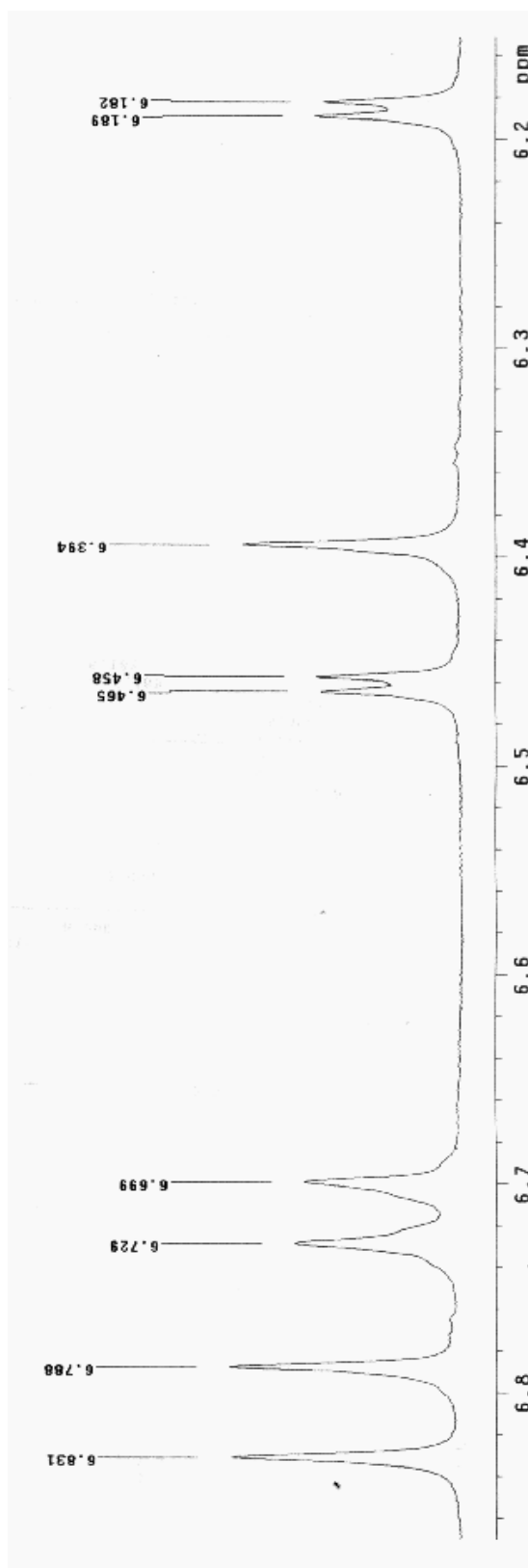


FIGURA 13: Expansão do espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6) da substância **SS-3**.

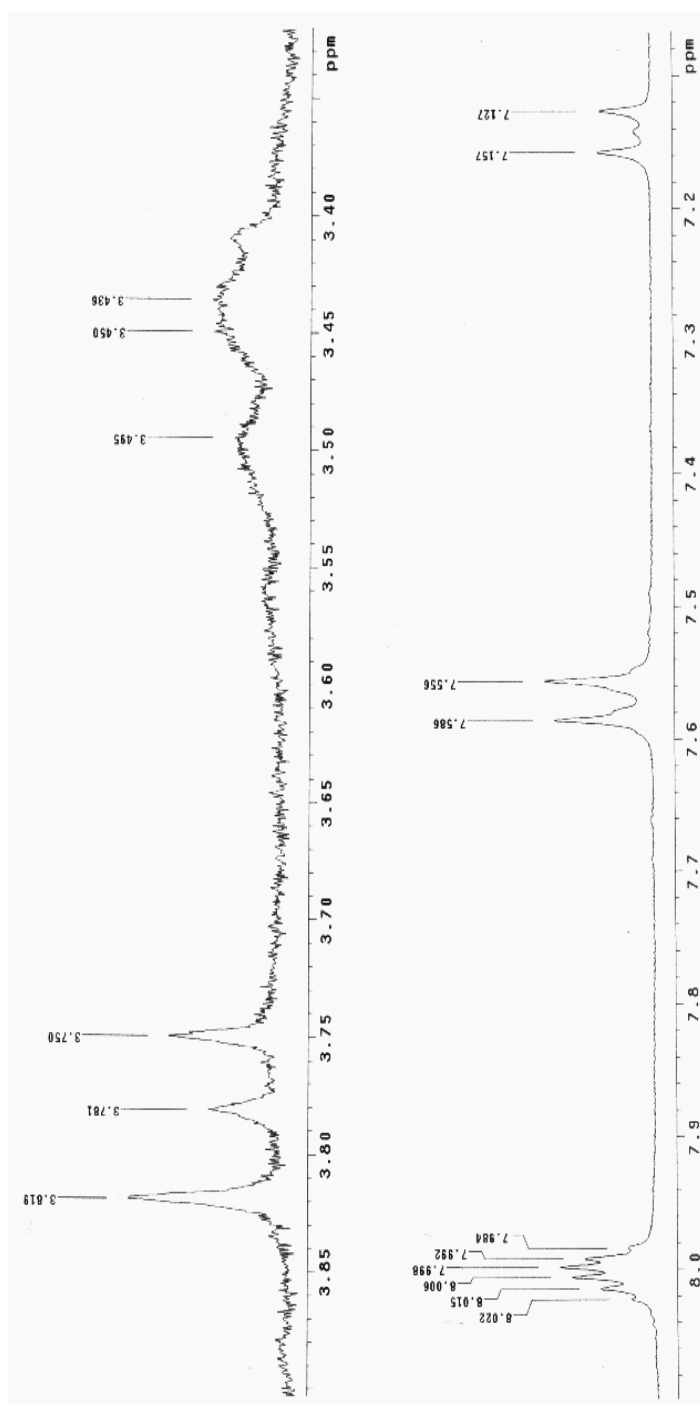


FIGURA 14: Expansão do espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) da substância **SS-3**.

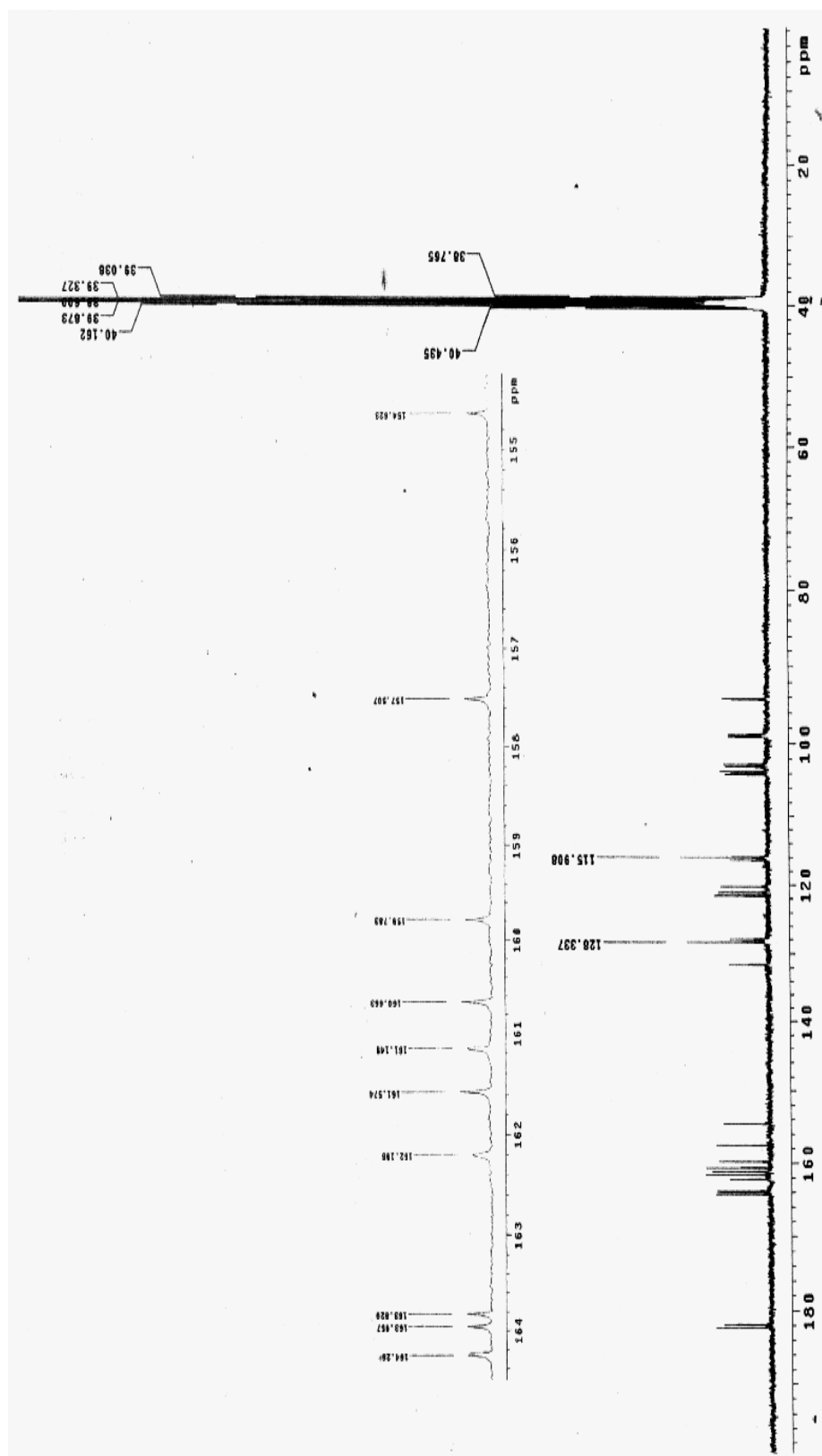


FIGURA 15: Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO-d6) da substância **SS-3**.

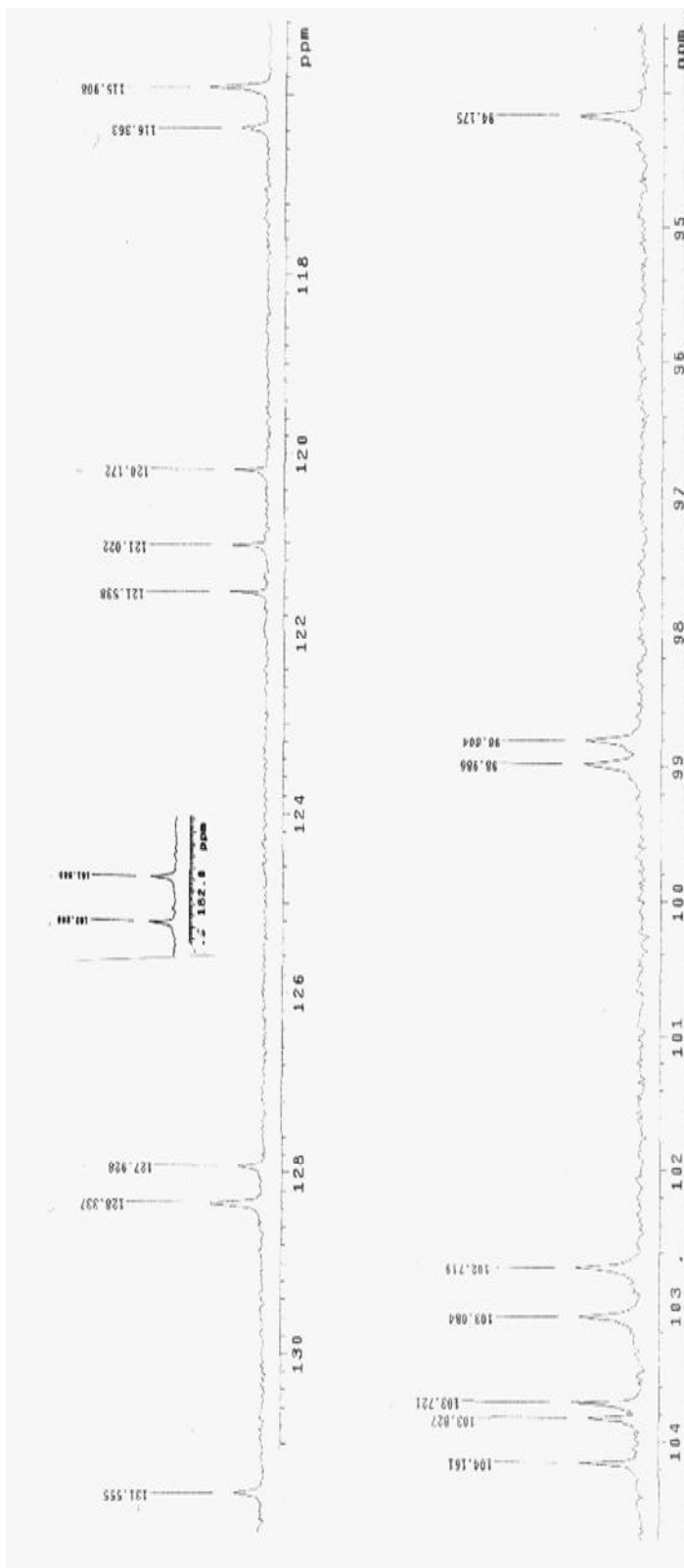


FIGURA 16: Expansão do espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO-d₆) da substância **SS-3**.

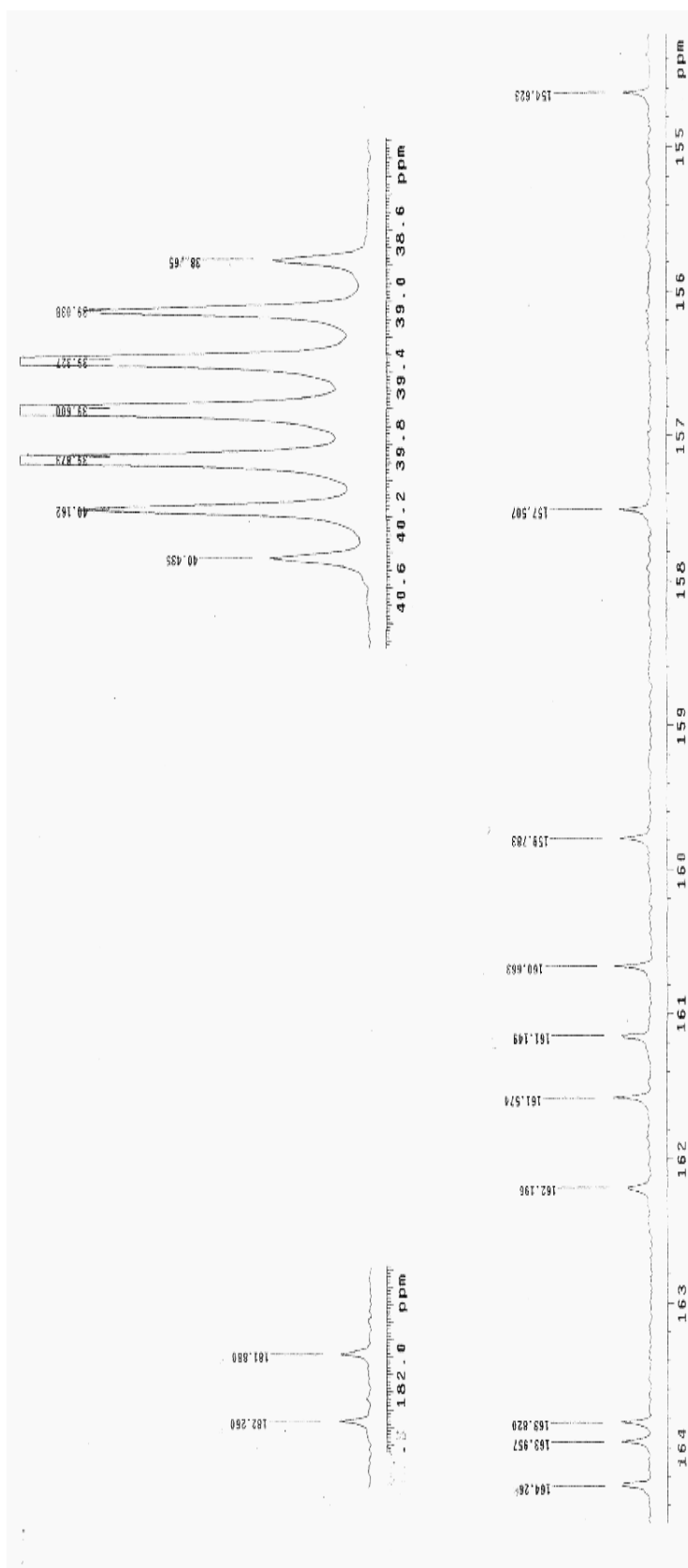
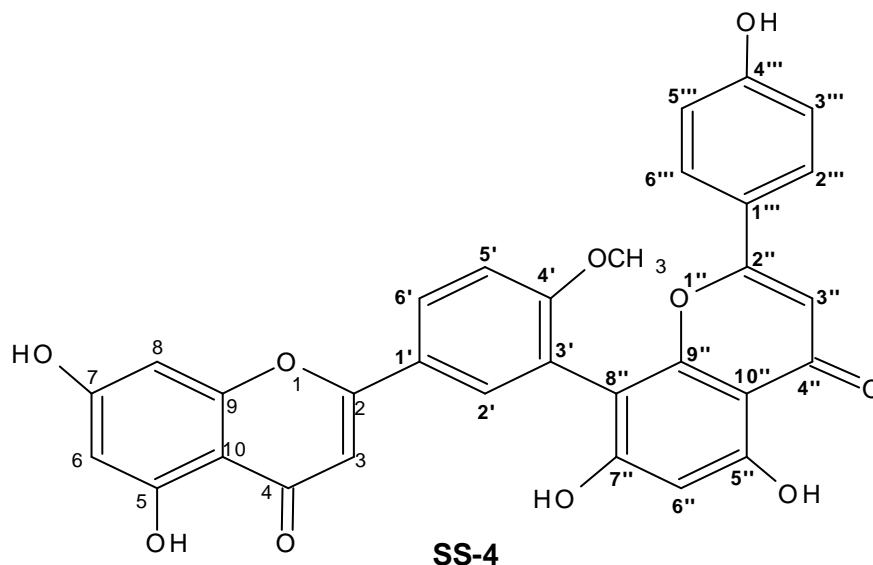


FIGURA 17: Expansão do espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO- d_6) da substância **SS-3**.

6.2.2 Identificação do biflavonóide (SS-4)

A substância foi identificada como sendo o biflavonóide bilobetina, cuja estrutura encontra-se a seguir.



A bilobetina (**SS-4**) é um sólido amarelo que na CCDC também aparece como uma mancha de cor amarelada. Os dados do espectro de RMN¹H (**FIGURA 16**) dessa substância apresentam os mesmos padrões de substituição de **SS-3**, exceto pela presença de um sinal a mais de metoxila aromática (3,83ppm). Os dados espectrais de RMN¹H de **SS-4** encontram-se na **TABELA 04**, juntamente com os dados encontrados na literatura para a bilobetina.

No espectro de RMN¹³C (**FIGURA 19**) de **SS-4**, observa-se que o sinal atribuído ao carbono C-5' encontra-se protegido (111,8 ppm) em relação ao carbono C-5' de **SS-3** (116,8 ppm), ou seja, é indicativo de presença de metoxila (57,0 ppm) no carbono C-4', de acordo com os relatos da literatura para **SS-4**. Os demais dados de RMN¹³C estão inclusos na **TABELA 05**, juntamente com os dados encontrados na literatura para essa substância.

Tanto no espectro de RMN¹H, como no de RMN¹³C há sinais de pequena intensidade atribuídos a outras substâncias que estão em fase de identificação.

A bilobetina foi anteriormente isolada de *Selaginella willdenowii* e apresenta pequeno efeito citotóxico contra células cancerígenas HT-1080 (SILVA; CHAI; GUPTA; FARNSWORTH; CORDELL; PEZZUTO; BEECHER; KINGHORN, 1995).

TABELA 04. Dados de RMN¹H (ppm, 300 MHz, DMSO-d₆) do biflavonóide **SS-4**, juntamente com os dados da literatura (JOLY; HAAG-BERRURIER; ANTON, 1980), (ppm, 90 MHz, DMSO-d₆) para essa substância. Nos parênteses estão os valores das constantes de acoplamento em Hz.

H	SS-4	SS-4 ^{lit.}
H-3	6,75 s	3,93 s
H-6	6,17 d (2,1)	6,21 d (2,0)
H-8	6,39 d (2,1)	6,50 d (2,0)
H-2'	8,11 d (2,3)	8,07 d (2,0)
H-3'	—	—
H-5'	7,03 d (8,9)	7,36 d (9,0)
H-6'	7,96 dd (2,3; 8,9)	8,19 dd (2,0; 9,0)
H-3''	6,81 s	6,80 s
H-6''	6,23 s	6,41 s
H-8''	—	—
H-2'''	7,62 d (8,9)	7,52 d (9,0)
H-3'''	6,64 d (8,9)	6,72 d (9,0)
H-5'''	6,64 d (8,9)	6,72 d (9,0)
H-6'''	7,62 d (8,9)	7,52 d (9,0)
3H4'-OMe	3,83 s	3,79 s

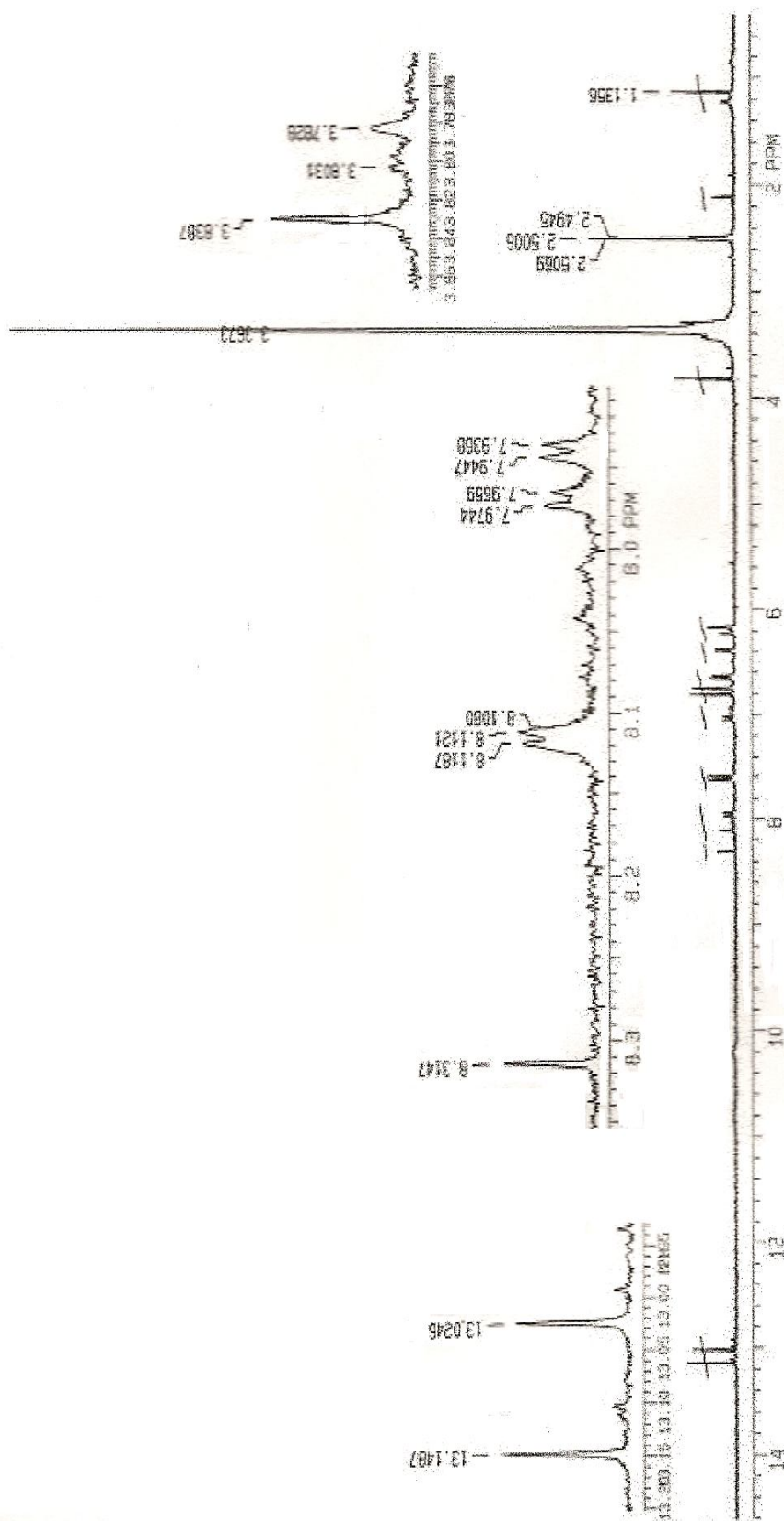


FIGURA 18: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d6) da substância SS-4.

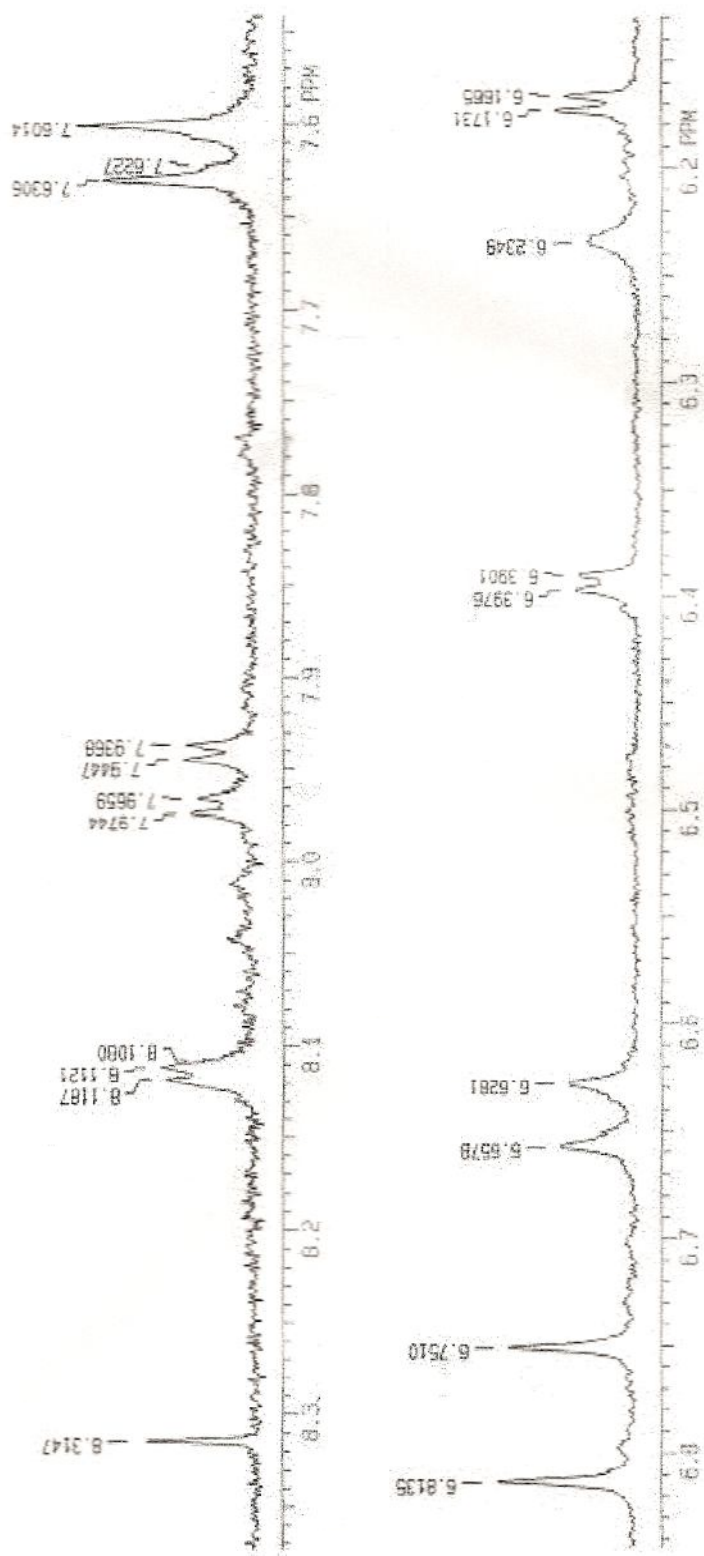


FIGURA 19: Expansão do espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6) da substância **SS-4**.

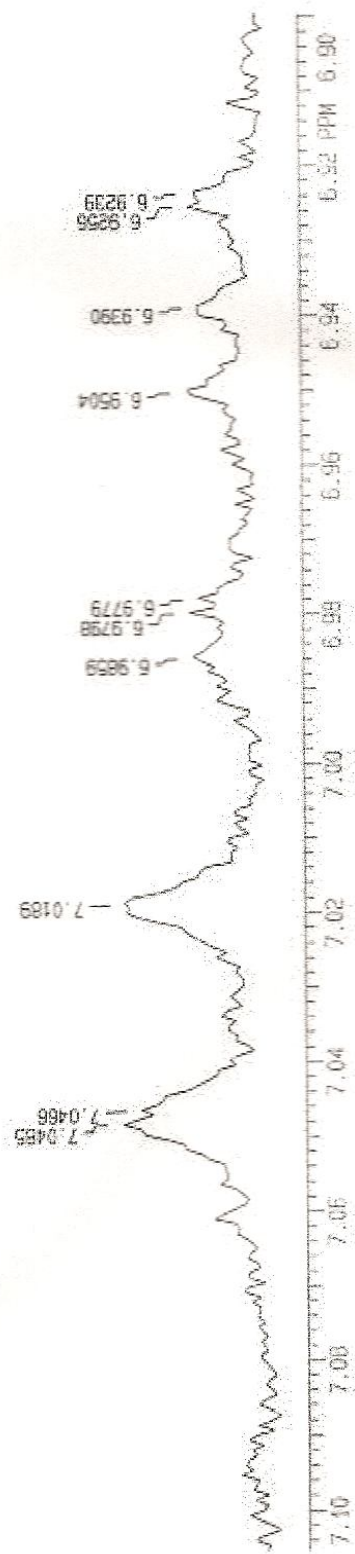


FIGURA 20: Expansão do espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d₆) da substância **SS-4**.

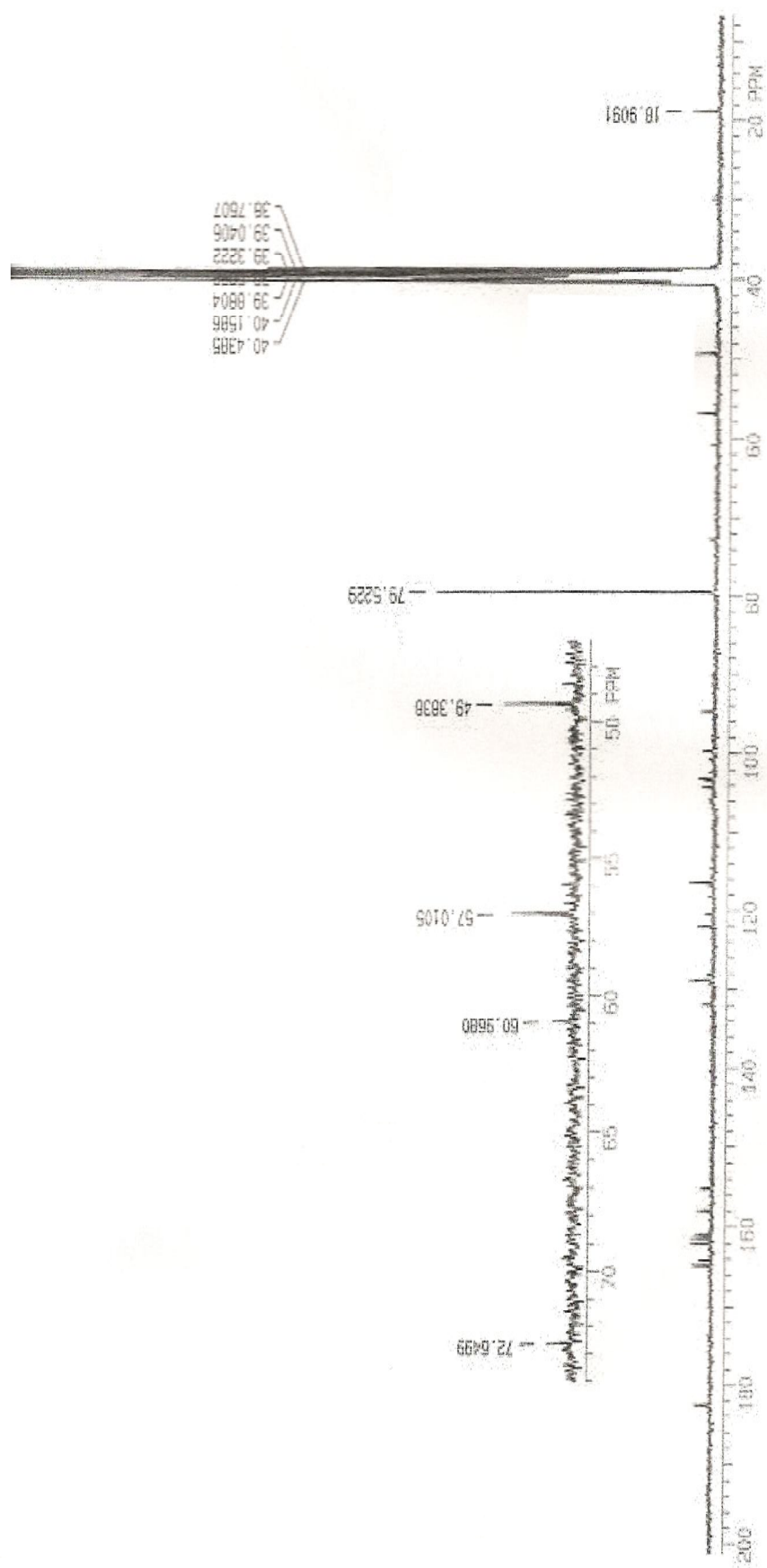


FIGURA 21: Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO-d₆) da substância **S-4**.

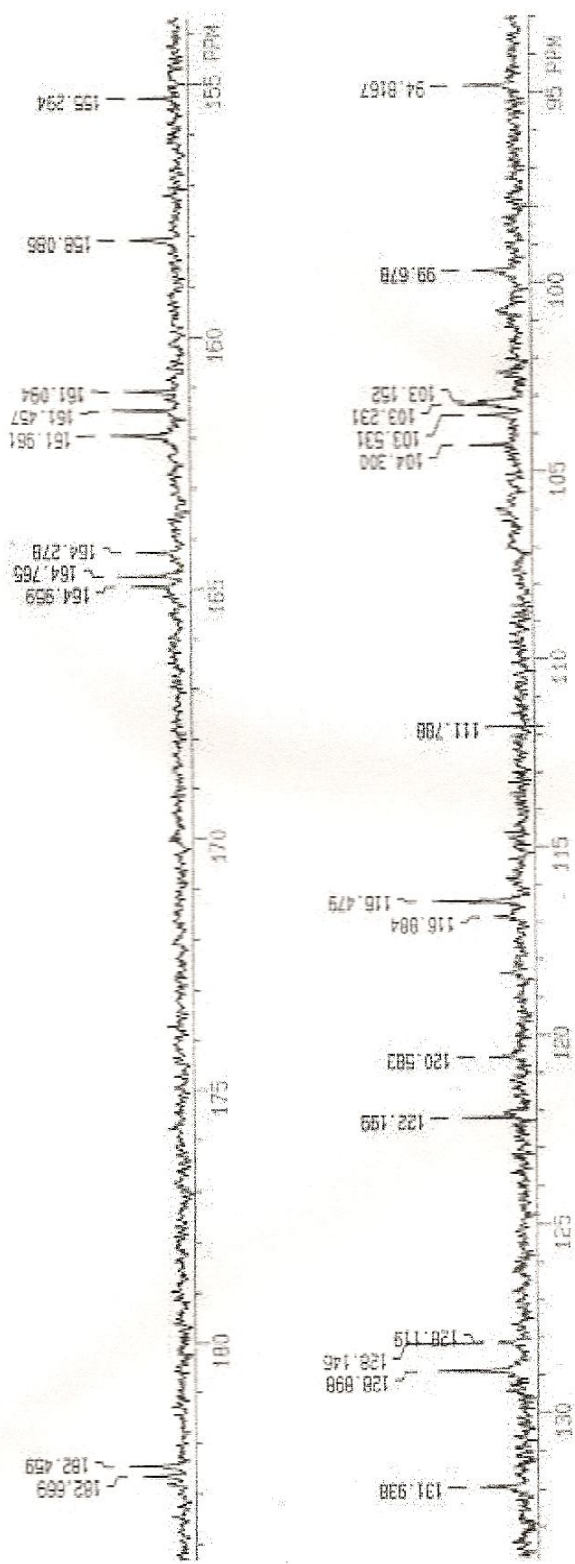


FIGURA 22: Expansão do espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO-d6) da substância **SS-4**.

TABELA 05. Dados de RMN¹³C dos biflavonóides **SS-3** e **SS-4** (ppm, 75 MHz, DMSO-d₆), juntamente com os dados da literatura (MARKHAM; SHEPPARD; GEIGER, 1987), (ppm, freqüência não informada, DMSO-d₆) para ambas.

C	SS-3	SS-4	SS-3^{lit.}	SS-4^{lit.}
2	164,7	163,3	164,1	163,3
2''	164,8	164,3	164,3	164,2
3	103,3	103,2	103,2	103,6
3''	103,1	102,4	102,8	102,5
4	182,4	182,5	181,9	181,7
4''	182,6	182,7	182,2	182,0
5	161,5	161,5	161,6	161,4
5''	161,2	161,1	160,8	160,4
6	99,2	98,4	98,8	98,6
6''	99,6	99,7	99,1	98,9
7	164,3	163,5	163,9	163,5
7''	161,9	162,0	161,9	161,6
8	94,8	94,8	94,2	94,1
8''	104,3	103,5	104,1	103,7
9	158,0	158,1	157,6	157,4
9''	155,2	155,3	154,7	154,3
10	104,1	104,3	104,0	103,8
10''	104,1	103,2	104,0	103,6
1'	120,9	122,2	120,3	122,5
1'''	121,4	120,6	121,4	121,2
2'	127,2	128,1	127,9	128,0
2'''	128,3	128,1	128,3	128,0
3'	122,1	122,0	121,7	121,6
3'''	116,5	115,8	116,0	115,8
4'	158,9	161,1	159,6	160,6
4'''	161,1	161,2	161,1	161,0
5'	116,8	111,8	116,4	111,7
5'''	116,5	115,8	116,0	115,8
6'	131,3	131,6	131,6	130,9

6''	128,3	128,1	128,3	128,0
MeO	–	57,0	–	55,9

6.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS ALELOPÁTICOS

Os bioensaios preliminares foram desenvolvidos para identificar e caracterizar os efeitos do potencial alelopático das substâncias **SS-3**, **SS-4**, **SA-1/SA-2** e a fase n-butanólica (**Fn-BuOH**).

6.3.1 Avaliação das atividades alelopáticas da Fase n-BuOH e de substâncias frente à germinação das sementes.

Através do gráfico (**FIGURA 23**) é possível observar que **SS-1/SS-2** teve o maior decréscimo de germinação das sementes de malícia, em relação às demais substâncias. **SS-3** e **SS-4** diminuíram o percentual de germinação com o aumento da concentração, enquanto **SS-1/SS-2** teve um aumento em seu percentual de germinação com o aumento da concentração.

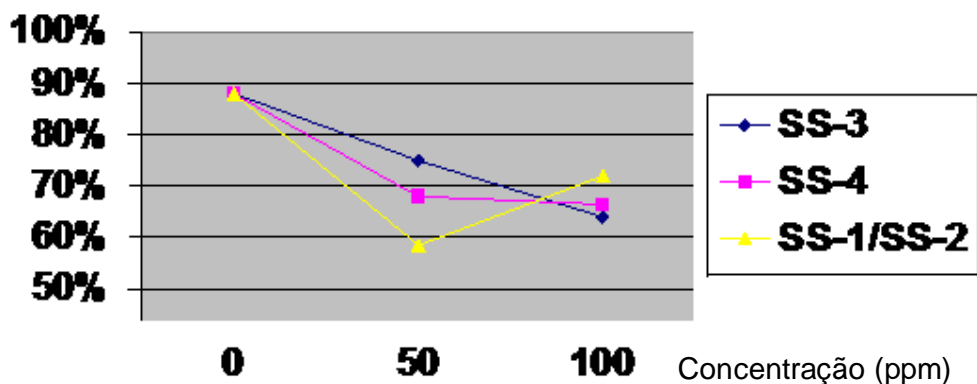


FIGURA 23: Efeitos das substâncias nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v) sobre a germinação das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de germinação em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 24**) mostra o efeito de **SS-3** e **SS-4** frente à germinação das sementes de malícia, na concentração de 100 ppm. Observa-se que **SS-3** possui maior percentual de inibição em relação a **SS-4**. Combinadas, produzem maior percentual de inibição, havendo sinergismo entre as mesmas.

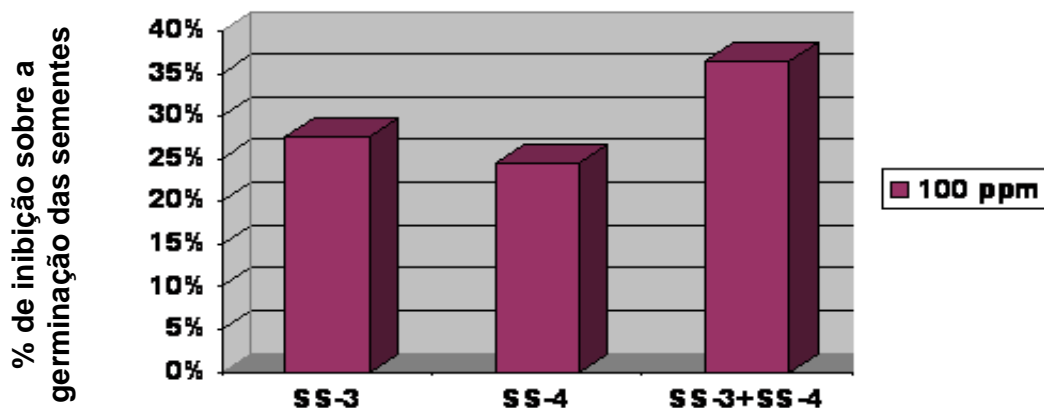


FIGURA 24: Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-4** individualmente e combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

No gráfico (**FIGURA 25**) a mistura das substâncias **SS-1/SS-2** apresentou maior percentual de inibição na concentração de 50 ppm (33,5 %) de que na concentração de 100 ppm (18,5%), tendo resultado melhor perante **SS-3**. Combinadas em 100 ppm inibem 32 %, ficando abaixo dos 50% (percentual mínimo esperado).

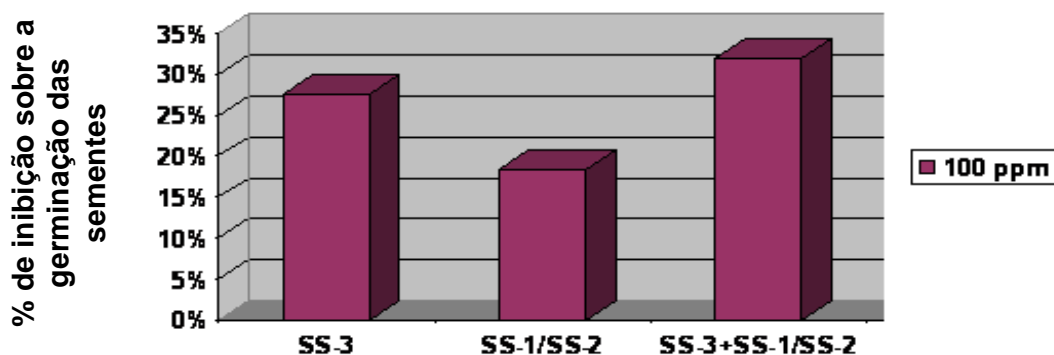


FIGURA 25: Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2** individualmente e combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 26**) mostra os percentuais de inibição de germinação das sementes de malícia das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** individualmente e combinadas (100 ppm). Observa-se que **SS-1/SS-2** possuem maior percentual de inibição da germinação (33,5%) das sementes de malícia na concentração de 50 ppm que **SS-4**. Combinadas, seus percentuais de inibição (24 %) também ficam abaixo das expectativas (50 %).

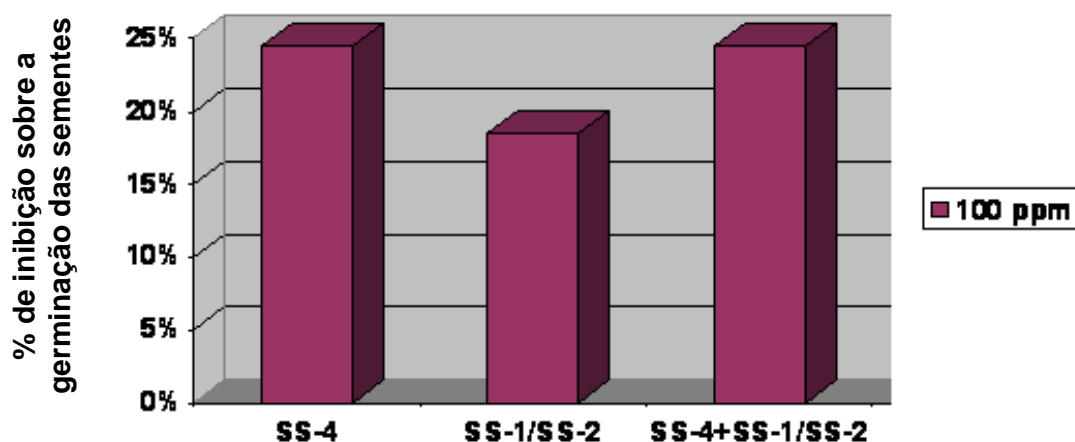


FIGURA 26: Efeitos das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** individualmente e combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 27**) mostra o resultado do teste alelopático realizado com **Fn-BuOH**, frente à germinação das sementes de malícia, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm. Observa-se que na concentração de 50 ppm **Fn-BuOH** apresentou melhor resultado (35%) em relação a 100 ppm (15%)

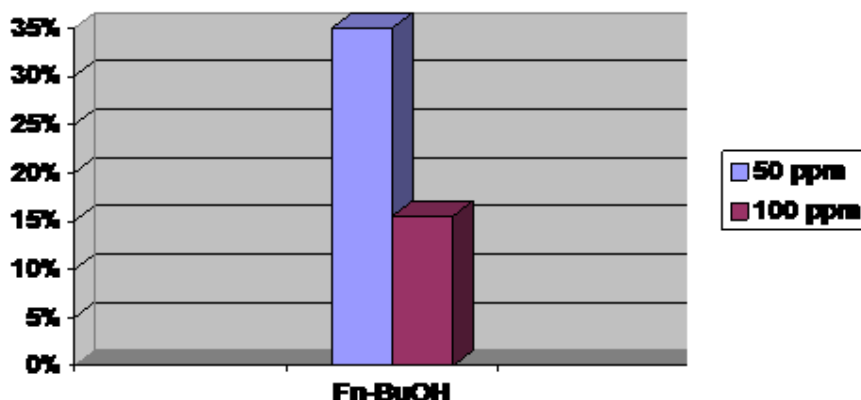


FIGURA 27: Efeitos de **Fn-BuOH**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre a germinação das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

6.3.2 Avaliação das atividades alelopáticas de **Fn-BuOH** e das substâncias frente ao crescimento da radícula.

No gráfico (**FIGURA 28**) estão presentes os valores do crescimento das radículas das sementes pré-germinadas em função da concentração das substâncias **SS-3**, **SS-4** e **SS-1/SS-2**, em 50 ppm e 100 ppm. Através do mesmo pode-se observar que **SS-4** (100 ppm) foi quem melhor conseguiu inibir o crescimento da radícula. Também é possível verificar que para **SS-1/SS-2** o crescimento da radícula aumenta com o aumento da concentração.

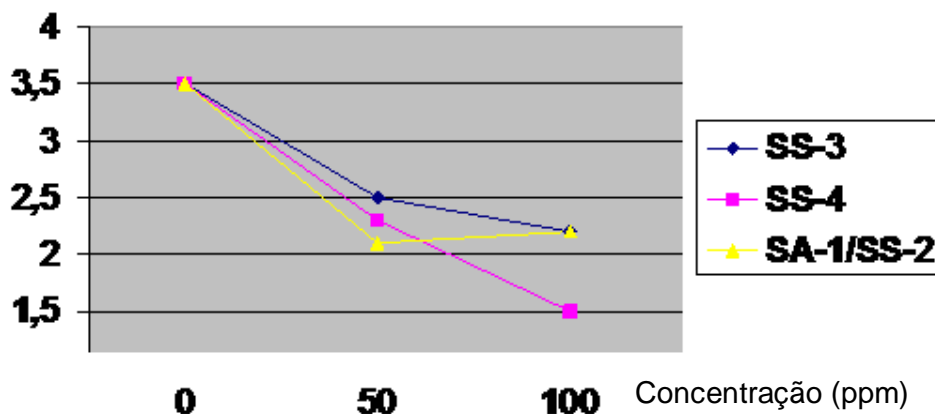


FIGURA 28: Efeitos das substâncias **SS-3**, **SS-4**, **SS-1/SS-2**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o desenvolvimento da radícula das sementes de malícia. Dados expressos em centímetros de crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

No gráfico (**FIGURA 29**) estão presentes os dados, em percentual, de inibição, do crescimento da radícula das sementes de malícias em função das substâncias **SS-3** e **SS-4**, de concentração e 100 ppm, individualmente e combinadas. Observa-se que **SS-4** (100 ppm) apresentou maior percentual de inibição do crescimento da radícula (57 %), comparado com **SS-3**, o qual não teve resultado satisfatório (superior a 50 %).

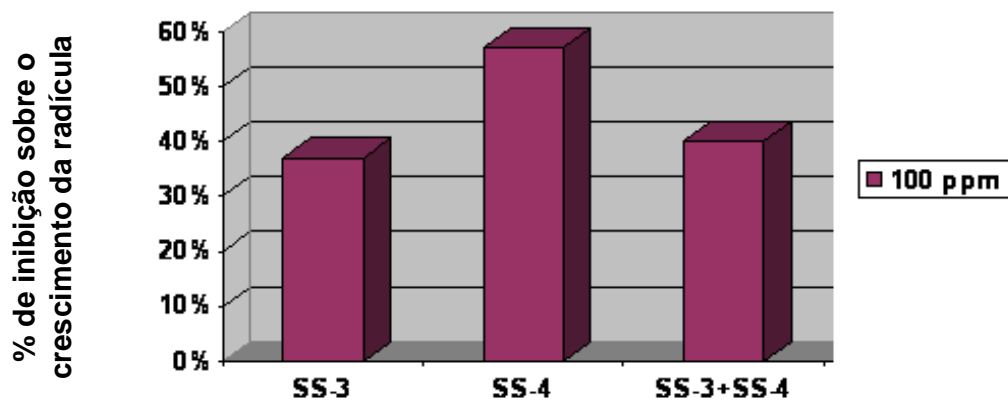


FIGURA 29: Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-4** individualmente e combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 30**) ilustra os percentuais de inibição do crescimento da radícula em função das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2**, na concentração de 100 ppm. Observa-se que **SS-1/SS-2** (50 ppm) obteve maior percentual de inibição do crescimento da radícula, 40 %, em relação a **SS-3** que inibiu o máximo 37 % (100 ppm). Combinadas, as substâncias tiveram um melhor desempenho frente a inibição do crescimento, 46 %, percentual próximo do valor ideal.

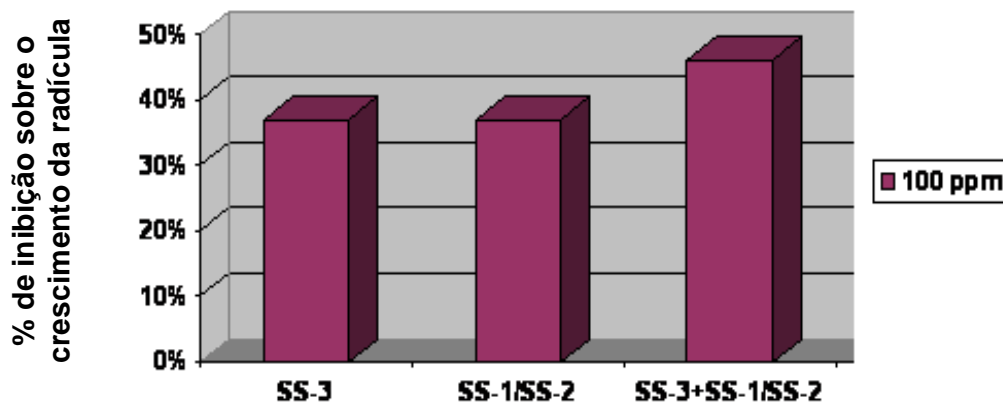


FIGURA 30: Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2** individualmente e combinadas, na concentração de 100 ppm (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 31**) ilustra os percentuais de inibição do crescimento da radícula em função das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm. Pode-se observar o valor de 57 % de inibição das sementes de malícia para a substância **SS-4** (100 ppm), percentual maior que o observado em **SS-1/SS-2** (100 ppm), que foi de 37 %. Combinadas, as substâncias produziram um menor percentual de inibição que os obtidos individualmente, 34 %, havendo uma relação de antagonismo entre elas.

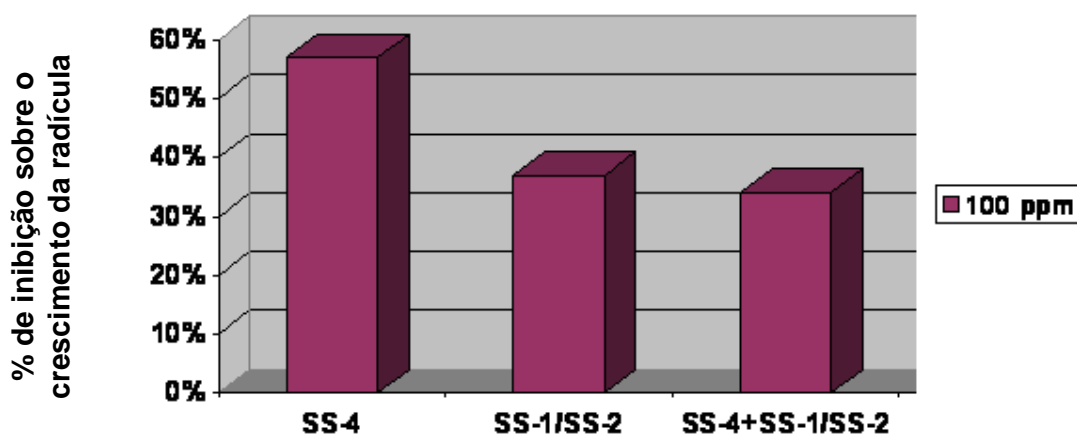


FIGURA 31: Efeitos das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** individualmente e combinadas, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 32**) ilustra o percentual de inibição do crescimento da radícula de **Fn-BuOH**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm. Através dos resultados obtidos, observa-se que em 100 ppm o percentual de inibição (46%) se encontra perto do satisfatório para extratos, e em 50 ppm apresentou 29% de inibição.

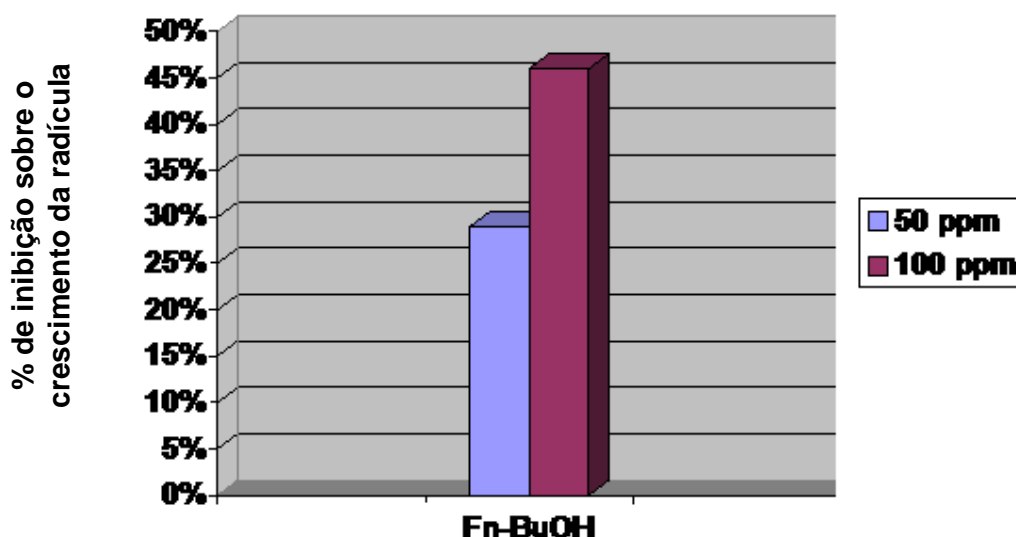


FIGURA 32: Efeitos de **Fn-BuOH**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o crescimento da radícula das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

6.3.3 Avaliação das atividades alelopáticas de **Fn-BuOH** e de substâncias frente ao desenvolvimento do hipocótilo.

No gráfico (**FIGURA 33**) estão expostos os valores de crescimento do hipocótilo, em centímetros, das sementes de malícia, para as substâncias **SS-3**, **SS-4** e **SS-1/SS-2**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm. Através dos dados é possível observar que **SS-1/SS-2** foi quem mais inibiu o crescimento do hipocótilo, e **SS-3** e **SS-4** tiveram valores iguais na inibição do crescimento do hipocótilo.

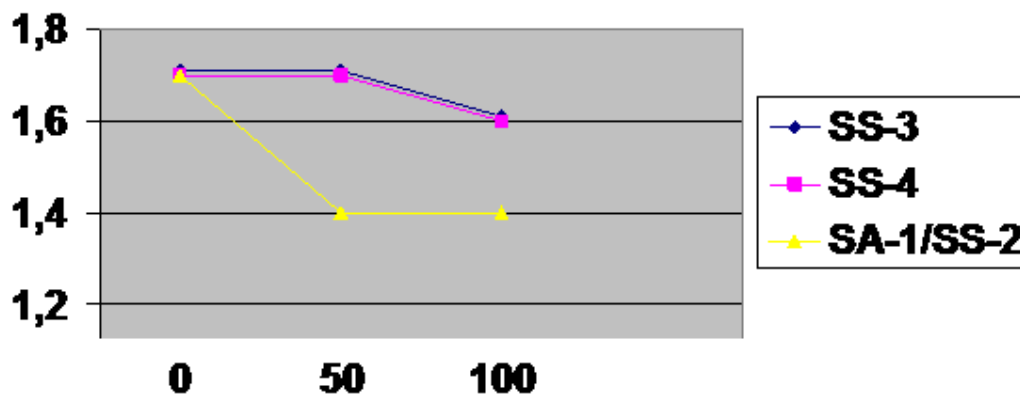


FIGURA 33: Efeitos das substâncias **SS-3**, **SS-4** e **SS-1/SS-2**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o desenvolvimento do hipocótilo das sementes de malícia. Dados expressos em centímetros de crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 34**) possui dados dos percentuais de inibição do crescimento do hipocótilo de **SS-3** e **SS-4** nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm. Obteve-se 0% e 6% para **SS-3** (50 ppm e 100 ppm respectivamente), enquanto se obteve 6% e 0% para **SS-4** (50 ppm e 100 ppm respectivamente), verificando a diminuição do percentual de inibição com o aumento da concentração para **SS-4**. Combinadas produziram maior percentual de inibição, 24 %, havendo sinergismo entre as mesmas, porém são percentuais baixos para a inibição do desenvolvimento do hipocótilo.

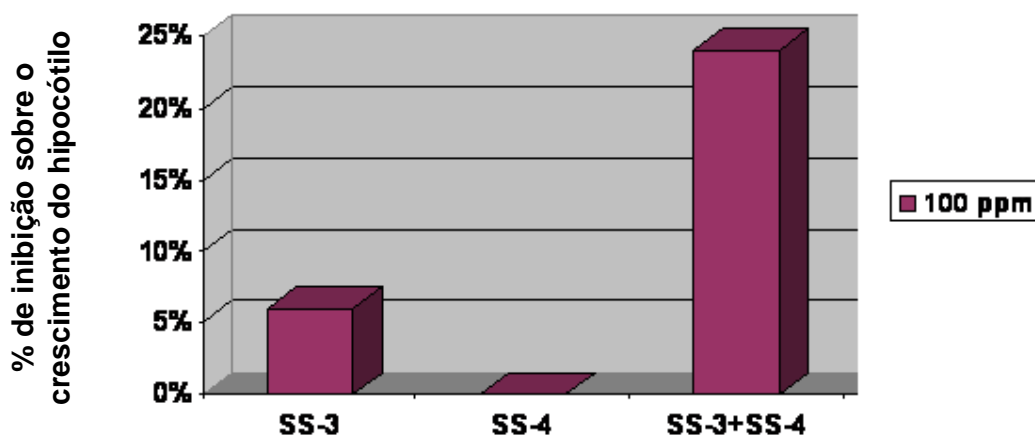


FIGURA 34: Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-4** individualmente e combinadas, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o crescimento do hipocótilo das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 35**) apresenta os percentuais de inibição do crescimento do hipocótilo em função das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm. É possível observar que **SS-1/SS-2** tiveram maior inibição em relação a **SS-3**. Ao verificar o percentual de inibição do crescimento do hipocótilo das substâncias combinadas percebe-se um melhor desempenho, havendo uma relação de sinergismo entre as substâncias, porém são valores baixos para o referido teste.

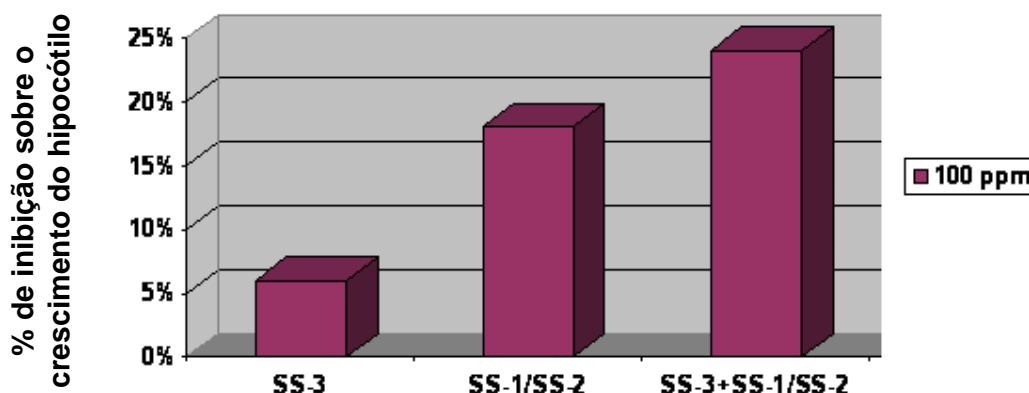


FIGURA 35: Efeitos das substâncias **SS-3** e **SS-1/SS-2** individualmente e combinadas, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o crescimento do hipocótilo das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 36**) expõe valores de percentuais de inibição do crescimento do hipocótilo das sementes de malícia em função das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm. **SS-1/SS-2** teve maior inibição (18 %) em relação a **SS-4**. As substâncias combinadas produziram 18 % de inibição frente ao desenvolvimento do desenvolvimento do hipocótilo das sementes de malícia.

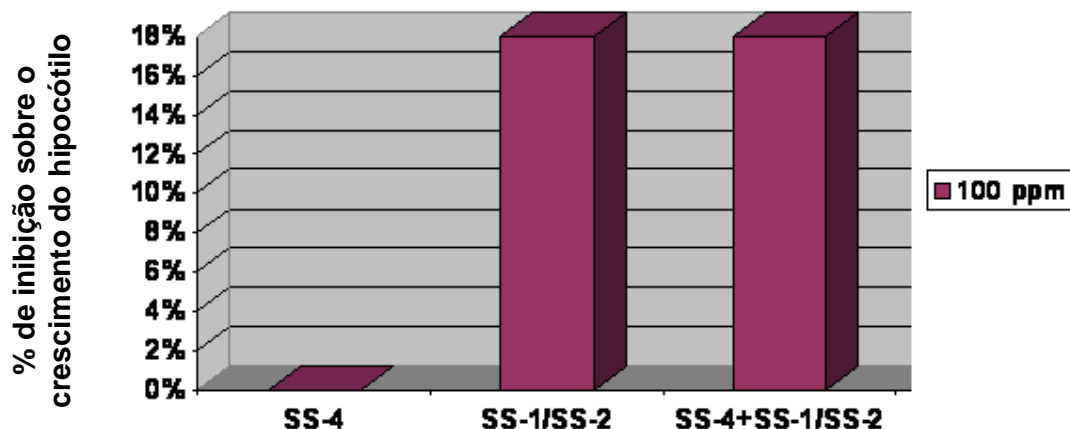


FIGURA 36: Efeitos das substâncias **SS-4** e **SS-1/SS-2** individualmente e combinadas, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o crescimento do hipocótilo das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

O gráfico (**FIGURA 37**) mostra os percentuais de inibição do crescimento do hipocótilo para **Fn-BuOH**, onde se observa valores baixos, 12 % e 6%, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm respectivamente.

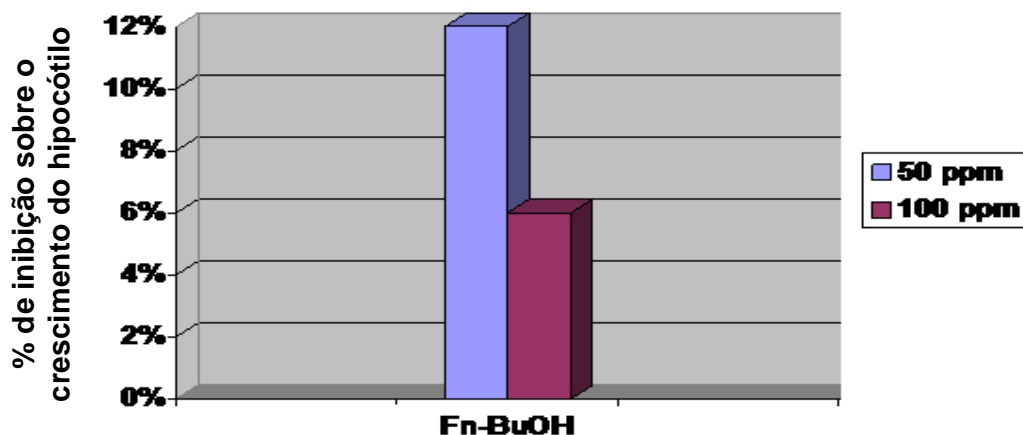


FIGURA 37: Efeitos de **Fn-BuOH**, nas concentrações de 50 ppm e 100 ppm (m/v), sobre o crescimento do hipocótilo das sementes de malícia. Dados expressos em percentual de inibição do crescimento em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

7.0 CONCLUSÕES

A partir das partes aéreas (folhas) da espécie *Selaginella stellata* foram identificados um éster graxo do sitosterol, um éster graxo do fitol e dois biflavonóides, a amentoflavona e a bilobetina. Conforme foi descrito neste trabalho, espécies do gênero *Selaginella* produzem esses tipos de metabólitos.

Com as substâncias isoladas e identificadas foram realizados os ensaios alelopáticos, para a verificação da germinação, o desenvolvimento da radícula e hipocótilo. Esse teste foi executado utilizando as substâncias isoladas e o extrato n-butanólico obtido da partição líquido-líquido do extrato metanólico. Nos resultados obtidos em relação a germinação das sementes de malícia foi constatado que a Fase n-butanólica (50 ppm) teve um maior potencial de inibição (35%), observando sinergismo entre **Amentoflavona+Bilobetina**. Em relação ao crescimento da radícula, verificou-se que a **Bilobetina** (100 ppm) teve o maior potencial de inibição (57%), havendo sinergismo entre **Amentoflavona+Éster graxo do sitosterol/Éster graxo do fitol**, antagonismo entre **Bilobetina+ Éster graxo do sitosterol/Éster graxo do fitol**. No desenvolvimento do hipocótilo, obteve-se **Éster graxo do sitosterol/Éster graxo do fitol** (100 ppm) como sendo o de maior potencial de inibição (18 %), havendo sinergismo entre **Amentoflavona+Bilobetina** e **Amentoflavona+Éster graxo do sitosterol/Éster graxo do fitol**.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, M. S.; GALAL, A. M.; ROSS, S. A.; FERREIRA, D.; ELSOHLI, M. A.; IBRAHIM, A.-R. S.; MOSSA, J. S.; EL-FERALY, F. S. **A weakly antimalarial biflavanone from *Rhus retinorrhoea***. *Phytochemistry*, vol. 58, p. 599-602, 2001.

BERG, M. E. van den. **Plantas medicinais da Amazônia: contribuição ao seu conhecimento sistemático**. 2ª ed. Belém: PR/MCT/CNPq – Museu Paraense Emílio Goeldi, 1993.

BOURBONNAIS-SPEAR, N.; AWAD, R.; MERALI, Z.; MAQUIN, P.; CAL, V.; ARNASON, J. T. **Ethnopharmacological investigation of plants used to treat susto, a folk illness**. *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 109, p. 380-387, 2007.

CHAKRAVARTHY, B. K.; RAO, Y. V.; GAMBHIR, S. S.; GODE, K. D. **Isolation of amentoflavone from *Selaginella rupestris* and its pharmacological activity on central nervous system, smooth muscles and isolated frog heart preparations**. *Planta Medica*, vol. 43, p. 64-70, 1981.

CHAO, Lin Rui; SEGUIN, Elisabeth; TILLEQUIN, Francois; KOCH, Michel. **New alkaloid glycosides from *Selaginella doederleinii***. *Journal of Natural Products*, vol. 50, p. 422-6, 1987.

CHAO, Lin Rui ; SEGUIN, Elisabeth; SKALTSOUNIS, Alexios Leandros; TILLEQUIN, Francois; KOCH, Michel. **Synthesis of the glycoalkaloids of *Selaginella doederleinii* and structure revision of one of them**. *Journal of Natural Products*, vol. 53, p. 882-893, 1990.

DARIAS, V.; BRAVO L.; RABANAL R.; SANCHEZ, Mateo C.; GONZALEZ, Luis R. M.; HERNANDEZ, Perez A. M. **New contribution to the ethnopharmacological study of the Canary Islands**. *Journal of ethnopharmacology*, vol. 25, p. 77-92, 1989.

ECCLES, S. A; ALEXANDER, P. Macrophage content of tumors in relation to metastatic spread and host immune reaction. **Nature**, vol. 250, n. 5468, p. 667-669, 1979.

ERIDANI, S.; PESSINA, A.; BRAMBILLA, P.; CATTORETTI, G.; MAROCCHI, A.; MOCARELLI, P. **Effect of tumor - related factors on the in vivo and in vitro colony-forming ability of normal mouse marrow cells**. *Neoplasma*, vol. 28, p. 541-548, 1981.

FISCHER, Manfred; KANDLER, Otto. Identifizierung Von selaginose und deren verbreitung in der gattung *Selaginella*. **Phytochemistry**, vol.14, p. 2629-2633, 1975.

JOLY, Marc; HAAG-BERRURIER, Micheline; ANTON, Robert. La 5'-methoxybilobetine, une biflavone extrait du *Ginkgo biloba*. **Phytochemistry**, vol. 19, p. 1999-2002, 1980.

LEE, I.-S.; NISHIKAWA, A.; FURUKAWA, F.; KASAHARA, K.-I.; KIM, S.-U. **Effects of *Selaginella tamariscina* on in vitro tumor cell growth, p53 expression, G1 arrest and in vivo gastric cell proliferation.** *Cancer Letters* (Shannon, Ireland), vol. 144, p. 93-99, 1999.

LIN, Rui Chao; SKALTSOUNIS, Alexios-Leandros; SEGUIN, Elisabeth; TILLEQUIN, Francois; KOCH, Michel. **Phenolic constituents of *Selaginella doederleinii*.** *Planta Medica*, vol. 60, p. 168-70, 1994.

LIN, Y. M.; FLAVIN, M. T.; CASSIDY, C. S.; MAR, A.; CHEN, F. C. **Biflavonoids as novel antituberculosis agents.** *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, vol. 11, p. 2101-2104, 2001.

LÔBO, L. T.; CASTRO, K. C. F.; ARRUDA, M.S.P.; SILVA, M.N.; ARRUDA, A.C.; MÜLLER, A.H.; GUILHON, G.M.S.P.; SANTOS, A.S; SOUZA FILHO, A.P.S. Potencial alelopático de catequinas de *Tachigali myrmecophyla* (Leguminosae). **Química nova**, v. 31, n.3, p. 493-497, 2008.

LÓPEZ-SÁEZ, José Antônio; PÉREZ-ALONSO, Maria José; NEGUERUELA, Arturo Velasco. The biflavonoid pattern of *Selaginella selaginoides*. **Zeitschrift fur Naturforschung**, vol. 49 c, p. 267-270, 1994b.

MA, Shuang-Cheng; BUT, Paul Pui-Hay; OOI, Vincent Eng-Choon; HE, Yue-Hua; LEE, Spencer Hon-Sun; LEE, Song-Fong; LIN, Rui-Chao. **Antiviral amentoflavone from *Selaginella sinensis*.** *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, vol. 24, n. 3, p. 311-312, 2001.

MACFOY, C. A.; SAMA, A. M. **Medicinal plants in Pujehun District of Sierra Leone.** *Journal of ethnopharmacology*, vol. 8, p. 215-223, 1983.

MARKHAM, Kenneth R; SHEPPARD, Carolyn; GEIGER, Hans. ¹³C NMR studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone biflavonoids. *Phytochemistry*, vol. 26, n. 12, p. 3335-3337, 1987.

MOLFETTA, F. A.; Alves, C. N.; Silva, A. B. F. da A quantum chemical and statistical study of biflavonoid compounds with anti-HIV activity. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, vol. 577, p. 187-195, 2002.

MOLISCH, H. Der einfluss einer Pflanze auf die andere Allelopathie. Jena, Fischer (1937).

REBELO, M., M., Investigação Química da espécie *Selaginella amaz nica*, TCC, 2003.

RICE, E.L., Allelopathy. 2nd ed, New York, Academic Press (1984).

SANTOS, L. S; BORGES, F. C.; OLIVEIRA, M. N.; SOUZA FILHO, A. P. S.; GUILHON, G. M. P.; ARRUDA, M. S. P.; MULLER, A. H.; SANTOS, A. S. ; ARRUDA, A. C. . Allelochemicals isolated from the leaves of *Virola michelli*. *Allelopathy Journal*, v. 20, p. 235-243, 2007.

SANTOS, L.S.; SANTOS, J.C.L.; SOUZA FILHO, A.P.S.; CORRÊA, M.J.C.; VEIGA, T.A.M.; FREITAS, V.C.M.; FERREIRA, I.C.S; GONSALVES, N.S.; SILVA, C.E; GUILHON, G.M.S.P. Atividade alelopática de substâncias químicas isoladas do capim-marandu e suas variações em função do pH. *Planta Daninha*, v. 26, n. 3, p. 531-538, 2008.

SILVA, Gloria L.; CHAI, Heebyung; GUPTA, Mahabir P.; FARNSWORTH, Norman R.; CORDELL, Geoffrey A.; PEZZUTO, John M.; BEECHER, Christopher W. W.; KINGHORN, A. Douglas. **Cytotoxic biflavonoids from *Selaginella willdenowii***. *Phytochemistry*, vol. 40, p. 129-134, 1995.

SIMS, J. J.; PETTUS, J. A. **Phytochemistry**, vol. 15, n. 6, p. 1076, 1978.

VLIETINCK, A. J. *et al.* **Planta Medica**, vol. 64, p. 97, 1998 *apud* LIN, Yuh-Meei *et al.* Biflavonoids as novel antituberculosis agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, vol. 11, p. 2101-2104, 2001.

WINKELMAN, M. **Frequently used medicinal plants in Baja California Norte**. *Journal of ethnopharmacology*, vol. 18, p. 109, 1986.

XAVIER, S. R. S.; BARROS, I. C. L. **Pteridoflora e seus aspectos ecológicos ocorrentes no Parque Ecológico João Vasconcelos Sobrinho, Caruaru, PE, Brasil**, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)