UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química Orgânica

ROBERTO WAGNER DA SILVA GOIS

ESTUDO FITOQUÍMICO E BIOLÓGICO DE *Bauhinia acuruana* Moric.

FORTALEZA
2010

ROBERTO WAGNER DA SILVA GOIS

ESTUDO FITOQUÍMICO E BIOLÓGICO DE *Bauhinia acuruana* Moric

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientadora: Profa. Dra. Gilvandete Maria Pinheiro Santiago

FORTALEZA

2010

AGRADECIMENTOS

A Deus, doador e preservador de toda vida;

Aos meus pais, Pedro Leite Góis e Raimunda Nonata da Silva Góis pela dedicação e apoio em todos os aspectos da minha formação;

Aos meus irmãos pelo apoio em todos os momentos;

Aos meus avós (*in memoriam*), Gonzaga Ferreira de Souza e Emília de Souza Silva pelo amor sincero e incentivo em todos os meus projetos;

À minha esposa, Ana Karoline de Oliveira Gois, pelo amor devotado, paciência, companheirismo e compreensão;

Às minhas filhas, Vivian Kuéren e Emilly Kuéssia que me dão ânimo para continuar acreditando em meus sonhos;

Aos colegas de Laboratório Eduardo, Patrícia Lavor, Cláudio, Tathilene, Yana, Jackson, Leôncio, Jefferson e Michele Asley, pelo companheirismo e atenção na rotina laboratorial;

À Professora Gilvandete Maria Pinheiro Santiago, pela seriedade, dedicação, atenção e respeito na condução desse trabalho;

Aos órgãos financiadores CAPES, CNPq e, principalmente, FUNCAP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho descreve o estudo dos constituintes fixos e voláteis de *Bauhinia acuruana* Moric. A composição química do óleo essencial das folhas de *B. acuruana,* obtido por hidrodestilação, foi determinada por CG e CG-EM. sendo identificado 87,60% dos constituintes e apresentou *epi*-α-cadinol (19,51%) e espatulenol (18,12%), como constituintes majoritários. No estudo dos constituintes fixos foram obtidos os extratos em hexano, em acetato de etila e em metanol dos talos e galhos, sendo isolada a fisciona a partir do extrato em hexano e a mistura dos esteróides sitosterol e estigmasterol e o triterpeno lupeol a partir do extrato em acetato de etila. A determinação estrutural dos metabólitos secundários isolados foi realizada através da utilização de métodos espectroscópicos (IV, RMN ^{1}H e RMN ^{13}C), incluindo RMN bidimensional (HMBC, HSQC e COSY), além de comparação com dados da literatura. O óleo essencial e os extratos foram submetidos a testes de atividade larvicida sobre *Aedes aegypti*. Nestes bioensaios observou-se que os extratos foram inativos e o óleo essencial apresentou valor de CL_{50} igual a 56,22 ± 0,44 ppm.

Palavras-chave: *Bauhinia acuruana*; Fabaceae; Fisciona; óleo essencial; lupeol.

ABSTRACT

This work describes the extraction and identification of volatile constituents from leaves of *Bauhinia acuruana* Moric. The chemical composition of essential oil from leaves of B. acuruana, obtained by hydrodistillation, was determined by GC and GC-MS. being identified 87.60% of the constituents and presented the *epi*-α-cadinol (19.51%) as major constituent. In the study of fixed constituents were obtained from the extracts in hexane, ethyl acetate and methanol from stems and branches, and fisciona isolated from the hexane extract and the mixture of steroids sitosterol and stigmasterol and triterpene lupeol from acetate extract ethyl. The determination of secondary metabolites structural isolates was performed by using spectroscopic methods (IR, 1H and 13C NMR), including two-dimensional NMR (HMBC, HSQC and COSY), and comparison with literature data. The essential and extracts were tested for larvicidal activity against Aedes aegypti. In these bioassays showed that the extracts were inactive and the essential oil showed LC value equal to 56,22 ± 0,44 ppm.

Key-words: *Bauhinia acuruana*; Fabaceae; Fiscion; essential oil; Lupeol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Folhas, talos e galhos de *Bauhinia acuruana*..... 09
Figura 02 - Folhas, talos e galhos de *Bauhinia acuruana*..... 09
Figura 03 - Cromatograma (**CG/EM**) de **OEBA**..... 61
Figura 04 - Cromatograma (**CG/DIC**) de **OEBA**..... 62
Figura 05 - Espectro de massa do δ-Elemeno..... 65
Figura 06 - Espectro de massa do α-Copaeno..... 65
Figura 07 - Espectro de massa do β-Elemeno..... 65
Figura 08 - Espectro de massa do α–*cis*-Bergamoteno..... 66
Figura 09 - Espectro de massa do β-Cariofileno..... 66
Figura 10 - Espectro de massa do α-*trans*-Bergamoteno..... 66
Figura 11 - Espectro de massa do *(E)*–β-Farneseno..... 66
Figura 12 - Espectro de massa do α–Humuleno..... 67
Figura 13 - Espectro de massa do Allo-Aromadendreno..... 67
Figura 14 - Espectro de massa do Germancreno-D..... 67
Figura 15 - Espectro de massa do β–Selineno..... 67
Figura 16 - Espectro de massa do Biciclogermancreno..... 68
Figura 17 - Espectro de massa do γ-Cadineno..... 68
Figura 18 - Espectro de massa do β-Sesquifellandreno..... 68
Figura 19 - Espectro de massa do Elemol..... 68
Figura 20 - Espectro de massa do Germancreno-B..... 69
Figura 21 - Espectro de massa do *(E)*-Nerolidol..... 69
Figura 22 - Espectro de massa do Espatulenol..... 69
Figura 23 - Espectro de massa do Óxido de Cariofileno..... 69
Figura 24 - Espectro de massa do Globulol..... 70
Figura 25 - Espectro de massa do Viridiflorol..... 70
Figura 26 - Espectro de massa do Epóxido II de Humuleno..... 70
Figura 27 - Espectro de massa do *Epi*-α-Cadinol..... 70

Figura 28 - Espectro de massa do α-Muurolol..... 71
Figura 29 - Espectro de massa do Valerianol..... 71
Figura 30 - Espectro de massa do 2,3-Diidrofarnesol..... 71
Figura 31 - Sub-estrutura A..... 75
Figura 32 - Sub-estrutura B..... 76
Figura 33 - Sub-estrutura C..... 76
Figura 34 - Estrutura da Fisciona..... 77
Figura 35 - correlações do espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HMBC..... 78
Figura 36 - Espectro de massa (i.e. 70 eV) de BA-1..... 80
Figura 37 - Espectro na região do IV de BA-1 (em KBr)..... 80
Figura 38 - Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz; $CDCl_3$) de BA-1..... 81
Figura 39 - Espectro de RMN ^{13}C – BB (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-1..... 81
Figura 40 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-1..... 82
Figura 41 - Espectro Bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HSQC de BA-1..... 82
Figura 42 - Espectro Bidimensional de correlação homonuclear ^{1}H x ^{1}H – COSY de BA-1..... 83
Figura 43 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C-HMBC de BA-1..... 83
Figura 44 - Estruturas do sitosterol e do estigmasterol..... 85
Figura 45 - Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-2..... 87
Figura 46 - Espectro de RMN ^{13}C – BB (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-2..... 87
Figura 47 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-2..... 88
Figura 48 - Estrutura do Lupeol..... 90
Figura 49 - Espectro de absorção na região do IV de BA-3(KBr)..... 92
Figura 50 - Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3..... 92
Figura 51 - Expansão 1 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3..... 93
Figura 52 - Expansão 2 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3..... 93
Figura 53 - Expansão 3 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3..... 94

Figura 54 - Expansão 4 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3..... 94
Figura 55 - Espectro de RMN ^{13}C – BB (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-3..... 95
Figura 56 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-3..... 95

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 01 - Método de extração do óleo essencial de *B. acuruana*..... 103

Fluxograma 02 - Obtenção dos extratos em hexano, acetato de etila e metanol dos talos e galhos de *B. acuruana* e isolamento dos compostos BA-1, BA-2 e BA-3..... 112

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

BB – Broad Band

CENAUREMN – Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CG – Cromatografia Gasosa

COSY – Correlation Spectroscopy

DEPT – Distortionlesss Enhancement by Polarization Transfer

EABA – Extrato em acetato de etila de *B. acuruana*

EHBA – Extrato em hexano de *B. acuruana*

EMBA – Extrato em metanol de *B. acuruana*

EM – Espectrometria de massa

FAEABA – Fração em acetato de etila do extrato em acetato de etila de *B. acuruana*

FEEABA – Fração em éter etílico do extrato em acetato de etila de *B. acuruana*

FDEABA – Fração em diclorometano do extrato em acetato de etila *B. acuruana*

FHEABA – Fração em hexano do extrato em acetato de etila de *B. acuruana*

FMEABA – Fração em metanol do extrato em acetato de etila de *B. acuruana*

HMBC – Heteronuclear Multiple Bond Connectivity

HSQC – Heteronuclear Single Quantum Coherence

IV – Infravermelho

J – Constante de acoplamento

L – Comprimento

ppm – Partes por milhão

RMN ^{1}H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

OEBA – Óleo essencial das folhas de *B. acuruana*

Φ - Diâmetro

δ - Deslocamento químico

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Substâncias isoladas do gênero *Bauhinia*..... 11

Tabela 02 - Estruturas das substâncias isoladas de espécies de *Bauhinia*..... 30

Tabela 03 - Constituintes do óleo essencial das folhas de *B. acuruana*..... 64

Tabela 04 - Dados de deslocamento químicos (δ) de carbono-13 para BA-1 obtidos por comparação entre espectros de RMN ^{13}C – BB e de RMN ^{13}C – DEPT 135°..... 73

Tabela 05 - Dados espectroscópicos de BA-1 comparados com dados descritos na literatura para a Fisciona..... 79

Tabela 06 - Comparação dos dados de RMN ^{13}C – BB de BA-2 com dados descritos na literatura para os esteróides Sitosterol e Estigmasterol..... 86

Tabela 07 - Dados de RMN ^{1}H e de RMN ^{13}C de BA-3 comparados com dados descritos na literatura para o Lupeol..... 91

Tabela 08 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de EHBA.....105

Tabela 09 - Frações resultantes do tratamento cromatográfico de EHBA.....105

Tabela 10 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de EHBA (40-44).....106

Tabela 11 - Frações resultantes do tratamento cromatográfico de EHBA (40-44).....107

Tabela 12 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de EABA.....107

Tabela 13 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da FHEABA..... 108

Tabela 14 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de FDEABA..... 109

Tabela 15 - Frações resultantes do tratamento cromatográfico de FDEABA.....110

Tabela 16 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de FDEABA (26 – 53)..... 111

Tabela 17 - Dados referentes às frações obtidas de FDEABA (26–53).....111

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FLUXOGRAMAS

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO..... 01

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS..... 06

2.1 Considerações botânicas sobre a família Fabaceae..... 06

2.2 Considerações botânicas sobre a subfamília Caesalpinioideae..... 06

2.3 Considerações botânicas sobre o gênero *Bauhinia*..... 07

2.4 Considerações botânicas sobre a espécie *Bauhinia acuruana*..... 08

CAPÍTULO 3

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO..... 10

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 61

4.1 Identificação dos constituintes do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana*. 61

4.2 Determinação estrutural dos constituintes fixos de *Bauhinia acuruana*..... 72

4.2.1 Determinação estrutural de BA – 1..... 72

4.2.2 Determinação estrutural de BA – 2..... 84

4.2.3 Determinação estrutural de BA – 3..... 88

4.3 Ensaios de atividade larvicida sobre *Aedes aegypti*..... 96

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL..... 97

5.1 Material vegetal..... 97

5.2 Métodos analíticos..... 97

5.2.1 Métodos cromatográficos..... 97

5.2.2 Métodos físicos de análise orgânica..... 98
5.2.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)..... 99
5.2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)..... 99
5.2.2.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa..... 100
5.2.2.4 Cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (DIC)..... 101
5.2.2.5 Ponto de fusão..... 101
5.3 Estudo dos constituintes voláteis de *Bauhinia acuruana*..... 101
5.3.1 Obtenção do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana*..... 104
5.4 Estudo dos constituintes fixos de *Bauhinia acuruana*..... 104
5.4.1 Obtenção dos extratos em hexano, em acetato de etila e em metanol dos caules e talos de *Bauhinia acuruana*..... 104
5.4.2 Fracionamento cromatográfico de EHBA..... 104
5.4.3 Tratamento cromatográfico de EHBA (40-44) e isolamento de BA-1..... 106
5.4.4 Fracionamento cromatográfico de EABA (cromatografia filtrante)..... 107
5.4.4.1 Tratamento cromatográfico da FHEABA e isolamento de BA-2..... 108
5.4.4.2 Fracionamento cromatográfico da FDEABA..... 109
5.4.4.2.1 Tratamento cromatográfico de FDEBA (23-53) e isolamento de BA-3..... 110
5.5 Ensaios de atividade larvicida sobre *Aedes aegypti*..... 113
CAPÍTULO 6
CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 114
CAPÌTULO 7
CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROSCÓPICOS..... 115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 118

G557e Góis, Roberto Wagner da Silva
Estudo fitoquímico e biológico de *bauhinia acuruana moric.* / Roberto Wagner da Silva Gois, 2010.
150 f; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Gilvandete Maria Pinheiro Santiago
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências. Depto. de Química, Fortaleza, 2010.

1. Leguminosa 2. Essências e óleos essenciais I. Santiago, Gilvandete Maria Pinheiro (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Pós - Graduação em Química III. Título

CDD 540

1 INTRODUÇÃO

As plantas medicinais e seus derivados consistiram durante muito tempo, a base da terapêutica e atualmente, cerca de 25% dos fármacos utilizados são de origem vegetal, enquanto 50% são de origem sintética, mas relacionados aos princípios isolados de plantas medicinais. Isto se deve, em parte, à grande variedade de espécies existentes na flora mundial, muitas com importantes atividades terapêuticas (UGAZ, 1994; CHECINEL FILHO; YUNES, 1998). Nos últimos anos, tem-se verificado um grande aumento nos estudos que comprovam o que se conhece empiricamente, visto que há uma variedade de exemplos de plantas utilizadas para diversos fins, que substituem, muitas vezes, a prescrição médica (LOZOYA; AGUILAR; CAMACHO, 1987; MITSCHER *et al.*, 1997).

No Brasil, 20% da população consome 63% dos medicamentos alopáticos, o restante encontra nos produtos de origem natural, especialmente nas plantas, uma fonte alternativa de medicação. O interesse da pesquisa nesta área tem aumentado nos últimos anos, onde estão sendo instituídos projetos financiados por órgãos públicos e privados. Nos anos 70, nenhuma das grandes companhias farmacêuticas mundiais mantinha programas nesta linha e atualmente isto tem sido prioridade na maioria delas. Dentre os fatores que têm contribuído para um aumento nas pesquisas está a comprovada eficácia de substâncias oriundas de espécies vegetais como, por exemplo, os alcalóides da vinca, com atividade antileucêmica, ou do jaborandi, com atividade antiglaucoma, ambos ainda considerados indispensáveis para o tratamento destas doenças e pelo fato de que muitas plantas produzirem metabólitos secundários que podem ser utilizados como matéria-prima para a síntese de fármacos (FOGLIO *et al.*, 2006).

Grande parte das plantas nativas brasileiras ainda não tem estudos para permitir a elaboração de monografias completas e modernas. Muitas espécies são usadas empiricamente, sem respaldo cientifico quanto à eficácia e segurança, o que demonstra que em um país como o Brasil, com enorme biodiversidade, existe uma enorme lacuna entre a oferta de plantas e as poucas pesquisas. Desta forma, considera-se este um fator de grande incentivo ao estudo com plantas, visando sua utilização como fonte de recursos

terapêuticos, pois o reino vegetal representa, em virtude da pouca quantidade de espécies estudadas, um vasto celeiro de moléculas a serem descobertas.

Nota-se que nos últimos anos o interesse em trabalhar com fitoterapia tem ressurgido. Na última década, registrou-se um aumento expressivo no interesse em substâncias derivadas de espécies vegetais, evidenciado pelo crescimento de publicações dessa linha de pesquisa nas principais revistas científicas das áreas de química e farmacologia (CALIXTO, 2000). Alguns fatores têm contribuído para este aumento de interesse e entre eles está a grande eficácia de algumas substâncias antitumorais obtidas de plantas, como os alcalóides extraídos da espécie vegetal *Catharanthus roseus* (Apocynaceae), originário do Madagascar, descobertos no final dos anos 60, ainda considerados indispensáveis para o tratamento de leucemia assim como os taxóides extraídos das espécies *Taxus brevifolia* (Taxaceae) (Teixo do Pacífico) e *T. baccata* L. para cânceres ginecológicos (HOSTETTMANN; QUEIROZ; VIEIRA, 2003).

Outro fator que incentiva o estudo com plantas é a complexidade no processo de descoberta de novos fármacos; atualmente são necessários de sete a dez anos para o desenvolvimento completo. O volume de recursos envolvidos nesses estudos explica a concentração da pesquisa e desenvolvimento destes novos fármacos nos países ditos do primeiro mundo, detentores de tecnologia e recursos (MONTANARI, 1995). Além disto, estudos recentes demonstram que a chamada megabiodiversidade, representada por Austrália, Brasil, China, Colômbia, Equador, Índia, Indonésia, Madagascar, Malásia, México, Peru e Zaire, está seriamente ameaçada, o que justificaria a utilização das plantas de forma sustentável, para conservação e reparação das áreas degradadas (NODARY; GUERRA, 1999).

No Brasil, as plantas do gênero *Bauhinia* são conhecidas como “Pata-de vaca” ou “Unha-de-boi”. As folhas, caules e raízes das espécies de *Bauhinia*, especialmente *B. manca, B. rufescens*, *B. forficata, B. cheithantha e B. splendens,* são amplamente utilizadas no Brasil e em outros países em forma de chás e outras preparações fitoterápicas para o tratamento de várias enfermidades, principalmente infecções, processos dolorosos e

diabetes (ACHENBACH; STOCKER; CONSTENLA, 1988; TESKE; TRENTINI, 1995; GUPTA, 1995).

Algumas espécies de plantas do gênero *Bauhinia* foram e estão sendo estudadas fitoquímica e farmacologicamente e devido a isso muitos compostos foram isolados e identificados. Dentre as espécies mais estudadas sob o ponto de vista fitoquímico, podemos citar *B. manca, B. candicans, B. uruguayensis, B. purpurea, B. forficata e B. splendens*. Os estudos fitoquímicos realizados com espécies deste gênero indicam que as mesmas são constituídas principalmente de glicosídeos esteroídicos, triterpenos, lactonas e flavonóides (DA SILVA; CECHINEL FILHO, 2002).

Existem outras espécies de *Bauhinia* conhecidas e muito usadas na medicina popular, como a *B. holophylla e B. rufa*, porém não foram encontrados estudos sobre a constituição química e atividade farmacológica destas espécies (OLIVEIRA, 1998). No entanto, esse gênero é mais freqüentemente estudado quanto à sua possível ação hipoglicemiante, visto que na medicina popular estas plantas são usadas para o tratamento de diabetes (TESKE; TRENTINI, 1995; GUPTA, 1995). Também foram observadas atividades tais como, antimicrobiana, antifúngica, antiviral, inibidora da tripsina, antiinflamatória, diurética, analgésica, antinociceptiva, antiulcerogênica, antimalárica e antioxidante para algumas espécies do gênero *Bauhinia* (DA SILVA; CECHINEL FILHO, 2002; SOSA *et al.*, 2002).

Mosquitos são vetores de diversas doenças como malária, filaríase, dengue, febre amarela, etc., causando sérios problemas de saúde ao homem. A proliferação destas doenças não é somente devido a um número maior de criadouros nas aglomerações urbanas, mas também devido ao aumento da resistência dos mosquitos aos inseticidas comerciais como os organoclorados, organofosfororados, carbamatos e também aos inseticidas biológicos. Por outro lado, os inseticidas sintéticos são tóxicos e afetam o meio ambiente, contaminando o solo, a água e o ar (DHARMAGADDA *et al.*, 2005).

Sabendo-se que muitas plantas produzem metabólitos secundários que apresentam atividade inibitória de crescimento de insetos (CHARIANDY *et al.*, 1999), tem crescido a procura por extratos vegetais, óleos essenciais e substâncias naturais isoladas a partir destes, que possam ser efetivas no combate a mosquitos adultos e/ou às larvas de mosquitos e que sejam isentas de toxicidade para o meio ambiente. Atualmente extratos vegetais (DE MENDONÇA *et al.*, 2005; LUNA *et al.*, 2005; MURUGAN; MURUGAN; NOORTHEEN, 2007; DE OMENA *et al.*, 2007) e óleos essenciais (DHARMAGADDA *et al.*, 2005; PRAJAPATI *et al.*, 2005; KIRAN *et al.*, 2006; MENEZES *et al.,* 2006; RIBEIRO *et al.*, 2006; SANTIAGO *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2006; FEITOSA *et al.*, 2007; ALBUQUERQUE *et al.*, 2004; PITASAWAT *et al.*, 2007) têm sido considerados promissores agentes larvicidas sobre *Aedes aegypti*. Desta forma, pode-se constatar que o uso de constituintes químicos de plantas como agentes de controle de insetos e de larvas é uma interessante perspectiva.

O interesse em *Aedes aegypti* decorre do fato que ele atua com vetor para um arbovírus, responsável pela febre amarela na América Central, na América do Sul e no oeste da África. Este mosquito é também o vetor da dengue, que é endêmica no Sudoeste da Ásia, ilhas do Pacífico e Américas (MAILLARD; MARSTON; HOSTETTMANN, 1993).

A dengue é uma infecção reemergente que vem preocupando as autoridades sanitárias de todo o mundo em virtude de sua circulação nos cinco continentes e do grande potencial para assumir formas graves e letais. O vírus da dengue infecta em torno de 50 milhões de pessoas em mais de 100 países a cada ano, especialmente nos continentes asiático, sul-americano e africano. Destes, 500.000 casos são da forma mais severa da doença, a dengue hemorrágica, que chega a causar 20.000 mortes por ano. (SIMAS *et al.*, 2004).

Nenhuma vacina é disponível para a dengue, portanto, a única maneira de diminuir a incidência desta doença é a erradicação do *Aedes aegypti*. Alguns experimentos mostraram que pulverizações com inseticidas, para a erradicação deste mosquito, não são efetivas, uma vez que ele é altamente doméstico e muitos adultos ficam dentro de casas,

escondidos em armários (CICCIA, COUSSIO, MONGELLI, 2000). A melhor maneira de reduzir a densidade do mosquito, a um nível no qual a dengue ou a febre amarela não ocorram é atacar os locais de criação das larvas (GLUBER, 1989). O método de controle ideal é, portanto, o tratamento sistemático de seus locais de criação com larvicidas.

Tendo em vista a ausência de dados na literatura sobre estudos fitoquímicos e biológicos sobre *Bauhinia acuruana*, o objetivo deste trabalho foi realizar o estudo químico, o qual compreende o isolamento, a purificação e a determinação da estrutura dos metabólitos secundários isolados da espécie, através da utilização de técnicas cromatogáficas e espectrométricas e avaliar a atividade larvicida sobre *Aedes aegypti* do óleo essencial das folhas e dos extratos em hexano, em acetato de etila e em metanol dos talos e galhos de *Bauhinia acuruana*.

Este trabalho divide-se em 8 capítulos: Introdução (Capítulo 1), Considerações botânicas (Capítulo 2), Levantamento bibliográfico (Capítulo 3), Resultados e discussão (Capítulo 4), Parte experimental (Capítulo 5), Considerações finais (Capítulo 6), Constantes físicas e dados espectroscópicos (Capítulo 7) e Referências.

2 CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS

2.1 Considerações botânicas sobre a família Fabaceae

A família Fabaceae (Leguminosae) é tradicionalmente dividida em três subfamílias, Caesalpinioideae, Faboideae e Mimosoideae, compreendendo cerca de 650 gêneros e 18.000 espécies (OLIVEIRA, 2001). É a maior família de Angiospermas depois de Asteraceae e Orchidaceae e, em importância econômica, equipara-se apenas a Poaceae (GUNN, 1984).

A subfamília Caesalpinioideae compreende 150 gêneros e 2.700 espécies, com ampla distribuição (BIONDO; MIOTTO; WITTMANN, 2005a). A maioria dos gêneros encontra-se nos trópicos, na África, América e sudeste da Ásia, sendo bem representados no Brasil (BIONDO; MIOTTO; WITTMANN, 2005b). Nesta subfamília podemos destacar os gêneros: *Bauhinia*, *Caesalpinia Dimorphandra, Peltophorum, Cassia, Senna*, *Copaifera, Hymenaea, Pterogyne, Schizoloium* (CONEGLIAN; OLIVEIRA, 2006).

Estudos têm mostrado que esta família é uma das mais abundantes na Chapada do Araripe, localizada do município do Crato-CE (ALENCAR; SILVA; BARROS, 2007). O cerrado da chapada do Araripe, que é um enclave no domínio semi-árido da caatinga cearense, apresenta, principalmente espécies pertencentes às famílias Fabaceae, Myrtaceae, Poaceae, Euphorbiaceae e Malpighiceae (COSTA; ARAÚJO; LIMA-VERDE, 2004).

2.2 Considerações botânicas sobre a subfamília Caesalpinioideae

Esta subfamília, conforme citado anteriormente, compreende cerca de 150 gêneros. São leguminosas que, tendo flor zigomorfa, tem prefloração da corola imbricada

ascendente. As flores são diclamídeas hermafroditas (raramente unissexuais: *Ceratonia*) pentâmeras, com cálice gamossépalo e corola dialipétala. São plantas subarbustivas, arbustivas, arbóreas ou trepadeiras das matas, raramente são ervas, certas espécies de *Cassia*, com folhas compostas, em geral simplesmente pinadas (*Caesalpina, Dirmophandra*, entre outras). Corola em geral vistosa e quase sempre com a pétala superior menor. Estames 10 (raramente mais, ou menos, até um só), às vezes abrindo-se por poros (*Cassia*). Fruto em geral legume, às vezes falsamente septado (certas espécies de *Cassia*) às vezes com uma só semente que cai envolta no endocarpo fibroso que funciona como asa (*Schizolobium*) (JOLY, 1977).

2.3 Considerações botânicas sobre o gênero *Bauhinia*

As plantas pertencentes ao gênero *Bauhinia* são encontradas nas áreas tropicais do planeta, compreendendo aproximadamente 300 espécies. Muitas destas plantas são usadas como remédio na medicina popular em várias partes do mundo, incluindo a África, Ásia e América Central e do Sul. Consistem de árvores, arbustos e trepadeiras que possuem em geral folhas bilobadas, aparentemente simples, em razão do crescimento parcial dos dois folíolos. Pelo fato dessas folhas apresentarem uma morfologia peculiar, muitas espécies de *Bauhinia* são denominadas pata-de-vaca ou unha-de-vaca (ACHENBACH; STOCKER; CONSTENLA, 1988). O gênero *Bauhinia* possui fruto do tipo legume, as valvas sofrem uma leve torção tornando-se eapiraladas em todo seu comprimento para liberação das sementes que medem aproximadamente 10x5 mm (BARROSO *et al.*, 1999).

2.4 Considerações botânicas sobre a espécie *Bauhinia acuruana* Moric

Conforme Vaz e Tozzi, 2003, *Bauhinia acuruana* Moric (Fig. 1 e 2, p.9), é descrita como segue:

> "Planta arbustiva, flexuosa sem ramos espinecentes, acúleos ausentes, botões e hipanto tubulosos, androceu com filetes conatos, formando uma coluna irregular, em geral curta e internamente com apêndices ligulares presentes, grãos de pólen com sexina reticulada e com processos gemóides supratectais..."
> "...Estigma clavado; legume coriáceo, contorno estreito-oblongo..."
> "...As folhas apresentam nervação palmatinérvea, associada ao pecíolo com duas articulações: uma articulação basal (pulvino primário) e uma articulação junto à lâmina (pulvino secundário)..."
> "O cálice é composto por cinco segmentos calicinais unidos por coesão no botão e, na antese, abrem-se através de fenda longitudinal inferior..."
> "...As pétalas são ungüiculadas e quase iguais, exceto pela superior que é geralmente menor em relação às laterais e inferiores..."
> "...São totalmente brancas e, nunca com estrias de outras cores. Os estames correspondem a dois verticilos: o externo com estames ante-sépalos e, o interno com estames ante-pétalos..."
> "...As sementes apresentam hilo crescentiforme e, medem entre 5 a 15 mm de comprimento por 3,5 a 11 mm de largura (VAZ; TOZZI, 2003).

As Figuras 1 e 2 ilustram folhas, talos e galhos da espécie *Bauhinia acuruana* Moric.

Figura 01- Folhas, talos e galhos de *Bauhinia acuruana*

Figura 02 – Folhas, talos e galhos de *Bauhinia acuruana*

3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1 Espécies estudadas do gênero *Bauhinia* e constituintes químicos isolados

Através do levantamento bibliográfico realizado no *Sci Finder® Scholar™*, acerca do gênero *Bauhinia,* verificou-se que são escassos os estudos fitoquímicos de espécies do gênero. Das 300 espécies já descritas, apenas *B. reticulada, B.tomentosa, B. thonningii, B. racemosa, B. purpurea, B. variegata, B. sirindhorniae, B. saccocalyx, B. guianensis, B. championii, B. galpinii, B. aurea, B. forficata, B. microstachya, B. megalandra, B. glauca B. candicans, B. malabarica, B. splendens, B. hupehara, B. rufescens, B. manca, B. vahlii, B. tarapotensis, B. monandra*, *B. retusa, B.uruguayensis e B. ungulata* foram objeto de investigação fitoquímica.

A utilização medicinal de plantas pertencentes a este gênero pela população de diferentes partes do mundo tem encontrado respaldo nos estudos científicos, que comprovam a eficácia destas plantas em vários modelos experimentais. Neste contexto, alguns efeitos biológicos ou farmacológicos, como antifúngicos, antibacterianos, analgésicos, antiinflamatórios e especialmente antidiabéticos, são relatados na literatura, comprovando e justificando o uso destas espécies na medicina popular.(DA SILVA; CECHINEL FILHO, 2002).

Embora muitos compostos, incluindo alcalóides, terpenos, esteróides, estilbenos, etc, mas principalmente flavonóides, tenham sido isolados e identificados nestas espécies, são raros os estudos que relacionam tais compostos aos efeitos biológicos indicados.(DA SILVA; CECHINEL FILHO, 2002). Os nomes das substâncias isoladas de espécies do gênero *Bauhinia* encontram-se na Tabela 01 (p.11) e as suas respectivas estruturas químicas são mostradas na Tabela 02 (p. 28).

Tabela 01 – Substâncias isoladas de espécies do gênero *Bauhinia*

Espécie	Substância	Estrutura	Referência
B. reticulada	Quercitrina	1	RABATE, 1938
B. tomentosa	3-*O*-β-D-glucofuranosídeo-Quercetina	12	SUBRAMANIAN; NAIR, 1963
	Quercetina	3	
B. thonningii	α-D-glucopiranosídeo	42	FERREIRA; PRISTA; ALVES, 1963
	Ácido Cítrico	53	
	Ácido Tartárico	64	
	Manitol	75	
	Grifonilida	8	ORKWTE *et al.,* 1985
B. racemosa	β- Sitosterol	9	PRAKASH; KHOSA, 1976
	β- Amirina	10	
	Octacosano	11	
	trans -Revesratrol	12	ANJANEYULU *et al*., 1984
	Pacharina	13	
	Éter-trimetil-Revesratrol	14	
	Triacetato-*trans*- Revesratrol	15	
	Diacetato-Pacharina	16	
	1,6,8-Trimetóxi-7-metil-Dibenz [b, f] oxepina	17	
	Racemosol	18	ANJANEYULU *et al*., 1986
	De-*O*-Metilracemosol	19	PRABHAKAR *et al*., 1994
	Kampferol	20	EL-HOSSARY *et al*., 2000

B. racemosa	Quercetina	3	EL-HOSSARY *et al*., 2000
	3-*O*-ramnosídeo-Kampferol	21	
	Quercitrina	1	
	3-*O*-β-galactosídeo-Kampferol	22	JAIN; SRIVASTAVA, 2001
	Éter-4'- O- metil-Kampferol	23	
	3-*O*-β-galactosídeo-Quercetina	24	
	Éter-3,4',5,7-tetrametil-Quercetina	25	
	7-β-D-glucopiranosídeo-Apigenina	26	JAIN; PATHAK; SRIVASTAVA, 2002
	Éter-3',7-dimetil-diidroquercetina	27	
	Éter-3',7-dimetil-Eriodictiol	28	
	Lupeol	29	JAIN; ALAM; SAXENA, 2002
	Betulina	30	
	3-hidróxi-de-*O*-metil -Racemosol	31	
	β- Sitosterol	9	
	Racemosol	18	JAIN *et al*., 2008
	1,7,8,12b-Tetraidro-2,2,4-trimetil-2H-benzo[6,7]ciclohepta[1,2,3-de][1]benzo-piran-5,10,11-triol	32	
	De-*O*-Metilracemosol	19	
B. purpurea	Quercetina	3	RAMACHANDRAN; JOSHI, 1967
	Isoquercetrina	33	
	Astragalina	34	
	Ácido Tártarico	6	

	1-[4-[(4-*O*-β-L-arabinopiranosil-β-D-galactopiranosil) oxi]-2-hidróxifenil]-3-(3,4-diidróxifenil)-2-Propen-1-ona	35	BHARTIYA *et al.*, 1979
	1-[4-[(4-*O*-β-L-arabinopiranosil-β-D-galactopiranosil)oxi]-3-hidróxifenil]-3-fenil)-2-Propen-1-ona	36	BHARTIYA; GUPTA, 1981
B. purpurea	1,2,3-Propanotriol	37	KUO; YEH, 1997
	Ácido hexadecanóico	38	
	β- Sitosterol	9	
	Estigmasterol	39	
	Hexadecanoato de metila	40	
	Quercetina	3	
	Ácido-4-hidróxi-3-metóxi-benzóico	41	
	1-Monooctadecanoilglicerol	42	
	Taxifolina	43	
	Bornesitol	44	
	Kampferol	20	
	Lupeol	29	
	(2S)-Eriodictiol	45	
	Lupenona	46	
	Octacosanal	47	

B. purpurea	4-hidróxi-2-metóxifenil-β-D-glucopiranosídeo	48	KUO; YEH, 1997
	5,7-Diidróxicromona	49	
	Tetracosanal	50	
	Crisina	51	KUO; CHU; CHANG, 1998
	Ácido oleanóico	52	
	5,7-diidróxi-6,8-dimetil-2-fenil-4H-1-Benzopiran-4-ona	53	
	(3β)-[[6-*O*-(1-oxohexadecil)-β-D-glucopiranosil]oxi-Estigmast-5-en-7-ona	54	
	(3β)-hidróxi-Estigmast-5-en-7-ona	55	
	3(β)-[[2,3,4-tri-*O*-acetil-6-*O*-(1-oxohexadecil)-β-D-glucopiranosil]oxi]- Estigmast-5-en-7-ona.	56	
	1-Mono (*cis*-9-octacenoil) glicerol	57	KUO; YEH; HUANG, 1998
	1-*O*-(9Z, 12Z-octadecadienoil)glicerol	58	
	16-hidróxi-hexadecanoato de 2,3-diidróxipropila	59	
	6-(3”-Oxobutil)taxifolina	60	
	6-*O*-β-D-xilopiranosídeo-5,6-diidróxi-7-metóxiflavona	61	YADAVA; TRIPATHI, 2000
	6-*O*-α-L-ramnopiranosídeo-3,5,7,5’-tetrametóxi-3’-prenil-6,4’-diidróxi-flavona	62	YADAVA; SODHI, 2001
	7,7’-dimetil-3’-α-D-glucopiranosil-2,2’-bis (4-hidróxifenil)-3-(6-deóxi-α-L-manopiranosil)-[5,5’-Bi-4H-1-benzopirano]-4,4’-diona	63	YADAV; BHADORIA, 2005

	4,4'-dimetóxi-8,8'-bis(7,8-diidróxi-2-metil-2H-1-benzopirano-5-il)-[5,5'-Bi-6H-furo[3,2-h][1]benzopirano]-6,6'-diona	64	YADAV; BHADORIA, 2005
	Bauhiniastatina 1	65	PETTIT *et al*., 2006
	Pacharina	13	
	Bauhiniastatina 2	66	
	Bauhiniastatina 3	67	
	Bauhiniastatina 4	68	
	Acetato- Bauhiniastatina 1	69	
B. purpurea	Strobopinina	70	BOONPHONG *et al*., 2007
	5-(2-feniletil)-1,3-Benzenodiol	71	
	3-Metóxi-5-(2-feniletil)-Fenol	72	
	4,6-Dimetóxi-2-[2-(2-hidróxifenil)etil-Fenol	73	
	2-Fenil-6,8-dimetil-5,7-diidróxi-2,3-diidro-4H-1-Benzopirano-4-ona	74	
	5-Metóxi-3-[2-(hidróxifenil)etil]-Fenol	75	
	2-[2-(3,5-Dimetóxifenil)etil]-Fenol	76	
	7-Metil-8-metóxi-10,11-diidro-Dibenz[b, f]oxepina-1,6-diol	77	
	7-Metil-6-metóxi-10,11-diidro- Dibenz[b, f]oxepina-1,8-diol	78	
	3-Metil-2,4-dimetóxi-10,11-diidro- Dibenz[b, f]oxepina-1,9-diol	79	
	7-Metil-6,9-dimetóxi-10,11-diidro-Dibenz[b, f]oxepina-1,8-diol	80	
	3-Metil-4-metóxi-10,11-diidro- Dibenz[b, f]oxepina-2,10-diol	81	

B. purpurea	3-Metil-2-Metóxi-9-hidróxi-10,11-diidro- Dibenz[b, f]oxepina-1,4-diona	82	BOOPONG *et al*., 2007
	3-Metil-2-metóxi-8-hidróxi-10,11-diidro- Dibenz[b, f]oxepina-1,4-diona	83	
	2-Metóxi-10,11-diidro- Dibenz[b, f]oxepina-1,4-diona	84	
	4,6-Dimetóxi-2-[(2S)-2,3-diidro-2-benzofuranil]-Fenol	85	
	3,4-Diidro-3'-Spiro[2H-1-benzopirano-2,1'-[3]Ciclohexeno-2',5'-diona	86	
	2-Metil-3-metóxi-5-[2-(2-hidróxifenil)etil]-Fenol	87	
B. variegata	Uzarigenina	88	RAHMAN; BEGUM, 1966
	(3α, 5α)-3,14-Diidróxi-Card-(20)-enolida	89	
	3-*O*-β-galactosídeo-Kampferol	22	
	3-(α-D-galactopiranosiloxi)-5,7-diidróxi-2-4H-Benzopirano-4-ona	90	
	3-[[6-*O*-(6-deoxi-***O***-L-manopiranosil)-*O*-D-glucopiranosil]oxi]-5,7-diidróxi-2-(4-hidróxifenil)-4H-1-Benzopirano-4-ona	91	
	Anagirina	92	
	4-O'-α-L-ramnopiranosil-β-D-glucopiranosídeo-5,7-diidróxiflavanona	93	GUPTA; VIDYAPATI; CHAUHAN, 1979
	β-Sitosterol	9	GUPTA; VIDYAPATI; CHAUHAN, 1980
	Lupeol	29	
	2-[4-[[4-*O*-(6-deoxi-α-L-manopiranosil)-β-D-glucopiranosil]oxi]fenil]-2,3-diidro-5,7-dimetóxi-4H-1-Benzopirano-4-ona	94	

B. variegata	Astragalina	34	GUPTA; CHAUHAN, 1984
	Narigenina	95	ARAFA, 2001
	5-*O*-β-D-xilopiranosil-(1→2)-α-L-ramnopiranosídeo-5-hidróxi-7,3',4',5'-tetrametóxiflavona	96	YADAVA; REDDY, 2001
	2-(3,4-diidróxifenil)-3-metóxi-5-hidróxi-7-[[3-*O*-(6-deóxi-α-L-manopiranosil)-β-D-galactopiranosil]óxi]-4H-1-Benzopirano-4-ona	97	YADAVA; REDDY, 2003
	N-fenil-2-naftalenoamina	98	ZHAO *et al*., 2004a
	Girinimbina	99	
	Mahanimbina	100	
	1,1,3a, 5-Tetrametil-1,1a,2,3,3a, 11-hexaidro-[3,2-a]carbazole-ciclobuta[4,5]-ciclopenta[5,6]-pirano	101	ZHAO *et al*., 2004b
	β-Sitosterol	9	
	Fisciona	102	
	Friedelina	103	
	Estigmast-4-en-3-ona	104	
	Estigmastan-3-ona	105	
	(3β)-3-Hidróxi-Stigmastan-6-ona	106	
	(24S)-24,25-Diidróxi-9,19-ciclolanostan-3-ona	107	
	(24R)- 24,25-Diidróxi-9,19-ciclolanostan-3-ona	108	
	2,7-Dimetóxi-3-metil-9,10-diidrofenantreno-1,4-diona	109	ZHAO *et al*., 2005a
	Ácido-3,4-diidróxi-Benzóico	110	
	I-Epicatecol	111	ZHAO *et al*., 2005b
	Progalina A	112	
	Éster-etil-3,4-diidróxi-Benzóico	113	
	Squisandrisida	114	

B. variegata	Rutina	115	EL-DONDAITY *et al*, 2005
	Daucosterol	116	
	Narcissina	117	
	Luteolina	118	
	3-Metil-Quercetina	119	
	3-*O*-β-D-glucofuranosídeo-Quercetina	2	
	Astragalina	34	MAHESWARA *et al*., 2006
	3-*O*-ramnosídeo-Kampferol	21	
	1-(2-hidróxi-4,6-dimetóxifenil)-3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-Propen-1-ona	120	
	12,13-Heptatriacontanodiol	121	SINGH; PANDEY, 2006
	15-Dotetraconten-9-ol	122	
	Bauhiniona	123	ZHAO; CUI; SUN, 2007
	Astragalina	34	RAO; FANG; TZENG, 2008
	Kampferol	20	
	Hesperidina	124	
	Éter-4',7-dimetil-Quercetina	125	
	3,4',5,7-Tetraidróxi-3-metóxiflavona	126	
	Éter-3-*O*-β-D-glucopiranosídeo-7,4'-dimetil-Kampferol	127	
	Ácido-(3β)-3-[[(2E)-3-(3,4-diidróxifenil)-1-oxo-2-propen-1-il]óxi]-Olean-12-en-28-óico	128	
B. sirindhorniae	Ácido-3,4-diidróxi-Benzóico	110	ATHIKOMKULCHAI *et al*., 2003
	Daucosterol	116	
	Taxifolina	43	
	Narigenina	95	
	I-Epicatecol	111	
	Luteolina	118	

B. sirindhorniae	Glutinol	129	ATHIKOMKULCHAI *et al.*, 2003
	Lupeol	29	
	Eriodictiol	45	
	Isoliquiritigenina	130	
	Diidróxicromona	49	
	3,4,5-Trimetóxifenil-β-D-glucopiranosídeo	131	
	7-β-D-glucosídeo-Diidróxicromona	132	
	Litospermosida	133	
	Menisdaurina	134	
	(2E)-1-(2,4-diidróxifenil)-3-(4-metóxifenil)-2-Propen-1-ona	135	
	Ácido-3,4-diidróxi-Benzóico	110	
	[(1S,2R,3R)-Tetraidro-7-hidróxi-1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxifenil)-3-(hidróximetil)-6-metóxi-2-naftalenil]-6-deóxi-α-L-Manopiranosídeo	136	
	Aviculina	137	
B. saccocalyx	Bauhinol A	138	APISANTIYAKOM *et al.,* 2004
	Bauhinol B	139	
	Bauhinol C	140	
	Bauhinol D	141	
	3-Metóxi-5-(2-feniletil)-Fenol	142	
	4-(3-Metil-2-buten-1-il)-5-(2-feniletil)-1,3-Benzenodiol	143	
	Bauhinoxepina A	144	KITTAKOOP *et al.,* 2004
	Bauhinoxepina B	145	
B. guianensis	β-Sitosterol	9	VIANA *et al.*, 1999
	Estigmasterol	39	
	Lapachol	146	
	Daucosterol	116	

B. guianensis	D-glucosídeo-Sitosterol	147	VIANA, *et a*l., 1999
	Glucosídeo-Estigmasterol	148	
	4-[(2S)-3,4-diidro-7-metóxi-2H-1-benzopiran-2-il]-fenol	149	
	5,6,7-Trimetóxi-2-(4-metóxifenil)-4H-1-Benzopirano-4-ona	150	ALMANZA, 2001
	2-(4-Hidróxi-3-metóxifenil)-5,6,7-trimetóxi-4H-1-Benzopirano-4-ona	151	
B. championii	Éter-tetrametil-Luteolina	152	CHEN *et al.,* 1984
	5,6,7-Trimetóxi-2-(3,4-dimetóxifenil)-4H-1-Benzopiran-4-ona	153	
	5,6,7-Trimetóxi-2-(3,4,5-trimetóxifenil)-4H-1-Benzopiran-4-ona	154	
	5,7-Dimetóxi-2-(3,4,5-trimetóxifenil)-4H-1-Benzopiran-4-ona	155	
	5,6,7-trimetóxi-2-(7-metóxi-1,3-benzodioxol-5-il)-4H-1-Benzopiran-4-ona	156	
	5,7-dimetóxi-2-(7-metóxi-1,3-benzodioxol-5-il)-4H-1-Benzopiran-4-ona	157	
	Ácido gálico	158	CHEN; HUANG; OU, 1994
	ácido catequínico	159	
	Ácido siríngico	160	
	Friedelina	103	
	Éter-tetrametil-Luteolina	152	
	5,6,7-Trimetóxi-2-(3,4-dimetóxifenil)-4H-1-Benzopiran-4-ona	153	

	Estrobopinina	70	CHEN; HUANG; OU, 1994
B. championii	Quercitrina	1	BAI *et al*., 2004
	Miricitrina	161	
	3-*O*-Galoilepicatequina	162	
	5,6,7-Trimetóxi-2-(3,4,5-trimetóxifenil)-4H-1-Benzopiran-4-ona	154	
	5,6,7-Trimetóxi-2-(7-metóxi-1,3-benzodioxol-5-il)-4H-1-Benzopirano-4-ona	156	
B. galpinii	3-*O*-β-galactosídeo-Quercetina	24	ADEROGBA *et al.,* 2007
	3-*O*-β-galactosídeo-Miricetina	163	
	2”- O-Ramnosilvitexina	164	
B. aurea	β-Sitosterol	9	SHANG *et al*., 2006
	Galincina	165	
	Ácido-3,4-diidróxi-Benzóico	110	
	Ácido-*p*-hidróxi-Benzóico	166	
	Ácido-4-hidróxi-3-metóxi-benzóico	41	
	Ácido Gálico	158	
	Lupeol	29	
	Daucosterol	116	
	Ácido-3-hidróxi-4-metóxi-Benzóico	167	
	Progalina A	112	
	Estigmast-4-en-3-ona	104	
	Lupenona	46	
	Ácido catequínico	159	SHANG *et al*., 2007
	Epicatecol	168	
	3-*O*-Galoilepicatequina	149	
	3-*O*-Ramnosídeo-Taxifolina	169	

B. aurea	Isoengeletina	170	SHANG *et al.,* 2007
	Neoastilbina	171	
	Isoastilbina	172	
	Neoisoastilbina	173	
B. forficata	Kampferitrina	174	DA SILVA *et al*., 2000
	β- Sitosterol	9	
	3-β-rutinosídeo-Kampferol	175	PAULA *et al*., 2002
	3-(galactosilxilosídeo)-7-ramnosídeo-Kampferol	176	
	Kampferol	20	PIZZOLATTI *et al*., 2003
	Kampferitrina	174	
	7-*O*-ramnosídeo-Kampferol	177	
	7-*O*-ramnosídeo-3-*O*-ramnosídeo-Quercetina	178	
	3-Rutinosídeo-7-ramnosídeo-Kampferol	179	
	3-Rutinosídeo-7-ramnosídeo-Quercetina	180	
B. microstachya	Quercitrina	1	GADOTTI *et al*., 2005
B. megalandra	3-*O*-α-(2”-galoil) ramnosídeo-Kampferol	181	GONZALEZ-MUJICA *et al*., 2005
	Quercetina	3	ESTRADA *et al*., 2005
	Kampferol	20	
	3-*O*-Ramnosídeo-Taxifolina	169	
	3-*O*-ramnosídeo-Kampferol	21	
	Quercitrina	1	
	3-*O*-α-L-arabinosídeo-Quercetina	182	
	3-*O*-α-(2”-galoil) ramnosídeo-Kampferol	181	
	3”-Galoil-Quercetrina	183	
B. glauca	Homoeriodictiol	184	WU *et al*., 2009a
	Farrerol	185	
	1-(2,4-Diidróxifenil)-3-(4-metóxifenil)-1-Propanona	186	
	1-[4-(β-D-glucopiranosilóxi)-2-hidróxifenil]-3-(4-metóxifenil)	187	

B. glauca	1-Propanona		WU *et a*l., 2009b
	6-Metilhomoeriodictiol	188	
	Bauhiniasida A	189	
	Bauhiniasina	190	
	Buteína	191	
	Isoliquiritigenina	130	
	1-(2,4-Diidróxifenil)-3-fenil-2-Propen-1-ona	192	
	(2E)-1-(2,4-diidróxifenil)-3-(4-metóxifenil)-2-Propen-1-ona	135	
	2',4'-Diidróxichalcona	193	
	4-Metóxi- Isoliquiritigenina	194	
	4-Hidróxi-2',4'-dimetóxichalcona	195	
B. candicans	Pinitol	196	IRIBARREN; POMÍLIO, 1983
	3-β-rutinosídeo-Kampferol	175	
	3-Rutinosídeo-7-ramnosídeo-Kampferol	179	
	Colesterol	197	
	Colina	198	
	Estigmasterol	39	
	Daucosterol	116	
	Trigonelina	199	
	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	200	
	Sitosterol-3-*O*-α-D-riburonofuranosídeo	201	IRIBARREN; POMÍLIO, 1985
	Sitosterol-3-*O*-α-D-xiluronofuranosídeo	202	IRIBARREN; POMÍLIO, 1987
B. malabarica	Racemosol	18	KITTAKOOP *et al*., 2000
	De-*O*-metilracemosol	19	
	Preracemosol A	203	
	Preracemosol B	204	
	Éter-3-metil-6,8-di-C-metil-Kampferol	205	KAEWAMATAWONG *et al*., 2008

B. malabarica	Kampferol	20	KAEWAMATAWONG et *al*., 2008
	Quercetina	3	
	3-*O*-ramnosídeo-Kampferol	21	
	3-*O*-β-galactosídeo-Quercetina	24	
	Quercitrina	1	
	3-*O*-β-D-glucofuranosídeo-Quercetina	2	
	Isoquercitrina	206	
B. splendens	Bauspledina	207	LAUX; STEFANI; GOTTLIEB, 1985
B.hupehara	Taxifolina	43	TANG *et al*., 1992
	Aromadendrina	208	
	5,7-Diidróxicromona	49	
B. rufescens	2,2,12-Trimetil-5,6-diidro-11-metóxi-2H-Fenantro[2,1-b]Pirano-8,9-diol	209	MAILARD *et al*., 1991
	2,2,12-Trimetil-11-metóxi-2H-[2,1-b]Pirano-8,9-diol	210	
	(±)-*O*-Demetilracemosol	211	
	2,2,4-Trimetil-1,7,8,12b-tetraidro-2H-benzo[6,7]ciclohepta[1,2,3-de][1] Benzopiran-5,10,11-triol	212	
B. manca	*Trans*-Ferulato-n-hexacosil	213	ACHENBACH; STOECKER; CONSTELA, 1986
	4-Hidróxi-*trans*-cinamato-n-hexacosil	214	
	Ferulato de docosil	215	
	Trans-Ferulato de n-tetracosil	216	
	4-Hidróxi-trans-cinamato de n-docosil	217	
	Trans-Ferulato de n-tricosil	218	
	4-Hidróxi-trans-cinamato de n-tricosil	219	
	Trans-p-coumarato de n-tetracosil	220	

	Trans-ferulato de n-pentacosil	221	ACHENBACH; STOECKER; CONSTELA, 1986
	Trans-p-coumarato de n-pentacosil	222	
	Trans-ferulato de n-heptacosil	223	
	4-Hidróxi-trans-cinamato de n-heptacosil	224	
	(E)-Ferulato de octacosil	225	
	4-Hidróxi-trans-cinamato de n-octacosil	226	
B. manca	Ácido hexadecanóico	38	ACHENBACH; STOECKER; CONSTELA, 1988
	β-Sitosterol	9	
	3,4,5-Triidróxi-benzoato de metila	227	
	Ácido Gálico	158	
	Daucosterol	116	
	Narigenina	95	
	Éter-3-metil-Luteolina	228	
	Kampferol	20	
	Apigenina	26	
	(2S)-Eriodictiol	45	
	(2S)-Liquiritigenina	229	
	Ácido cinâmico	230	
	Estigmast-4-en-3-ona	104	
	3-*O*-Galoilepicatequina	149	
	3,4-Diidroxibenzoato de metila	231	
	3-Hidróxi-1-(4-hidróxi-3-metóxifenil)-1-Propanona	232	
	3-Metóxi-4-hidróxi-benzoato de metila	233	
	3-(4-Hidróxifenil)-propenoato de metila	234	
	Lirioresinol B	235	
	Estigmast-4-eno-3,6-diona	236	

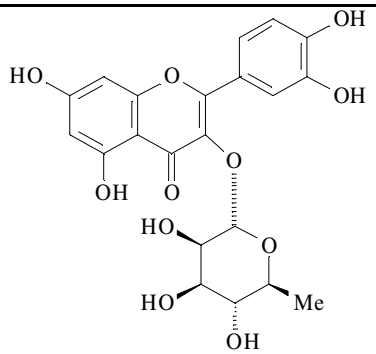
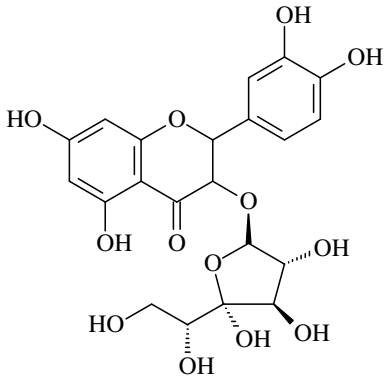
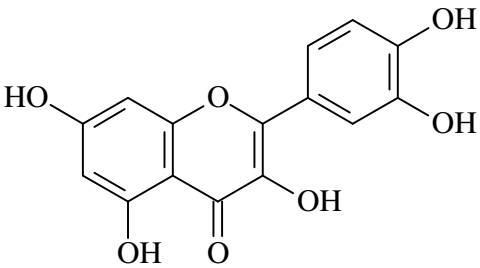
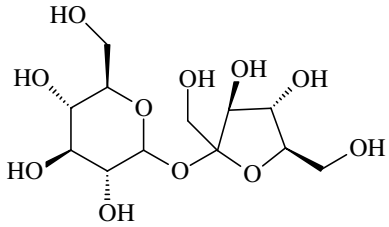
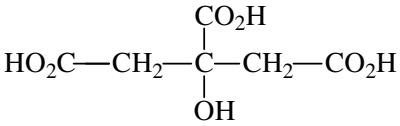
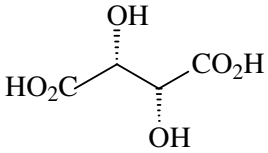
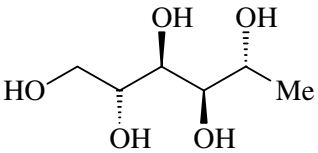
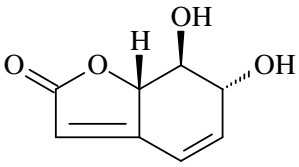
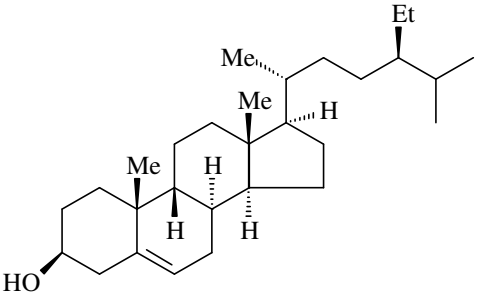
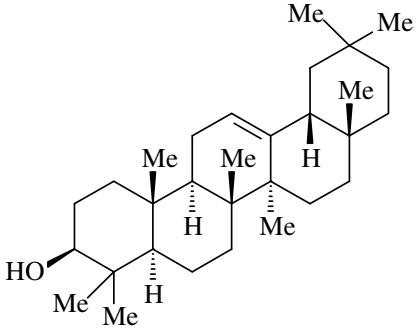
B. manca	2-Metóxi-4-hidróxibenzoato de metila	237	ACHENBACH; STOECKER; CONSTELA, 1988
	5,7-Diidróxicromona	49	
	β-D-glucopiranose -1-(3-Fenil-2-propenoato)	238	
	(2S)-2,3-diidro-2-(4-hidróxifenil)-7-metóxi-4H-1-Benzopirano-4-ona	239	
	3',5-Dimetóxi-Luteolina	240	
	Isoliquiritigenina	130	
	Obtustireno	241	
	4-[(2S)-3,4-Diidro-7-metóxi-2H-1-benzopirano-2-il]-Fenol	242	
	Esquinatina	243	
	3,4-Diidro-(2S)-(4-hidróxifenil)-2H-1-Benzopirano-7-ol	244	
	3,4-Diidro-(2S)-(4-hidróxi-3-metóxifenil)-2H-1-Benzopirano-7-ol	245	
	2-*O*-Metilisoliquiritigenina	246	
	1-(4-Hidróxifenil)-3-(2-hidróxi-4-metóxifenil)-1-Propanona	247	
	(2S)-2,3-Diidro-2-(4-metóxifenil)-4H-1-Benzopirano-4-ona	248	
	(+)-5,5'-Dimetóxilariciresinol	249	
	4-Metóxi- Isoliquiritigenina	250	
	4-[(2S)-3,4-Diidro-7-metóxi-2H-1-Benzopirano-2-ial	251	
B. vahlii	β-Sitosterol	9	SULTANA *et al.*, 1985
	Estigmasterol	39	
	Quercetina	3	
	Campesterol	252	
	Isoquercetrina	33	
	Kampferol	20	
	Agatisflavona	253	

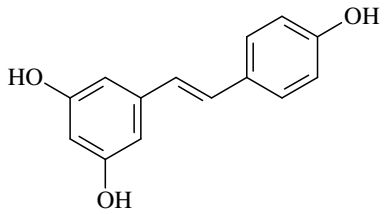
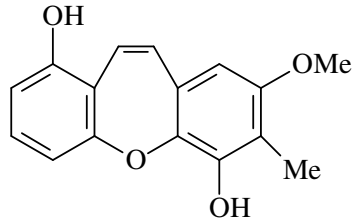
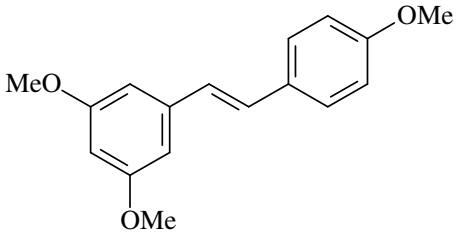
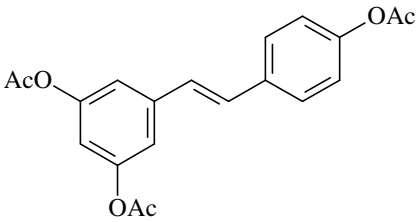
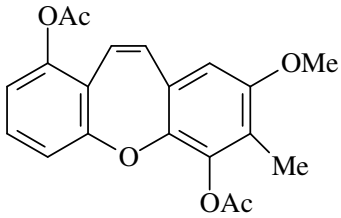
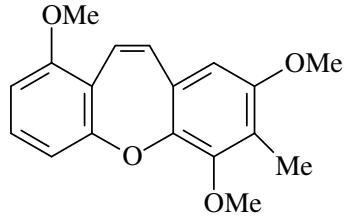
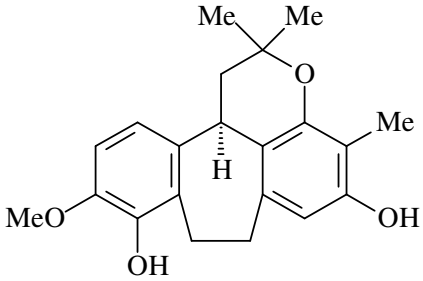
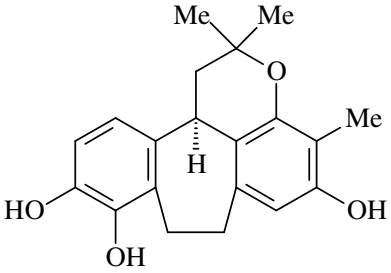
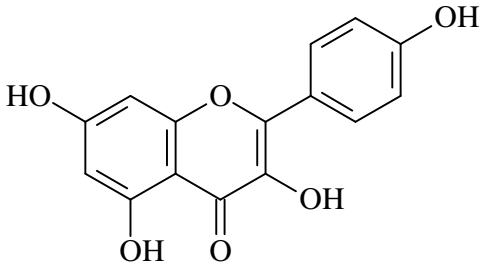
B. tarapotensis	Ácido-1H-indol-3-carboxílico	254	BRACA *et al*., 2001
	4'-*O*-β-D-glucosídeo-Luteolina	255	
	Isoverbascosídeo	256	
	1-*O*-β-D-glucosídeo-1-hidróxipiroresinol	257	
	3α-*O*-β-D-glucopiranosídeo-(-)-Isolariaresinol	258	
	Cis-2,4-diidróxi-2-(-2-hidróxietil)-ciclohex-5-en-1-ona	259	
	Ácido-4-[[(2E)-3-(3,4-diidróxifenil)-1-oxo-2-propen-1-il]óxi]-2,3-diidróxi-3-(hidróximetil)-butanóico	260	
	Ácido ursólico	261	SOSA *et al*. 2002
	Ácido-2α-hidróxiursólico	262	
	Ácido-2α, 3α-diidróxi-urs-12-en-28-óico	263	
	Ácido-2α, 3α, 23-triidróxi-ur-12-en-28-óico	264	
	Ácido oleanóico	52	
	Ácido maslínico	265	
	Ácido-2α, 3α-diidróxi-olean-12-en-28-óico	266	
	3β-*O*-Palmitoil-lupeol	267	
B. monandra	Quercetina	3	ADEROGBA; OGUNDAINI; ELOFF, 2006
	Rutina	115	
B. retusa	3-*O*-β-galactosídeo-Quercetina	24	TIWARI; MASOOD; RATHORE, 1978
	Rutina	115	
	2-(4-Hidróxifenil)-7-[(6-deóxi-2-*O*-*β*-D-galactopiranosil-*α*-L-manopiranosil)óxi]-4H-1-benzopirano-4-ona	268	YADAVA; JAIN, 2003
B. uruguayensis	Glicina	269	IRIBARREN; POMÍLIO, 1989
	Serina	270	

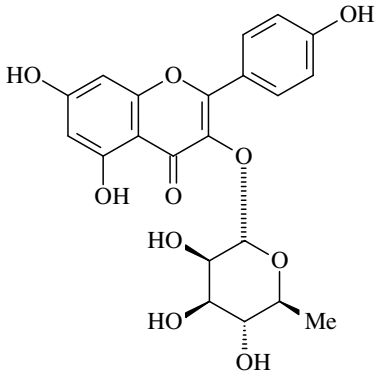
B. uruguayensis	Ácido aspártico	271	IRIBARREN; POMILIO, 1989
	Ácido L-glutâmico	272	
	Tirosina	273	
	L-leucina	274	
	Colina	275	
	Metionina	276	
	Fenilanina	277	
	Histidina	278	
	Valina	279	
	Treonina	280	
	Isoleucina	281	
	β-Sitosterol	9	
	Estigmasterol	39	
	L-prolina	282	
	Glucosídeo-β-sitosterol	283	
	Campesterol	255	
	Afzelina	284	
	Hexacosanol	285	
	Quercitrina	1	
	Octacosanol	286	
	Heptacosano	287	
	Triacontanol	288	
	Heneicosano	289	
	Docosano	290	
	Octacosano	11	
	Nonacosano	291	
	Hentriacontano	292	
	Tricosano	293	

B. uruguayensis	Triacontano	294	IRIBARREN; POMILIO, 1989
	Tetracosano	295	
	Estigmasta-3,5-dieno	296	
	Estigmasta-4,6-dien-3-ona	297	
	Ácido-(3β)-estigmast-5-em-3-il-α-D-ribofuranosidurônico	298	
	Pentacosanol	299	
	Estigmasta-1,3,5-trieno	300	
B. ungulata	Quercetina	3	MAIA-NETO *et al*, 2008
	Quercitrina	1	
	3-O-L-arabinofuranosídeo-Quercetina	301	
	Harmana	302	
	Eleagnina	303	
	Pinitol	196	

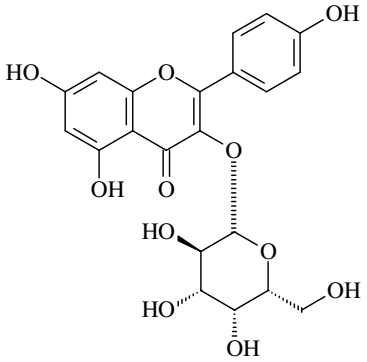
Tabela 02 – Estruturas das substâncias isoladas de espécies de *Bauhinia*

 **(1)**	 **(2)**
 **(3)**	 **(4)**
 **(5)**	 **(6)**
 **(7)**	 **(8)**
 **(9)**	 **(10)**

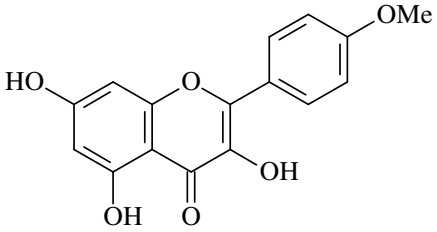
(11) Me—$(CH_2)_{26}$—Me	 **(12)**
 **(13)**	**(14)** 
 **(15)**	 **(16)**
 **(17)**	 **(18)**
 **(19)**	 **(20)**



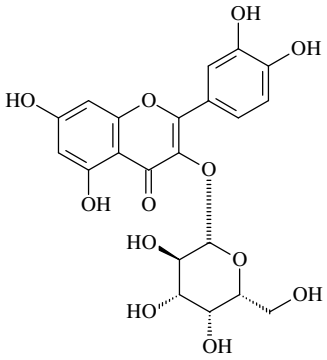
(21)



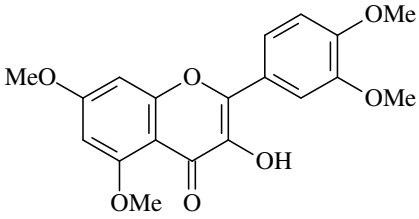
(22)



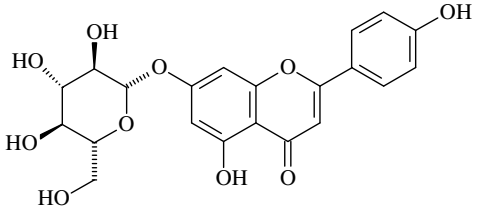
(23)



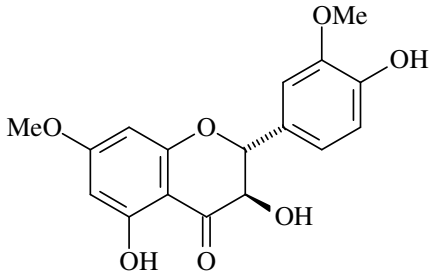
(24)



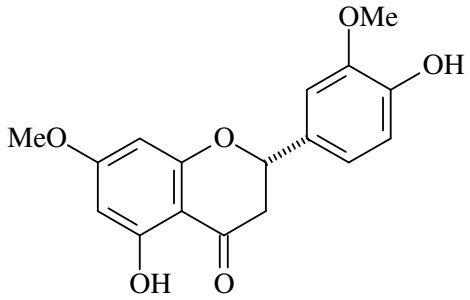
(25)



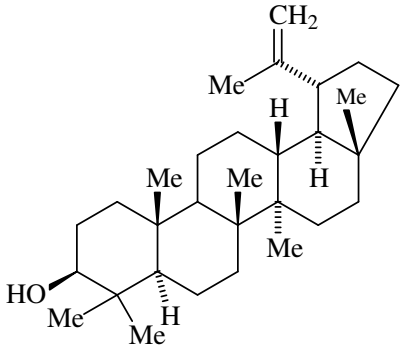
(26)



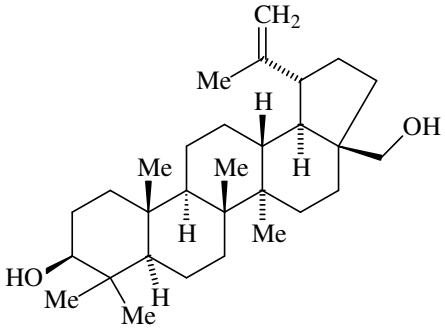
(27)



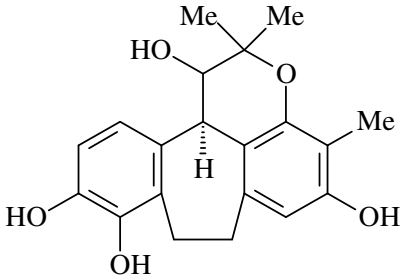
(28)



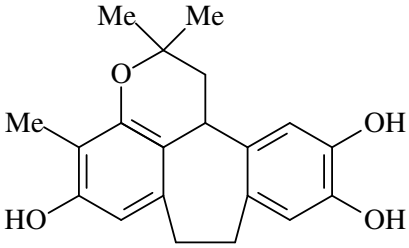
(29)



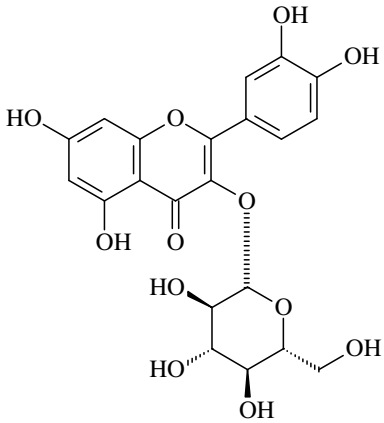
(30)



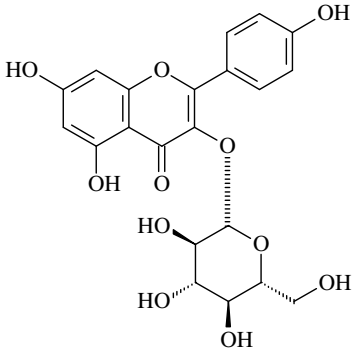
(31)



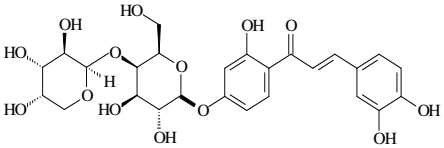
(32)



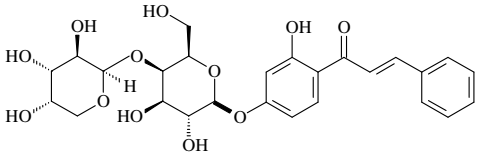
(33)



(34)



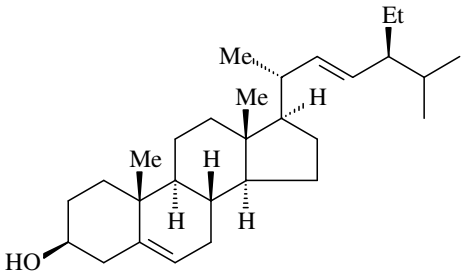
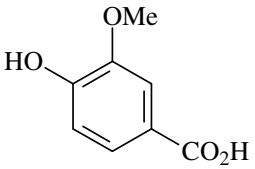
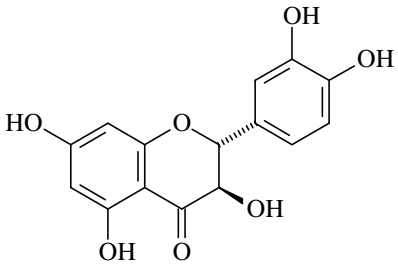
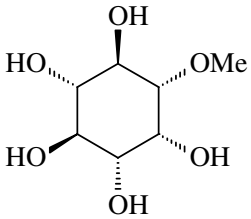
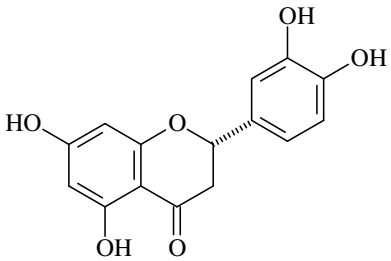
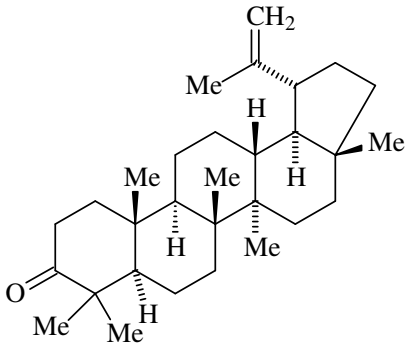
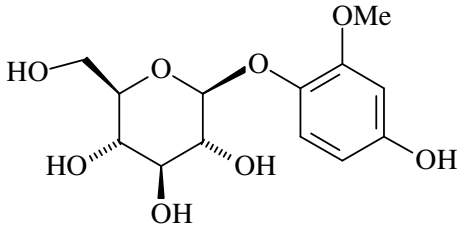
(35)

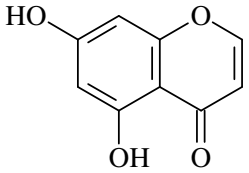
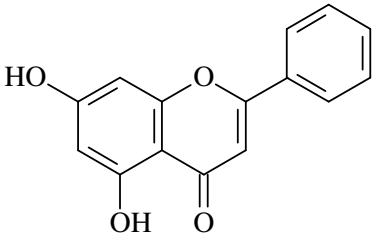
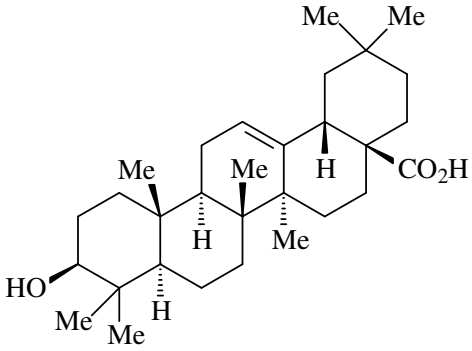
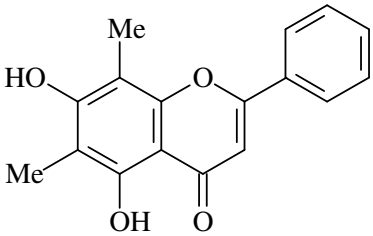
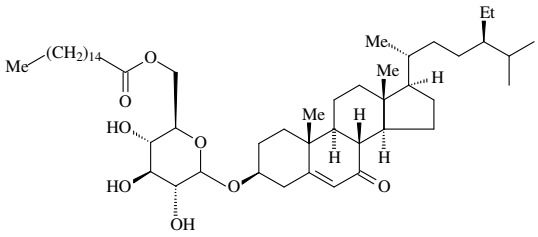
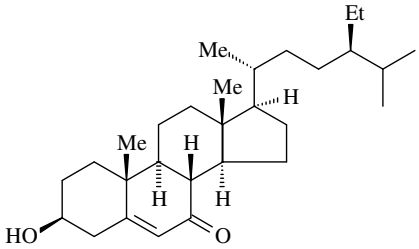
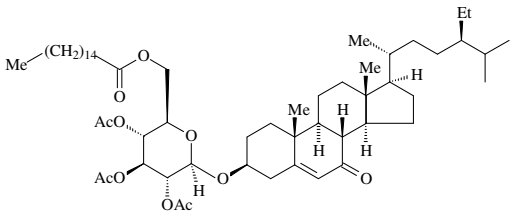
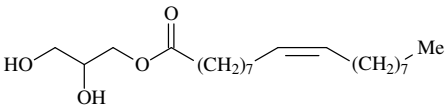
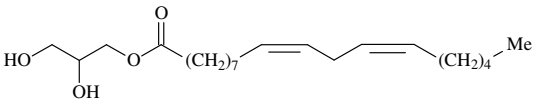
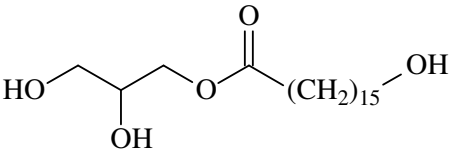
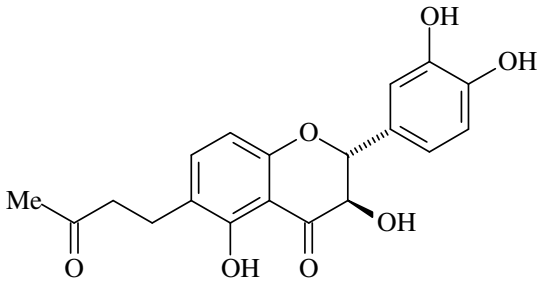


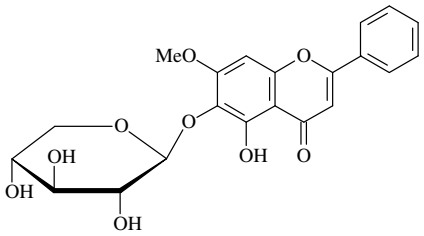
(36)

(37) HO—CH_2—CH(OH)—CH_2–OH

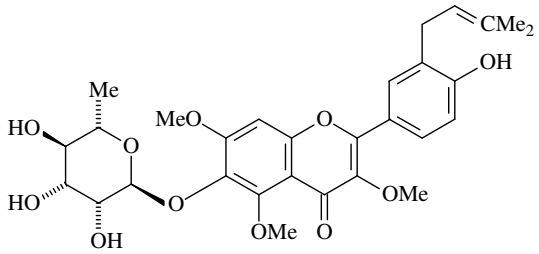
(38) HO_2C—$(CH_2)_{14}$—Me

(39) 	**(40)** MeO—C(=O)—$(CH_2)_{14}$—Me
(41) 	**(42)** HO—CH_2—CH(OH)—CH_2–O—C(=O)—$(CH_2)_{16}$–Me
(43) 	**(44)** 
(45) 	**(46)** 
(47) OHC—$(CH_2)_{26}$—Me	**(48)** 

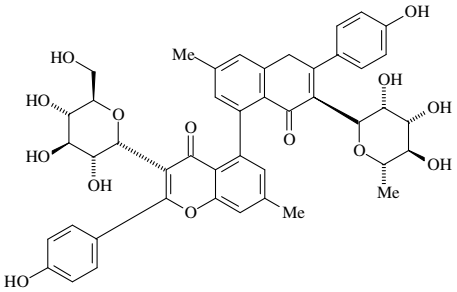
 **(49)**	**(50)** OHC—$(CH_2)_{22}$—Me
 **(51)**	 **(52)**
 **(53)**	 **(54)**
 **(55)**	 **(56)**
 **(57)**	 **(58)**
 **(59)**	 **(60)**



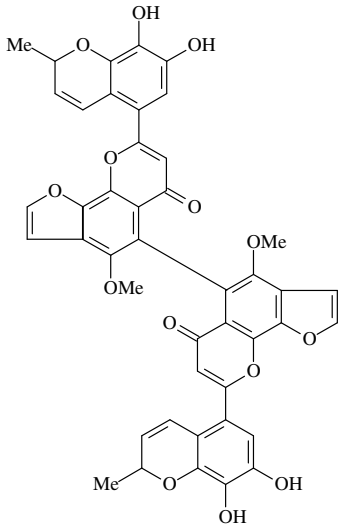
(61)



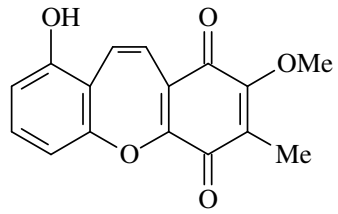
(62)



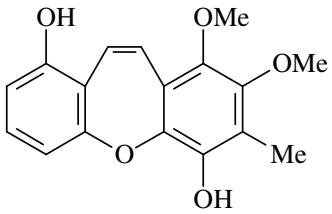
(63)



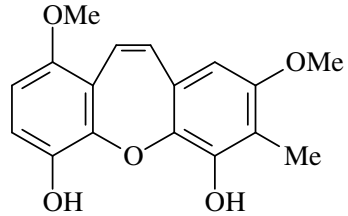
(64)



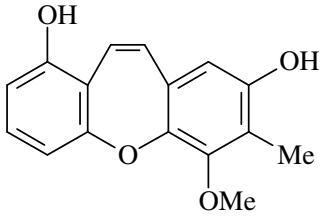
(65)



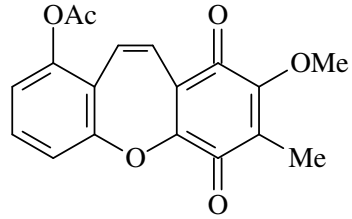
(66)



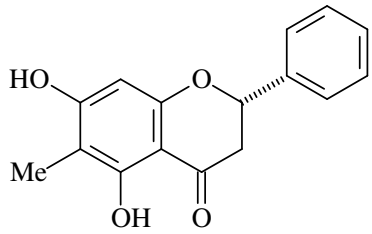
(67)



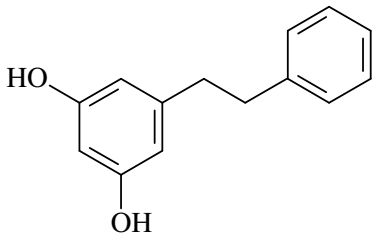
(68)



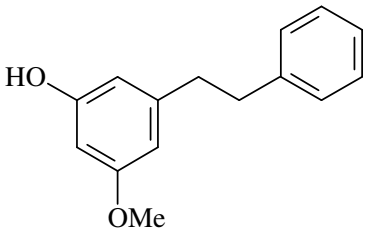
(69)



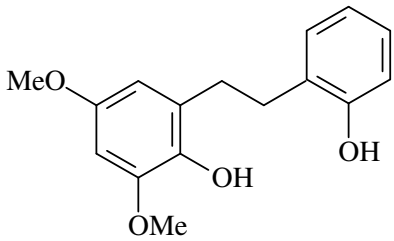
(70)



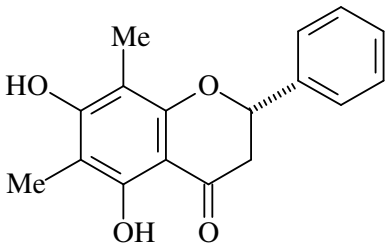
(71)



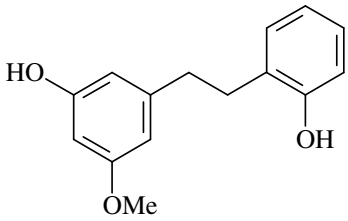
(72)



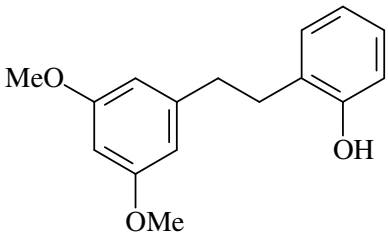
(73)



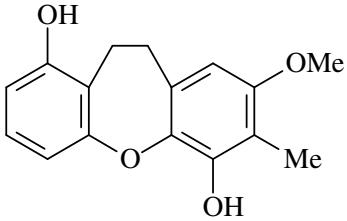
(74)



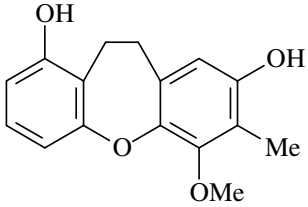
(75)



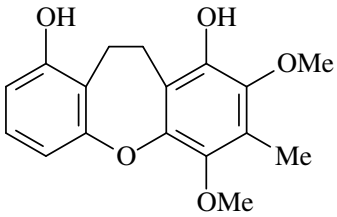
(76)



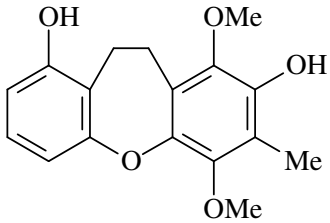
(77)



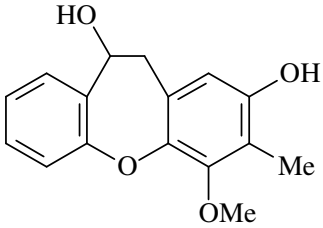
(78)



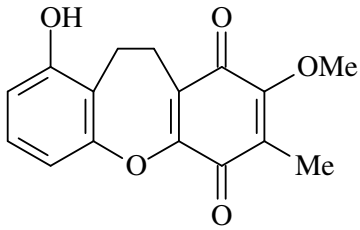
(79)



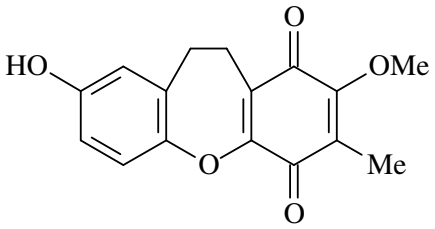
(80)



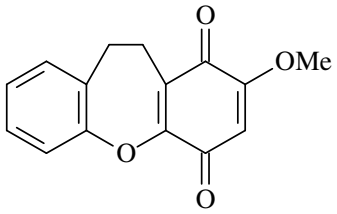
(81)



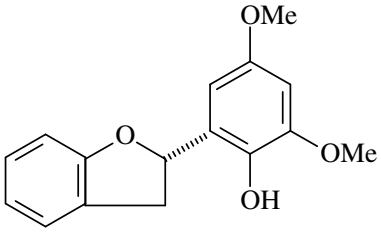
(82)



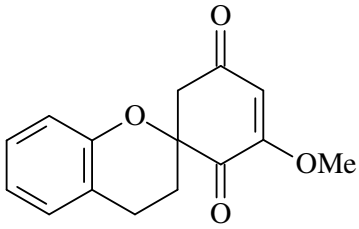
(83)



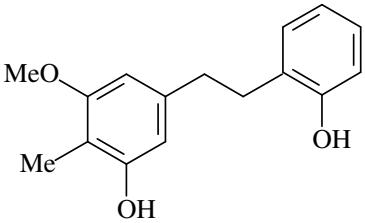
(84)



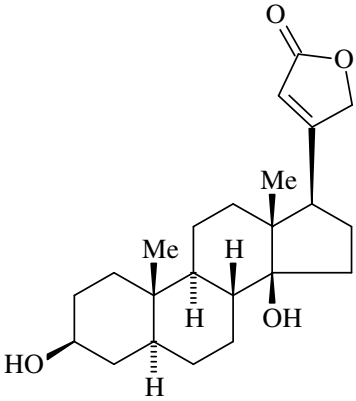
(85)



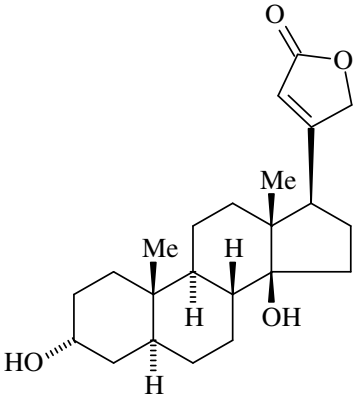
(86)



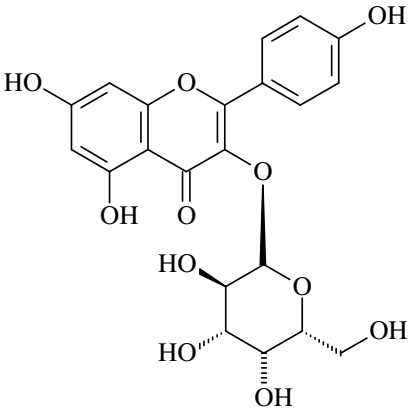
(87)



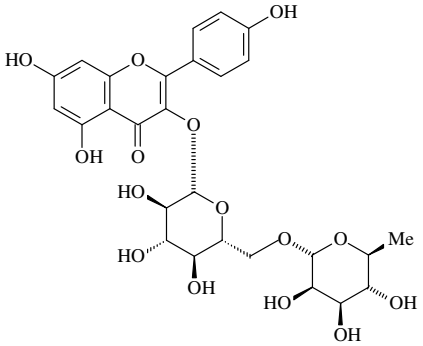
(88)



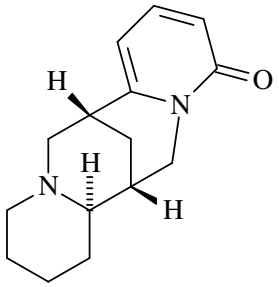
(89)



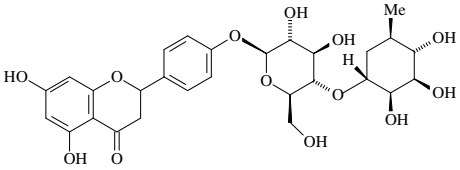
(90)



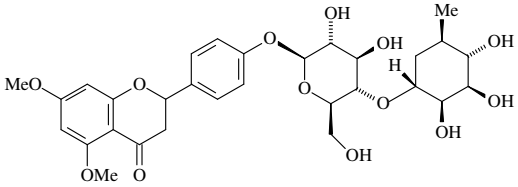
(91)



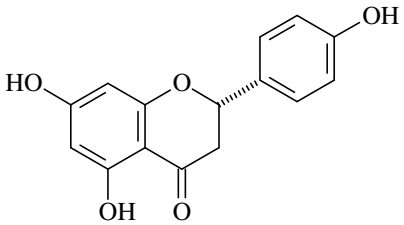
(92)



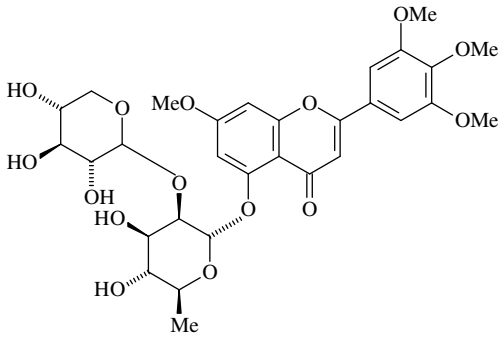
(93)



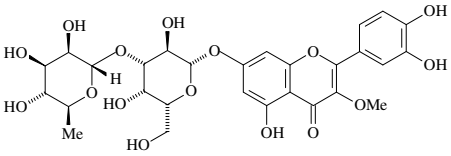
(94)



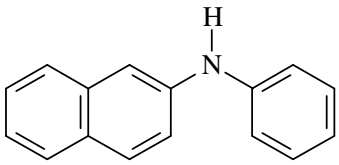
(95)



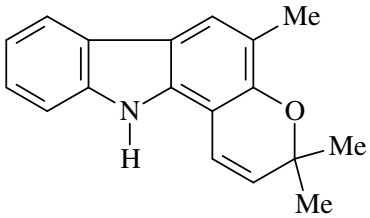
(96)



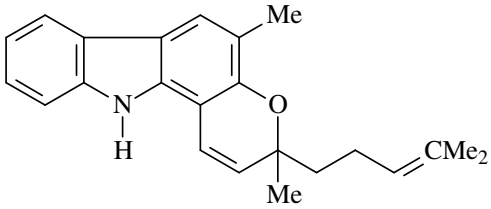
(97)



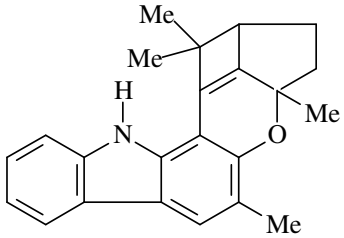
(98)



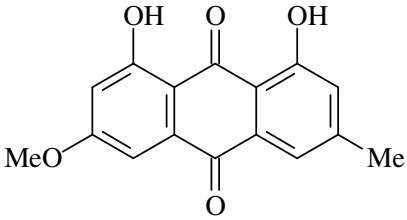
(99)



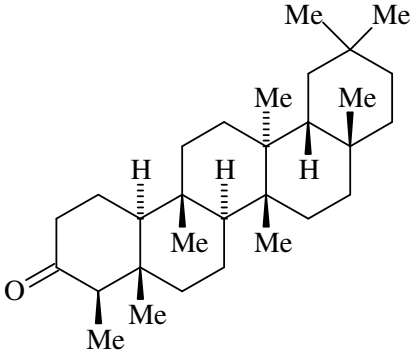
(100)



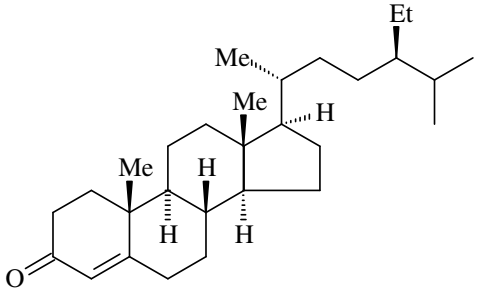
(101)



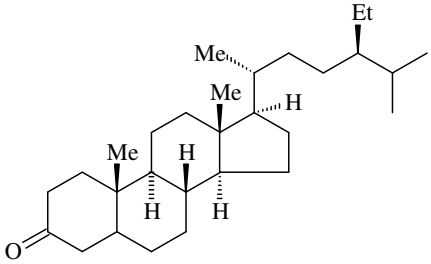
(102)



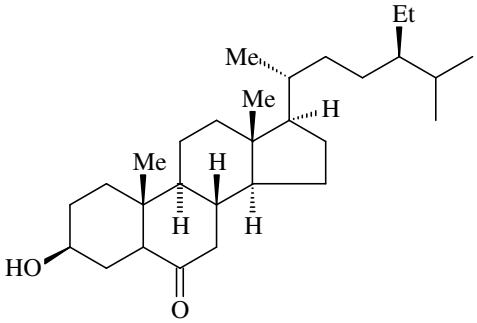
(103)



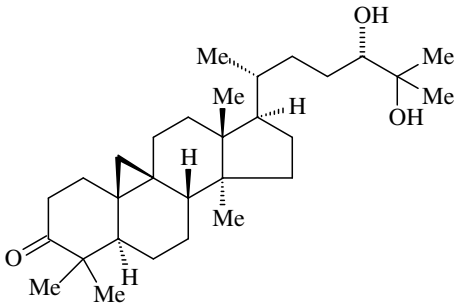
(104)



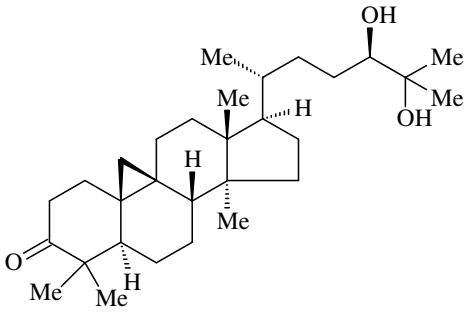
(105)



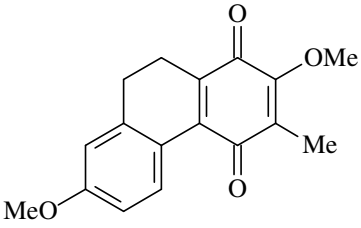
(106)



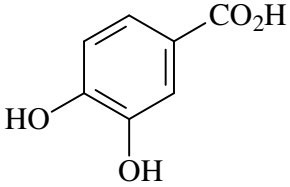
(107)



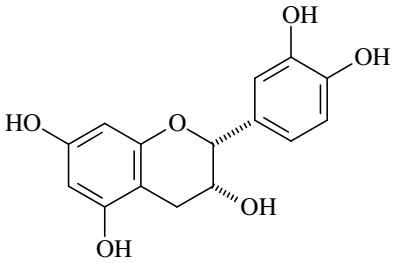
(108)



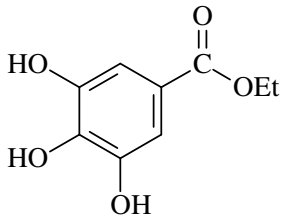
(109)



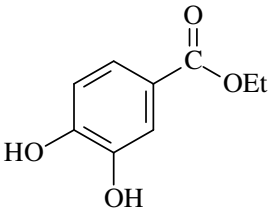
(110)



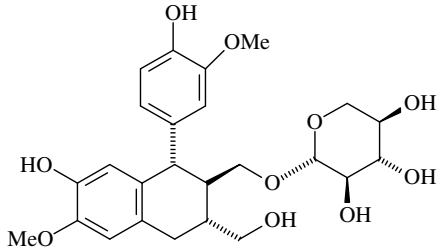
(111)



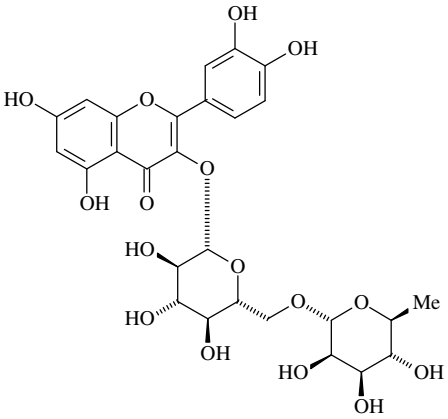
(112)



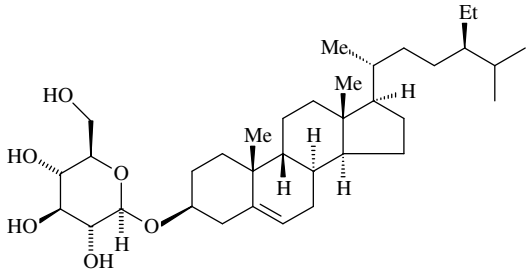
(113)



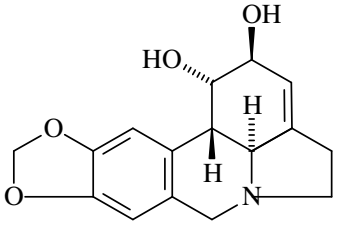
(114)



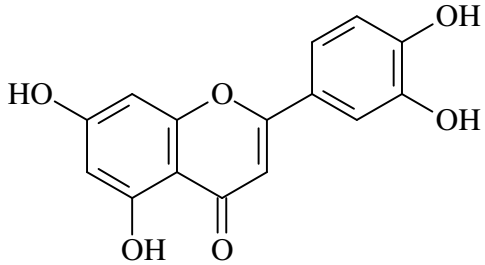
(115)



(116)

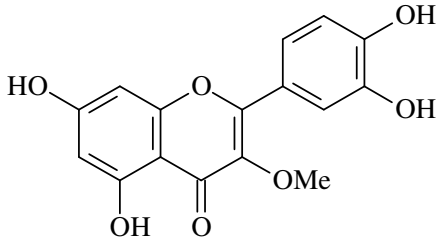


(117)

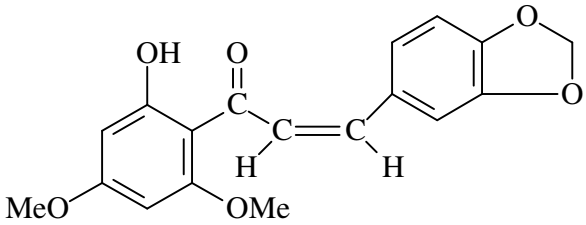


(118)

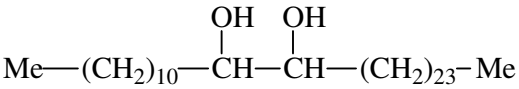
(119)



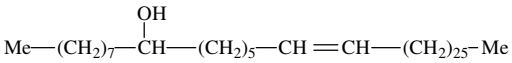
(120)



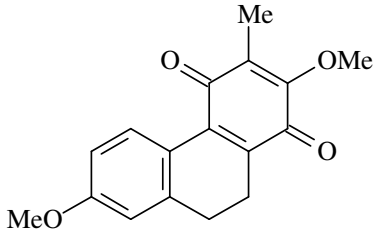
(121)



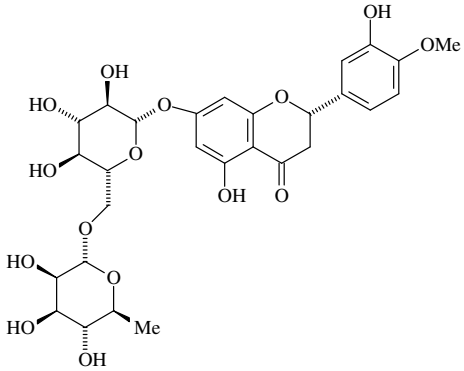
(122)



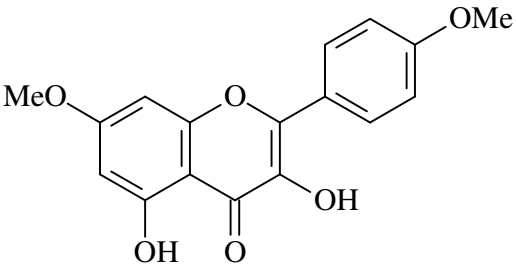
(123)



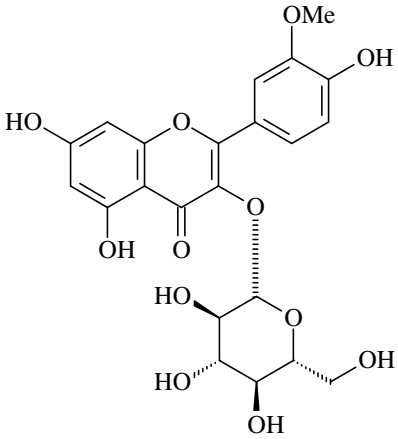
(124)

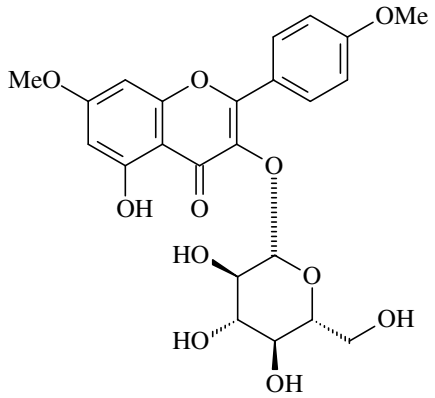


(125)



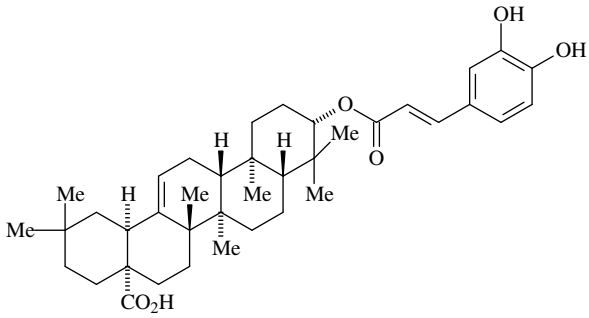
(126)

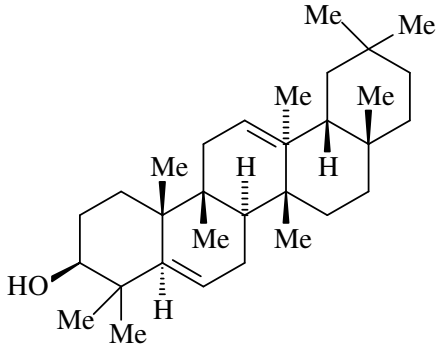




(127)

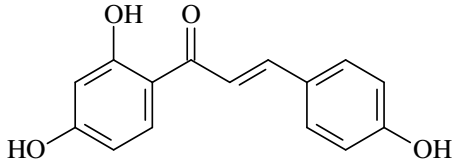
(128)

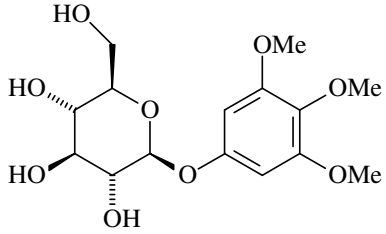




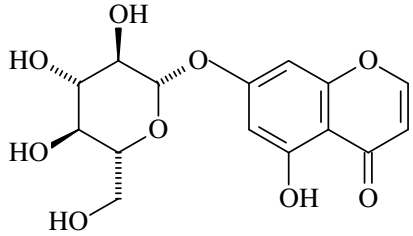
(129)

(130)

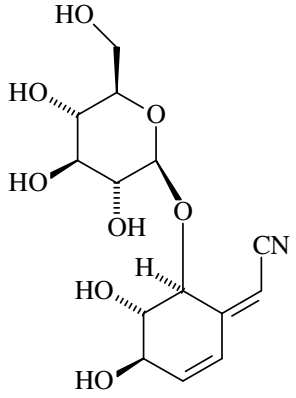




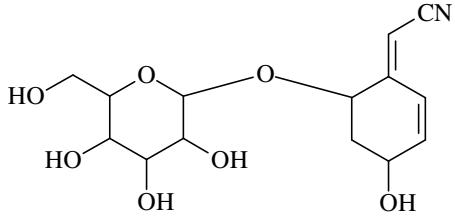
(131)



(132)

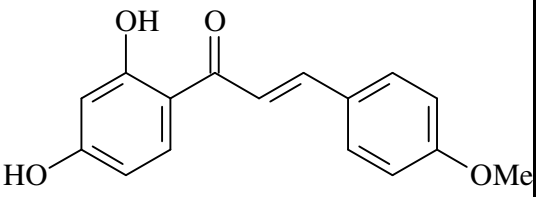


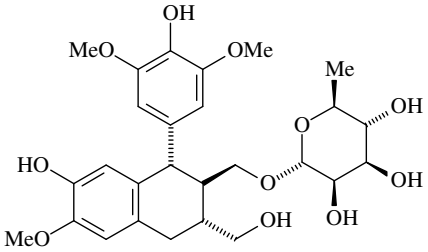
(133)



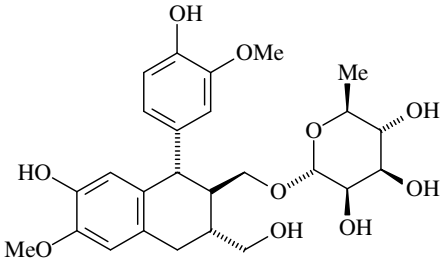
(134)

(135)

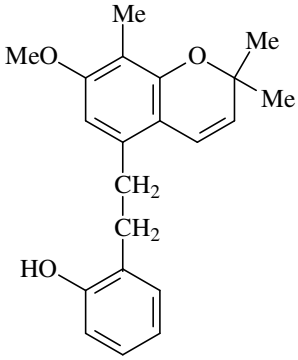




(136)

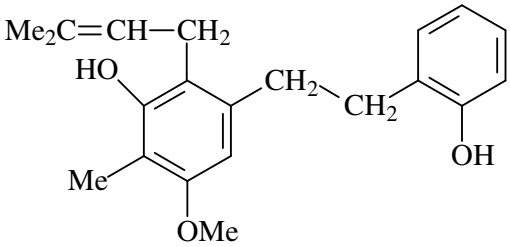


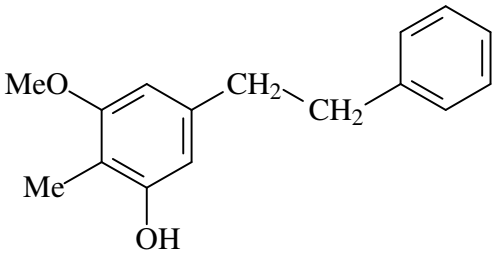
(137)



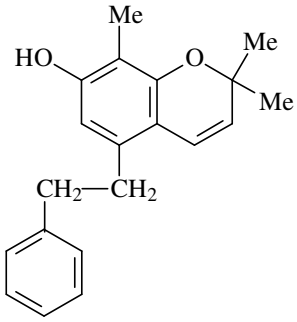
(138)

(139)

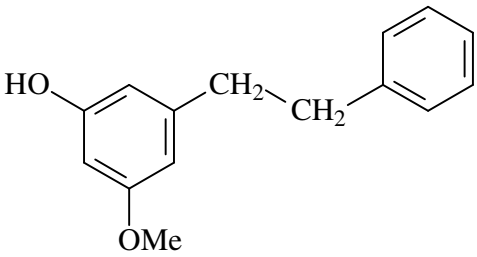




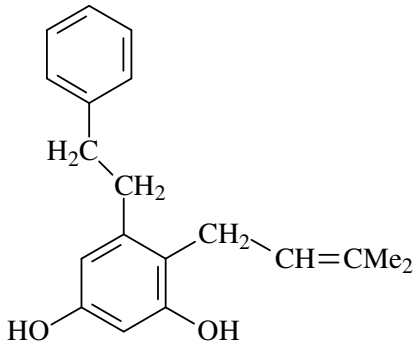
(140)



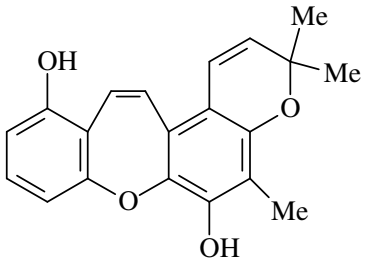
(141)



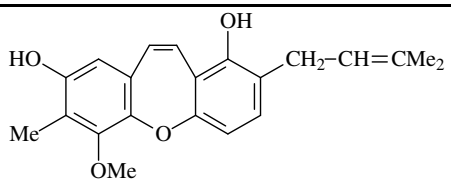
(142)



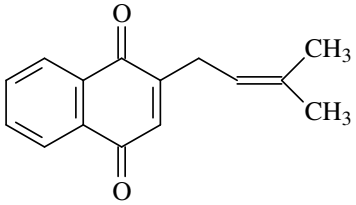
(143)



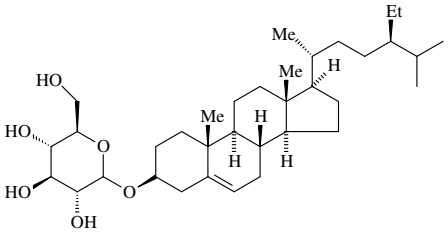
(144)



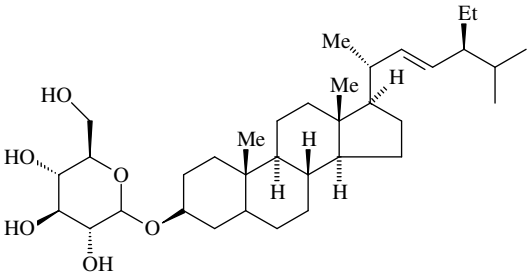
(145)



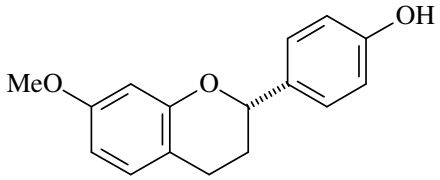
(146)



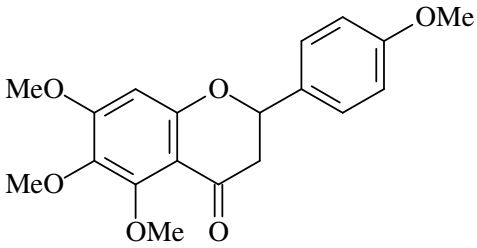
(147)



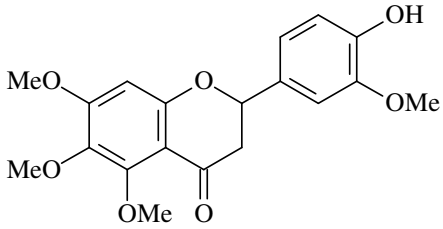
(148)



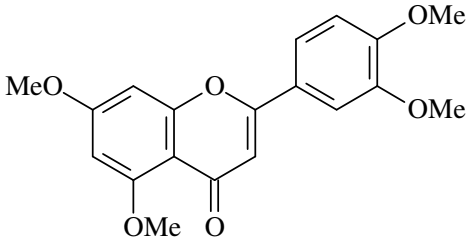
(149)



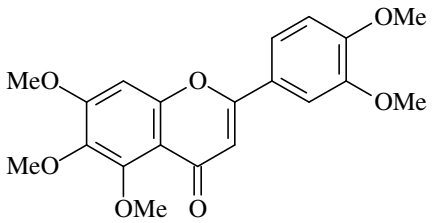
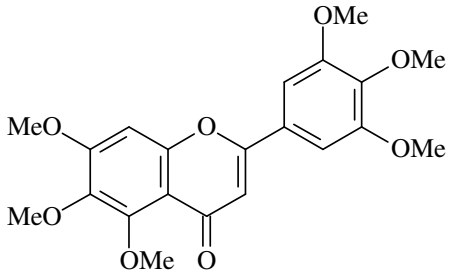
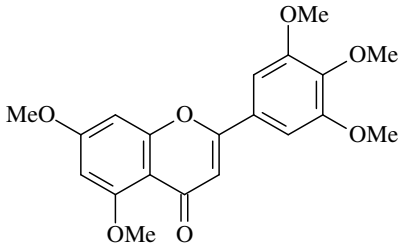
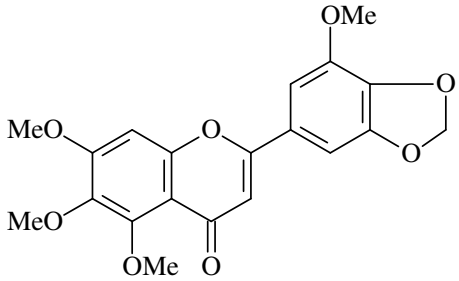
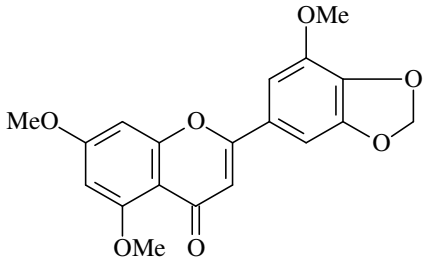
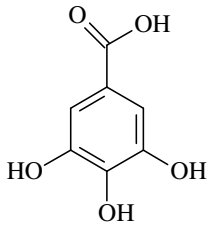
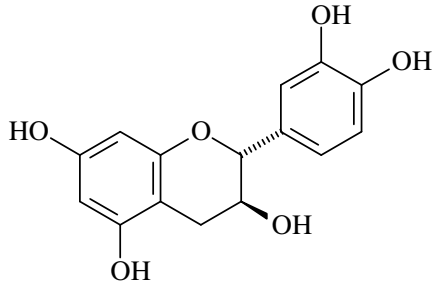
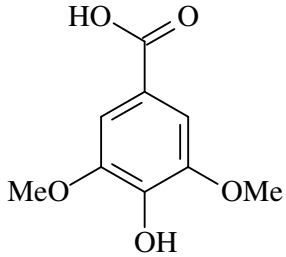
(150)

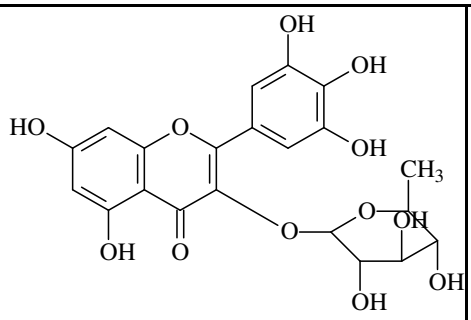


(151)

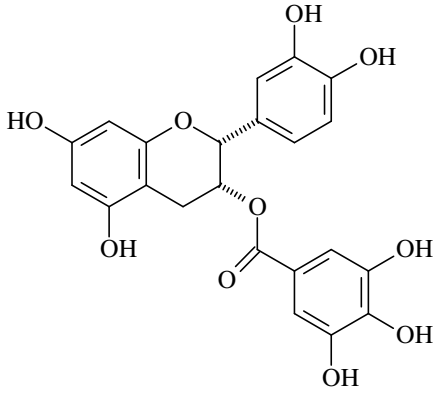


(152)

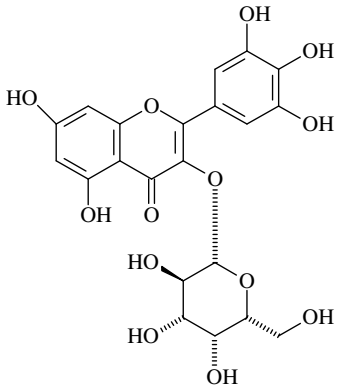
 **(153)**	 **(154)**
 **(155)**	 **(156)**
 **(157)**	 **(158)**
 **(159)**	 **(160)**



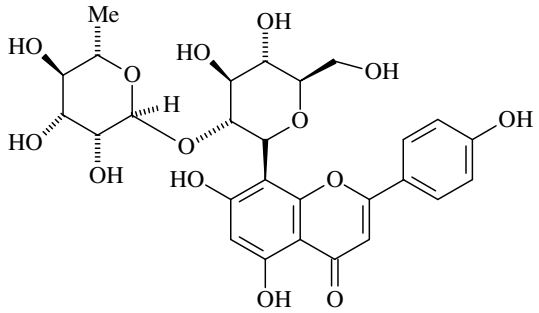
(161)



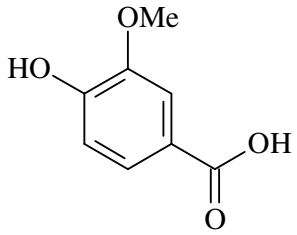
(162)



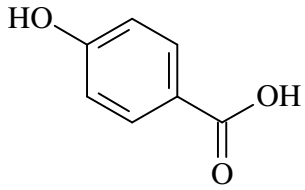
(163)



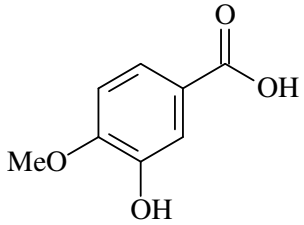
(164)



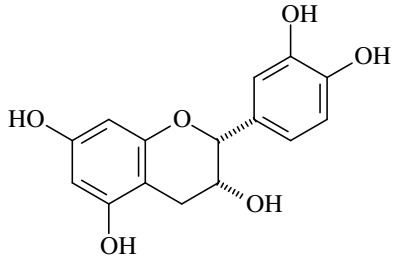
(165)



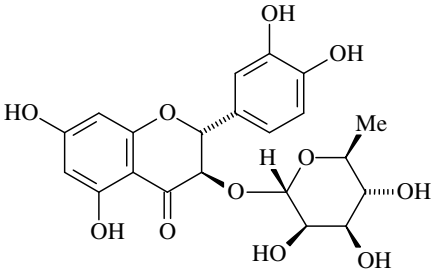
(166)



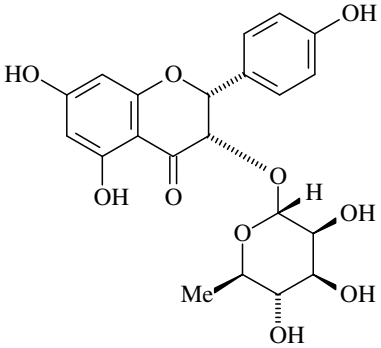
(167)



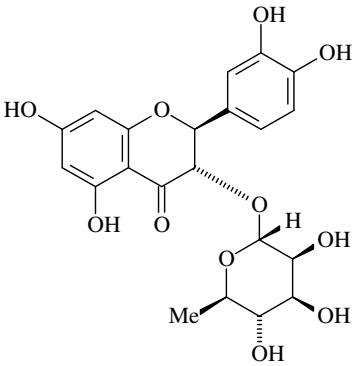
(168)



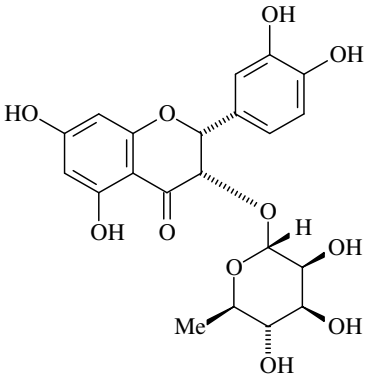
(169)



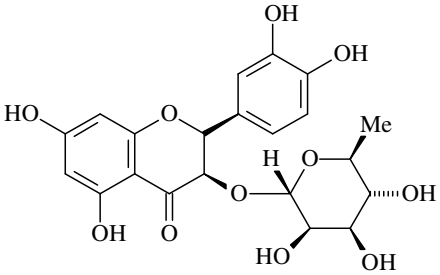
(170)



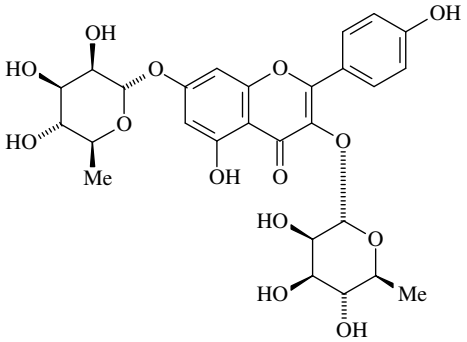
(171)



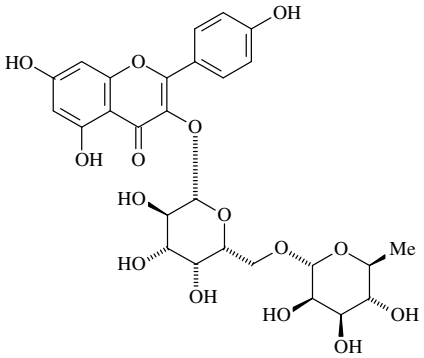
(172)



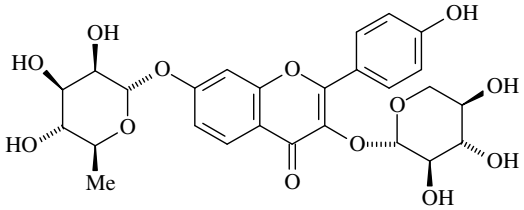
(173)



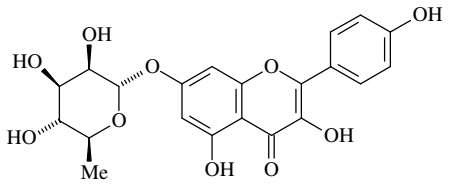
(174)



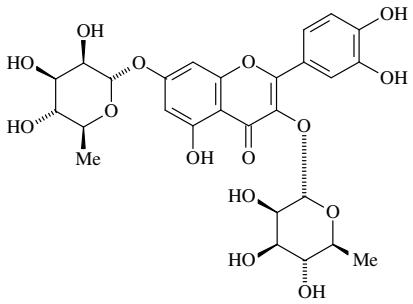
(175)



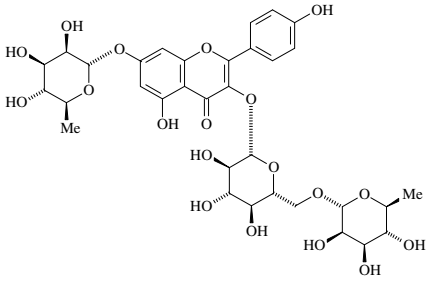
(176)



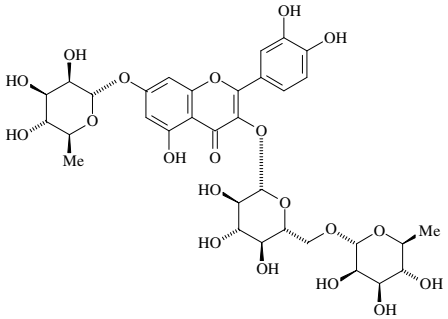
(177)



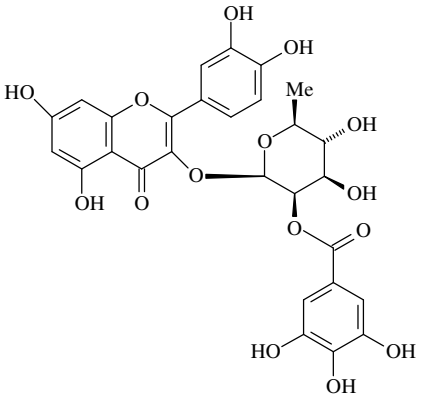
(178)



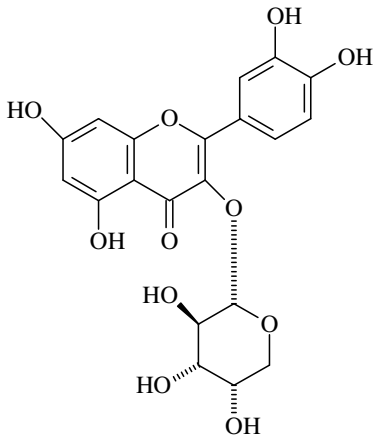
(179)



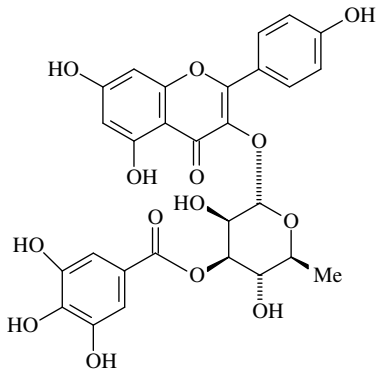
(180)



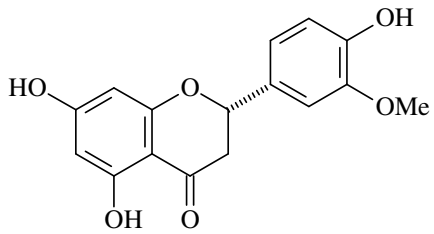
(181)



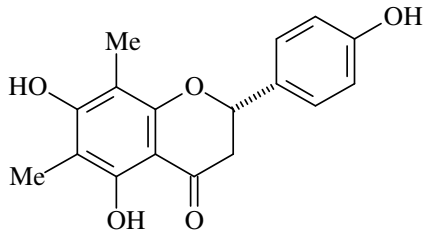
(182)



(183)

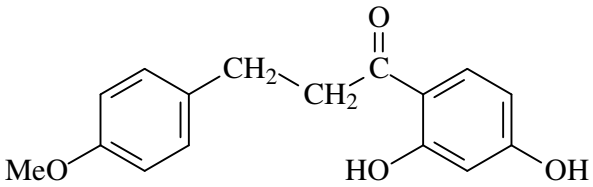


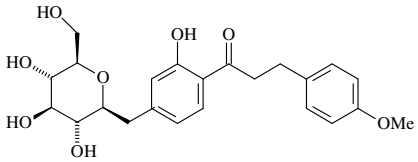
(184)



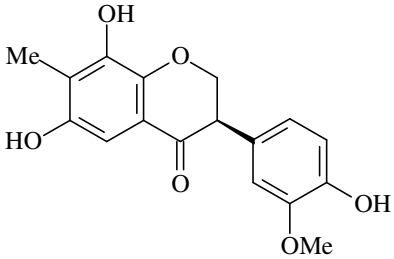
(185)

(186)

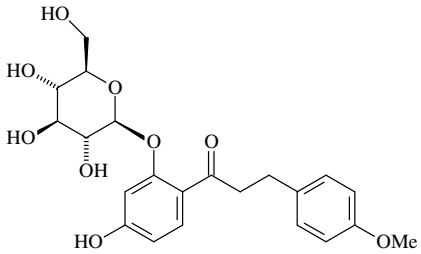




(187)

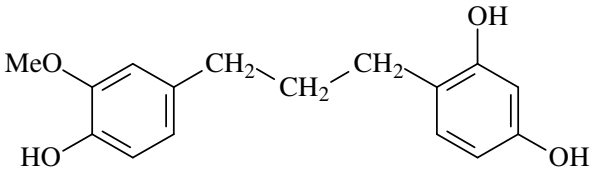


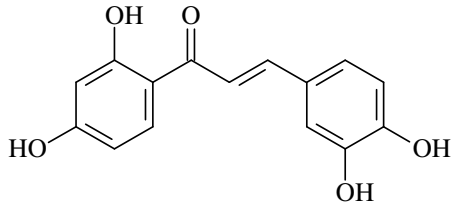
(188)



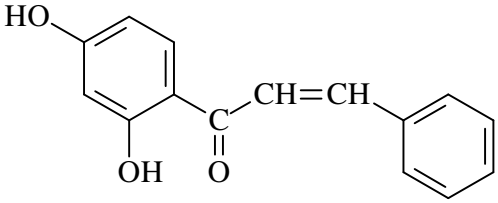
(189)

(190)

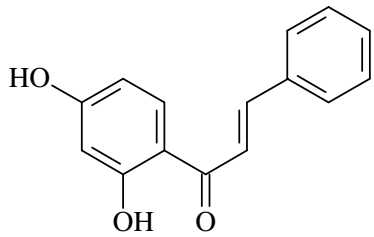




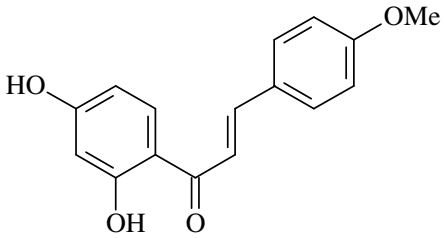
(191)



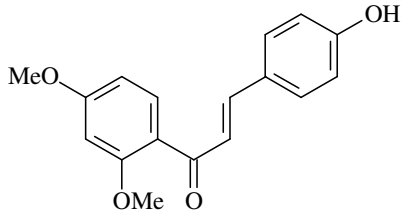
(192)



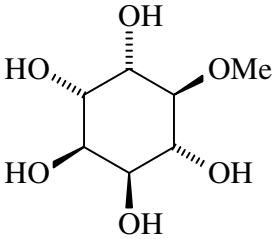
(193)



(194)

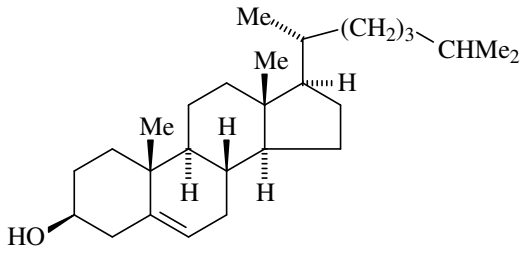


(195)



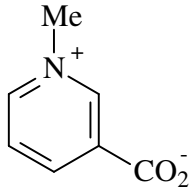
(196)

(197)

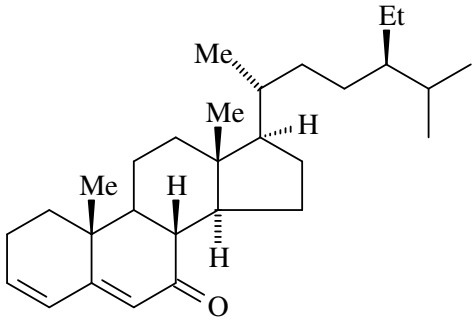


(198) $Me_3\overset{+}{N}—CH_2—CH_2—OH$

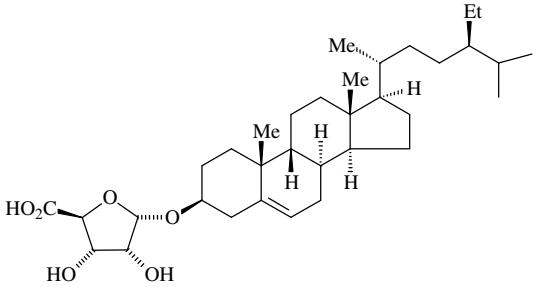
(199)



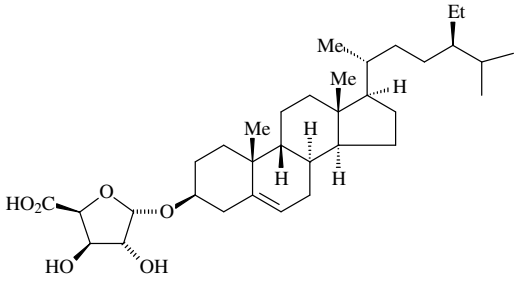
(200)



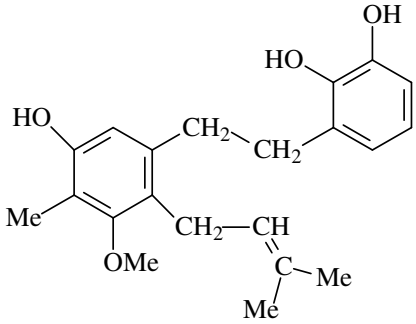
(201)



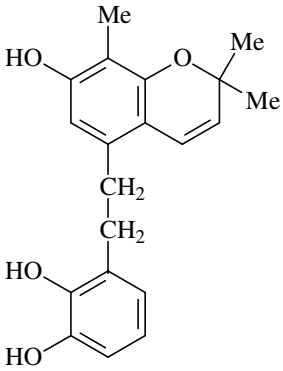
(202)

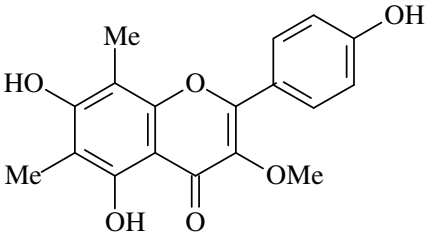
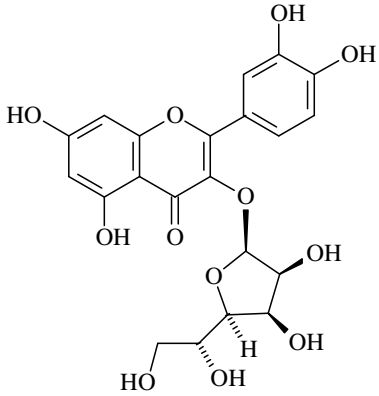
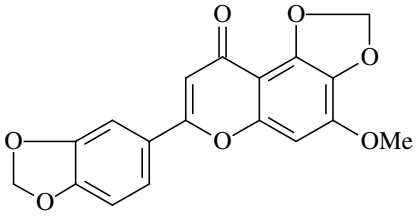
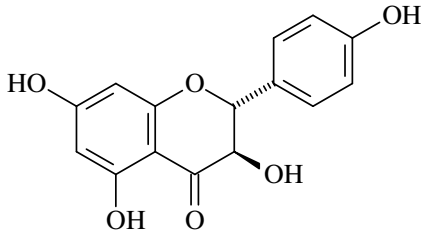
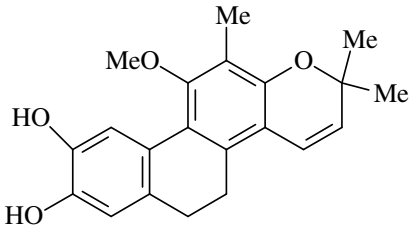
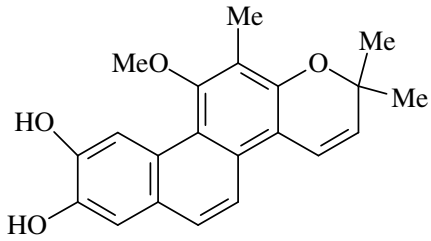
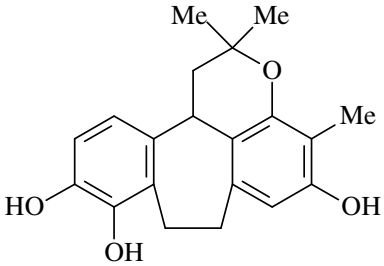
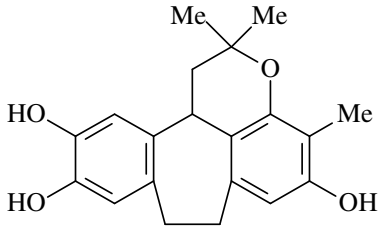
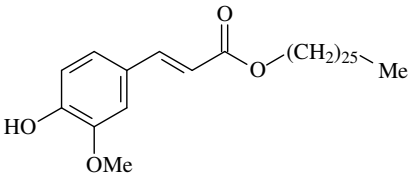
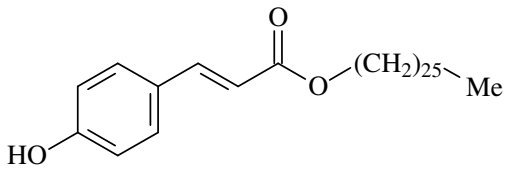


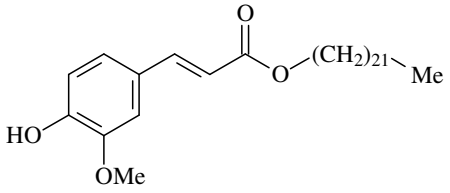
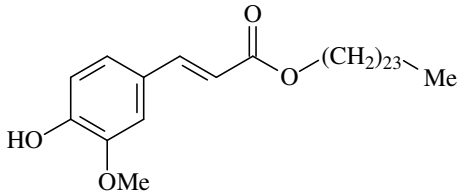
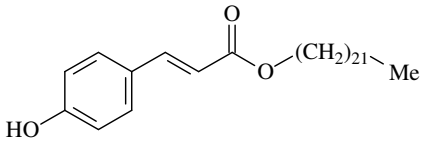
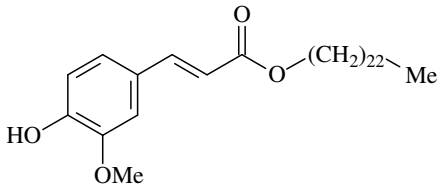
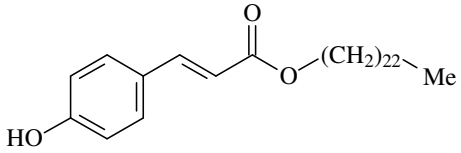
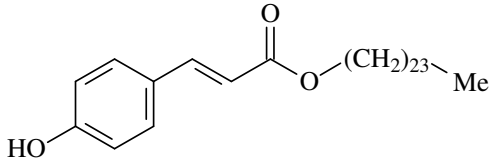
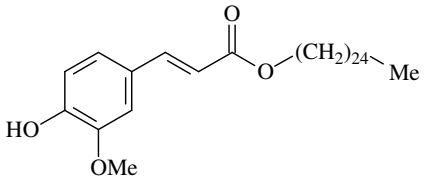
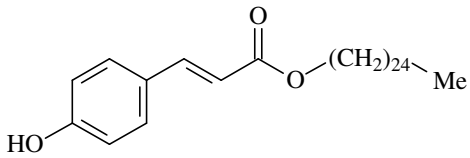
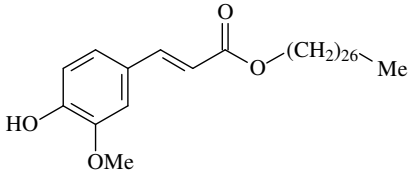
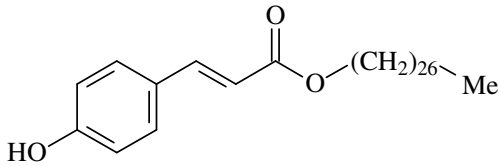
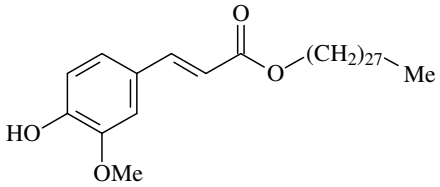
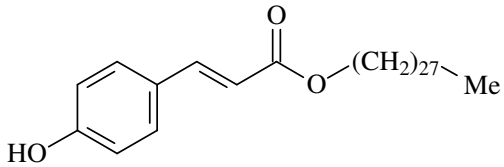
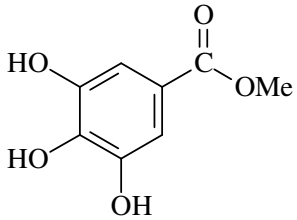
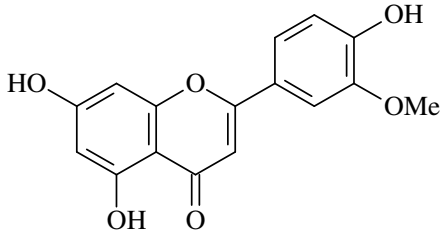
(203)

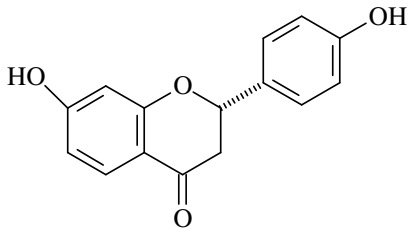


(204)

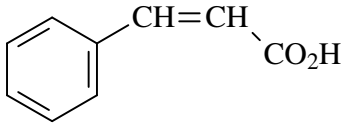


 **(205)**	 **(206)**
 **(207)**	 **(208)**
 **(209)**	 **(210)**
 **(211)**	 **(212)**
 **(213)**	 **(214)**

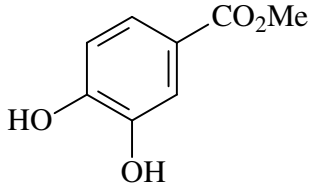
(215) 	**(216)** 
(217) 	**(218)** 
(219) 	**(220)** 
(221) 	**(222)** 
(223) 	**(224)** 
(225) 	**(226)** 
(227) 	**(228)** 



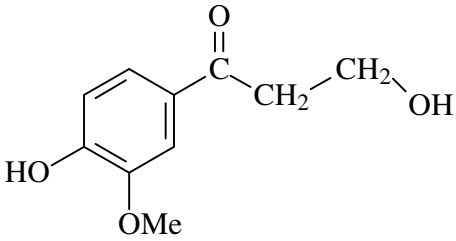
(229)



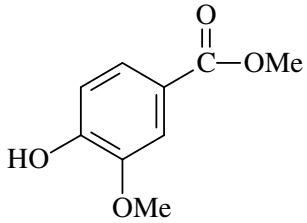
(230)



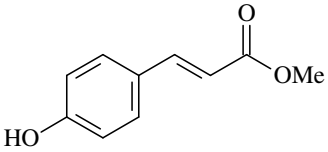
(231)



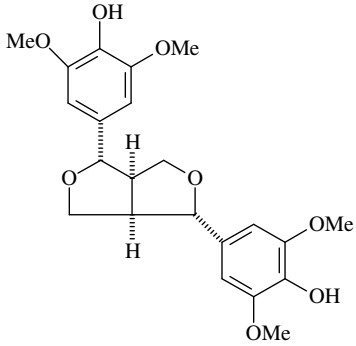
(232)



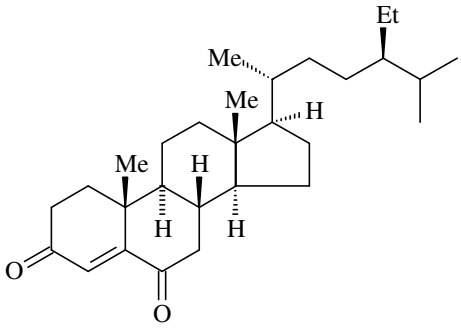
(233)



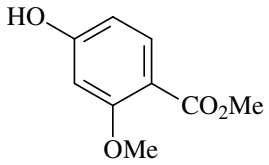
(234)



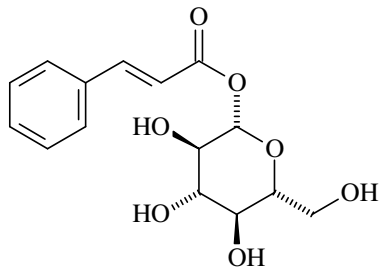
(235)



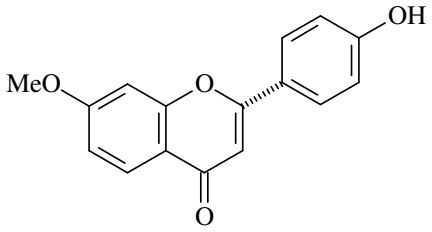
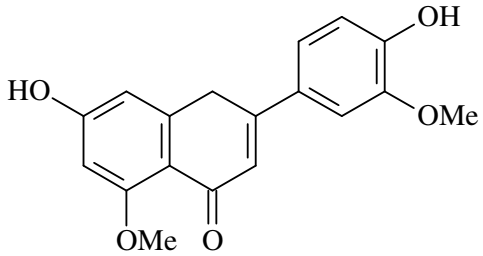
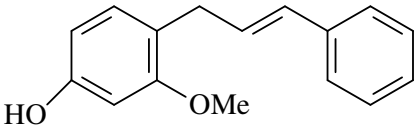
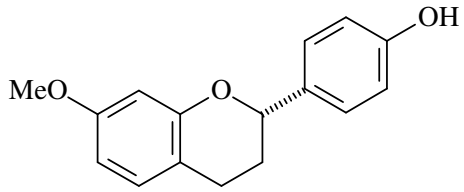
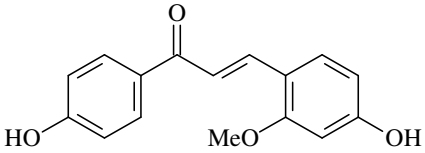
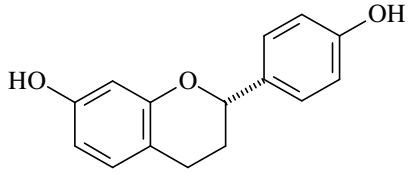
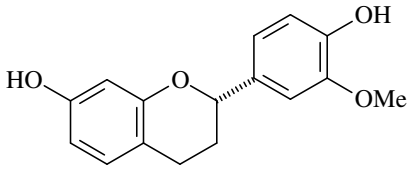
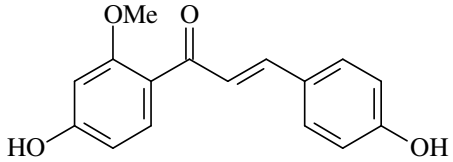
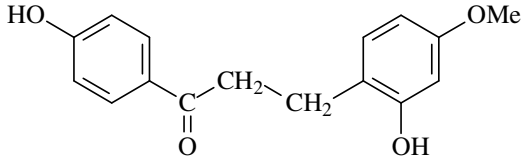
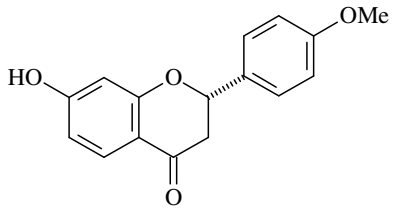
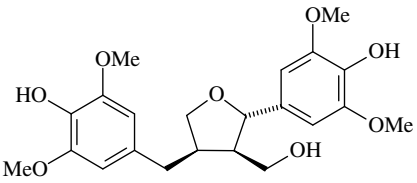
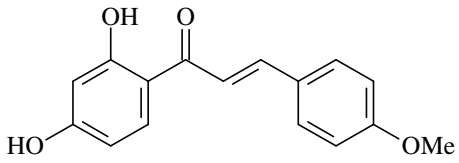
(236)

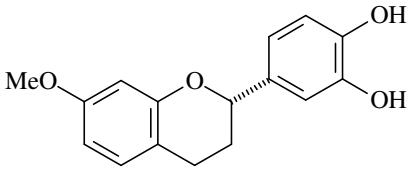
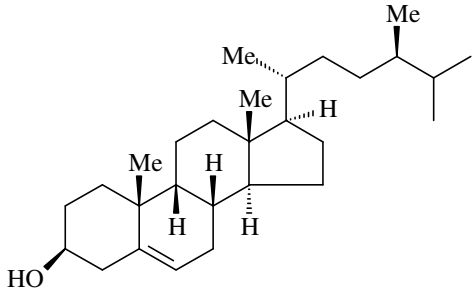
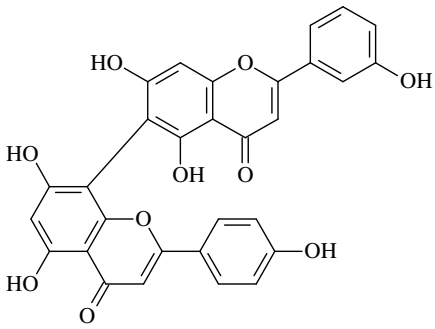
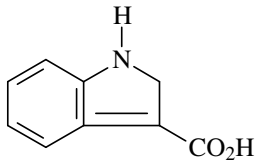
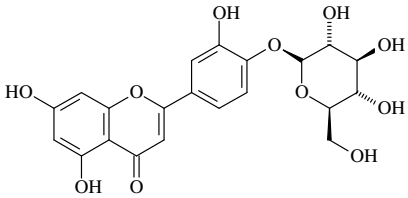
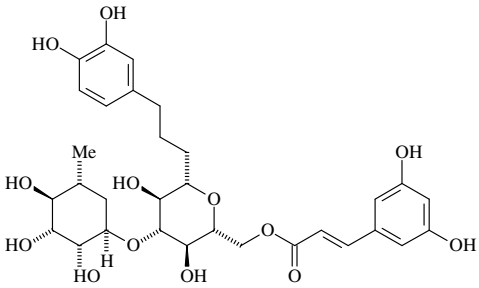
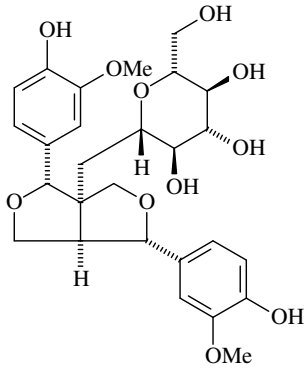
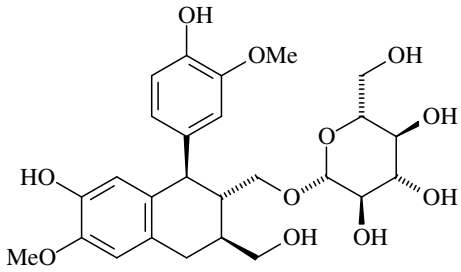
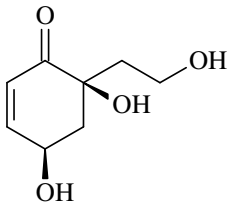
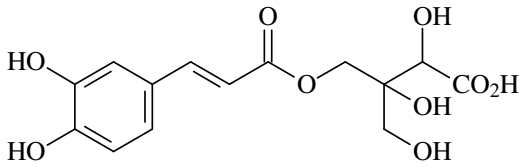


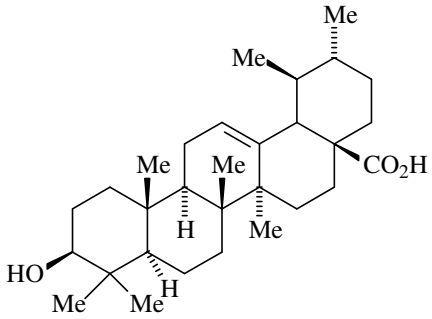
(237)



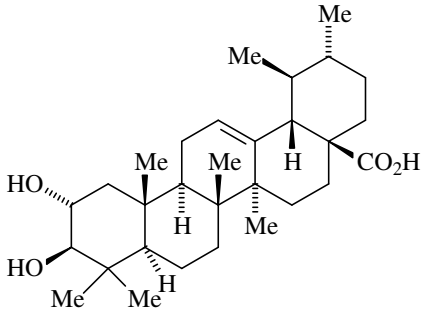
(238)

(239) 	**(240)** 
(241) 	**(242)** 
(243) 	**(244)** 
(245) 	**(246)** 
(247) 	**(248)** 
(249) 	**(250)** 

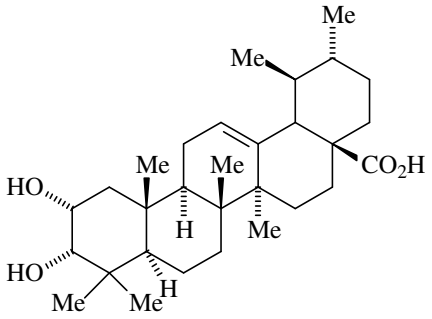
(251) 	**(252)** 
(253) 	**(254)** 
(255) 	**(256)** 
(257) 	**(258)** 
(259) 	**(260)** 



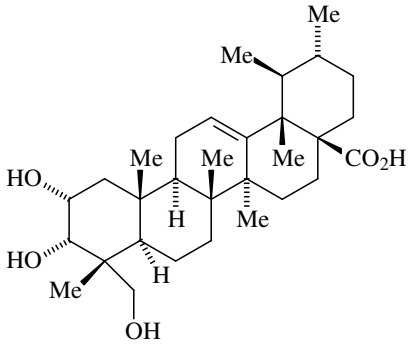
(261)



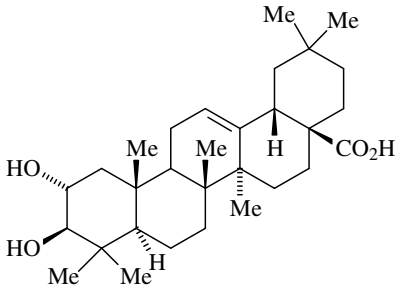
(262)



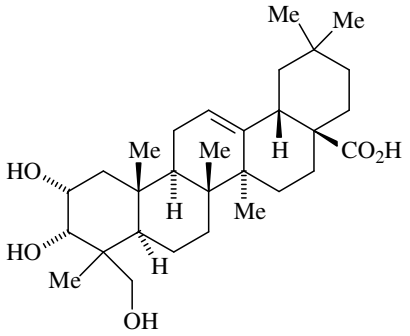
(263)



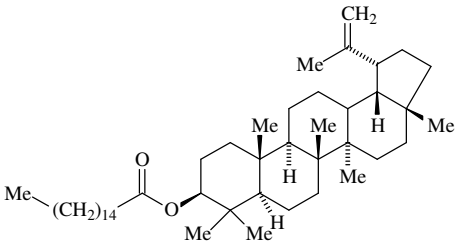
(264)



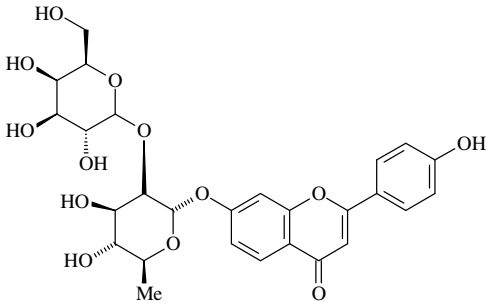
(265)



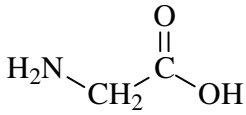
(266)



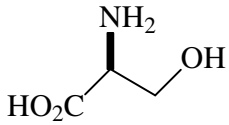
(267)



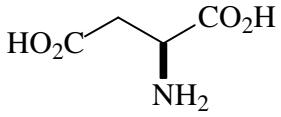
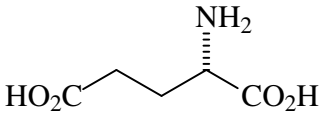
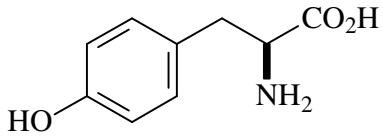
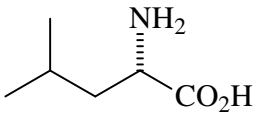
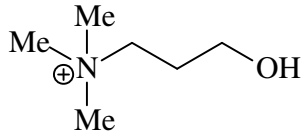
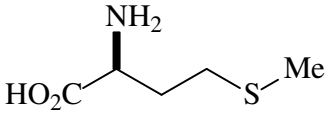
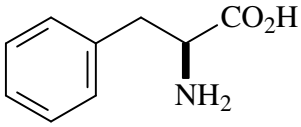
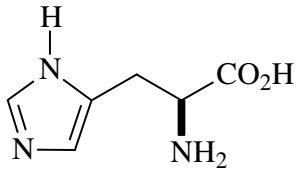
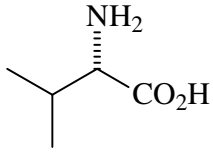
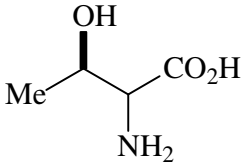
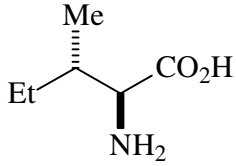
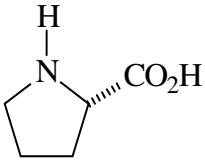
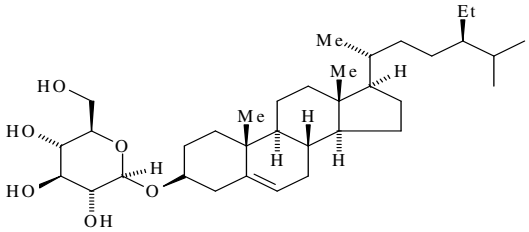
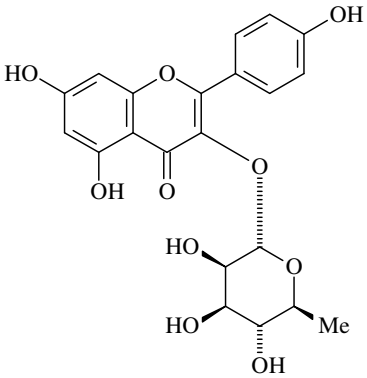
(268)

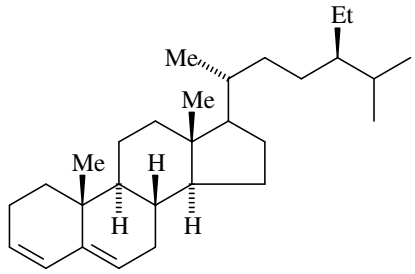
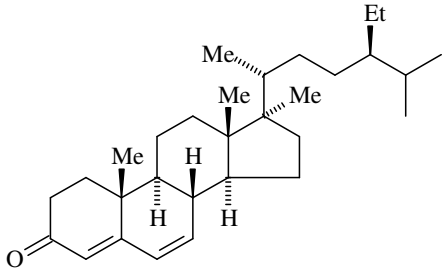
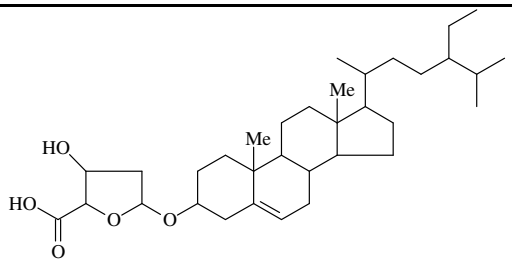
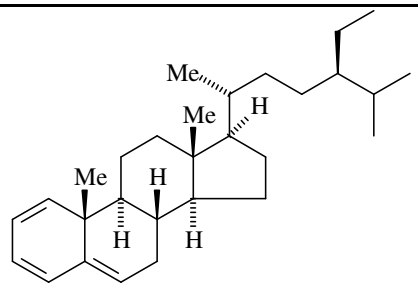
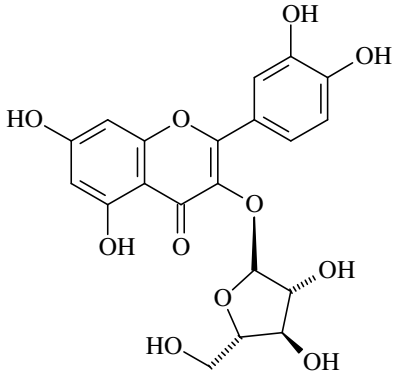
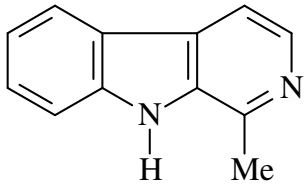


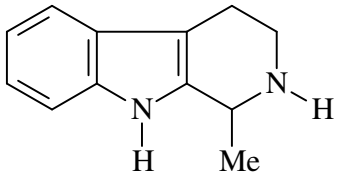
(269)



(270)

(271) 	**(272)** 
(273) 	**(274)** 
(275) 	**(276)** 
(277) 	**(278)** 
(279) 	**(280)** 
(281) 	**(282)** 
(283) 	**(284)** 
(285) HO—$(CH_2)_{25}$—Me	**(286)** HO—$(CH_2)_{27}$—Me

(287) Me—$(CH_2)_{25}$—Me	**(288)** HO—$(CH_2)_{29}$—Me
(289) Me—$(CH_2)_{19}$—Me	**(290)** Me—$(CH_2)_{20}$—Me
(291) Me—$(CH_2)_{27}$–Me	**(292)** Me—$(CH_2)_{29}$—Me
(293) Me–$(CH_2)_{21}$–Me	**(294)** Me—$(CH_2)_{28}$—Me
(295) Me–$(CH_2)_{22}$—Me	**(296)** 
(297) 	**(298)** 
(299) HO—$(CH_2)_{24}$—Me	**(300)** 
(301) 	**(302)** 



(303)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Identificação dos constituintes do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana.*

O estudo da composição química do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana* (OEBA) foi realizado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) na análise qualitativa e por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG/DIC) na análise quantitativa. Os cromatogramas obtidos por ambas as técnicas são mostrados nas Figuras 03 e 04, respectivamente.

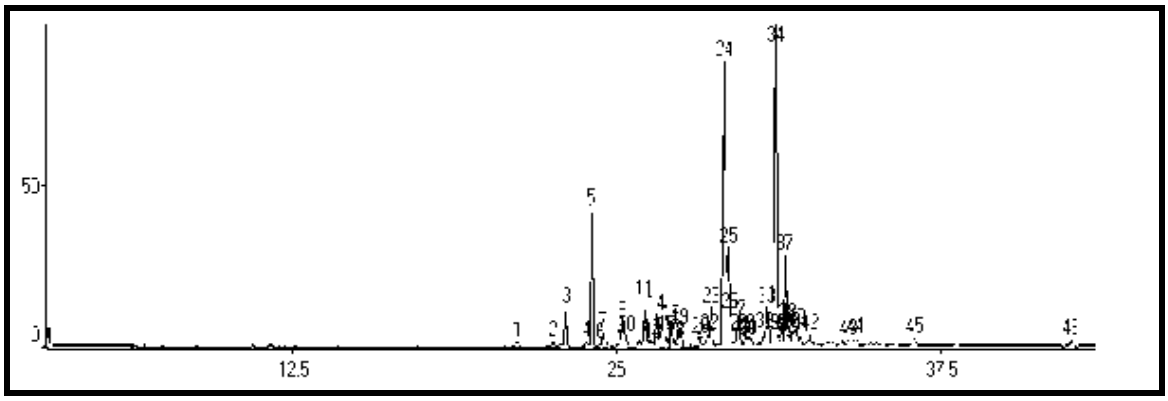


Figura 03 – Cromatograma (**CG/EM**) de **OEBA**

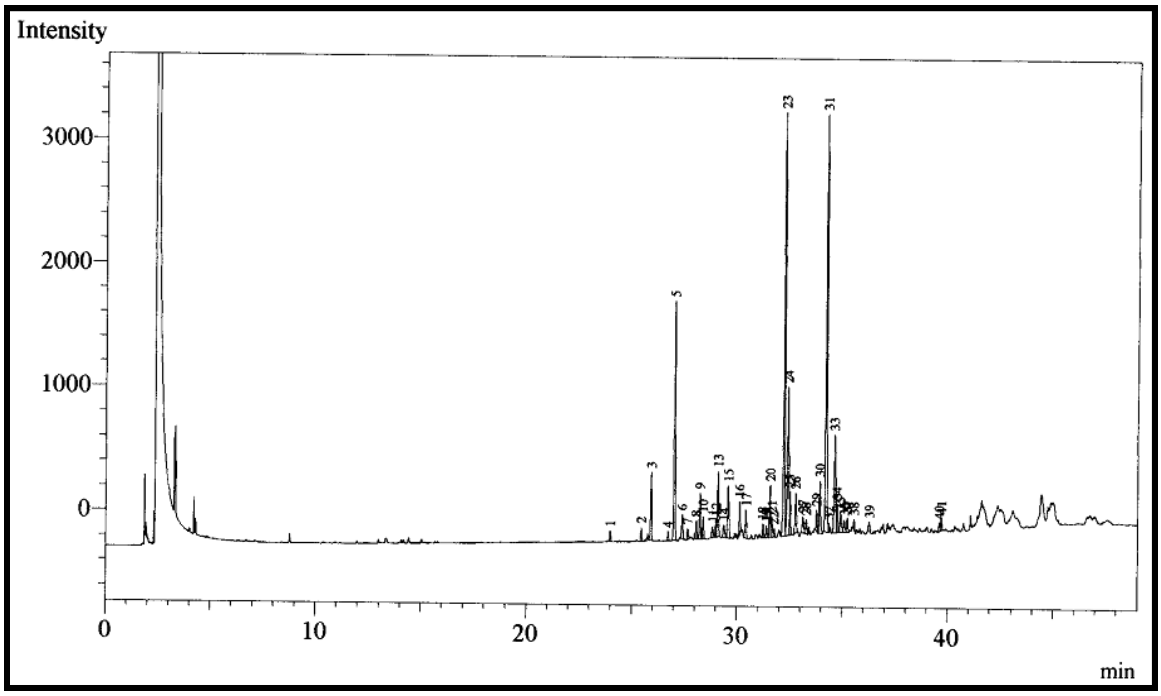


Figura 04 – Cromatograma (**CG/DIC**) de **OEBA**

Os componentes do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana* (OEBA) foram identificados através da comparação de seus espectros de massas (Figuras 05 a 30) com espectros existentes na literatura (ADAMS, 2007), com espectros do banco de dados (NIST 21 e NIST 107) do equipamento e, também, pela comparação dos índices de retenção com aqueles da literatura. Os índices de retenção de Kovats (IK) foram determinados utilizando uma série homóloga de *n*-alcanos (C_8-C_{18}) injetados nas mesmas condições cromatográficas das amostras, utilizando a equação de Van den Dool e Kratz (VAN DEN DOOL; KRATZ, 1963). Desta forma foi possível, a identificação de 87,60% dos constituintes deste óleo, como mostra a Tabela 03 (p. 40). Foi observado que o referido óleo é constituído, exclusivamente, por sesquiterpenos, onze destes oxigenados, sendo o *epi*-α-cadinol (19,51%) e o espatulenol (18,12%) e o β-cariofileno (9,71%), os constituintes majoritários.

Existem relatos na literatura sobre a constituição química dos óleos essenciais das folhas de *B. aculeata*, *B. brevipes*, *B. forficata*, *B. longifolia*, *B. pentandra*, *B. rufa*, *B. variegata* e *B. ungulata*. Com exceção do óleo essencial de *B. forficata*, que apresentou

além de sesquiterpenos, o hidrocarboneto eicosano (0,2%) (SARTORELLI; CORREA, 2007), os óleos de *B. aculeata*, *B. brevipes*, *B. forficata*, *B. longifolia*, *B. pentandra*, *B. rufa*, *B. variegata* ((DUARTE-ALMEIDA; NEGRI; SALATINO, 2004) e *B. ungulata* (GRAMOSA *et al*., 2009) apresentaram em suas respectivas constituições químicas apenas sesquiterpenos, assim como observado na constituição química do óleo essencial das folhas de *B. acuruana*. Foi observado ainda que o espatulenol foi um dos constituintes majoritários dos óleos essenciais de *B. brevipes* (15,9%), *B. longifolia* (27,0%), *B. rufa* (14,1%), *B. variegata* (13,3%) e *B. ungulata* (47,7%). Foi também realizado um estudo comparativo dos óleos essenciais obtidos de diferentes populações de *B. cheilantha* e neste trabalho, também foram feitas análises das constituições químicas dos óleos essenciais das folhas, sob condições variadas, como o comportamento dos constituintes após a poda, análise da constituição química dos óleos essenciais das folhas na fase adulta e após rebrotas. Nos resultados obtidos, verificou-se que os constituintes majoritários eram todos sesquiterpenos e entre eles o óxido de cariofileno (25,6%), α-muurolol (9,8%) e o β-elemeno (4,8%) também estão presentes no óleo essencial das folhas de *B. cheilantha* (BRÍGIDO, 2001). De Faria (2003) registrou um estudo no qual sete óleos, obtidos de amostras de folhas de rebrotas e folhas adultas de *B. forficata,* coletadas em um mesmo horário e em datas e locais diferentes, foram analisados quimicamente. Após estudo comparativo concluiu-se que o germancreno-D ocorreu em todas as análises e que o espatulenol foi observado em quatro das sete amostras, estes constituintes também foram observados na composição química do óleo das folhas de *B. acuruana*. No estudo realizado por Neto (2006) do óleo essencial obtido das folhas de *B. ungulata* foi constatado que todos seus constituintes são sesquiterpenos. Dentre os principais constituintes encontrados, foram identificados o α-humuleno (12,49%), germancreno D (14,08%), α-copaeno (8,2%) e óxido de cariofileno (2,87%).

Conforme dados da literatura, alguns sesquiterpenos identificados em óleos essenciais de folhas de espécies do gênero *Bauhinia* mostraram diferentes atividades biológicas, tais como o óxido de cariofileno, presente nos óleos essenciais das follhas de *B. pentandra*, *B. forficata*, *B. ungulata, B. cheilantha* e *B. acuruana*, que apresentou atividades antifúngica (YANG *et al*., 2000) e inseticida (BETTARINI *et al*., 1993); o

viridiflorol, constituinte dos óleos essenciais das folhas de *B. brevipes*, *B. rufa* e *B. acuruana*, que mostrou atividade inibitória da acetilcolinesterase (MIYAZAWA *et al.*, 1988) e o espatulenol, identificado nos óleos essenciais de *B. brevipes*, *B. longifolia*, *B. rufa*, *B. variegata*, *B. ungulata* e *B. acuruana*, que exibiu ação citotóxica (PACCIARONI *et al.*, 2000).

Tabela 03 – Constituintes do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana*

PICO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	COMPOSTO	% (CG/DIC)	$IK_{experimental}$
1	21,17	δ-elemeno	0,39	1334
2	22,57	α-copaeno	0,55	1375
3	23,03	β-elemeno	2,72	1388
4	23,85	α-*cis*-bergamoteno	0,36	1412
5	24,04	β-cariofileno	9,71	1418
7	24,51	α-*trans*-bergamoteno	1,09	1432
8	25,18	*(E)*-β-farneseno	0,69	1452
9	25,24	α-humuleno	1,88	1454
10	25,38	allo-aromadendreno	0,93	1458
11	26,08	germancreno-D	2,99	1480
12	26,33	β-selineno	0,74	1487
14	26,54	biciclogermacreno	2,82	1493
16	27,12	γ-cadineno	1,24	1511
19	27,47	β-sesquifellandreno	1,37	1523
20	28,24	elemol	0,55	1547
22	28,56	germancreno-B	0,56	1557
23	28,64	*(E)*-nerolidol	2,18	1560
24	29,14	espatulenol	18,12	1576
25	29,30	óxido de cariofileno	8,13	1581
26	29,42	globulol	2,02	1585
27	29,68	viridiflorol	2,03	1593
31	30,15	epóxido II de humuleno	0,76	1609
34	31,13	*epi*-α-cadinol	19,51	1641
35	31,26	*α*-muurolol	0,40	1646
37	31,51	valerianol	5,47	1654
42	32,46	2,3-diidrofarnesol	0,39	1686
TOTAL	-	-	87,60	-

As Figuras 05 a 30 mostram os espectros de massas de cada constituinte identificado, obtidos em espectrômetro de massa através da técnica de impacto eletrônico de 70 eV.

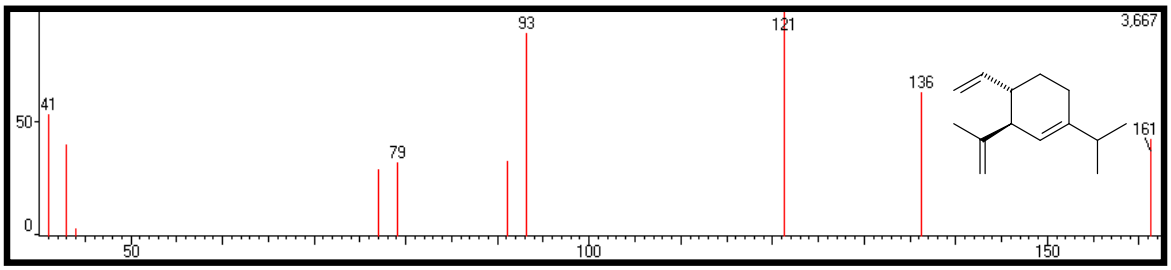


Figura 05 – Espectro de massas do δ-elemeno

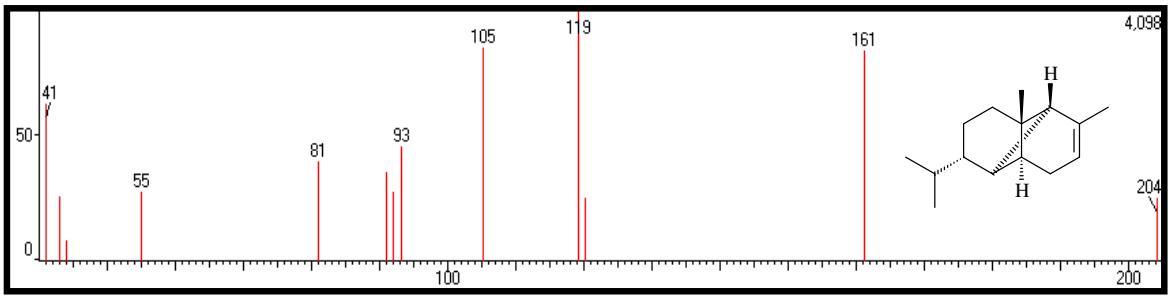


Figura 06 – Espectro de massas do α-copaeno

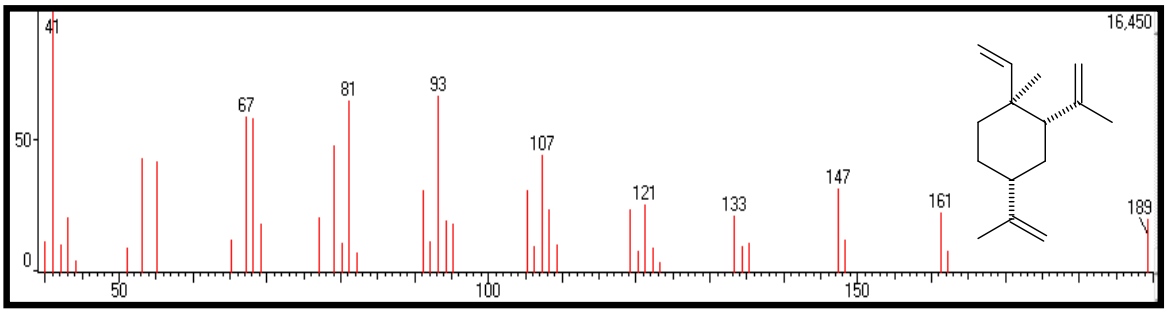


Figura 07 – Espectro de massas do β-elemeno

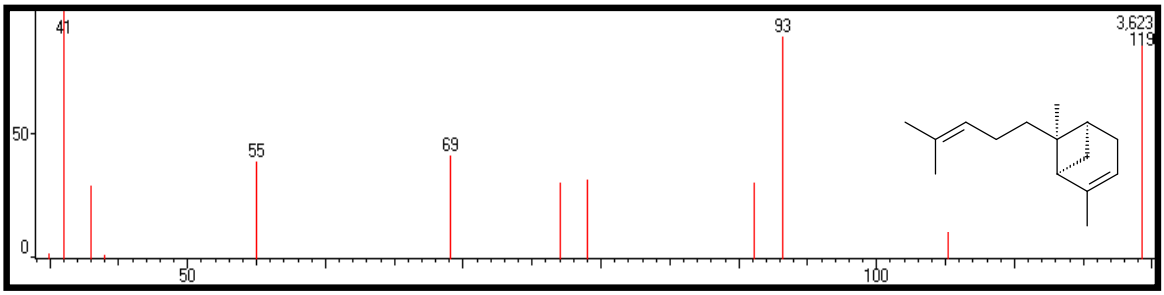


Figura 08 – Espectro de massas do α-*cis*-bergamoteno

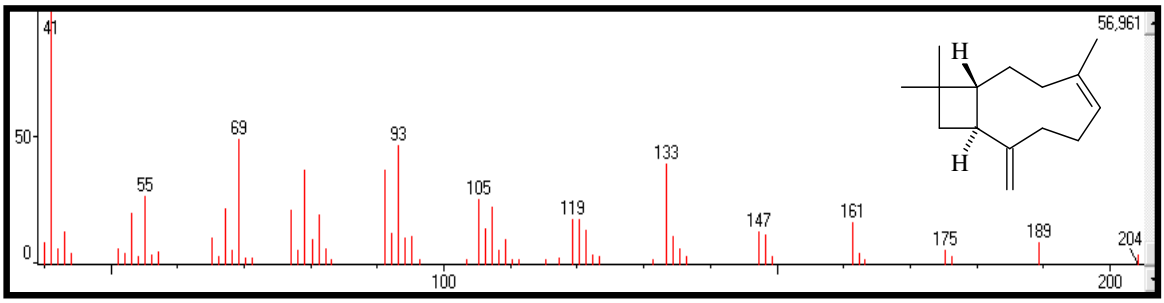


Figura 09 – Espectro de massas do β-cariofileno

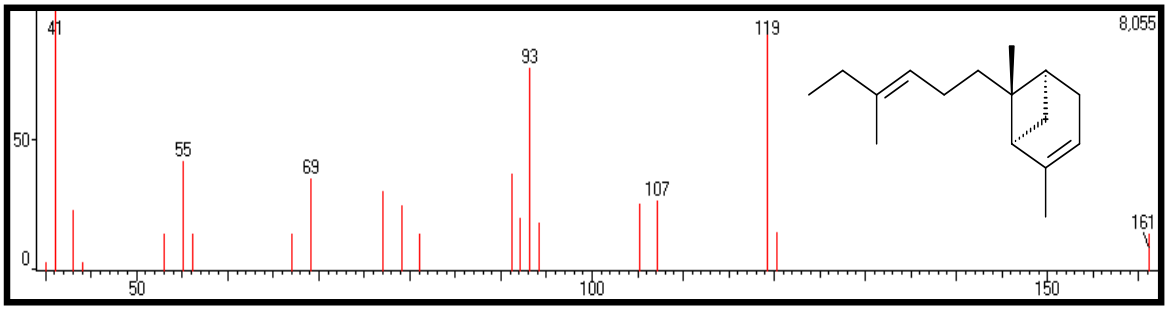


Figura 10 – Espectro de massas do α-*trans*-bergamoteno

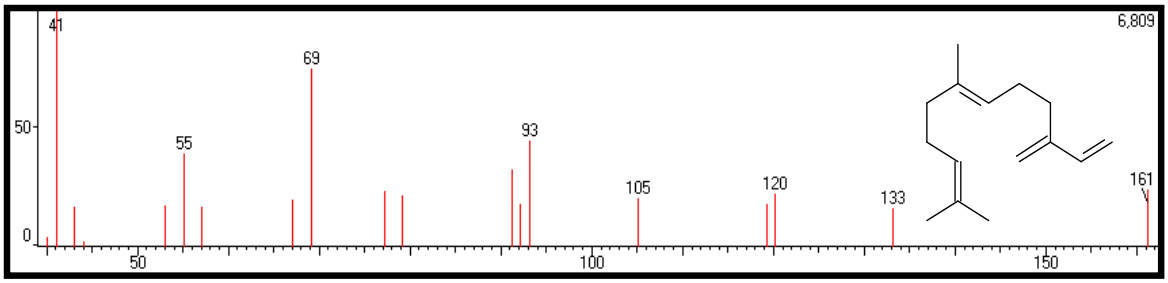


Figura 11 – Espectro de massas do *(E)*-β-farneseno

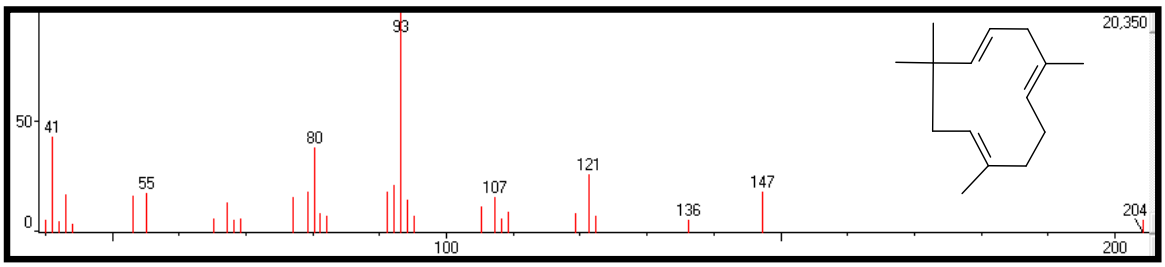


Figura 12 – Espectro de massas α-humuleno

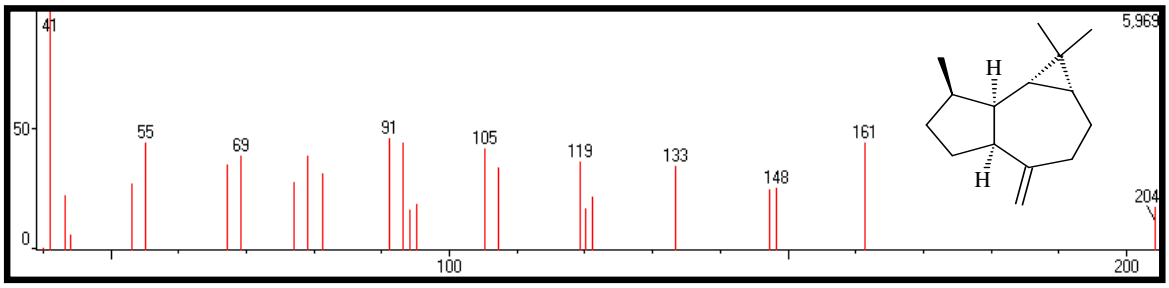


Figura 13 – Espectro de massas do allo-aromadendreno

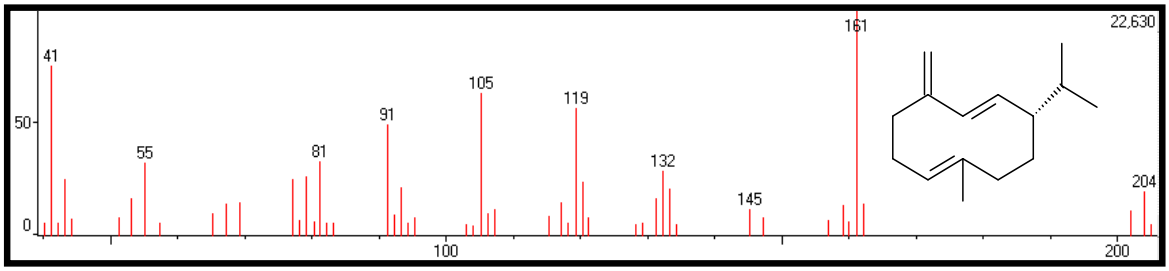


Figura 14 – Espectro de massas do germacreno-D

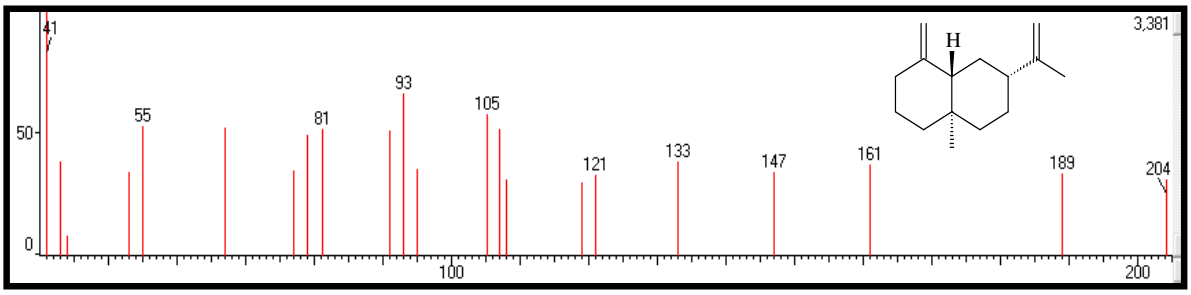


Figura 15 – Espectro de massas do β-selineno

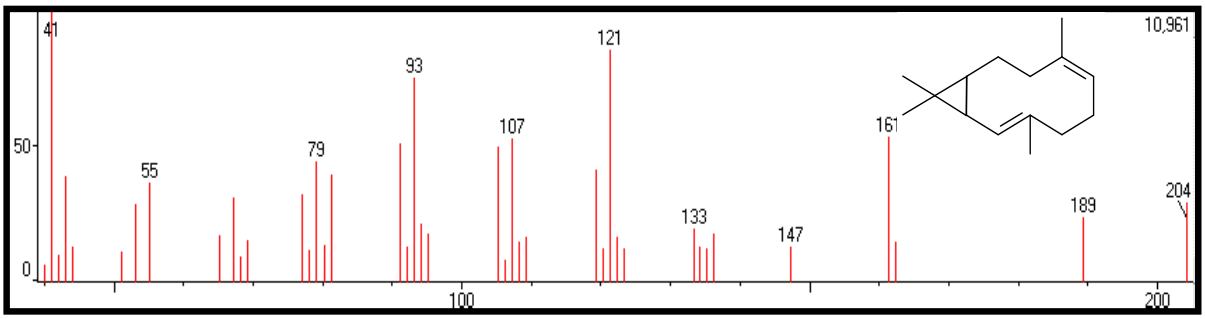


Figura 16 – Espectro de massas do biciclogermacreno

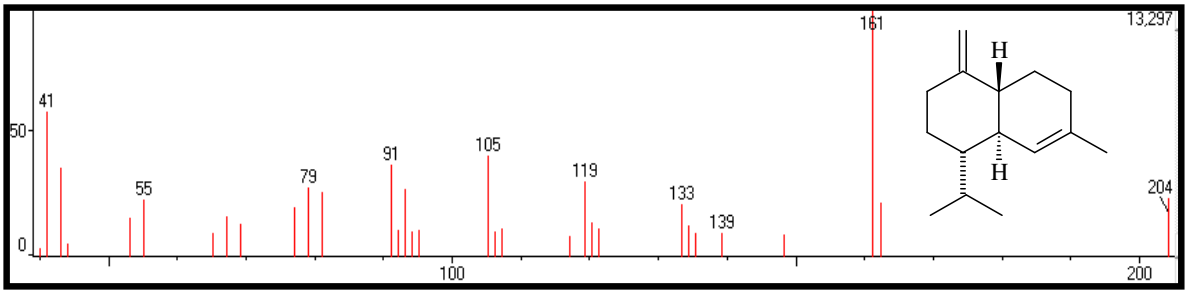


Figura 17 – Espectro de massas do γ-cadineno

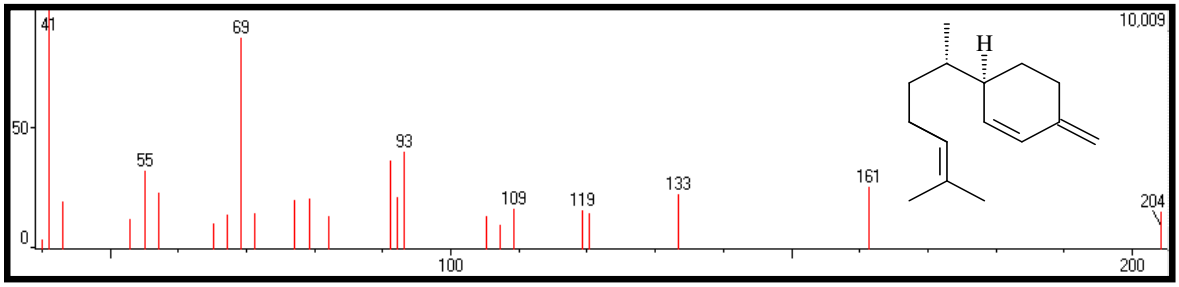


Figura 18 – Espectro de massas do β-sesquifelandreno

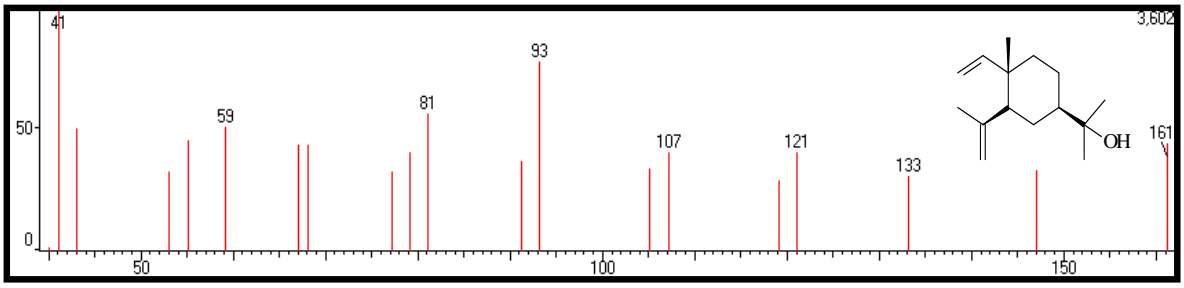


Figura 19 – Espectro de massas do elemol

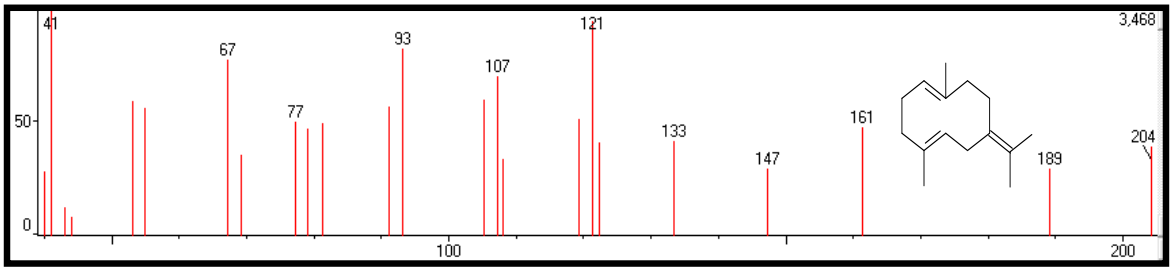


Figura 20 – Espectro de massas do germacreno-B

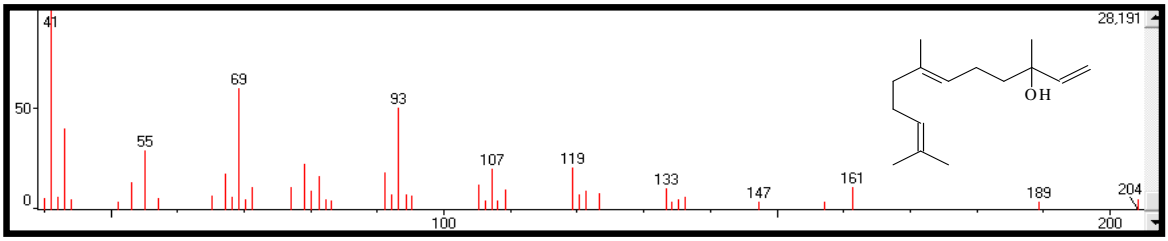


Figura 21 – Espectro de massas do (*E*)-nerolidol

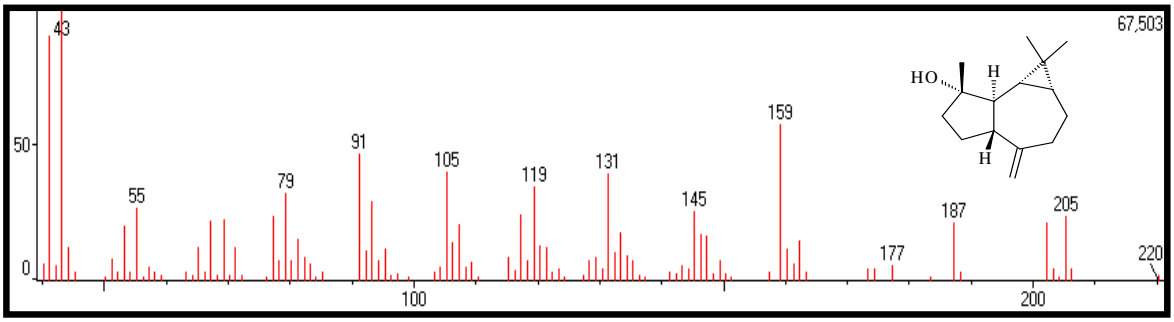


Figura 22 – Espectro de massas do espatulenol

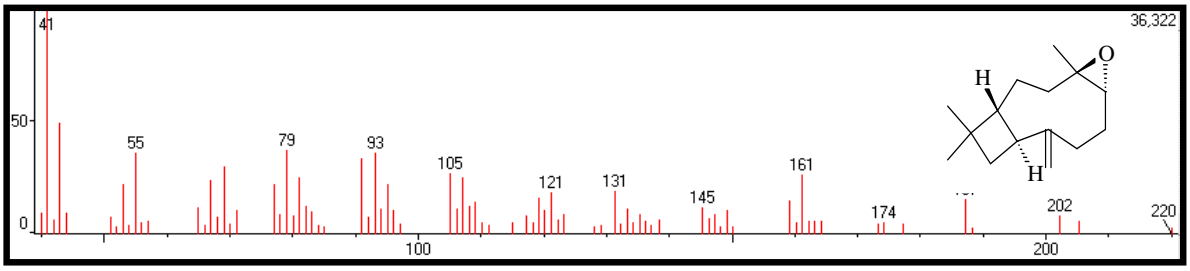


Figura 23 – Espectro de massas do óxido de cariofileno

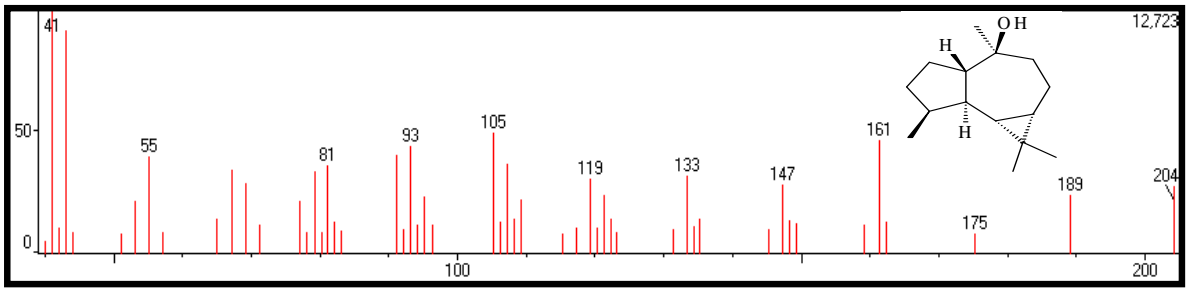


Figura 24 – Espectro de massas do globulol

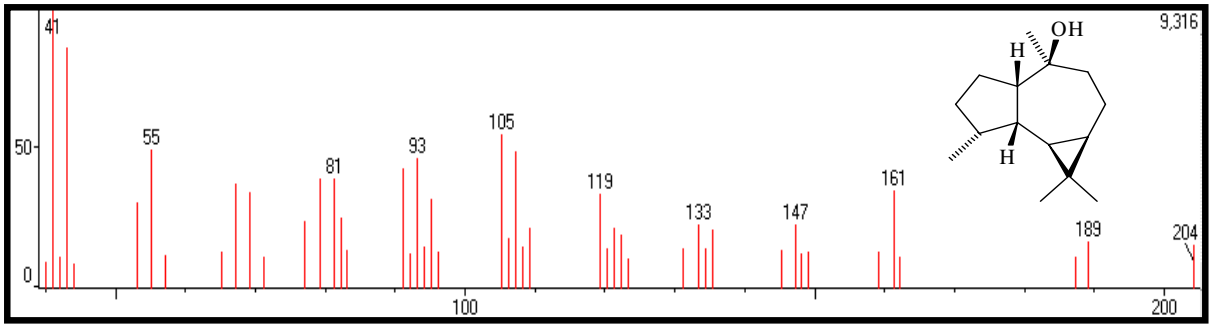


Figura 25 – Espectro de massas do viridiflorol

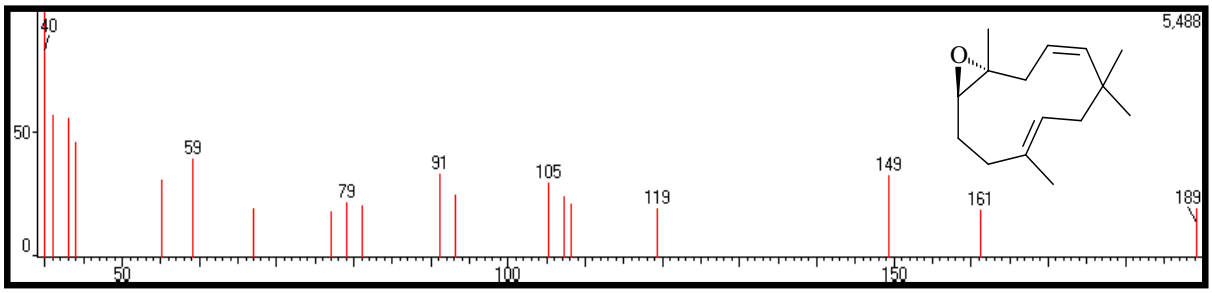


Figura 26 – Espectro de massas do epóxido II de humuleno

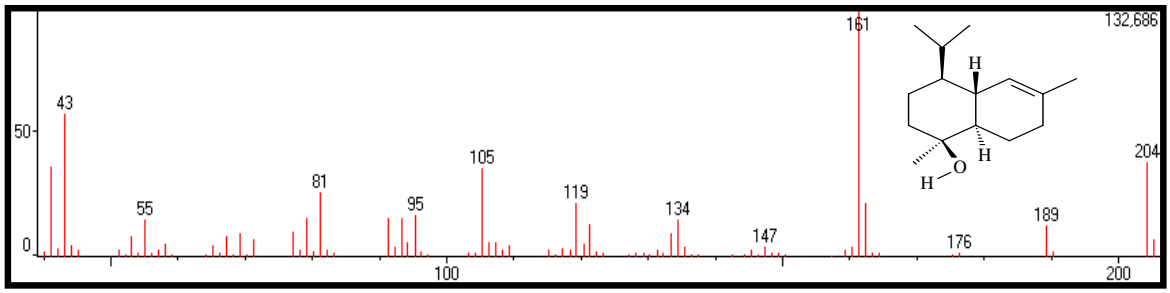


Figura 27 – Espectro de massas do *epi*-α-cadinol

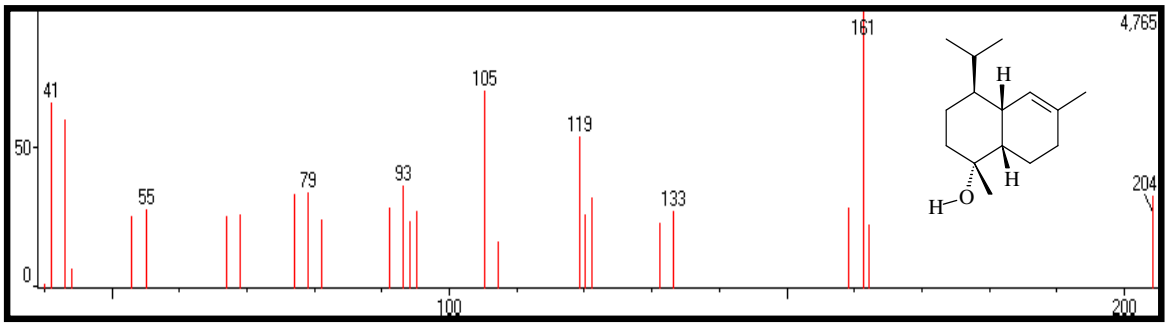


Figura 28 – Espectro de massas do α-muurolol

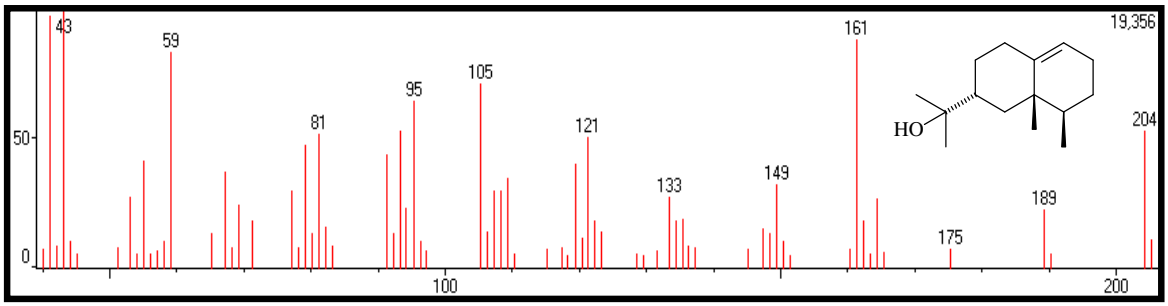


Figura 29 – Espectro de massas do valerianol

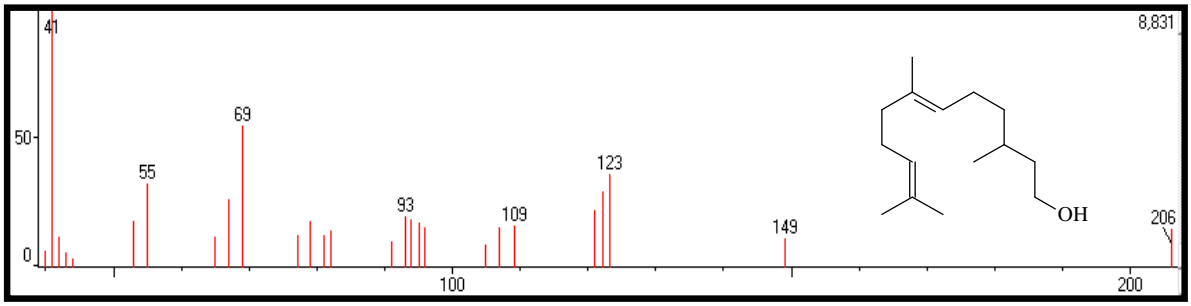


Figura 30 – Espectro de massas do 2,3-diidrofarnesol

4.2 Determinação estrutural dos constituintes fixos de *Bauhinia acuruana*

4.2.1 Determinação estrutural de BA-1

Do tratamento cromatográfico de EHBA (40-44), em gel de sílica (item 5.4.3, p. 106) obteve-se 14,7 mg de um sólido cristalino alaranjado, solúvel em clorofórmio, com ponto de fusão na faixa de 200,5-201,7^{o}C que foi denominado BA-1, cujo espectro de massas (Figura 36 , p. 80) apresentou pico íon molecular em *m/z* igual a 284 Da.

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV) mostrado na Figura 37 (p. 80) exibiu uma banda em freqüência 3443 cm^{-1} indicativa de deformação axial de O─H. As bandas mostradas em 2918 cm^{-1} e 2949 cm^{-1} indicaram deformação axial de ligação C─H de carbono sp^3. Foi observado, também, uma banda em 1623 cm^{-1} relacionada à deformação axial de ligação de C═O de cetona, provavelmente de carbonila conjugada. A banda intensa em 1479 cm^{-1} relaciona-se à deformação axial de ligação de C=C de anel aromático e bandas em 1163, 1035, 850 e 756 cm^{-1} são indicativas de deformações angulares de ligação C─H de anel aromático (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE; 2007).

O espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) mostrado na Figura 38 (p. 81), apresentou quatro sinais na região de absorção de átomos de hidrogênio ligados a carbonos aromáticos, sendo dois singletos largos em δ 7,63 (1H, sl) e δ 7,08 (1H, sl) e dois sinais duplos centrados em δ 7,37 (1H, d, J = 2,5) e em δ 6,69 (1H, d, J = 2,5). A observação dos dois sinais duplos e a magnitude da constante de acoplamento sugeriu a presença de átomos de hidrogênio com acoplamento em *meta*. Este espectro (Figura 38, p. 81) mostrou ainda dois singletos em δ 3,94 (3H, s) e em δ 2,46 (3H, s), relacionados a átomos de hidrogênio de um grupo metoxila e de um grupo metila, respectivamente. Foram observados ainda dois singletos em δ 12,32 e em δ 12,13, indicativos de hidrogênios de hidroxilas queladas a grupos carbonila (C═O).

Na Figura 39 (p. 81), correspondente ao espectro de RMN ^{13}C – BB (125 MHz, $CDCl_3$) foram observadas 16 linhas espectrais, e através de comparação deste espectro com o espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135º (Figura 40, p. 82), foi possível definir o padrão de hidrogenação relativo a cada átomo de carbono e distinguir aqueles não hidrogenados dos demais por subtração espectral.

Dessa forma, foi constatada a presença de dez carbonos não hidrogenados (*C*); quatro carbonos monossubstituídos (*CH*) e dois carbonos metílicos (CH_3). Os valores de deslocamentos químicos dos carbonos e seus respectivos padrões de hidrogenação podem ser conferidos na Tabela 04.

Tabela 04 – Dados de deslocamentos químicos (δ) de carbono-13 para BA-1 obtidos por comparação entre os espectros de RMN ^{13}C – BB e de RMN ^{13}C – DEPT 135º

C	***CH***	***CH_3***
110,48	106,99	22,38
113,90	108,44	56,30
133,44	121,52	
135,48	124,73	
148,67		
162,73		
165,42		
166,77		
182,25		
191,03		

Os sinais em δ 106,99; 108,44; 110,48; 113,90; 121,52; 124,73; 133,44; 135,48; 148,67; 162,73; 165,42 e 166,77 são correspondentes a sinais de carbonos aromáticos. Portanto, a substância em estudo apresentou doze sinais de ^{13}C compatíveis com a presença de dois anéis aromáticos. Os sinais em δ 182,25 e em δ 191,03 indicaram a presença de carbonos de grupos carbonila de cetonas conjugadas; confirmando a sugestão fornecida

através de dados obtidos no espectro na região do infravermelho e evidenciando, assim, o caráter antraquinônico de BA–1.

A análise do espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HSQC (Figura 41, p. 82), indicou que o átomo de carbono com sinal em δ 22,91 correlaciona-se com hidrogênios em δ 2,45, indicando, portanto, a presença de grupo metila; enquanto o sinal em δ 56,29, que está correlacionado com o sinal de hidrogênio em δ 3,94 sugere a presença de grupo metoxila. Ainda foi verificado com essa análise que as absorções dos hidrogênios em δ 7,63; δ 7,37; δ 7,08 e δ 6,69 correlacionam-se aos carbonos em δ 121,52; δ 108,44; δ 124,73 e δ 106,99, respectivamente.

Através da análise do espectro bidimensional de correlação homonuclear ^{1}H x ^{1}H – COSY (Figura 42, p. 83) notou-se correlação entre o hidrogênio em δ 6,69 com o hidrogênio em δ 7,37. Foram também observadas as correlações entre o hidrogênio em δ 7,08 com os hidrogênios em δ 2,46 e desses hidrogênios com o hidrogênio em δ 7,63.

O espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HMBC (Figura 43, p. 83) mostrou correlações a três ligações ($^{3}J_{CH}$) entre o sinal de carbono em δ 106,99 e o átomo de hidrogênio em δ 12,32, indicativo de hidrogênio de hidroxila quelada a grupo carbonila. O sinal de carbono em δ 165,42 também exibiu correlação a duas ligações ($^{2}J_{CH}$) com o hidrogênio em δ 12,32; o carbono com sinal em δ 106,99, também, correlacionou-se a três ligações ($^{3}J_{CH}$) com o hidrogênio em δ 7,37 o qual pela análise do espectro de RMN ^{1}H estava acoplado na posição *meta* com o hidrogênio em δ 6,69. Com esses dados e com os obtidos através da análise dos espectros RMN ^{13}C – BB, RMN ^{13}C – DEPT 135° e HSQC pôde-se elaborar a sub-estrutura A (Figura 31).

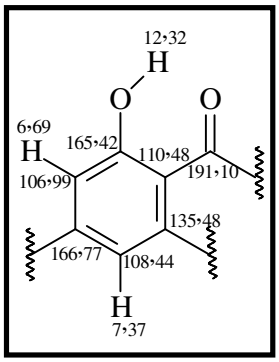


Figura 31- Sub-estrutura A

Foi observado ainda no espectro de HMBC a correlação a três ligações ($^3J_{CH}$) entre o carbono com sinal em δ 108,44 e o hidrogênio em δ 6,69 confirmando os dados obtidos pela análise do espectro de correlação homonuclear ^{1}H x ^{1}H – COSY e HSQC.

A análise do espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HMBC permitiu ainda observar a correlação a três ligações ($^3J_{CH}$) do carbono com sinal em δ 166,77 com os hidrogênios em δ 3,94 os quais, segundo análise do HSQC, encontravam-se ligados ao átomo de carbono, em δ 56,30, sinal característico de carbono de metóxila.

Foi constatado ainda que o carbono com sinal em δ 182,25 correlacionou-se a três ligações ($^3J_{CH}$) ao hidrogênio em δ 7,37. Assim, através da análise desses dados, pôde-se propor a sub-estrutura B (Figura 32)

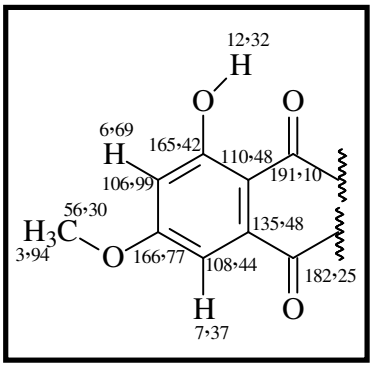


Figura 32 – Sub-estrutura B

Ainda considerando os dados fornecidos pelo HMBC, notou-se que o carbono em δ 162,73 correlacionou-se a duas ligações ($^2J_{CH}$) ao hidrogênio com sinal em δ 12,13, sinal característico de hidrogênio de hidroxila quelada à carbonila e o carbono com sinal em δ 113,90 correlacionou-se a três ligações ($^3J_{CH}$) com o hidrogênio em δ 12,13.

Este espectro (HMBC) mostrou que o carbono com sinal em δ 182,25 correlacionou-se a três ligações ($^3J_{CH}$) com o hidrogênio em δ 7,63. A partir da análise dessas informações pôde-se propor a sub-estrutura C (Figura 33, p. 76)

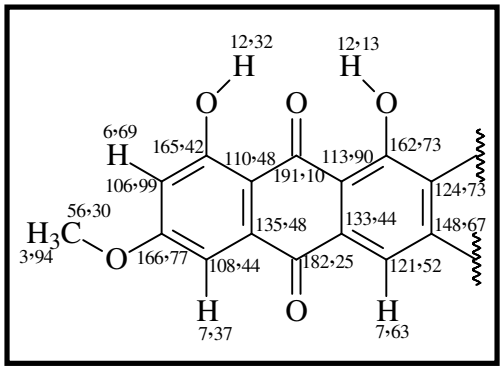


Figura 33 – Sub-estrutura C

Foi observado ainda que o carbono com sinal em δ 124,73 correlacionou-se a três ligações ($^3J_{CH}$) com o hidrogênio em δ 7,08, o mesmo padrão de correlação foi

observado entre o carbono com sinal em δ 121,52 e o hidrogênio em δ 7,08. O carbono com sinal em δ 22,38 correlacionou-se a três ligações ($^3J_{CH}$) com o hidrogênio em δ 7,63 e em δ 7,08; o carbono em δ 124,73 correlacionou-se a três ligações ($^3J_{CH}$) aos hidrogênios em δ 2,46. Esses dados e os fornecidos pelos espectros COSY e HSQC definiram a posição da metila e dos demais hidrogênios.

Baseados nos dados espectrais apresentados, no conhecimento de classes de substâncias presentes neste gênero e na comparação com os dados descritos na literatura, foi possível concluir que BA-1 tratava-se de 1,8-diidroxi-3-metil-6-metoxi-antraquinona, conhecida vulgarmente como Ficsiona, já descrita anteriormente em *B. variegata* (ZHAO *et al.*, 2004b) cuja estrutura está mostrada na Figura 34.

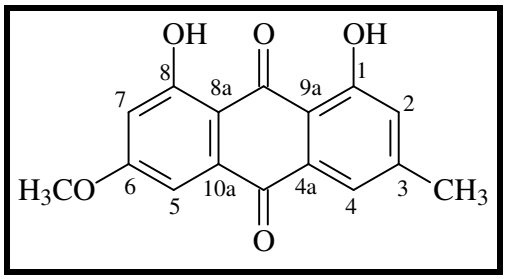


Figura 34 – Estrutura da Fisciona

A Figura 35 (p. 78) mostra as correlações fornecidas pelo espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HMBC.

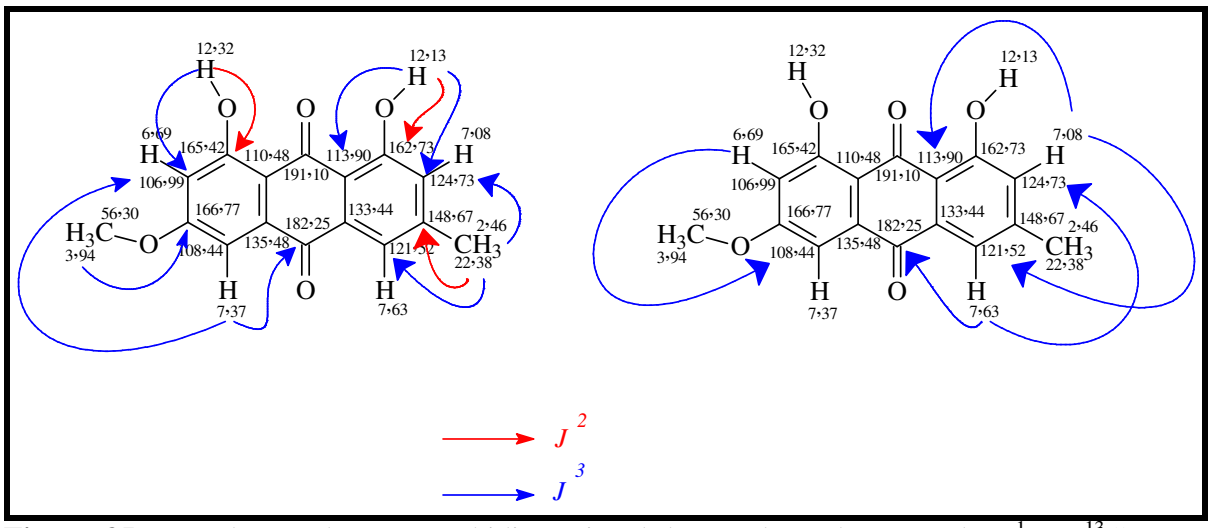


Figura 35 - correlações do espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HMBC.

Os dados de RMN ^{1}H e RMN ^{13}C de BA–1, assim como os descritos na literatura (SMETANINA *et al*, 2007) para a Fisciona encontram-se descritos na Tabela 05.

Tabela 05 – Dados espectroscópicos de BA-1 comparados com dados da literatura descritos na literatura (SMETANINA *et al*, 2007) para a fisciona

C	δ_C *literatura*	δ_H *literatura*	δ_C *BA-1*	δ_H *BA-1*
1	162,5	-	162,73	
2	124,5	7,08 (sl)	124,73	7,08 (sl)
3	148,4	-	148,67	
4	121,3	7,62 (sl)	121,52	7,63 (sl)
5	108,2	7,37 (d; 2,5)	108,44	7,37 (d; 2,5)
6	166,5	-	166,77	
7	106,8	6,69 (d; 2,5)	106,99	6,69 (d; 2,5)
8	165,2	-	165,42	
9	190,8	-	191,03	
10	182,0	-	182,25	
11 (4a)	133,2	-	133,44	
12 (9a)	113,7	-	113,90	
13 (8a)	110,3	-	110,48	
14 (10a)	135,2	-	135,48	
15	22,1	2,45(s)	22,38	2,46 (s)
16	56,1	3,94(s)	56,30	3,94 (s)

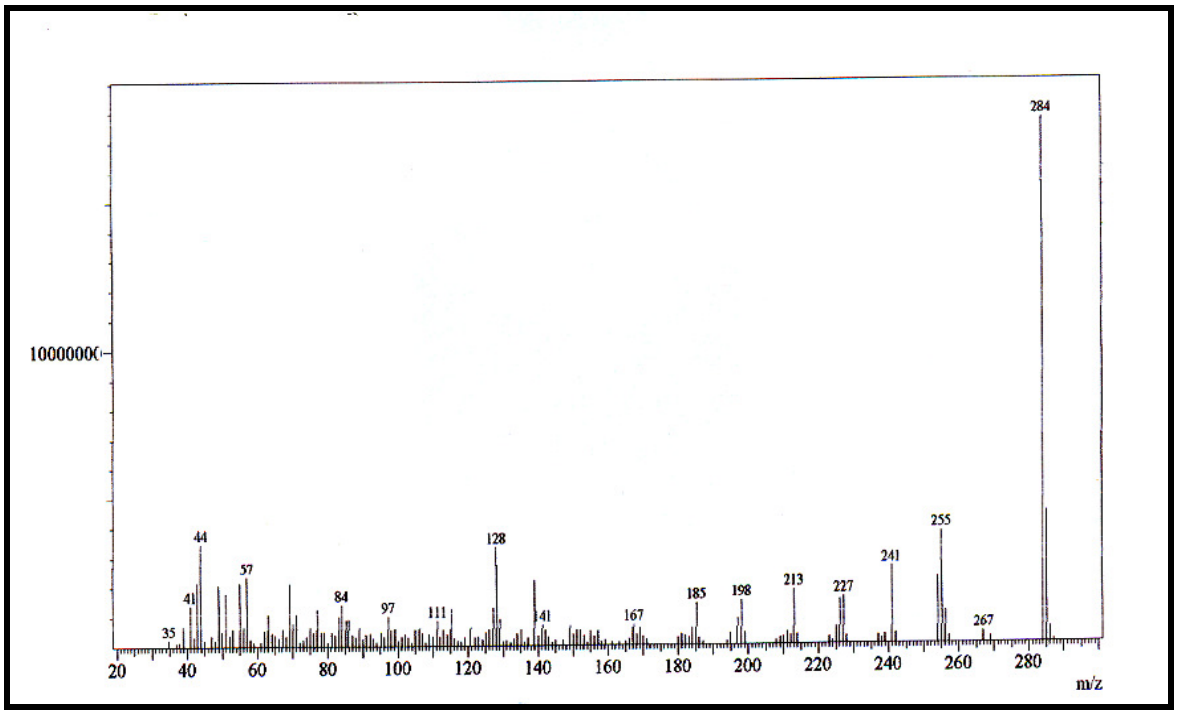


Figura 36 – Espectro de massa (i.e. 70eV) de BA–1

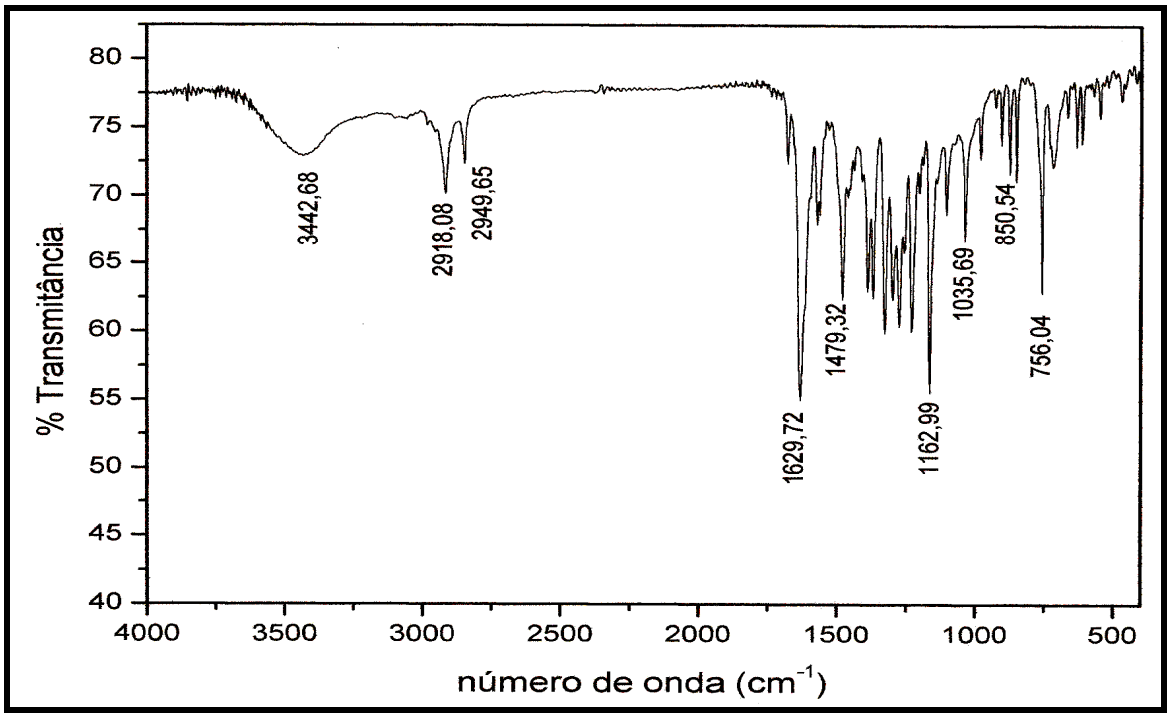


Figura 37 – Espectro na região do Infravermelho de BA–1 (em brometo de potássio)

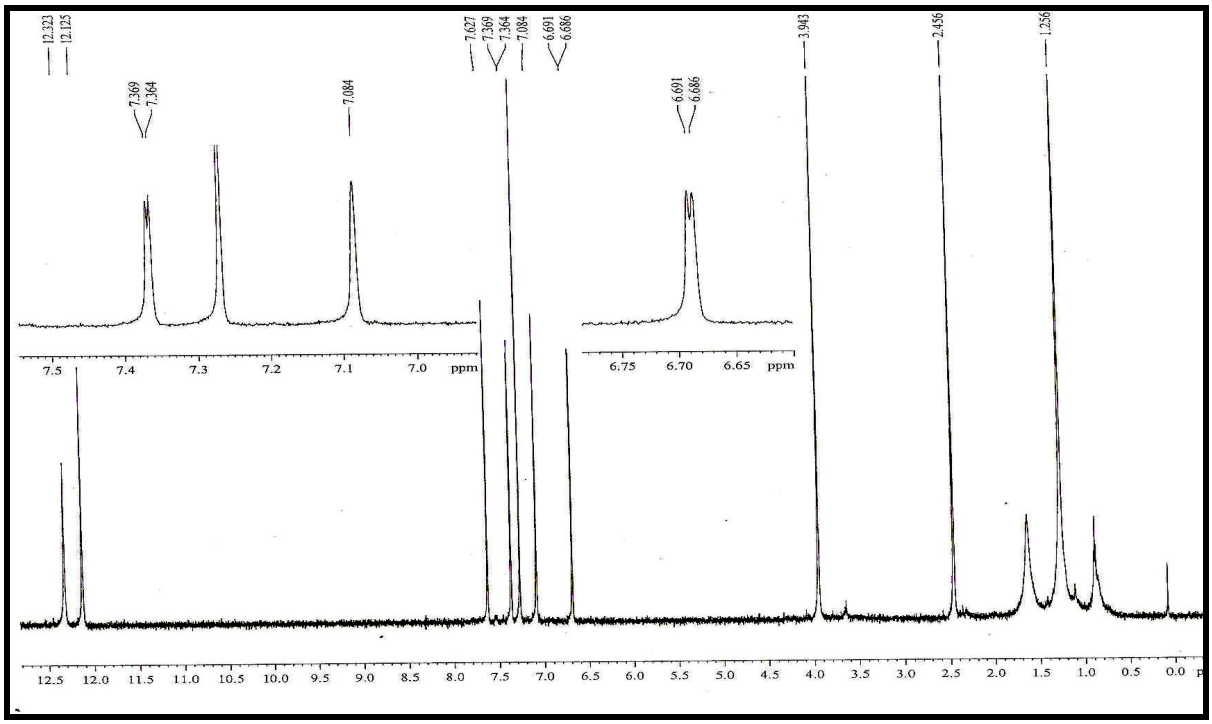


Figura 38 – Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-1

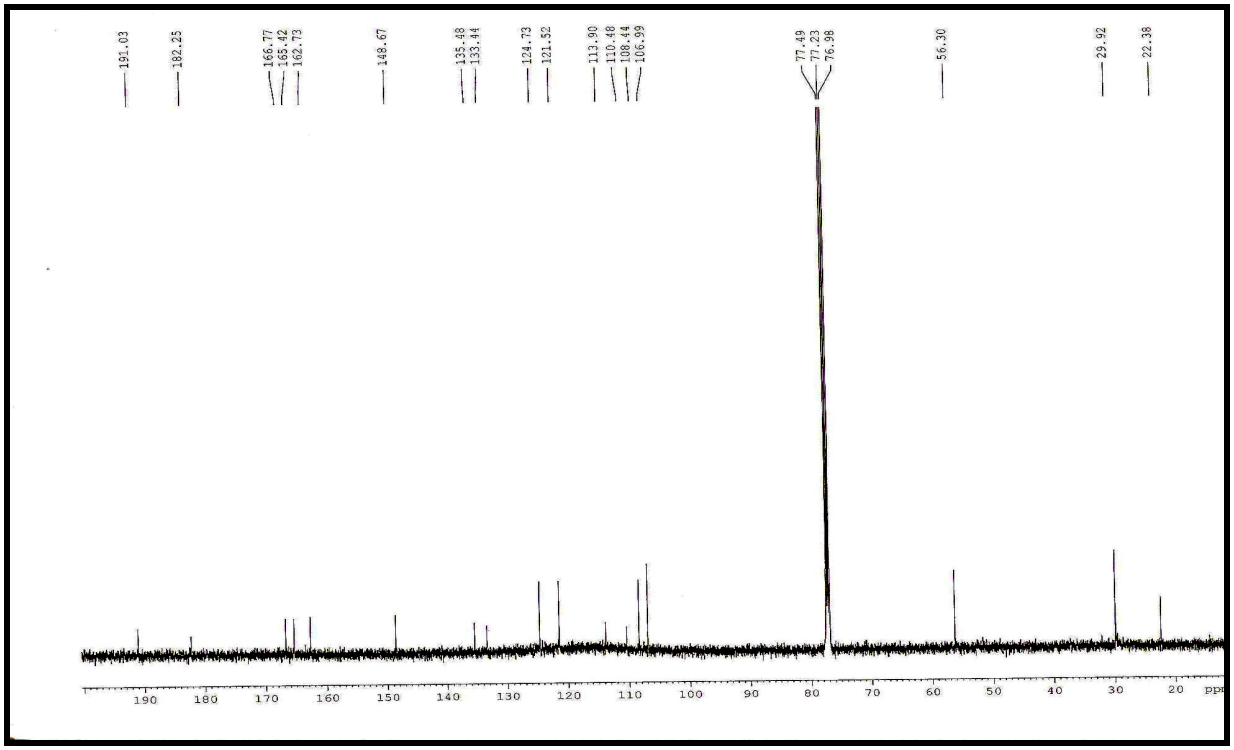


Figura 39 – Espectro RMN ^{13}C – BB (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-1

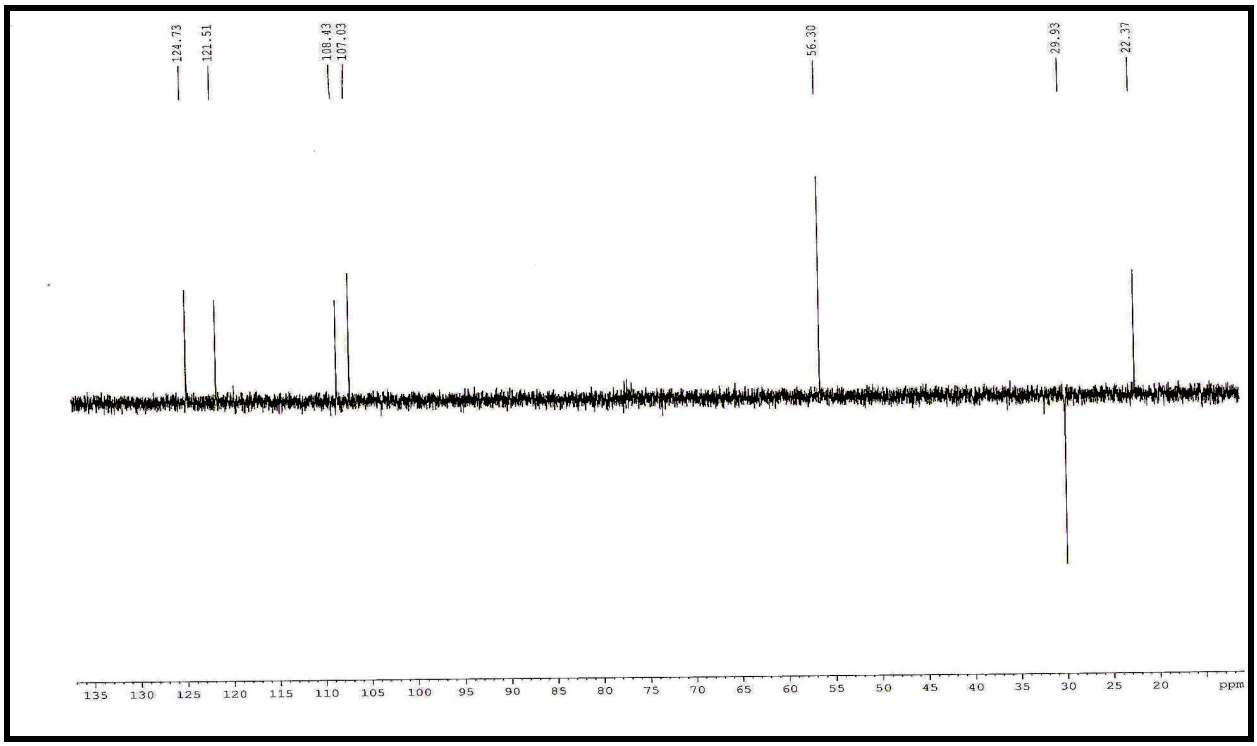


Figura 40 – Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-1

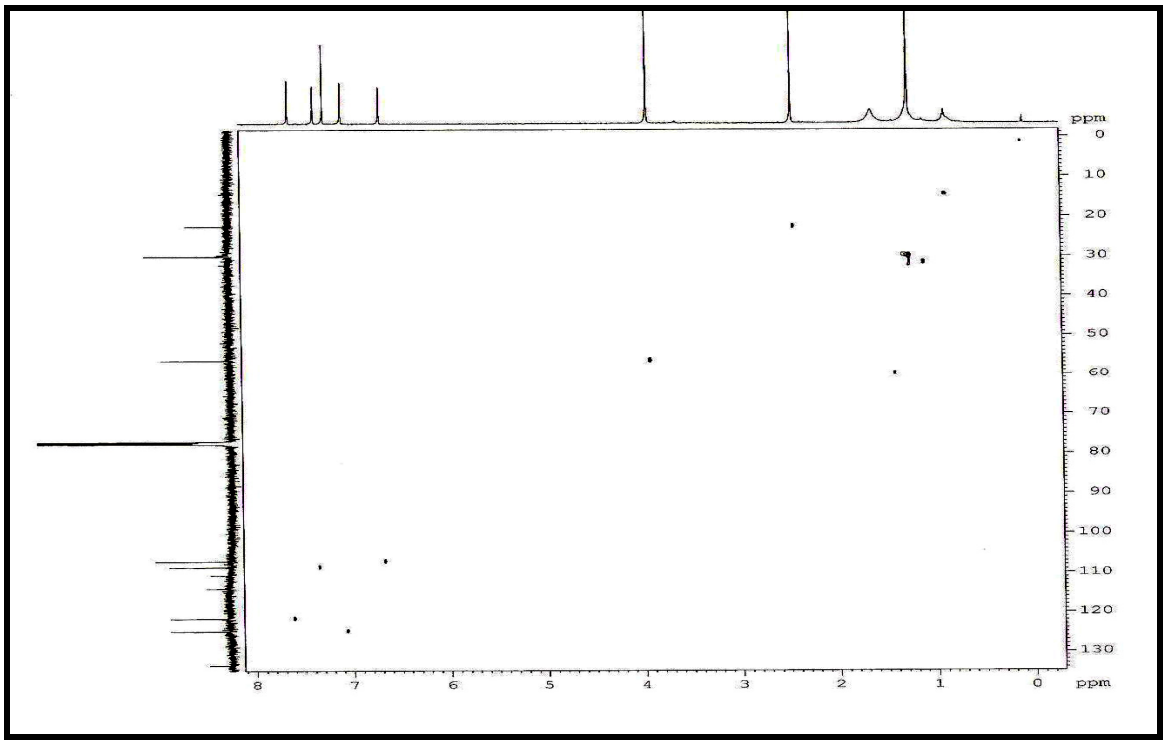


Figura 41- Espectro Bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C – HSQC de BA-1

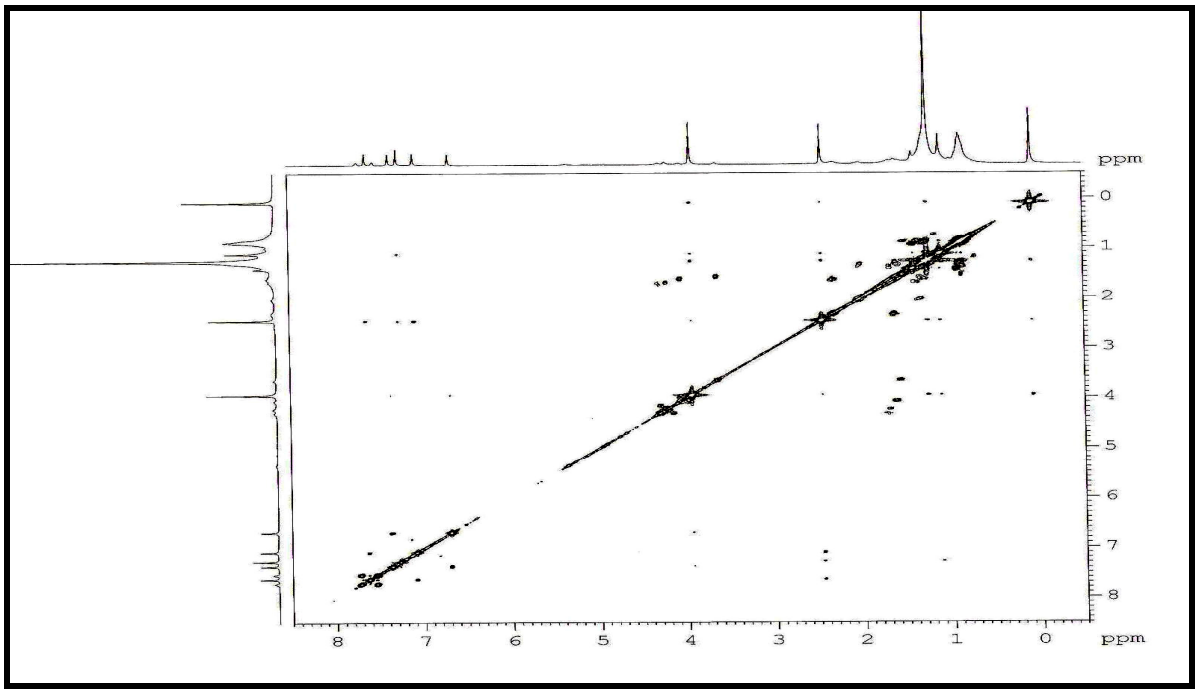


Figura 42 – Espectro Bidimensional de correlação homonuclear ^{1}H x ^{1}H – COSY de BA-1

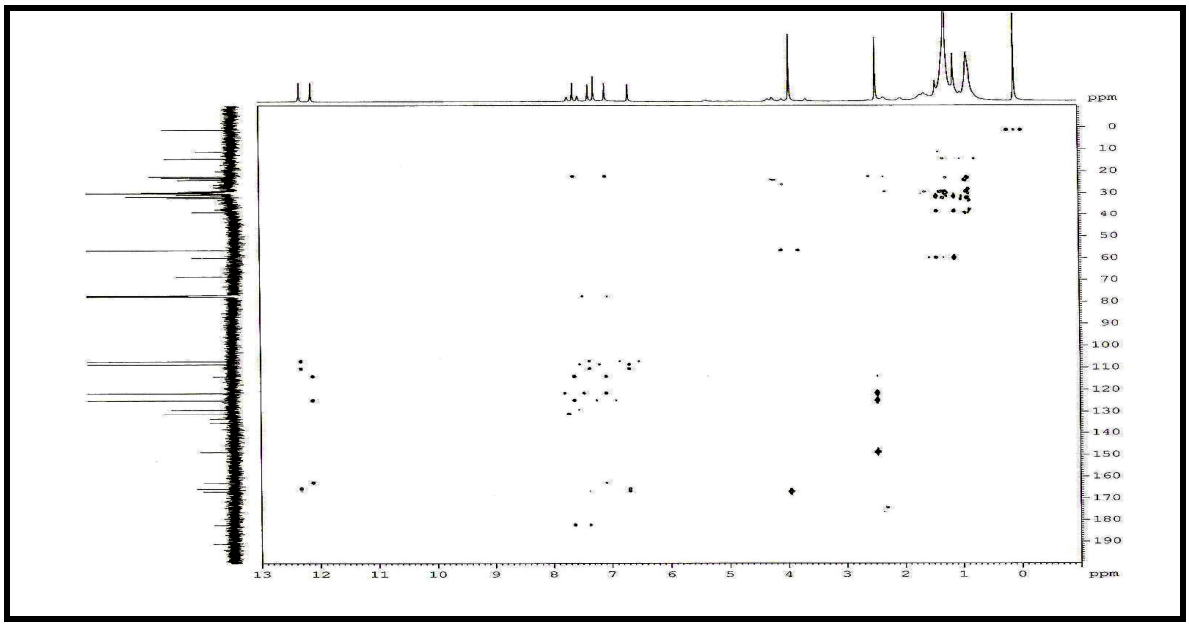


Figura 43 –Espectro bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H x ^{13}C-HMBC de BA-1

4.2.2 Determinação estrutural de BA-2

Sucessivos tratamentos cromatográficos em gel de sílica da fração em hexano do extrato acetato de etila dos galhos e talos de *B. acuruana* (Item 5.4.4.1, p. 108) forneceram um sólido cristalino, em forma de agulhas, incolor, solúvel em clorofórmio, denominado BA-2.

O espectro de RMN ^{1}H (500 MHz) de BA-2 (Figura 45, p. 87), obtido em $CDCl_3$ mostrou sinais em δ 5,36 (1H, sl), sugerindo a presença de hidrogênio olefínico, vários multipletos em δ 5,15; 5,04 e 3,53, sendo que o sinal em δ 3,53 pode ser atribuído a hidrogênio ligado a carbono carbinólico e os outros sinais são referentes a hidrogênios ligados a carbonos olefínicos. Foram observados ainda sinais entre δ 0,69 e 2,34, característicos de absorções de hidrogênios metílicos e metilênicos.

O espectro de RMN ^{13}C – BB de BA-2 obtido em $CDCl_3$ (Figura 46, p. 87) apresentou 36 linhas espectrais. Os sinais em δ 140,97 e 121,95 foram atribuídos aos carbonos da ligação dupla entre C-5 e C-6 dos esteróides sitosterol e estigmasterol. Foram observados em δ 138,54 e 129,49 sinais característicos dos átomos de carbono da ligação dupla entre C-22 e C-23, do estigmasterol. Foi observado ainda um sinal em δ 72,04 atribuído ao carbono carbinólico C-3. A análise comparativa com o espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (Figura 47, p. 88) permitiu identificar o padrão de hidrogenação dos átomos de carbono presentes nas estruturas dos dois esteróides (Tabela 06, p. 86).

A comparação dos dados espectroscópicos obtidos com dados descritos na literatura (GOAD, 1991), permitiu confirmar que BA-2 tratava-se da mistura constituída pelos esteróides Sitosterol e Estigmasterol, cujas estruturas estão mostradas na Figura 44 (p. 85). Os dados de RMN ^{13}C – BB de BA-2 estão mostrados na Tabela 06 (p. 86).

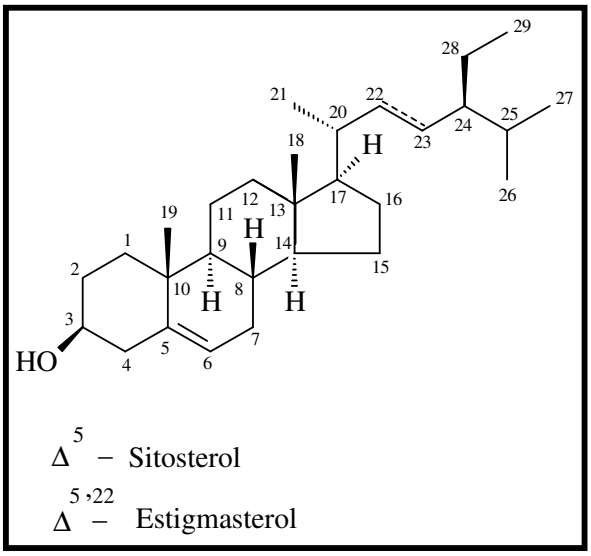


Figura 44 – Estruturas do sitosterol e do estigmasterol

Tabela 06 – Comparação dos dados de RMN ^{13}C – BB de BA-2 com os dados descritos na literatura (GOAD, 1991) para Sitosterol e Estigmasterol

C	*DEPT*	***Sitosterol***		***Estigmasterol***	
C	DEPT	**BA-2**	**LIT.**	**BA-2**	**LIT.**
1	CH_2	37,47	37,3	37,47	37,3
2	CH_2	32,13	31,9	32,13	31,7
3	CH	72,04	71,7	72,04	71,08
4	CH	42,50	42,3	42,5	42,4
5	**C**	**140,97**	**140,8**	**140,97**	**140,8**
6	**CH**	**121,95**	**121,6**	**121,95**	**121,7**
7	CH_2	32,13	31,9	32,13	31,9
8	CH	32,13	31,9	32,13	31,9
9	CH	50,34	50,2	50,4	50,2
10	C	36,36	36,5	36,36	36,6
11	CH_2	20,04	21,1	20,04	21,1
12	CH_2	39,89	39,9	39,9	39,7
13	C	42,50	42,5	42,5	42,4
14	CH	57,08	56,8	57,08	56,9
15	CH_2	24,58	24,3	24,58	24,4
16	CH_2	28,47	28,3	29,14	29,0
17	CH	56,26	56,1	56,26	56,1
18	CH_3	12,08	11,9	12,19	12,1
19	CH_3	19,62	19,4	19,62	19,4
20	CH	36,36	36,2	40,72	40,5
21	CH_3	18,99	18,8	20,04	21,1
22	**CH_2/CH**	**34,15**	**33,9**	**138,54**	**138,54**
23	**CH_2/CH**	**26,27**	**26,1**	**129,49**	**129,49**
24	CH	46,04	45,9	50,34	51,3
25	CH	29,35	29,2	32,13	31,9
26	CH_3	19.62	19,8	20,04	21,3
27	CH_3	19,24	19,1	19,24	19,0
28	CH_2	22,91	23,1	25,63	25,4
29	CH_3	12,26	12,3	12,26	12,3

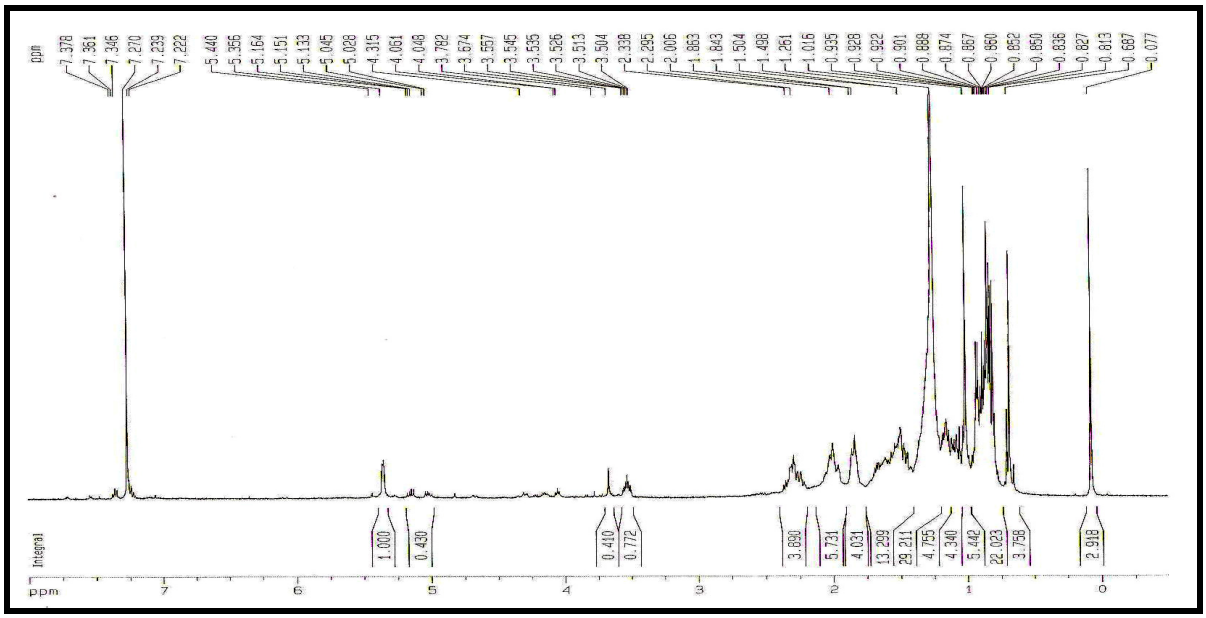


Figura 45 – Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-2

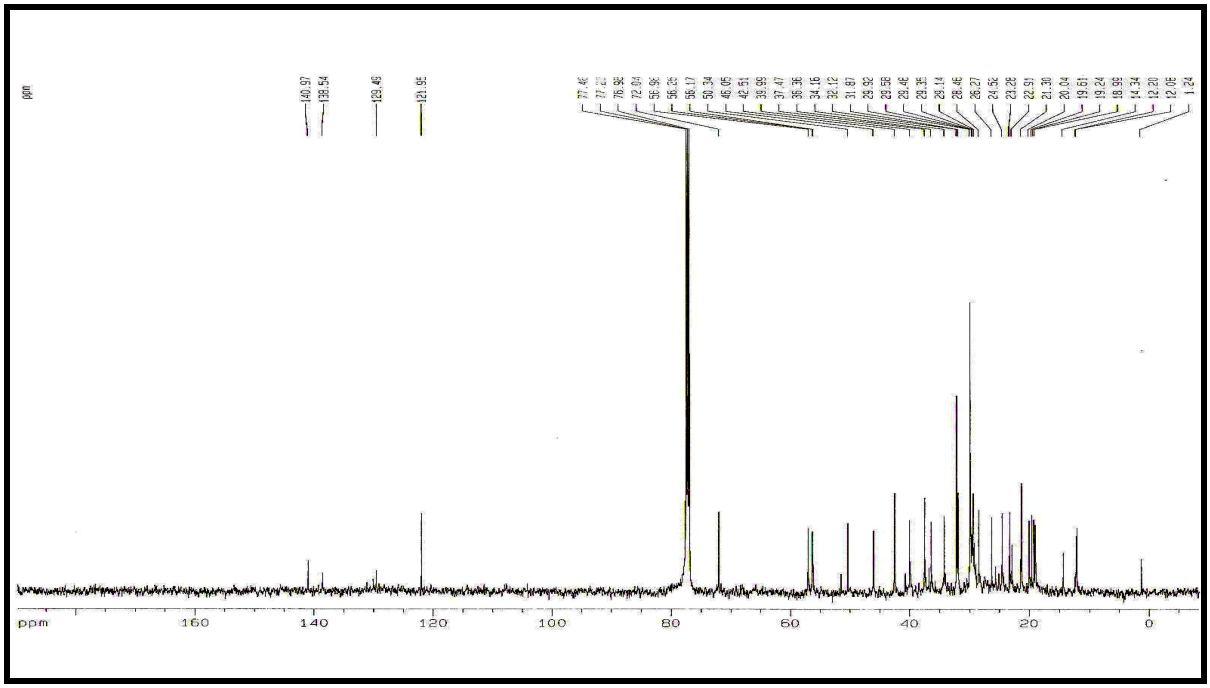


Figura 46 – Espectro de RMN ^{13}C – BB (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-2

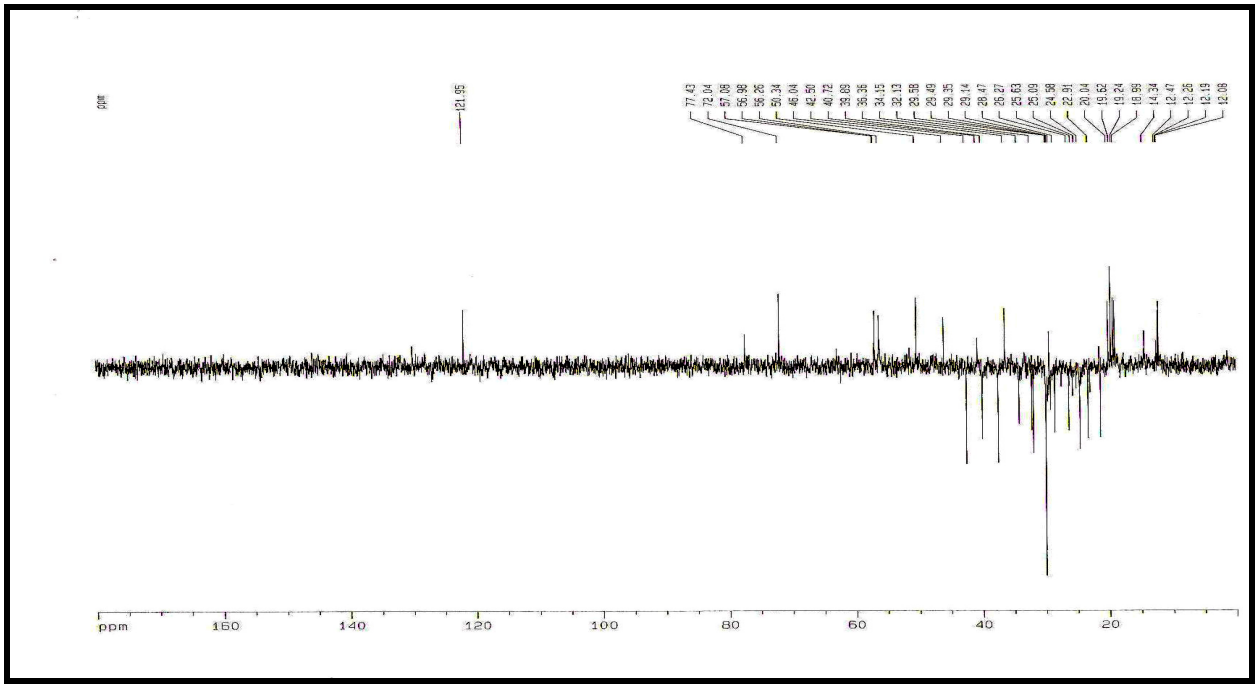


Figura 47 – Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-2

4.2.3 Determinação estrutural de BA-3

Sucessivos tratamentos cromatográficos em gel de sílica do extrato em acetato de etila de talos e galhos de *B. acuruana* forneceram um sólido cristalino, de coloração branca com ponto de fusão na faixa 173-174 °C, que foi denominado BA-3 (Item 5.4.4.2.1, p. 110).

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV) de BA-3 (Figura 49, p. 92) mostrou uma banda de absorção intensa em 3342 cm^{-1} sugestiva de deformação axial de O-H; apresentou, também, banda em 2945 cm^{-1} relacionada à deformação axial de ligação C-H de carbono sp^3, uma banda de absorção em 1637 cm^{-1} indicativa de deformação axial de ligação C=C. Este espectro também mostrou bandas em 1379 e 1454 cm^{-1} relacionadas à deformação angular de C–H de grupos metila.

O espectro de RMN ^{1}H (Figura 50, p.92) e suas expansões (Figura 51, p. 93, Figura 52, p. 93, Figura 53, p. 94 e Figura 54, p. 94) exibiram um grande número de sinais na região entre δ 0,68-1,06, sendo que nessa faixa foram observados seis singletos em δ 0,77; 0,79; 0,83; 0,95; 0,97 e 1,03, que foram atribuídos a hidrogênios de grupos metila ligados a átomos de carbono saturados e não hidrogenados. Observou-se outro singleto em δ 1,68 indicativo de hidrogênios de grupo metila ligado a carbono insaturado. Esses dados espectroscópicos sugeriram a natureza de BA-3 como um triterpeno, cuja classe foi determinada através dos sinais referentes aos carbonos olefínicos em δ 109,54 (C-29) e δ 151,18 (C-20) típicos do esqueleto lup-20(29)-eno (OLEA; ROQUE, 1990). Por outro lado, o sinal de hidrogênio em δ 3,19 (dd, J = 11,3 e 5,0 Hz) sugeriu a presença de hidrogênio ligado a carbono carbinólico e definiu a substituição de C-3 por um grupo hidroxila, disposto em posição β devido à magnitude das constantes de acoplamento do sinal do hidrogênio H-3.

O espectro de RMN ^{13}C – BB (Figura 55, p. 95), apresentou 28 linhas espectrais que em comparação com o espectro RMN ^{13}C – DEPT 135° (Figura 56, p. 95) permitiu verificar a presença de sete carbonos metílicos, onze metilênicos e seis metínicos. Um sinal em δ 79,20 sugeriu a ocorrência de carbono metínico oxigenado, e dois sinais em δ109,54 (CH_2) e δ 151,18 (C), foram atribuídos a sinais de carbonos referentes a uma ligação dupla dissubstituida e terminal. Assim, os dados de RMN ^{1}H e de RMN ^{13}C, quando comparados com dados descritos na literatura (ARATANECHEMUGE *et al.*, 2004) sugeriram que a substância denominada BA-3 tratava-se do triterpeno, denominado lupeol já isolado em *B. racemosa* (JAIN; ALAM; SAXENA, 2002), *B. purpurea* (GUPTA; VIDYAPATI; CHAUHAN, 1980, KUO; YEH, 1997), *B. sirindhorniae* (ATHIKOMKULCHAI *et al.*, 2003) e *B. aurea* (SHANG *et al.*, 2006), cuja estrutura é mostrada na Figura 48, p.90.

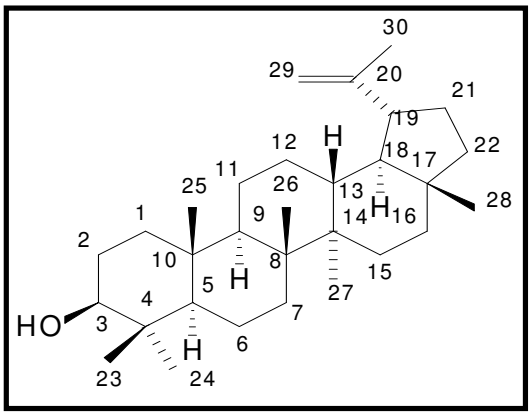


Figura 48 – Estrutura do Lupeol

Os dados de RMN ^{1}H e de RMN ^{13}C de BA-3 assim como os descritos na literatura (ARATANECHEMUGE *et al*., 2004) para o lupeol encontram-se descritos na Tabela 07 (p. 91).

Tabela 07 – Dados de RMN ^{1}H e de RMN ^{13}C de BA-3 comparados com dados descritos na literatura (ARATANECHEMUGE *et al*., 2004) para o lupeol

C	δ_C *literatura*	δ_H *literatura*	δ_C *BA-3*	δ_H *BA-3*
1	38,7	1,65 (1H, m); 0,90(1H, m)	38,90	1,68(1H, m); 0,90(1H, m)
2	27,4	1,59 (1H, m); 1,67 (1H, m)	27,60	1,60 (1H, m); 1,68 (1H, m)
3	79,0	3,20 (1H, dd, *J*=5,03 e 11,5Hz)	79,20	3,19 (1H, dd, *J* = 11,3 e 5,0 Hz)
4	38,8	-	38,90	-
5	55,3	0,68 (1H, m)	55,49	0,68 (1H, m)
6	18,3	1,40 (1H, m); 1,50 (1H, m)	18,52	1,39 (1H, m); 1,50 (1H, m)
7	34,3	1,32 (1H, m); 1,42 (1H, m)	34,47	1,33 (1H, m); 1,39 (1H, m)
8	40,8	-	40,20	-
9	50,4	1,29 (1H, m)	50,63	1,29 (1H, m)
10	37,1	-	37,36	-
11	20,9	1,20 (1H, m); 1,40 (1H, m)	21,12	1,21 (1H, m); 1,42 (1H, m)
12	25,1	1,07 (1H, m); 1,68 (1H, m)	25,32	1,09 (1H, m); 1,69 (1H, m)
13	38,1	1,68 (1H, m)	38,24	1,66 (1H, m)
14	42,8	-	43,02	-
15	27,4	1,00 (1H, m); 1,68 (1H, m)	27,64	1,00 (1H, m); 1,69 (1H, m)
16	35,6	1,37 (1H, m); 1,48 (1H, m)	35,78	1,39 (1H, m); 1,49(1H, m)
17	42,9	-	43,02	-
18	48,3	1,37 (1H, m)	48,49	1,38 (1H, m)
19	47,9	2,38 (1H, ddd, *J*=5,6; 11,0; 11,0 Hz)	48,19	2,38 (1H, ,dt, *J*=5,5; 11,0; 11,0 Hz)
20	150,9	-	151,18	-
21	29,8	1,37 (1H, m); 1,92 (1H, m)	29,91	1,37 (1H, m); 1,92 (1H, m)
22	39,9	1,37 (1H, m); 1,19 (1H, m)	40,20	1,38 (1H, m); 1,18(1H, m)
23	27,9	0,97 (3H, s)	28,19	0,97 (3H, s)
24	15,4	0,76 (3H, s)	15,58	0,77 (3H, s)
25	16,1	0,83 (3H, s)	16,18	0,83 (3H, s)
26	15,9	1,03 (3H, s)	15,58	1,03 (3H, s)
27	14,5	0,94 (3H, s)	14,75	0,95 (3H, s)
28	17,9	0,79 (3H, s)	18,21	0,79 (3H, s)
29	109,3	4,54 (1H, sl); 4,67 (1H, sl)	109,54	4,57 (1H, sl); 4,69 (1H, sl)
30	19,3	1,68 (3H, s)	19,51	1,68 (3H, s)

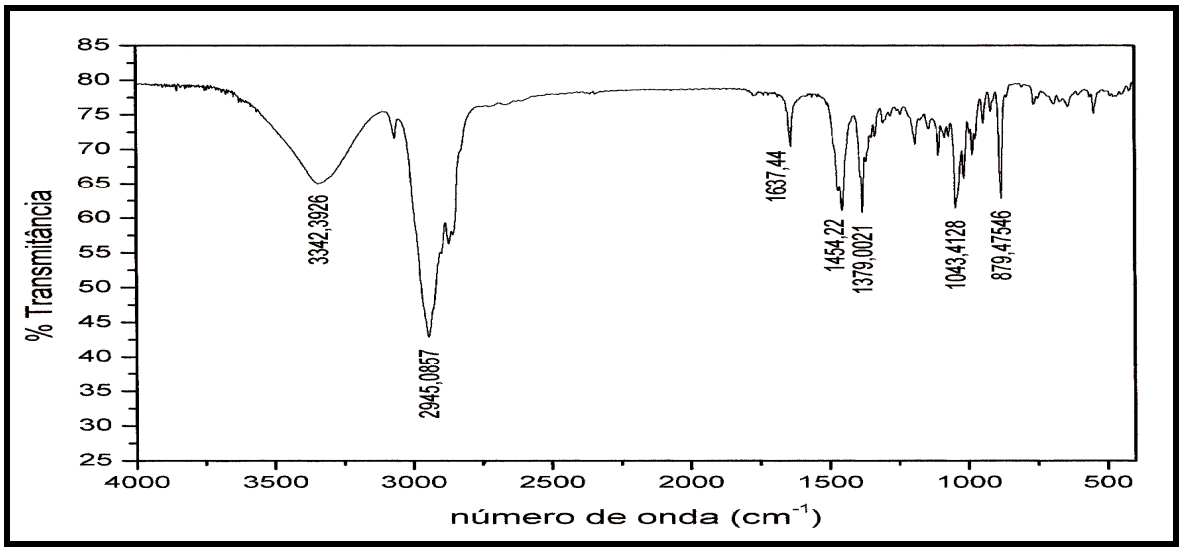


Figura 49– Espectro de absorção na região do IV de BA-3 (em brometo de potássio)

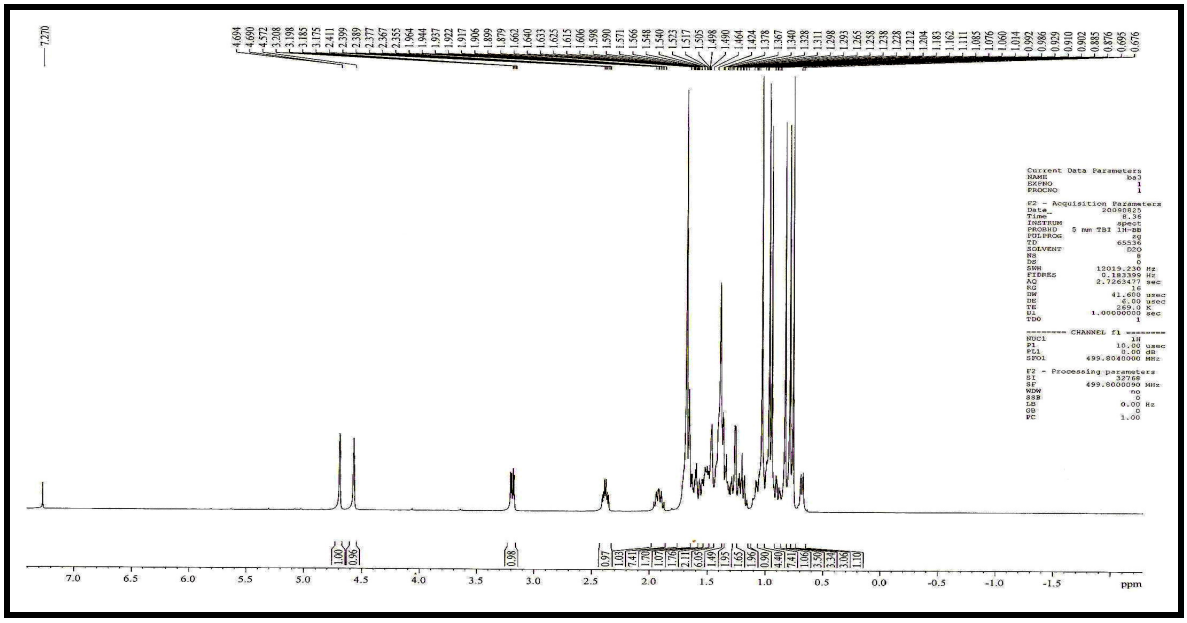


Figura 50 - Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3

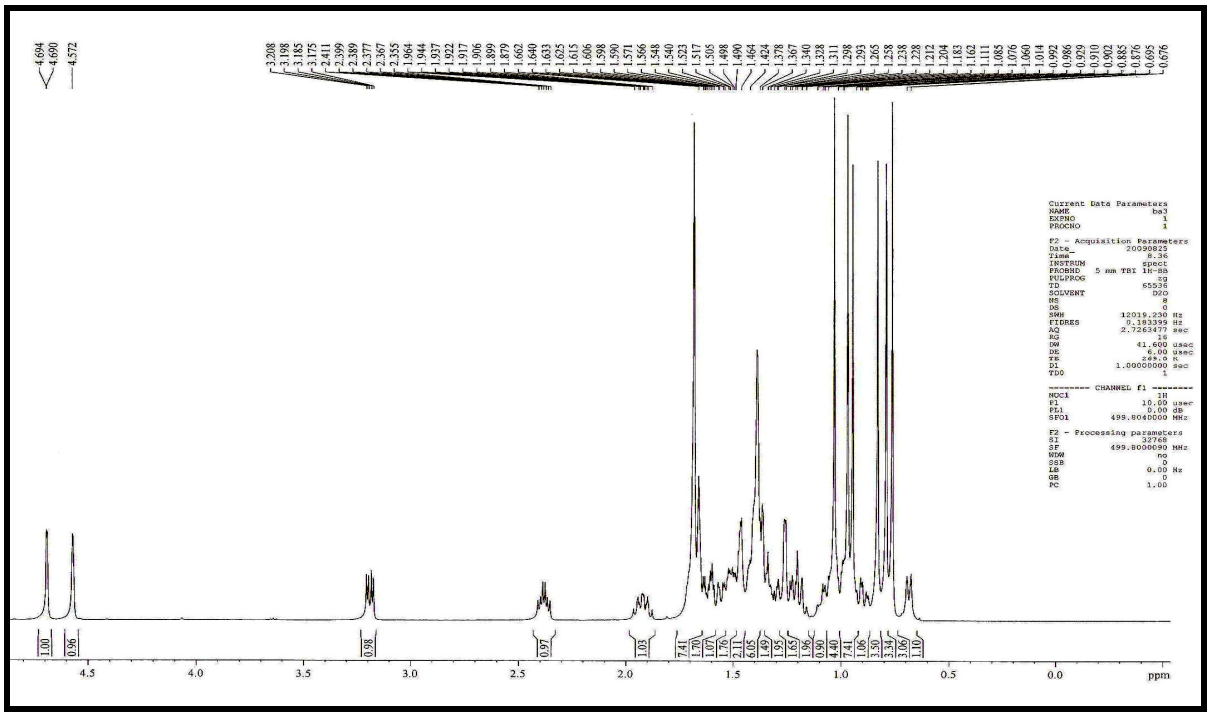


Figura 51- Expansão 1 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3

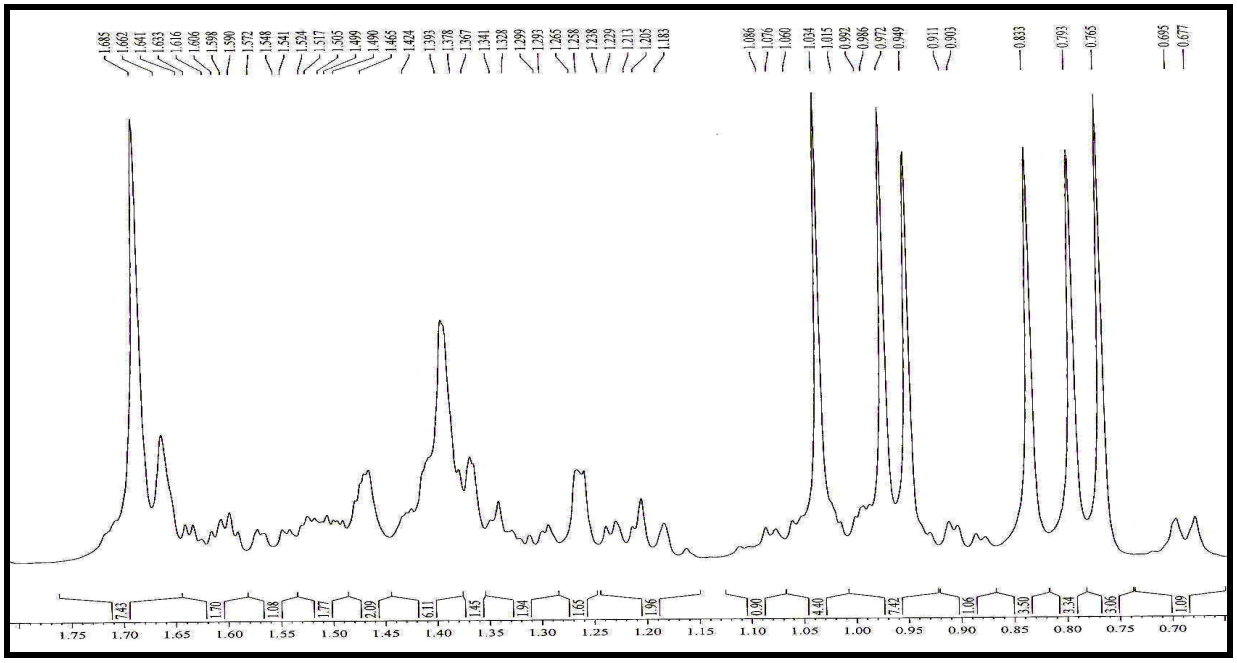


Figura 52 - Expansão 2 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3

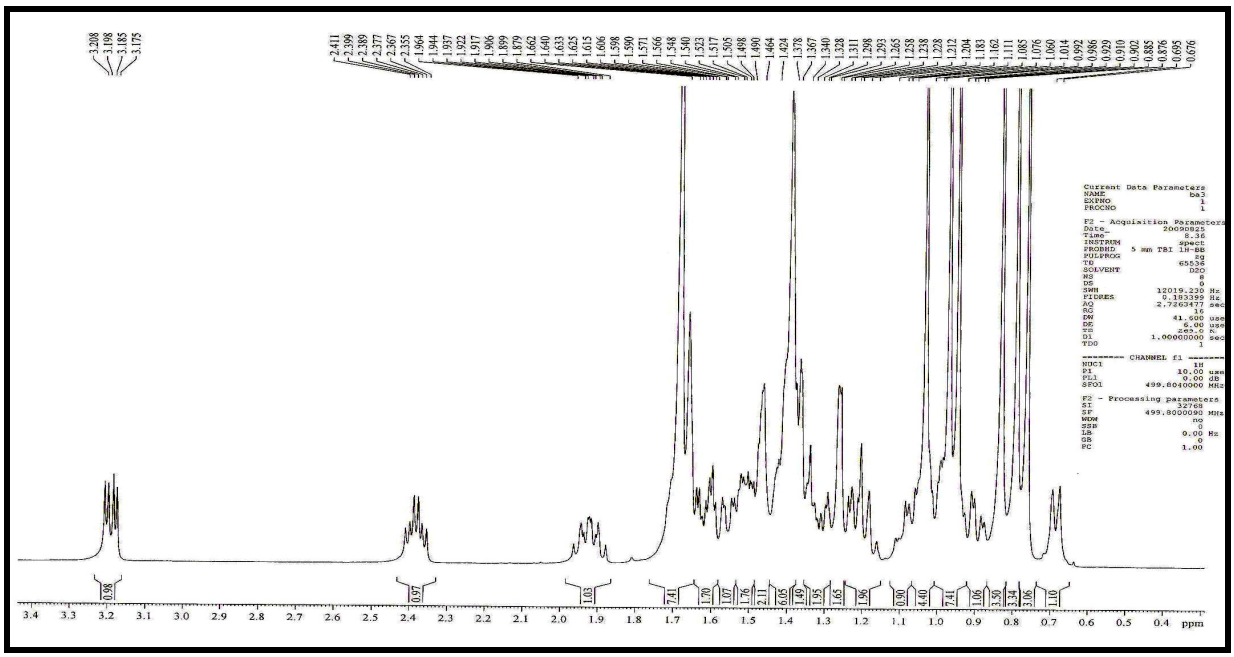


Figura 53 - Expansão 3 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3

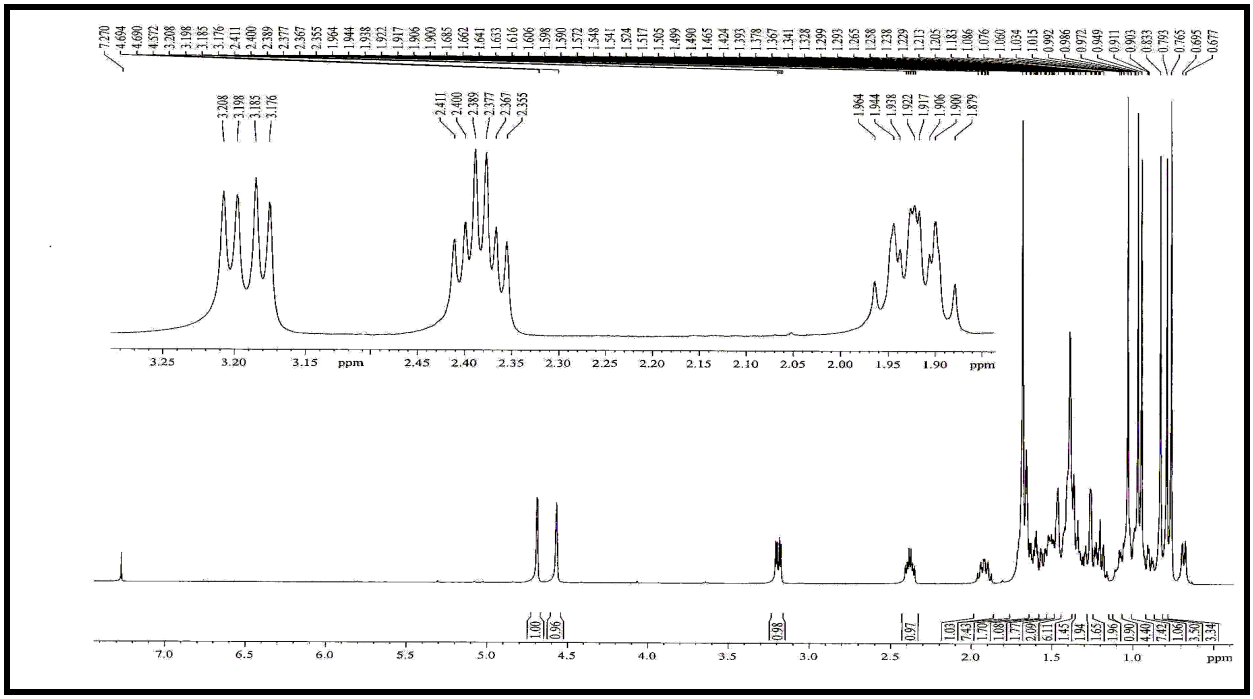


Figura 54 - Expansão 4 do espectro de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) de BA-3

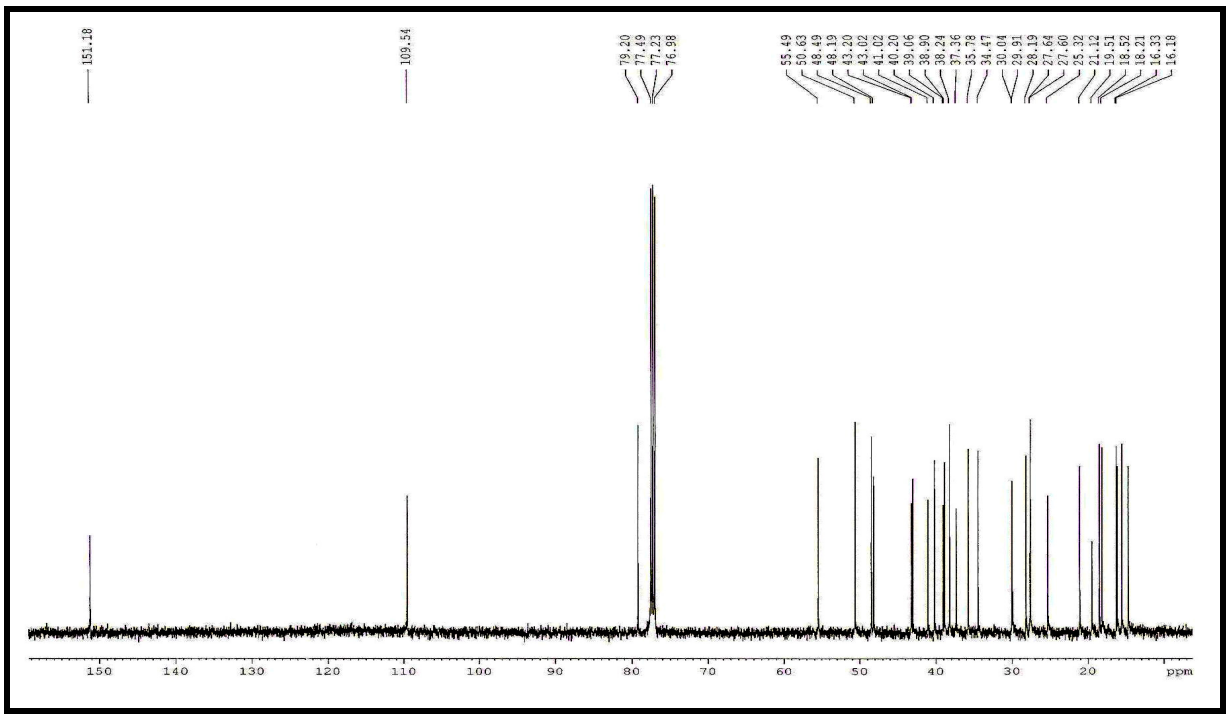


Figura 55 - Espectro de RMN ^{13}C – BB (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-3

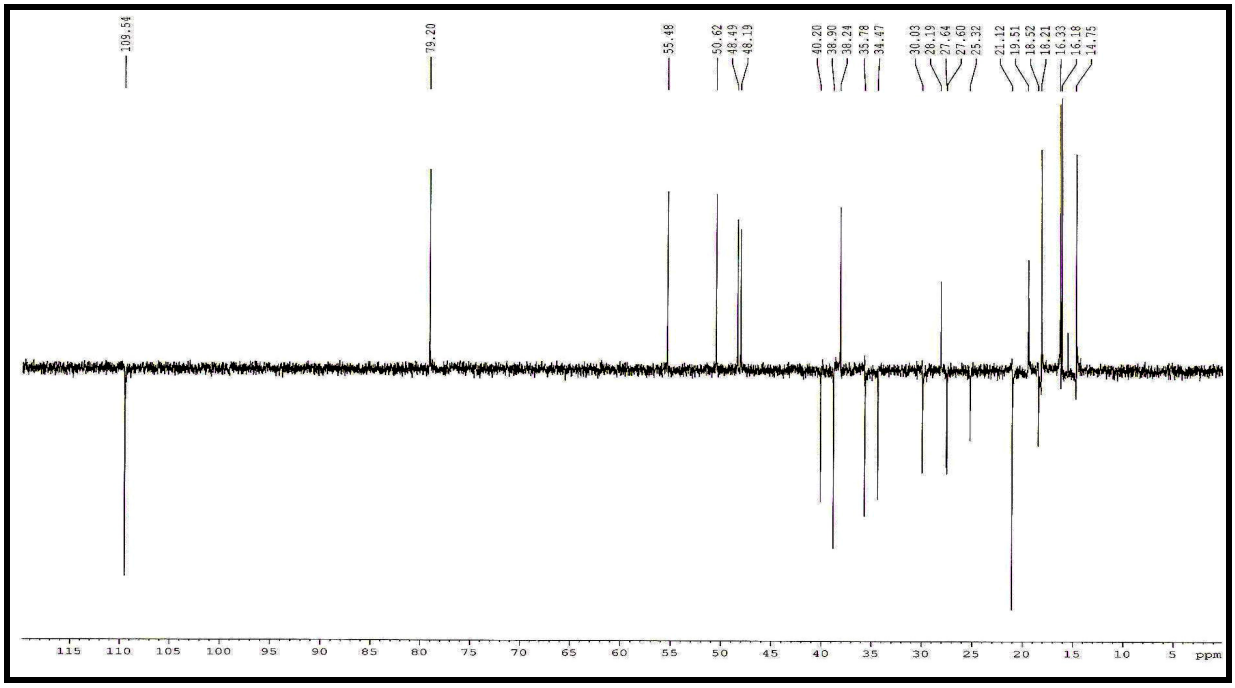


Figura 56– Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $CDCl_3$) de BA-3

4.3 Ensaios de atividade larvicida sobre *Aedes aegypti*

Os resultados destes bioensaios mostraram que o óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana* apresentou resultado satisfatório, com valor de CL_{50} igual a 56,22 ± 0,44 ppm. Este resultado pode ser considerado bom, visto que de acordo com a literatura, amostras apresentando valores de CL_{50} menor do que 100 ppm podem ser consideradas ativas e constituem bons agentes larvicidas (CHENG *et al.*, 2003). È válido acrescentar que os extrato em hexano, em acetato de etila e em metanol dos talos e galhos da referida espécie não apresentaram atividade larvicida.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Material vegetal

O material botânico foi coletado no município de Tianguá-CE, em 8 de Maio de 2008 pelo Professor Manoel Andrade Neto. A identificação botânica desta espécie foi realizada pelo Professor Edson P. Nunes do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará. Sua exsicata encontra-se depositada no Herbário Prisco Bezerra da Universidade Federal do Ceará, sob o número 42405.

5.2 Métodos Analíticos

5.2.1 Métodos cromatogáficos

Para as cromatografias de adsorção em coluna foram utilizadas gel de sílica 60 (0,063 a 0,200) da VETEC®. As dimensões das colunas (comprimento e diâmetro) variaram de acordo com as quantidades de amostras a serem cromatografadas. As análises cromatográficas em camada delgada foram efetuadas em gel de sílica G60 da VETEC® sobre suporte de vidro e em gel de sílica 60 F_{254} sobre poliéster T-6145 da Merck®. As revelações das substâncias nas cromatoplacas analíticas foram realizadas através da exposição das mesmas à irradiação ultravioleta (UV) em dois comprimentos de onda (254 e 365 nm), emitidos por lâmpada modelo VL-4.LC da Vilber Lourmat e/ou por imersão em solução de vanilina ($C_8H_8O_3$) 5g/100mL de ácido perclórico ($HClO_4$) 0,75M/100mL de etanol, seguido de aquecimento em soprador térmico HL-500, da Steinel à aproximadamente 150 ^oC, durante alguns segundos.

Foram utilizados solventes de qualidade PA (Synth) tais como hexano, clorofórmio, diclorometano, acetato de etila e metanol, isocráticos ou em misturas, em ordem crescente de gradiente de polaridade. A remoção dos solventes de extratos e das frações resultantes das cromatografias foi realizada em evaporador rotatório BÜCHI "Waterbath" Modelo B-480 e R-114, sob pressão reduzida.

5.2.2 Métodos físicos de análise orgânica

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectrometria de massas (EM) foram realizadas nos equipamentos do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

Os dados de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas da substância isolada foram obtidos nos equipamentos do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Enquanto que os referentes ao óleo essencial foram obtidos em experimentos de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas e a detector por ionização de chama, no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) das substâncias isoladas foram obtidos em aparelhos pertencentes ao CENAUREMN (Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear), do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

5.2.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Estes espectros foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR Espectrum 1000, utilizando pastilhas de brometo de potássio para análise das amostras.

5.2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H) e de carbono-13 (RMN ^{13}C) uni e bidimensionais, foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo DRX-500, operando na freqüência de 125 MHz e 500 MHz para carbono-13 e hidrogênio, respectivamente.

O solvente utilizado na dissolução das amostras foi clorofórmio deuterado. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm).

As multiplicidades das absorções foram indicadas segundo a convenção: singleto (s), sl (singleto largo), dubleto (d), duplo dubleto (dd), duplo tripleto (dt).

O padrão de hidrogenação dos carbonos foi determinado através da utilização da técnica DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), com ângulo de nutação de 135° (CH e CH_3 com amplitude em oposição aos CH_2). Os carbonos não-hidrogenados foram caracterizados pela subtração dos sinais espectrais observados no espectro BB (Broad Band).

5.2.2.3 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

A análise qualitativa da composição química do óleo essencial obtido foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa (CG/EM Shimadzu, modelo QP5050A), equipado com um autoinjetor AOC-20i (Shimadzu) e provido de uma coluna capilar de sílica fundida J & W Scientific (5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano) com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e filme 0,25µm, tendo o hélio como gás de arraste e com fluxo de 1,2 mL/min.

A temperatura foi programada mantendo 50°C por 1,5 min, seguido de um aumento de 4°C/min até atingir 200°C, depois a 10°C até atingir 28 ^{o}C mantendo constante esta temperatura por 5 min. A temperatura do injetor foi 250°C e a temperatura do detector (ou interface) foi 280 ^{o}C. Foi injetado um volume de 0,5 µL de acetato de etila, com taxa de partição do volume injetado de 1:83 e pressão na coluna de 64.20KPa. Foi utilizado espectrômetro de massa com detector de captura iônica operando por impacto eletrônico, com energia de impacto de 70 eV, velocidade de varredura 1.000, intervalo de varredura de 0,50 fragmentos/s e fragmentos detectados na faixa de 40 a 500 Da.

O espectro de massas da substância isolada foi obtido em cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo CG/EM QP5050A, provido de uma coluna capilar da marca OHIO VALLEY, OV-5, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme 0,25 µm acoplado a um espectrômetro de massa Shimadzu. As condições de operação da análise cromatográfica das referidas substâncias foram as seguintes: programação de aquecimento do forno cromatográfico 4,0°C/min de 40 até 180°C e 20°C/min de 180 até 280°C, durante 7,0 min, com o injetor a temperatura de 250°C e 280°C. O gás de arraste utilizado na coluna foi hélio e os espectros de massa foram obtidos através da técnica de impacto eletrônico a 70 eV.

5.2.2.4 Cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (DIC)

A análise quantitativa da composição química do óleo essencial obtido foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado a detector de ionização por chama (DIC), usando um equipamento Shimadzu GC-17 A, sob as seguintes condições operacionais: coluna capilar de sílica fundida ZB-5MS (5% dimetilpolisiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme, usando as mesmas condições do CG/EM. A quantificação dos constituintes foi realizada pela normatização da área (%). As concentrações dos compostos foram calculadas pela área e colocados na ordem de eluição do CG.

5.2.2.5 Ponto de fusão

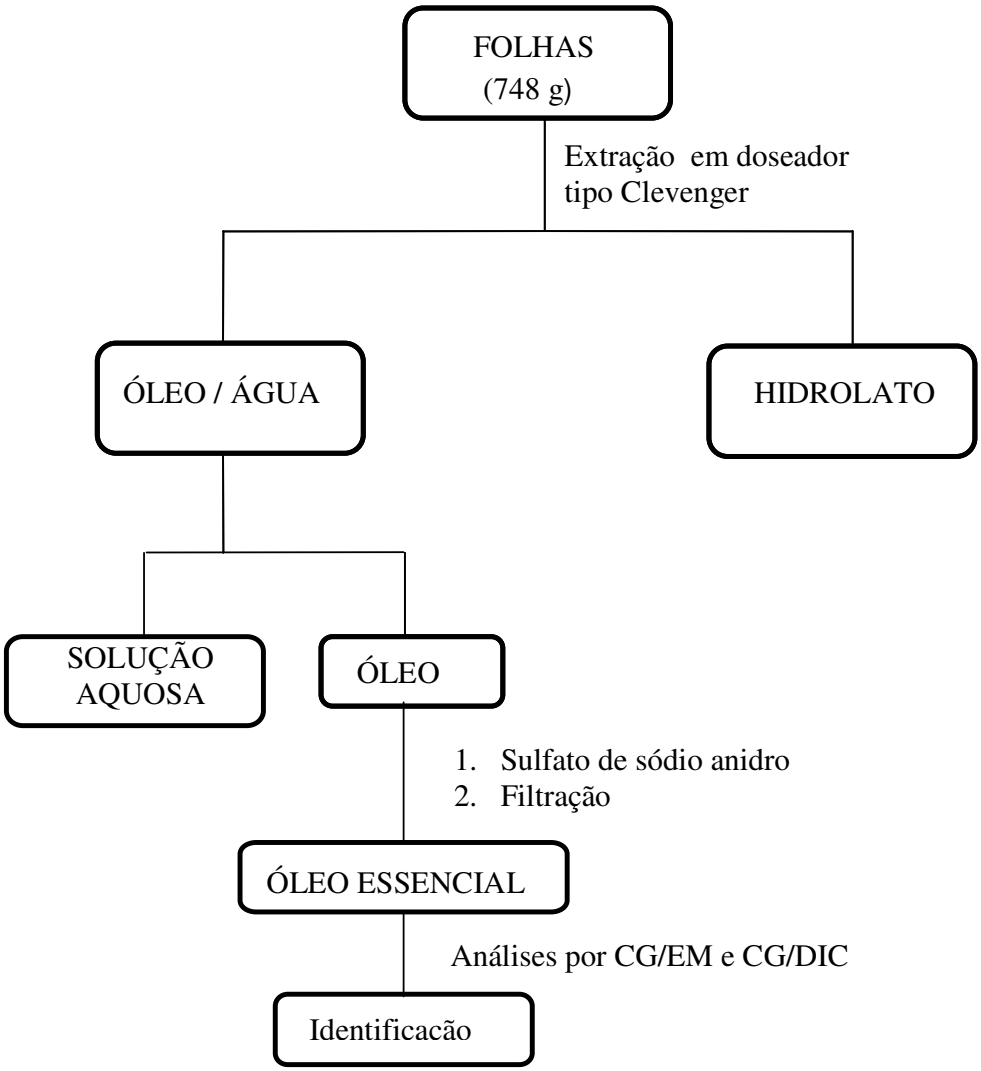
Os pontos de fusão, não corrigidos, foram obtidos em aparelho digital MQAPF-302 da Microquímica equipamentos, em uma velocidade média de aquecimento 5 ^{o}C/min.

5.3 Estudo dos constituintes voláteis de *Bauhinia acuruana* Moric.

O estudo da composição volátil de *Bauhinia acuruana* Moric. foi realizado com o óleo essencial das folhas desta espécie. Um sistema de hidrodestilação tipo Clevenger modificado por Gottlieb (GOTTLIEB; MAGALHÃES, 1960) foi empregado na obtenção do óleo essencial.

5.3.1 Obtenção do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana* Moric.

As folhas verdes e trituradas de *B. acuruana* Moric. (748 g) foram adicionadas em um balão de 5L de capacidade. Em seguida, foram adicionados 2500 mL de água destilada. Após duas horas sob refluxo, separou-se a mistura óleo/água no doseador. A fase orgânica foi tratada com sulfato de sódio anidro e logo após esse procedimento foi filtrada, resultando em 0,7415 g de um óleo de coloração amarela; obtendo-se, assim, um rendimento de 0,0991% (Fluxograma 01, p. 101). A Tabela 03 (p. 11) mostra o resultado da identificação e quantificação relativa dos componentes químicos deste óleo.



Fluxograma 01 – Método de extração do óleo essencial de *B. acuruana* Moric.

5.4 Estudo dos constituintes fixos de *Bauhinia acuruana* Moric.

5.4.1 Obtenção dos extratos em hexano, em acetato de etila e em metanol dos galhos e talos de *Bauhinia acuruana* Moric.

Os galhos e talos (2274 g), após secagem e trituração, foram submetidos à extração, à temperatura ambiente, com hexano, seguida com acetato de etila e com metanol e, após sucessivas extrações com os solventes citados, os extratos obtidos foram concentrados por destilação sob pressão reduzida, resultando na obtenção de 5,0 g de extrato em hexano de *B. acuruana* Moric. (EHBA), 52,0 g do extrato de etila de *B. acuruana* Moric. (EABA) e 39,0 g de extrato em metanol de *B. acuruana* Moric (EMBA).

5.4.2 Fracionamento cromatográfico de EHBA

O extrato EHBA (5,0 g) foi submetido a uma coluna filtrante, utilizando 250 g de gel de sílica, em uma coluna (L = 15 cm e Φ = 6 cm). Foram utilizados hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol, puros ou em misturas binárias, como eluentes. As frações obtidas tiveram seus solventes evaporados sob pressão reduzida, resultando nas frações mostradas na Tabela 08 (p. 95).

Tabela 08 – Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de EHBA

FRAÇÕES	ELUENTE
1 a 10	Hexano
11 a 18	Hexano : Diclorometano (90 : 10)
19 a 25	Hexano : Diclorometano (80 : 20)
26 a 38	Hexano : Diclorometano (70 : 30)
39 a 43	Hexano : Diclorometano (50 : 50)
44 a 48	Diclorometano
49 a 54	Diclorometano : Acetato de etila (50 : 50
55 a 57	Acetato de Etila
58 a 59	Acetato de Etila : Metanol (50 : 50)
64 a 63	Metanol

Após análise por cromatografia em camada delgada (CCD), as frações que apresentaram perfis cromatográficos semelhantes foram reunidas de acordo com a Tabela 09.

Tabela 09 – Frações resultantes do tratamento cromatográfico de EHBA

FRAÇÃO	MASSA (g)	FRAÇÃO	MASSA (g)
1 a 5	0,236	40 a 44	0,7734
6 a 7	0,0043	45 a 48	0,5250
8 a 10	0,0025	49 a 51	0,1336
11 a 13	0,0029	52	0,5944
14 a 22	0,0126	53 a 55	0,1970
23 a 34	0,4162	56 a 58	0,0368
35 a 36	0,0631	59 a 61	0,1915
37 a 39	0,123	62 a 63	0,0632

5.4.3 Tratamento cromatográfico de EHBA (40 a 44) e isolamento de BA-1

A fração obtida EHBA(40 a 44) (0,7734 g) descrita no item 5.4.2 (Tabela 09), de aspecto sólido alaranjado foi, inicialmente, lavado com hexano, à temperatura ambiente e o material resultante desta lavagem (0,0887 g) foi, posteriormente, submetido a uma coluna cromatográfica de gel de sílica (L = 16,5 cm e Φ = 2,5 cm) eluída com hexano, acetato de etila e metanol, em ordem crescente de polaridade de acordo com os dados descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de EHBA (40-44)

FRAÇÕES	ELUENTE
1 a 12	Hexano
13 a 25	Hexano : Acetato de Etila (95 : 5)
26 a 40	Hexano: Acetato de Etila (90 : 10)
41 a 50	Hexano: Acetato de Etila (80 : 20)
51 a 94	Hexano : Acetato de Etila (70 : 30)
95 a 124	Hexano : Acetato de Etila (50 : 50)
125 a 139	Acetato de Etila
140 a 152	Metanol

Após análise por cromatografia em camada delgada (CCD) foi possível verificar o perfil cromatográfico das frações e reuni-las, conforme mostrado na Tabela 11. As frações de 1 a 21 foram descartadas por ausência de material e a fração 52 a 91 apresentou 14,7 mg de um sólido cristalino de coloração alaranjada, solúvel em clorofórmio, sendo denominado BA-1.

Tabela 11 – Frações resultantes do tratamento cromatográfico de EHBA (40-44)

FRAÇÃO	MASSA (g)
22 a 33	0,0213
34a 51	0,0160
52 a 91	0,0147
92 a 135	0,0121
136 a 140	0,0065
141 a 147	0,0032
148 a 152	0,0044

5.4.4 Fracionamento cromatográfico de EABA (cromatografia filtrante)

O extrato EABA (52 g) foi adsorvido em aproximadamente 10 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e cromatografado em funil de vidro sinterizado (Φ = 10 cm). Na eluição foi utilizado 1 L de cada solvente, em ordem crescente de polaridade. O fracionamento cromatográfico foi realizado com a seguinte série de eluentes: hexano, éter etílico, diclorometano, acetato de etila e metanol (Tabela 12).

Tabela 12 – Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de EABA

ELUENTE	FRAÇÃO	MASSA (g)
Hexano	FHEABA	0,1200
Éter Etílico	FEEABA	0,0225
Diclorometano	FDEABA	0,9078
Acetato de Etila	FAEABA	1,8954
Metanol	FMEABA	31,5712

5.4.4.1Tratamento cromatográfico da FHEABA e isolamento de BA-2

A fração hexânica do extrato acetato de etila (FHEABA) (0,12 g) descrita no item 5.4.4 foi submetida a uma coluna cromatográfica de gel de sílica (L = 12,5 cm e Φ = 1,5 cm) eluída com hexano, acetato de etila e metanol, em ordem crescente de polaridade de acordo com os dados descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da FHEABA

FRAÇÃO	ELUENTE
1 a 10	Hexano
11 a 32	Hexano : Acetato de Etila (98 : 2)
33 a 55	Hexano : Acetato de Etila (95 : 5)
56 a 64	Hexano : Acetato de Etila (90 : 10)
65 a 74	Hexano : Aacetato de Etila (85 : 15)
75 a 81	Hexano : Acetato de Etila (80 : 20)
82 a 89	Hexano : Acetato de Etila (75 : 25)
90 a 96	Hexano : Acetato de Etila (70 : 30)
97 a 118	Hexano : Acetato de Etila (50 : 50)
119 a 128	Acetato de Etila
129 a 138	Metanol

Após análise por cromatografia em camada delgada (CCD), foi possível reunir as frações 45 a 55 obtidas que apresentaram 7,7 mg de um sólido cristalino e incolor sendo denominado BA-2.

5.4.4.2 Fracionamento cromatográfico de FDEABA

A fração diclorometano do extrato acetato de etila de *B. acuruana* (FDEABA) (0,9078 g), foi submetida a uma coluna cromatográfica, utilizando 45,39 g de gel de sílica, em uma coluna (**L**= 9,0 cm e **Φ**= 5,0 cm). Foram utilizados hexano, acetato de etila e metanol puros ou em misturas binárias, como eluentes. As frações obtidas tiveram seus solventes evaporados sob pressão reduzida, resultando nas frações mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de FDEABA

FRAÇÃO	ELUENTE
1 a 9	Hexano
10 a 48	Hexano : Acetato de Etila (95 : 5)
49 a 73	Hexano : Acetato de Etila (94 : 6)
74 a 102	Hexano : Acetato de Etila (93 : 7)
103 a 156	Hexano : Acetato de Etila (92 : 8)
157 a 195	Hexano : Acetato de Etila (91 : 9)
196 a 232	Hexano : Acetato de Etila (90 : 10)
233 a 318	Hexano : Acetato de Etila (85 : 15)
319 a 378	Hexano : Acetato de Etila (80 : 20)
379 a 414	Hexano : Acetato de Etila (75 : 25)
415 a 427	Hexano : Acetato de Etila (70 : 30)
428 a 462	Hexano : Acetato de Etila (65 : 35)
463 a 473	Hexano : Acetato de Etila (60 : 40)
474 a 543	Hexano : Acetato de Etila (50 : 50)
544 a 620	Acetato de Etila
621 a 651	Metanol

Após análise por cromatografia em camada delgada (**CCD**), as frações que apresentaram perfis cromatográficos semelhantes foram reunidas, de acordo com a Tabela 15.

Tabela 15 – Frações resultantes do tratamento cromatográfico de FDEABA

FRAÇÃO	MASSA (g)	FRAÇÃO	MASSA (g)
1 a 25	0,0216	285 a 344	0,0325
26 a 53	0,1110	345 a 356	0,0087
54 a 64	0,0105	357 a 370	0,0072
65 a 88	0,0162	371 a 448	0,0402
89 a 117	0,0148	449 a 464	0,0150
118 a 134	0,0095	465 a 479	0,0141
135 a 166	0,0218	480 a 498	0,0263
167 a 170	0,0022	499 a 524	0,0214
171 a 187	0,0091	525 a 546	0,0091
188 a 194	0,0037	547 a 579	0,0648
195 a 244	0,0274	580 a 624	0,0444
245 a 284	0,0321	625 a 651	0,0779

5.4.4.2.1 Tratamento cromatográfico de FDEABA (26–53) e isolamento de BA–3

A fração FDEABA (26 – 53) (0,1110 g), descrita no item 5.4.4.2 (Tabela 15) foi misturada a uma pequena quantidade de gel de sílica e pulverizada em gral de porcelana e então, submetida a uma coluna cromatográfica(**L** = 14,0 cm e **Φ =** 1,5 cm) em gel de sílica.

Neste tratamento, foram coletadas 284 frações de aproximadamente 10 mL, utilizando os eluentes descritos na Tabela 16.

Tabela 16 – Dados referentes ao fracionamento cromatográfico de FDEABA (26 – 53)

FRAÇÃO	ELUENTE
1 a 16	Hexano
17 a 33	Hexano : Acetato de Etila (97 : 3)
34 a 50	Hexano : Acetato de Etila (95 : 5)
51 a 60	Hexano : Acetato de Etila (92 : 8)
61 a 78	Hexano : Acetato de Etila (90 : 10)
79 a 95	Hexano : Acetato de Etila (85 : 15)
96 a 137	Hexano : Acetato de Etila (80 : 20)
138 a 192	Hexano : Acetato de Etila (75 : 25)
193 a 228	Hexano : Acetato de Etila (70 : 30)
229 a 251	Hexano : Acetato de Etila (60 : 40)
252 a 262	Hexano : Acetato de Etila (50 : 50)
263 a 284	Acetato de Etila

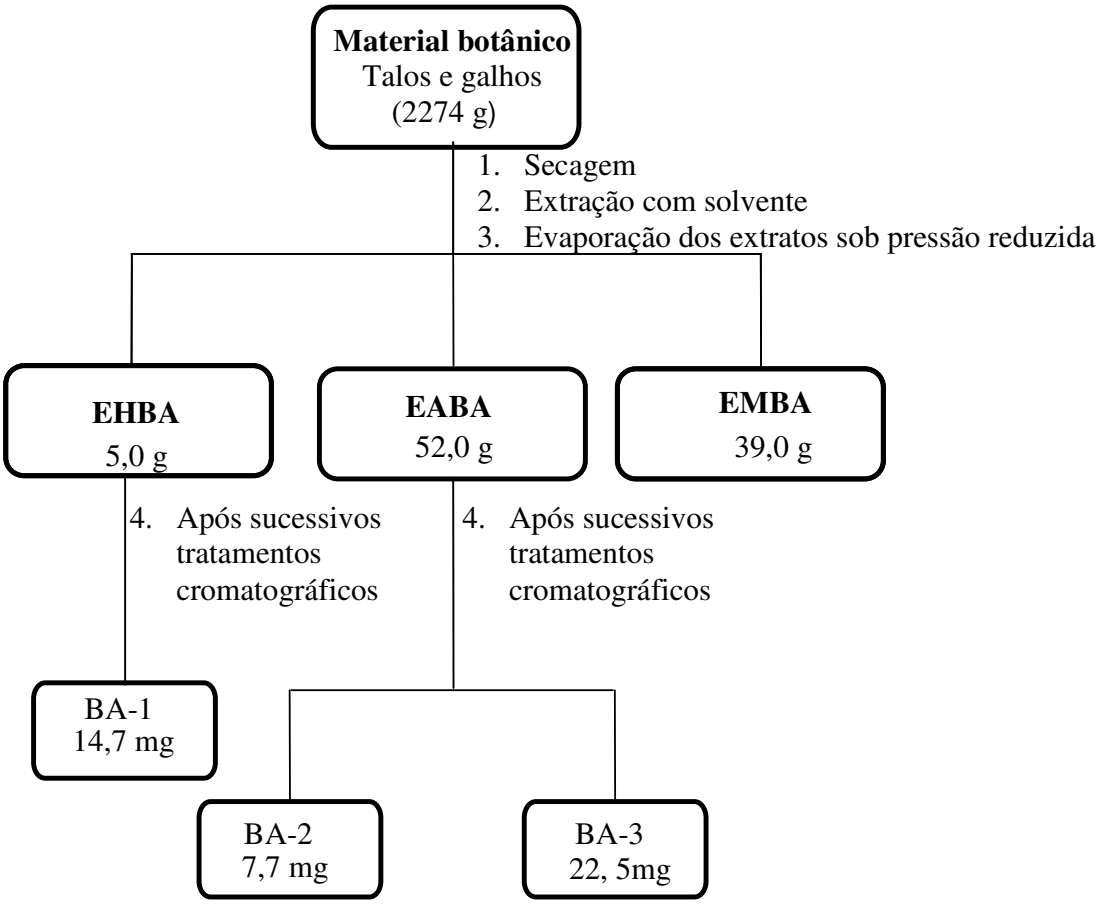
Após análise por cromatografia em camada delgada (**CCD**) foi possível verificar o perfil cromatográfico das frações obtidas e reuni-las, na forma descrita na Tabela 17.

Tabela 17 – Dados referentes às frações obtidas de FDEABA (26–53)

FRAÇÃO	MASSA(g)
1 a 19	0,0029
20 a 22	0,0411
23 a 24	0,0121
25 a 35	0,0225
36 a 53	0,0014
54 a 76	0,0018
77 a 126	0,0022
127 a 178	0,0060
179 a 235	0,0024
236 a 262	0,0012
263 a 284	0,0008

A fração 25 a 35 (0,0225 g) mostrou-se pura quando analisada por cromatografia em camada delgada, como um sólido branco de aspecto cristalino, solúvel em clorofórmio e com faixa de fusão entre 173 e 174 ^{o}C, sendo denominada BA–3.

Fluxograma 02 – Obtenção dos extratos em hexano, acetato de etila e metanol dos talos e galhos de *Bauhinia acuruana* e isolamento dos compostos BA-1, BA-2 e BA-3.



5.5 Ensaios de atividade larvicida sobre *Aedes aegypti*

Alíquotas de 1 mg, 2 mg, 5 mg e 10 mg, em triplicata, do óleo essencial das folhas (OEBA) de *Bauhinia acuruana* e dos extratos em hexano, acetato de etila e metanol dos talos e galhos foram, inicialmente, dissolvidas em 0,3 mL de dimetilsulfóxido e transferidas para um béquer de 50 mL. Posteriormente, foram adicionadas 50 larvas de terceiro estágio (GADELHA; TODA, 1985) juntamente com 19,7 mL de água. Paralelamente, foram feitos testes em branco, utilizando-se água e DMSO a 1,5%. Após 24 horas foi realizada a contagem das larvas exterminadas e calculada a CL_{50} (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

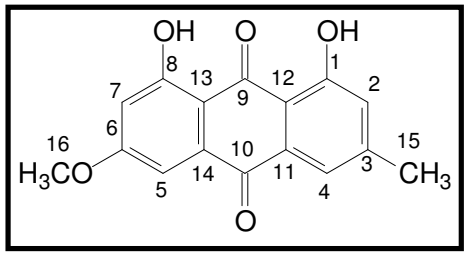
Através do estudo do óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana* foram identificados e quantificados 87,60% dos constituintes, sendo os dois sesquiterpenos e*pi*-α-cadinol (19,51%) e espatulenol (18,12%), os dois constituintes majoritários, correspondendo a 37,63% do total identificado. Notou-se, ainda, que todos os vinte sete constituintes identificados eram sesquiterpenos, dos quais onze eram oxigenados.

A atividade larvicida sobre *Aedes aegypti* foi verificada para o óleo essencial das folhas de *Bauhinia acuruana* apresentando resultado satisfatório, com valor de CL_{50} igual a 56,22 ± 0,44 ppm, o qual pôde ser considerado bom, uma vez que de acordo com a literatura, amostras apresentando valores de CL_{50} menor do que 100 ppm podem ser consideradas ativas e constituem bons agentes larvicidas.

O estudo dos constituintes fixos do caule e talos de *Bauhinia acuruana* permitiu o isolamento e identificação de uma antraquinona denominada fisciona, substância já isolada de *B. variegata* (ZHAO *et al.*, 2004), da mistura de sitosterol e estigmasterol e do triterpeno lupeol isolado de *B. racemosa*(JAIN; ALAM; SAXENA, 2002), *B. purpurea* (GUPTA; VIDYAPATI; CHAUHAN, 1980; KUO; YEH, 1997), *B. sirindhorniae* (ATHIKOMKULCHAI *et al*., 2003), *B. aurea* (SHANG *et al*., 2006).

7 CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROSCÓPICOS

BA–1 : Fisciona



Fórmula molecular: $C_{16}H_{12}O_5$

Massa molar: 234 g/mol

Aspecto físico: sólido cristalino alaranjado

Solubilidade : solúvel em clorofórmio

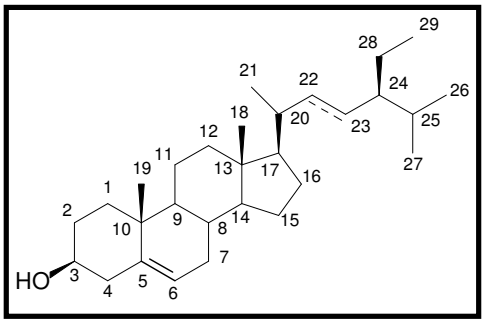
Faixa de fusão: entre 200,5 a 201,7 ^{o}C

Espectroscopia de absorção na região do IV (KBr, cm^{-1}) – 3443, 2918, 2949, 1623, 1479, 1163, 1035, 850 e 756

Espectroscopia de RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) – δ_H (multiplicidade; constante de acoplamento) -2,46(s), 3,94(s), 7,08(sl), 7,63(sl), 7,37(d; 2,5), 6,69(d; 2,5)

Espectroscopia de RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) – δ_C (padrão de hidrogenação, correlação estrutural) – 22,38 (CH_3, C-15), 56,30 (CH_3, C-16), 106,99 (CH, C-7), 108,44 (CH, C-5), 121,52 (CH, C-4), 110,48 (C, C-13), 113,90 (C, C-12), 124,73 (CH, C-2), 133,44 (C, C-11), 135,48 (C, C-14), 148,67 (C, C-3), 162,73 (C, C-1), 165,42 (C, C-8), 166,77 (C, C-6), 182,25 (C, C-10), 191,03 (C, C-9).

BA-2: Mistura esteroidal: sitosterol e estigmasterol



Fórmula molecular: $C_{29}H_{50}O$

Massa molar: 414 g/mol

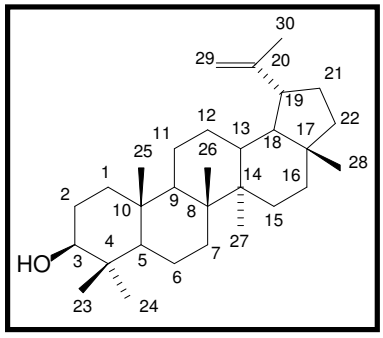
Aspecto físico: sólido branco de aspecto cristalino

Solubilidade : solúvel em clorofórmio

Faixa de fusão: entre 141,1 a 144,5 ^{o}C

Espectroscopia de RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) – δ_C (padrão de hidrogenação, correlação estrutural - 32,13 (CH_2, C-2), 72,04 (CH, C-3), 42,50 (CH, C-4), 121,95 (CH, C-6), 32,13 (CH_2, C-7), 32,13 (CH, C-8), 50,34 (CH, C-9), 36,36 (C , C-10), 20,04 (CH_2, C-11), 39,89 (CH_2, C-12), 42,50 (C, C-13), 57,08 (CH, C-14), 24,58 (CH_2, C-15), 28,47 (CH_2, C-16), 56,26 (CH, C-17), 12,08 (CH_3, C-18), 19,62 (CH_3, C-19), 36,36 (CH, C-20), 18,99 (CH_3, C-21), 34,15(CH_2/CH, C-22 – sitosterol), 26,27 (CH_2/CH, C-23-sitosterol), 130,00 (CH_2/CH, C-23-estigmasterol), 46,04 (CH, C-24), 29,35 (CH, C-25), 19.62 (CH_3, C-26), 19,24 (CH_3, C-27), 22,91 (CH_2, C-28), 12,26 (CH_3, C-29).

BA– 3: Lupeol



Fórmula molecular: $C_{30}H_{50}O$

Massa molar: 426 g/mol

Aspecto físico: sólido branco

Solubilidade : solúvel em clorofórmio

Faixa de fusão: entre 173 a 174 °C

Espectroscopia de absorção na região do IV (KBr, cm^{-1}) – 3342, 2945, 1637, 1379 e 1454.

Espectroscopia de RMN ^1H (500 MHz, $CDCl_3$) – δ_H (multiplicidade; constante de acoplamento) - 1,68(1H, m); 0,90(1H, m), 1,60 (1H, m), 3,19 (1H, dd), 0,68 (1H, m), 1,33 (1H, m), 1,39 (1H, m), 1,29 (1H, m), 1,21 (1H, m), 1,42 (1H, m), 1,09 (1H, m); 1,69 (1H, m), 1,66 (1H, m), 1,00 (1H, m), 1,49(1H, m), 1,38 (1H, m), 2,38 (1H, dt), 1,37 (1H, m), 1,92 (1H, m), 1,38 (1H, m), 1,18(1H, m), 0,97 (3H, s), 0,77 (3H, s), 0,83 (3H, s), 1,03 (3H, s), 0,95 (3H, s), 0,79 (3H, s), 4,57 (1H, sl), 4,69 (1H, sl).

Espectroscopia de RMN ^{13}C (500 MHz, $CDCl_3$) - δ_C (multiplicidade; constante de acoplamento) – 38,90 (C-1); 27,60 (C-2); 79,20 (C-3); 38,90 (C-4); 55,49 (C-5); 18,52 (C-6), 34,47(C-7); 40,20 (C-8); 50,63 (C-9); 37,36 (C-10); 21,12 (C-11); 25,32(C-12); 38,24 (C-13); 43,02(C-14); 27,64 (C-15); 35,78 (C-16); 43,02 (C-17); 48,49 (C-18); 48,19 (C-19); 151,18 (C-20); 29,91 (C-21); 40,20 (C-22); 28,19 (C-23); 15,58 (C-24); 16,18 (C-25); 15,58 (C-26); 14,75 (C-27); 18,21 (C-28); 109,54 (C-29); 19,51 (C-30).

9 REFERÊNCIAS

ACHENBACH, H.; STOCKER, M.; CONSTENLA, M. A. F. Chemical investigations of topical medicinal plants. XXI. Long chain alkil esters of ferulic and *p*-coumaric acid from *Bauhinia manca*. **Journal of Biosciences**, v. 41, n.1, p. 164-168, 1986.

ACHENBACH, H.; STOCKER, M.; CONSTENLA, M. A. F. Flavonoids and other constituents of *Bauhinia manca***. Phytochemistry**, v. 27, n. 6, p. 1835-1841, 1988.

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**, Carol Stream: Allured Publshing Corporation, 4a. ed., 2007.

ADEROGBA, M.A.; OGUNDAINI, A. O; ELOFF, J.N. Isolation of two flavonoids from *Bauhinia monandra* (Kurtz) leaves and their antioxidative effects. **African Journal of traditional complementary and Alternative Medicines,** v. 3, n. 4, p. 59-65, 2006.

ADEROGBA, M. A.; MCGAW, L. J.; OGUNDAINE, A. O.; ELOFF, J. N. Antioxidant activity and cytotoxicity study of the flavonol glycosides from *Bauhinia galpinii***. Natural Product Research**, v. 21, n. 7, p. 591-599, 2007.

ALBUQUERQUE, M.R.J.; SILVEIRA, E.R.; UCHOA, D.E.A.; LEMOS, T.L.G.; SOUZA, E.B.; SANTIAGO, G.M.P.; PESSOA, O.D.L. Chemical composition and larvicidal activity of the essential oils from *Euphatorium betonicaeforme* (D.C.) Baker (Asteraceae). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 22, p. 6708-6711, 2004.

ALENCAR, A.L.; SILVA, M.A.P.; BARROS, L.M. Florística e fitossociologia de uma área de cerradão na chapada do Araripe – Crato – CE. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, supl. 2, p. 18-20, 2007.

ALMANZA, G. R.; MOLLINEDO, P. A.; VILA, J. L.; CALLAPA, G.; SAUVAIN, M. Flavonoids of *Bauhinia guianensis*. **Revista Boliviana de Química**, v. 18, n. 1, p. 47-52, 2001.

ANJANEYULU, A.S.R.; REDDY, A. V. R.; REDDY, D. S. K.; WARD, S. R.; ADHIKESAVALU, D.; CAMERON, T. S. Pacharin: a new dibenzo(2,3-6,7)oxepin derivative from *Bauhinia racemosa* Lamk. **Tetrahedron**, v. 40, n. 21, p. 4245-4252, 1984.

ANJANEYULU, A.S.R.; REDDY, A.V.R.; REDDY, D.S.K.; CAMERON, T.S.; ROE, S.P. Racemosol: a novel tetracyclic phenol from *Bauhinia racemosa* Lamk. **Tetrahedron**, v. 42, n. 9, p. 2417-2420, 1986.

APISANTIYAKOM, S.; KITTAKOOP, P.; MANYUM, T.; KIRTIKARA, K.; BREMNER, J. B.; THEBTARANONTH, Y. Novel Biologically active bibenzyls from *Bauhinia saccocalyx* Perre., **Chemistry & Biodiversity**, v. 1, n. 11, p. 1694-1701, 2004.

ARAFA, R. Narigenin as antidhermatophyte flavonoid aglycone from *Bauhinia variegata*. **Journal of Microbiology**, v.51, p. 17-23, 2001.

ARATANECHEMUGE, Y.; HIBASAMI, H.; SANPI, K.; KATSUZAKI, H.; IMAI, K.; KOMIYA, T. Induction of apoptosis by lupeol isolated from mokumem (*Gossapinus malabarica* L. Merr) in human promyelotic leukemia HL-60 cells. **Oncology Reports**, v. 11, n. 7, p. 289-292, 2004.

ATHIKOMKULCHAI, S.; RUANGRUNGSI, N.; SEKINE, T.; SUMINO, M.; IGARASHI, K.; IKEGAMI, F. Chemical constituents of *Bauhinia sirindhorniae.* **Natural Medicines**, v. 57, n. 4, p. 150-153, 2003.

BAI, H.; ZHANG, Q.; XIA, Z.; LAO, A. Studies on the chemical constituents of *Bauhinia championii* Benth. **Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaif**, v. 16, n. 4, p. 312-313, 2004.

BARROSO, G.M; MORIM, M.P.; PEIXOTO, A.L.; ICHASO, C.L.F. **Frutos e sementes**: **Morfologia aplicada à sistemática de dicotiledôneas** 1a. ed., p. 87, Minas Gerais, 1999.

BETTARINI, F.; BORGONOVI, G. E.; FIORANTI, T.; GAGLIARDI, I.; CAPRIOLO, V.; MASSARDO, P.; OGOCHE, J. I. J.; HASSANALI, A.; NYANDAT, E.; CHAPYA, A. Antiparasic compounds from East-African plants-isolation and biological-activity of anonaine, matriacarianol, canthin-6-one and caryophyllene oxide. **Insect Science and its application**, v. 14, n. 1, p. 93-99, 1993.

BHARTIYA, H. P.; DUBEY, P.; KATIYAR, S. B.; GUPTA, P. C. A new chalcone glycoside from *Bauhinia purpurea.* **Phytochemistry**, v. 18, n. 4, p. 689-692, 1979.

BHARTIYA, H.P.; GUPTA, P.C. A chalcone glycoside from the seeds of *Bauhinia purpurea.* **Phytochemistry**, v. 20, n. 8, p. 2051, 1981.

BIONDO, E; MIOTTO, S.T.S.; WITTMANN, M.T.S. Citogenética de espécies arbóreas da subfamília Caesalpinioideae-Leguminosae do Sul do Brasil. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 3, p. 241-248, 2005a.

BIONDO, E; MIOTTO, S.T.S; WITTMANN, M.T.S. Números cromossômicos e implicações sistemáticas em espécies da subfamília Caesapinioideae (Leguminosae) ocorrentes na região sul do Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 28, n. 4, p. 797-808, 2005b.

BOONPHONG, S.; PUANGSOMBAT, P.; BARAMEE, A.; MAHIDOL, C.; RUCHIRAWAT, S.; KITTAKOOP, P. Bioactive compounds from *Bauhinia purpurea* possessing antimalarial, antimycobacterial, antifungal, anti-inflammatory, and cytotoxic Activities. . **Journal of Natural Products**, v. 70, n. 5, p.795-801, 2007.

BRACA, A.; DE TOM MASI, N.; DI BARI, L.; PIZZA, C.; POLIT, M.; MORELLI, I. Antioxidant principles from *Bauhinia tarapotensis*. **Journal of Natural Products**, v. 64, n. 7, p. 892-895, 2001.

BRÍGIDO, C. L. **Estudo dos constituintes químicos de *Bauhinia cheilantha* (Bongard) Steudel,** 2001, 150 p., Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

CALIXTO, J.B. Efficacy, safety, quality control, marketing and regulatory guidelines for herbal medicines (phytotherapeutic agents). **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 33, n. 2, p. 179-189, 2000.

CICCIA, G.; COUSSIO, J.; MONGELLI, E. Insecticidal activity against *Aedes aegypti* larvae of some medicinal South American plants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 72, n. 1-2, p. 185-189, 2000.

CHARIANDY, C.M.; SEAFORTH, C.E.; PHELPS, R.H.; POLLARD, G.V.; KHAMBAY, B.P. S. Screening of medicinal plants from Trindad and Tobago for antimicrobial and insecticidal properties. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 64, n. 3, p. 265-270, 1999.

CHECINEL FILHO, V.; YUNES, R.A.; Estratégias para obtenção de compostos farmacologicamente ativos a partir de plantas medicinais. Conceitos sobre modificação estrutural para otimização da atividade. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 99-105, 1998.

CHEN, C.C.; CHEN, Y.P.; HSU, H.Y.; CHEN, Y.L. New flavones from *Bauhinia championii* Benth. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 32, n. 1, p. 166-169, 1984.

CHEN, C.C.; HUANG, Y.L.; OU, J.C. Constituents of the stem of *Bauhinia championii*. **Pharmaceutical Chemistry Journal**, v. 46, n. 6, p. 485-489, 1994.

CHENG, S.S.; CHANG, H.T.; CHANG, S.T.; TSAI, K.H.; CHEN, W.J. Bioactivity of selected plant essential oils against the yellow fever mosquito *Aedes aegypti* larvae. **Bioresource Technology,** v. 89, n. 1, p. 99-102, 2003.

CONEGLIAN, I.R.M.; OLIVEIRA, D.M.T. Anatomia comparada dos limbos cotiledonares e eofilares de dez espécies de Caesalpinioideae (Fabaceae). **Revista Brasileira de Botânica**, v. 29, n. 2, p. 193-207, 2006.

COSTA, I.R.; ARAÚJO, F.S.; LIMA-VERDE, L.W. Flora e aspectos auto-ecológicos de um encrave de cerrado na chapada do Araripe, Nordeste do Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 18, n. 4, p. 759-770, 2004.

DA SILVA, K. L.; BIAVATTI, M. W.; LEITE, S. N.; YUNES, R. A.; DELLE MONACHE, F.; CECHINEL FILHO, V. Phytochemical and pharmacognostic investigation of *Bauhinia forficata* Link (Leguminosae). **Journal of Biosciences**, v. 55, n. 5-6, p. 478-480, 2000.

DA SILVA, K.L.; CECHINEL FILHO, V. Plantas do gênero *Bauhinia*: Composição química e potencial farmacológico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 449-454, 2002.

DE FARIA, R. A. P. G. **Estudo químico de *Bauhinia forficata* Link,** 2003, 153 p., Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

DE MENDONÇA, A.C.F.; DA SILVA , K.F.S.; DOS SANTOS, K.K.; RIBEIRO JÚNIOR, K.A.L.; SANT'ANA, A.E.G. Activities of some Brazilian plants against larvae of the mosquito *Aedes aegypti*. **Fitoterapia**, v. 76, n. 7-8, p. 629-636, 2005.

DE OMENA, M.C.; NAVARRO, D.M.A.F.; DE PAULA, J.E.; LUNA, J.S.; DE LIMA, M.R.F.; SANT'ANA, A.E.G. Larvicidal activities against *Aedes aegypti* of some brazilian medicinal plants. **Bioresource Techonology**, v. 98, n. 13, p. 2549-2556, 2007.

DHARMAGADDA, V.S.S.; NAIK, S.N.; MITTAL, P.K.; VASUDEVAN, P. Larvicidal activity of *Tagetes patula* essential oil against three mosquito species. **Bioresource Techonology**, v. 96, n. 11, p. 1235-1240, 2005.

DUARTE-ALMEIDA, J. M.; NEGRI, G.; SALATINO, A. Volatile oils in leaves of *Bauhinia* (Fabaceae Caesalpinioideae). **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 32 , n. 8, p. 747-753.

EL-DONDAITY, S. E.; MAHDY, M.; EL-HAMOULY, M.; AMMAR, H. Chemical and/or biological studies of *Bauhinia variegata* L. and *Cleome droserifolia* (Forssk.) Del. Growing in Egypt. **Egyptian Journal of Biomedical Sciences**, v. 19, n. 10, p. 181-203, 2005.

EL-HOSSARY, G. A.; SELIM, M. A.; EL SAYED, A.; KHALEEL, A. E. Study of the flavonoid content of *Bassia muricata* L. and *Bauhinia racemosa* Lam**. Bulletin of the Faculty of Pharmacy** (Cairo University)., v. 38, n. 2, p. 93-97, 2000.

ESTRADA, O.; HASEGAWA, M.; GONZALEZ-MUJICA, F.; MOTTA, N.; PERDOMO, E.; SOLORZANO, A.; MENDEZ, J.; MENDEZ, B.; ZEA, E.G. Evaluation of flavonoids from *Bauhinia megalandra* leaves as inhibitors of glucose-6-phosphatase system. **Phytotherapy Research,** v. 19, n. 10, p. 859-863, 2005.

FEITOSA, E.M.A.; ARRIAGA, A.M.C.; LEMOS, T.L.G.; LIMA, J.Q.; VASCONCELOS, J.N.; OLIVEIRA, M.C.F.; SANTIAGO, G.M.P.; NASCIMENTO, R.F. *Zanthoxylium articulatum* Engler (Rutaceae) essential oil: Chemical composition and larvicidal activity. **Journal of Essential Oil Research**, v. 19, n.5, p. 384-386, 2007.

FERREIRA, M.; PRISTA, L.N.; ALVES, A.C. Chemical study of bark of *Bauhinia thonningii*. **Garcia de Orta**, v. 11, n.1, p. 97-105, 1963.

FOGLIO, M.A.; QUEIROGA, C.L.; SOUSA, I.M.O;, RODRIGUES, R.A.F. Plantas medicinais como fonte de recursos terapêuticos: um modelo multidisciplinar. **Revista Multiciência**, v. 17, n. 7, p. 1-8, 2006.

GADELHA, D.P.; TODA, A.T. Biologia e comportamento do *Aedes aegypti*. **Revista Brasileira de Malariologia e Doenças Tropicais**, v. 37, n. 1, p. 29-36, 1985.

GADOTTI, V. M.; SCHMELING, L. O.; LEONARDO, O.; MACHADO, C.; LIZ, F. H.; CECHINEL FILHO, V.; MEYRE-SILVA, C.; SANTOS, A. R. S. Antinociceptive action of the extract and the flavonoid quercitrin isolated from *Bauhinia microstachya* leaves. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 57, n. 10, p. 1345-1351, 2005.

GLUBER, D. *Aedes aegypti* and *Aedes aegypti*-borne disease control in the 1990"s: top down or bottom up. **American Journal of Tropical Medicine Hygiene**, v. 40, p. 571-578, 1989.

GOAD, J. L. **Methods in Plant Biochemistry**. v.7, p. 369, London, 1991.

GONZALEZ-MUJICA, F.; MOTTA, N.; ESTRADA, O.; PERDOMO, E.; MENDEZ, J.; HASEGAWA, M. Inhibition of hepatic neoglucogenesis and glucose-6-phosphatase by quercetin 3-O-α-(2”-galloyl)rhamnoside isolated from *Bauhinia megalandra* leaves. **Phytotherapy Research**, v. 19, n. 7, 624-627, 2005.

GOTTLIEB, O.R.; MAGALHÃES, M.T. Modified distillation trap.**Chemical Analyst,** v. 49, p. 114, 1960.

GRAMOSA, N.V.; FREITAS, J. V. B, NETO, M. N. L; SILVEIRA, E. R.; NUNES, E. P. Volatile components of the Essential oil from *Bauhinia ungulata* L. **Journal of Essential Oil Research**, n. 6, v. 21, p. 495-496, 2009.

GUNN, C. R. Fruits and seeds of genera in the subfamily Mimosideae (Fabaceae). **Technical Bulletin**., n. 1681, p. 1-194, 1984.

GUPTA, A. K.; VIDYAPATI, T. J.; CHAUHAN, J. S. 5,7-dihydroxyflavanone-4-O’-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranoside from the stem of *Bauhinia variegata.* **Indian Journal Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 85-86, 1979.

GUPTA, A. K.; VIDYAPATI, T. J.; CHAUHAN, J. S. Chemical examination of the stem of *Bauhinia variegata*. **Planta Medica**, v. 38, n. 2, p. 174-176, 1980.

GUPTA, A. K.; CHAUAN, J. S. Constituents from the stem of *Bauhinia variegata*. **National Academy Science Letters**, v. 7, n. 1, p. 15-16, 1984.

GUPTA, M.P. Plantas medicinales iberoamericanas. **Journal of Ethnopharmacology**. v. 53, n. 1, p. 55-56, 1995.

HOSTETTMANN, K.; QUEIROZ, E.F.; VIEIRA, P.C. A importância das plantas medicinais: Princípios ativos de plantas superiores. **Série de Textos da Escola de Verão em Química – IV**, São Carlos, SP, Ed. UFSCar, p.152, 2003.

IRIBARREN, A. M.; POMILIO, A. B. Components of *Bauhinia candicans*. **Journal of Natural Product**, v. 46, n. 5, p. 752-753, 1983.

IRIBARREN, A. M.; POMILIO, A. B. Sitosterol-3-O-α-riburonofuranoside from *Bauhinia candicans*. **Phytochemistry**, v. 24, n. 2, p. 360-361, 1985.

IRIBARREN, A. M.; POMILIO, A. B. Sitosterol 3-O-β-D-xylopyranoside from *Bauhinia candicans*. **Phytochemistry**, v. 26, n. 3, p. 857-858, 1987.

IRIBARREN, A.M.; POMILIO, A.B. Steroidal glycosides, flavonoids, and other components of *Bauhinia uruguayensis*. **Anales de la Asociación Química Argentina,** v. 77, n. 4, p. 461-466, 1989.

JAIN, S.; SRIVASTAVA, B. K. Flavonoids from the seedcoat of *Bauhinia racemosa*. **Oriental Journal of Chemistry**., v. 17, n. 3, p. 521-522, 2001.

JAIN, K. S.; PATHAK, V.; SRIVASTAVA, B. K. Characterization of flavonoids from seed coat of *Bauhinia racemosa*. **Asian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 1067-1068, 2002

JAIN, R.; ALAM, S.; SAXENA, U. A New tetracyclic phenol and other constituents from the roots of *Bauhinia racemosa*. **Indian Journal of Chemistry**, v. 41, n. 6, p. 1321-1322, 2002.

JAIN, R.; SAXENA, U.; RATHORE, K.; JAIN, S.C. Bioactivities of polyphenolics from the roots of *Bauhinia racemosa*. **Archives of Pharmacal Research,** v. 31, n. 12, p. 1525-1529, 2008.

JOLY, A.B. **Botânica - Introdução à Taxonomia Vegetal**. 4a. ed, p. 41, São Paulo, 1977.

KAEWAMATAWONG, R.; KITAJIMA, M.; KOGURE, N.; TAKAYAMA, H. Flavonols from *Bauhinia malabarica*. **Journal of Natural Medicines**, v. 62, n. 3, p. 364-365, 2008.

KIRAN, S.R.; BHAVANI, K.; DEVI, P.S.; RAO, B.R.R.; REDDY, K.J. Composition and larvicidal activity of leaves and stem essential oils of *Chloroxylon swietenia* DC against *Aedes aegypti* and *Anppheles stephensi*. **Bioresource Techonology**, v. 97, n. 18, p. 2481-2484, 2006.

KITTAKOOP, P.; KIRTIKARA, K.; TANTICHAROEN, M.; THEBTARANNONTH, Y. Antimalarial preracemosols A and B, possible biogenetic precursors of racemosol from *Bauhinia malabarica* Roxb. **Phytochemistry**, v. 55, n. 4, 349-352, 2000.

KITTAKOOP, P.; NOPICHAI, S.; THONGON, N.; CHARONENCHAI, P.; THEBTARANNONTH, Y. Bauhinoxepins A e B: New antimycobacterial dibenzo[b,f]oxepins from *Bauhinia saccocalyx*. **Helvetica Chimica Acta**, v. 87, n. 1, p. 175-179, 2004.

KUO, Y.H.; YEH, M.H. Chemical constituents of heartwood of *Bauhinia purpurea*. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 44, n. 4, p.379-383, 1997.

KUO, Y.H.; YEH, M.H.; HUANG, S.L. A novel 6-butyl-3-hidroxyflavanone from heartwood of *Bauhinia purpurea.* **Phytochemistry**, v. 49, n. 8, p. 2529-2530, 1998.

KUO, Y. H.; CHU, P. H.; CHANG, C. I. Chemical studies of the bark of *Bauhinia purpurea*. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 46, n. 10, p. 1630-1631, 1998.

LAUX, D. O.; STEFANI, G. M.; GOTTLIEB, O. R. The chemistry of brazilian Leguminosae. Part 62. Bausplendin. A dimethylenedioxyflavone from *Bauhinia splendens.* **Phytochemistry**, v. 24, n. 5, p. 1081-1084, 1985.

LOZOYA, X.; AGUILAR, A.; CAMACHO, J.R. Encuesta sobre el uso actual de plantas em la medicina tradicional mexicana. **Revista Médica,** v. 5, n. 25, p. 283–291, 1987.

LUNA, J.L.; DOS SANTOS, A.F.; DE LIMA, M.R.F.; DE OMENA, M.C.; DE MENDONÇA, F.A.C.; BIEBER L.W.; SANT'ANAA, A.E.G. A study of the larvicidal and moluscicidal of some medicinal plants from Northeast Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 97, n. 2, p. 199-206, 2005.

MAHESWARA, M.; RAO, Y. K.; SIDDAIAH, V.; RAO, C. V.; Isolation of new chalcone from the leaves of *Bauhinia variegata*. **Asian of Journal Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 419-422, 2006.

MAILLARD, M. P.; RECIO-IGLESIAS, M. C.; SAADOU, M.; STOECKLI-EVANS, H.; HOSTETTMANN, K. Novel antifungal tetracyclic compounds from *Bauhinia rufescens* Lam. **Helvetica Chimica Acta**, v. 74, n. 4, p. 791-799, 1991.

MAILLARD, M.; MARSTON, A.; HOSTETTMANN, K. Search for molluscicidal and larvicidal agents from plants. In: Balandrin, M. (ed.). **Human Medicinal Agents From Plants**, American Chemical Society, 1993.

MAIA-NETO, M.; ANDRADE-NETO, M.; BRAZ-FILHO, R.; LIMA, M. A. S.; SILVEIRA, E. R. Flavonoids and alkaloids from leaves of *Bauhinia ungulata* L. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 36, n. 3, p. 227-229, 2008.

MENEZES, J.E.S.A.; LEMOS, T.L.G.; SILVEIRA, E.R.; PESSOA, O.D.L.; SANTIAGO, G.M. P.; NASCIMENTO, R.F. Chemical composition and larvicidal activity of the essential oil from leaves of *Cordia globosa* (Jacq.) H.B.K. from Northeastern Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v. 18, p. 253-255, 2006.

MITSCHER, L.A.; DRAKE, S.; GOLLAPUDI, S.R.; ORKWUTE, S.K. A modern look at folkloric use of anti-infective agents. **Journal of Natural Products**, v. 50, n. 6, p. 1025-1040, 1997.

MIYAZAWA, M.; WATANABE, H.; UMEMOTO, K. P.; KAMEOKA, H. Inhibition of acetylcholinesterase activity by essential oils of *Mentha* species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 9, p. 3431-3434, 1998.

MONTANARI, C.A. Química medicinal: contribuição e perspectiva no desenvolvimento da farmacoterapia. **Química Nova,** v. 18, n. 1, p. 56-64, 1995.

MURUGAN, K.; MURUGAN, P.; NOORTHEEN, A. Larvicidal and repellent potencial of *Albizzia amara* Boivin and *Ocimum basilicum* Linn against dengue vector, *Aedes aegypti* (Insecta: Diptera: Culicidae). **Bioresource Techonology**, v. 98, n. 1, p. 198-201, 2007.

NETO, M. M., **Contribuição ao conhecimento químico de plantas do Nordeste do Brasil: *Bauhinia ungulata* L. (Leguminoseae),** 2006, 149 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

NODARY, R.O.; GUERRA, M.P. **Biodiversidade: aspectos biológicos, geográficos, legais e éticos**. In: SIMÕES, O.M.C.; SCHENKEL, R.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 36a. ed., Porto Alegre/Florianópolis: Editora da Universidade UFRGS/ Editora da UFSC, p.13-26, 1999.

OLEA, R. S. G.; ROQUE, N. F. Análise de misturas de triterpenos por RMN ^{13}C. **Química Nova**, v. 13, n. 4, p. 278-281, 1990.

OLIVEIRA, F. **Fundamentos de farmacobotânica**. 2a. ed., São Paulo, ed. Atheneu, v. 1, p.15, 1998.

OLIVEIRA, D.M.T. Morfologia comparada de plântulas e plantas jovens de leguminosas arbóreas nativas: espécies de *Phaseoleae, Sophoreae, Swartzieae e Tephrosea*. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 24, n. 1, p. 85-97, 2001.

OLIVEIRA, M.F.; LEMOS, T.L.G.; MATTOS, M.C.; SEGUNDO, T.A.; SANTIAGO, G.M.P.; BRAZ-FILHO, R. New enamines derivatives of lapachol and biological activity. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 74, n. 2, p. 211-221, 2002.

ORKWTE, S.K.; NDUKWE, G.I.; WATANABE, K.; OHNO, N. Isolation of griffonilide from the stem bark of *Bauhinia thonningii*. **Journal of Natural Products**, v. 49, n. 4, p. 716-717, 1985.

PACCIARONI, A. D.; MONGELLI, E.; ESPINAR, L. A.; ROMANO, A.; SILVA, G. L. Bioactive constituents of *Coniza albida*. **Planta Medica**, v. 66, n. 7, p. 720-723, 2000.

PAULA, A. C. C. F. F.; ALVARENGA, A. A.; BLATT, C. T. T.; YOUNG, M. C. M.; LADEIRA, A. M. Phenolic constituents of young plants of *Bauhinia forficata*. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 5, n. 1, p. 11-13, 2002.

PETTIT**,** G. R.; NUMATA, A.; IWAMOTO, C.; USAMI, Y.; YAMADA, T.; OHISHI, H.; CRAGG, G. M. Antineoplastic Agents. 551. Isolation and Structures of Bauhiniastatins 1-4 from *Bauhinia purpurea*. **Journal of Natural Products**, v. 69, n. 3, p. 323-327, 2006.

PITASAWAT, B.; CHAMPAKAEW, D.; CHOOCHOTE, W.; JITPAKDI, A.; CHAITHONG, U.; KANJANAPOTHI, D.; RATTANACHANPICHAI, E.; TIPPAWANGKOSOL, P.; RIYONG, D.; TUETUN, B.; CHAIYASIT, D. Aromatic plant-derived essential oil: An alternative larvicide for mosquito control. **Fitoterapia**, v. 78, n. 3, p. 205-210, 2007.

PIZZOLATTI, M. G.; CUNHA, A. Jr.; SZPOGANICZ, B.; DE SOUSA E.; BRAZ-FILHO, R.; SCHRIPSEMA, J. Flavonoid glycosides from leaves and flowers of *Bauhinia forficata* (Leguminosae). **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 466-469, 2003.

PRABHAKAR, P.; GHANDIDASAN, R.; RAMAN, P.V.; KRISHNASAMY, N.R.; NANDURI, S. De-O-methylracemosol: a tetracyclic 2,2-dimethylchroman from the roots of *Bauhinia racemosa*. **Phytochemistry**, v. 36, n. 3, p. 817-818, 1994.

PRAJAPATI, V.; TRIPATHI, A.K.; AGGARWAL, K.K.; KHANUJA, S.P.S. Insecticidal, repellent and oviposition-deterrent activity of selected essential oils against *Anopheles stephensi*, *Aedes aegypti* and *Culex quinquefasciatus*. **Bioresource Techonology**, v. 96, n. 16, p. 1749-1757, 2005.

PRAKASH, A.; KHOSA, R.L. Chemical studies on *Bauhinia racemosa*. **Current Science**, v. 45, n. 19, p. 705-707, 1976.

RABATE, J. Presence of quercitroside (quercitrin) in leaves of *Bauhinia reticulata* D. C. **Journal de Pharmacie et de Chemie,** v. 28, p. 435-437, 1938.

RAHMAN, W.; BEGUM, S. J. Flower pigments: flavonoids from the white flowers of *Bauhinia variegata*. **Naturwissenschaften**., v. 53, n. 15, p. 385, 1966.

RAMACHANDRAN, R.; JOSHI, B.C. Chemical examination of *Bauhinia purpurea* flowers. **Current Science**, v. 36, n. 21, p. 574-575., 1967.

RAO, Y.K.; FANG, S.H.; TZENG, Y.M. Antiinflammatory activities of flavonoids and a triterpene caffeate isolated from *Bauhinia variegata*. **Phytotherapy Research**, v. 22, n. 7, p. 957-962, 2008.

RIBEIRO, W.H.F.; VASCONCELOS, J.N.; ARRIAGA, A.M.C,; DE OLIVEIRA, M.C.F.; ANDRADE-NETO, M.; LEMOS, T.L.G.; SANTIAGO, G.M.P.; NASCIMENTO, R.F.; MAFEZOLI, J. *Tephrosia toxicaria* Pers essential oil: Chemical composition and larvicidal activity, **Natural Product Communications**, v. 1, n. 5, p. 391-393, 2006.

SANTIAGO, G.M.P.; LEMOS, T.L.G.; PESSOA, O.D.L.; ARRIAGA, A.M.C.; MATOS, F.J. A.; LIMA, M.A.S.; SANTOS, H.S.; LIMA, M.C.L.; BARBOSA, F.G.; LUCIANO, J.H.S.; SILVEIRA, E.R.; DE MENEZES, G.H.A. Larvicidal activity against *Aedes aegypti* L. (Díptera: Culicidae) of essential oils of *Lippia* species from Brazil. **Natural Product Communications**, v. 1, n. 7, p. 573-576, 2006.

SANTOS, R.P.; NUNES, E.P.; NASCIMENTO, R.F.; SANTIAGO, G.M.P.; DE MENEZES, G.H.A.; SILVEIRA, E.R.; PESSOA, O.D.L. Chemical composition and larvicidal activity of the essential oils of *Cordia leucomalloides* and *Cordia curassavica* from the Northeast of Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 1027-1030, 2006**.**

SARTORELLI, P.; CORREA, D. S. Constituents of Essential oil from *Bauhinia forficata* Link. **Journal of Essential Oil Research**, n. 5, v. 19, p. 468-469, 2007.

SHANG, X.; LI, S.; WANG, Y.; WANG, S.; YANG, Y.; SHI, J. Chemical constituents of *Bauhinia aurea*. **Zhongguo Zhongyao Zazhi**, v. 31, n. 23, p. 1953-1955, 2006.

SHANG, X.; LI, S.; WANG, Y.; WANG, S.; YANG, Y.; SHI, J. Dihydroflavonol glycosides and flavan-3-ols from *Bauhinia aurea*. **Zhongguo Zhongyao Zazhi**, v. 32, n. 9, p. 815-818, 2007.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7a. ed. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.

SIMAS, N.K.; LIMA, E.C.; CONCEIÇÃO, S.R.; KUSTER, R.M.; DE OLIVEIRA FILHO, A.M.; LAGE, C.L.S. Produtos naturais para o controle da transmissão da dengue – Atividade larvicida de *Myroxylon balsamum* (óleo vermelho) e de terpenóides e fenilpropanóides. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 46-49, 2004.

SINGH, R.S.; PANDEY, H.S.G. Two new long chain compounds *Bauhinia variegata* Linn. **Indian Journal of Chemistry (section B)**, v. 45, n. 9, p. 2151-2153, 2006.

SMETANINA, O.F.; KALINOVSKII, A.I.; KHUDYAKOVA, Y.V.; SLINKINA, N.N.; PIVKIN, M.V., KUZNETSOVA, T.A. Metabolites from the marine fungus *Eurotium repens*. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 43, n. 4, p. 395-398, 2007.

SOSA, S.; BRACA, A.; ALTINIER, G.; DELLA-LOGIA, R.; MORELLI, I.; TUBARO, A. Topical anti-inflammatory activity of *Bauhinia tarapotensis* leaves. **Phytomedicine**, v. 9, n. 7, p. 646-653, 2002.

SUBRAMANIAN, S.S.; NAIR, A.G.R. Isolation of isoquercitrin from the flowers of *Bauhinia tomentosa*. **Indian Journal of Chemistry (section B)**, v. 1, n. 10, p. 450, 1963.

SULTANA, S.; LLYAS, M.; KAMIL, M.; SHAIDA, W. A. Chemical investigation of *Bauhinia vahlii* Linn.**Journal of the Indian Chemical Society**, v. 62, n. 4, p. 337-338, 1985.

TANG, X.; YUAN, C.; ZHANG, Z.; ZHOU, M. Chemical constituents of *Bauhinia hupehara* Craib. **Zongguo Zhongyao Zazhi**, v. 17, n. 10, p. 613-615, 1992.

TESK, M.; TRENTINI, A.M.M. **Compêndio de fitoterapia**. 3a. ed., Curitiba, v. 1, p. 318, 1995.

TIWARI, K. P.; MASOOD, M.; RATHORE, Y. K. S. Flavonoid constituents of bark of *Bauhinia retusa*. **NATO ASI Series, Serie. C**., v. 48, n. 3, p. 183-184, 1978.

UGAZ, O. L. **Investigación Fitoquímica.** 2a. ed., Peru, p. 296-297, 1994.

VAN DEN DOLL, H.; KRATZ, P.D. A generalization of the retention index system inclueding linear temperature programmed gas – liquid partition chromatography. **Journal Chomatography,** v. 11, p. 463-471, 1963.

VAZ, A.M.S.F.; TOZZI, A.M.G.A. Aculeatae, a new series in *Bauhinia* Section Pauletia (Leguminosae, Caesalpinioideae, Cercidae). **Novon a Journal of botanical nomenclature from the Missoure Botanical Garden**, v. 13, n. 1, p. 141-144, 2003.

VIANA, E. P.; SANTA-ROSA, R. S.; ALMEIDA, S. S. M. S.; SANTOS, L. S. Constituents of the stem bark of *Bauhinia guianensis*. **Fitoterapia**, v. 70, n. 1, p. 111-112, 1999.

WU, Z. B.; ZHAO, Y. Y.; YANG, X. W.; LIANG, H. Flavonoids from *Bauhinia glauca* subsp. *Pernervosa*. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 57, n. 6, p. 628-631, 2009a.

WU, Z.; WANG, B.; ZHAO, Y.; YANG, X.; LIANG, H. Chalcones from *Bauhinia glauca* subsp. *Pernervosa*. **Zongguo Zhongyao Zazhi**, v. 34, n. 13, p. 1676-1678, 2009b.

YADAVA, R. N.; TRIPHATI, P. A novel flavone glycoside from the stem of *Bauhinia purpurea*. **Fitoterapia**, v. 71, n. 1, p. 88-90, 2000.

YADAVA, R. N.; REDDY, V. M. S. A new flavone glicoside, 5-hydroxy-7,3',4',5'-tetramethoxyflavone 5-O-β-D-xylopyranosyl-(1→2)-α-L-rhamnopyranoside from *Bauhinia variegata* Linn. **Journal of Asian Natural Products Research**, v. 3, n. 4, p. 341-346, 2001.

YADAVA, R. N.; SODHI, S. A novel flavone glycoside 6,4'-dihydroxi-3'-prenyl-3,5,7,5'-tetramethoxy flavone 6-O-α-L-rhamnopyranoside from the seeds of *Bauhinia purpurea*. **Asian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 529-533, 2001.

YADAVA, R. N.; REDDY, V.M. S. Anti-inflammatory activity of a novel flavonol glycoside from the *Bauhinia variegata* Linn. **Natural Product Research**, v. 17, n. 3, p. 165-169, 2003.

YADAVA, R. N.; JAIN, S. Anti-inflammatory activity of a flavone glicoside from *Bauhinia retusa* Roxb. **Journal of the Institution of Chemists (India)**, v. 75, n. 4, p. 113-116, 2003.

YADAV, S.; BHADORIA, B. K. Two dimeric flavonoids from *Bauhinia purpurea*. **Indian Journal of Chemistry,** v. 44, n. 12, p. 2604-2607, 2005.

YANG, D. P.; MICHEL, L.; CHAUMONT, J. P.; MILLET-CLERC, J. Use of caryophyllene oxide as an antifungal agent in an in vitro experimental model of onychomycosis. **Mycopathologia**, v. 148, n. 2, p. 79-82, 2000.

ZHAO, Y.; CUI, C.; CAI, B.; HAN, B.; SUN, Q. Study on the constituents with anticancer activities of alkaloids from *Bauhinia variegata* L. **Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi**, v. 14, n. 3, p. 169-171, 2004a.

ZHAO, Y.; CUI, C.; CAI, B; SUN, Q. Isolation and identification of chemical constituents from *Bauhinia variegata* L. **Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi**, v. 14, n. 5, p. 294-297, 2004b.

ZHAO, Y.; CUI, C.; CAI, B; SUN, Q. S. A new phenanthraquinone from the stems of *Bauhinia variegata* L. **Journal of Asian Natural Products Research**, v. 7, n. 6, p. 835-838, 2005a.

ZHAO, Y.; CUI, C.; CAI, B; SUN, Q. Chemical constituents from *Bauhinia variegata* L., **Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi**, v. 15, n. 5, p. 302-304, 2005b.

ZHAO, Y. Y.; CUI, C. B.; SUN, Q. S. Inhibitory effect on the proliferation of human chronic myeloid leukemia K562 cells of bauhinione from *Bauhinia variegata*. **Sheniang Yaoke Daxue Xuebao**, v. 24, n. 2, p. 109-112, 2007.