

CONSTITUINTES QUÍMICOS DA FRAÇÃO HEXÂNICA DAS CASCAS DE EMBIRIBA (*Xylopia sericea*)

Rubens S. Soares¹; Enedina R. da S. Neta¹; Lucas T. dos Santos¹; Sâmia D. L. de Freitas¹, S. G. de Lima¹

¹ Departamento de Química, UFPI, Teresina, PI, 64049-550, Brasil
soares@ufpi.edu.br

Palavras-Chave: Annonaceae, compostos químicos, fitoquímica.

Introdução

Entre as famílias botânicas de destaque no estudo de plantas medicinais, a Annonaceae se sobressai por ser essencialmente tropical e subtropical, composta por árvores com folhas dísticas alternadas, bem como alguns arbustos e lianas, e que reúne 135 gêneros registrados e cerca de 1.500 espécies. No Brasil, são encontradas 385 espécies, das quais 158 são endêmicas, sendo a maioria (aproximadamente 259 espécies) encontrada na região amazônica (Lobão *et al.*, 2005). Esta família contém um número significativo de espécies de plantas com relevância econômica devido aos seus frutos comestíveis em todo o mundo, como na América tropical, Austrália, África, Índia, Malásia e Europa Mediterrânea (Shashirekha *et al.*, 2008). Muitas espécies dessa família são utilizadas por seus frutos carnudos e comestíveis e outras por suas propriedades aromáticas, picantes, medicinais ou mecânicas. Talvez os mais agradáveis, e mais amplamente conhecidos, sejam o óleo essencial da espécie asiática ylang-ylang (*Cananga odorata* (Lam.) Hook.f. & Thomson) e os frutos comestíveis de várias espécies do gênero neotropical *Annona* L (Chatrou *et al.*, 2012). Estudos químicos com espécies desta família relataram o isolamento de terpenoides (principalmente diterpenos), óleos essenciais cuja composição é predominantemente de monoterpenos e sesquiterpenos, e alcaloides, especialmente alcaloides isoquinolínicos (Almeida *et al.*, 2012).

Dentre os gêneros de Annonaceae, *Xylopia* é o segundo maior da família com cerca de 160 espécies distribuídas na América do Sul, América central, África e Ásia. As plantas desse gênero produzem frutos característicos compostos por cachos de monocarpas digitiformes, que caem naturalmente quando maduros, exibindo suas sementes contra um endocarpo de coloração contrastante (Johnson *et al.*, 2018). Este gênero produz uma variedade de metabólitos secundários incluindo alcaloides, amidas, lignóides e terpenoides, e tem sido investigado como fonte potencial de acetogeninas, compostos esses que apresentam uma ampla variedade de propriedades biológicas (Silva *et al.*, 2015). Além disso, *Xylopia* possui um potencial amplo e diversificado de propriedades biológicas entre os quais se destacam citotoxicidade, propriedades antitumorais, antiparasitárias, antimicrobiais, inseticidas e antiplasmodiais. Entre suas espécies, *Xylopia sericea* St. Hill, conhecida popularmente como pimenta de macaco, pindaíba, pindaíba branca e embiriba, se destaca por ser uma planta nativa do Brasil, de porte arbustivo a arbóreo, com altura variando de 5 a 50 m. Estudos fitoquímicos dessa espécie identificaram alcaloides aporfinicos, diterpenos do tipo caurano e flavonoides glicosilados derivados de kampeferol e quercetina presentes nas folhas da planta (Reis, 2021).

Diante da relevância farmacológica do gênero *Xylopia* e da escassez de estudos de *Xylopia sericea*, este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização química da fração hexânica das cascas do caule. Para isso, foi realizada uma análise por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas, visando ampliar o conhecimento sobre os constituintes presentes e suas potenciais aplicações, contribuindo para o entendimento do valor fitoquímico da espécie.

Material e Métodos

As cascas de *Xylopia sericea* foram coletadas em 28 de outubro de 2024, no município de Paulino Neves (MA), secas à temperatura ambiente e posteriormente trituradas em moinho de facas. O material vegetal foi submetido ao processo de maceração com etanol, em quatro etapas sucessivas, com intervalos de quatro dias entre cada extração. As soluções resultantes foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida em evaporador rotativo. Em seguida, a água residual foi removida por liofilização, obtendo-se o extrato bruto seco. Esse extrato foi submetido a cromatografia em coluna filtrante com gel de sílica (5×50 cm, 80 g), utilizando hexano (100%) como fase móvel. Ao final, o solvente foi removido por evaporação rotativa, originando a fração hexânica das cascas de *X. sericea*.

A fração hexânica foi transesterificada e esterificada seguindo o método de Hartman e Lago (1973), adaptado por Maia e Rodrigues-Amaya (1993). Para isso, uma alíquota de 100 mg foi adicionada em um tubo de ensaio com tampa de 30 mL. Logo depois, foi adicionado 3 mL de uma solução 2 mol L^{-1} de NaOH dissolvida em MeOH, em seguida o tubo de ensaio foi agitado em um Vortex por 1 minuto e, depois, aquecido em banho maria a 70°C por 5 minutos. Após esse tempo, o tubo de ensaio foi imediatamente resfriado com água corrente até alcançar a temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se 5 mL de solução esterificante (preparada com 3 mL de H_2SO_4 , 60 mL de MeOH e 2 g de NH_4Cl) seguida de agitação por 5 minutos no Vórtex e, depois, aquecido em banho maria por mais 5 minutos e resfriado com água corrente até a temperatura ambiente. Após essa etapa, 6 mL de uma solução saturada de NaCl foi adicionada seguida de agitação no Vórtex por 30 segundos. Por fim, adicionou-se 5 mL de hexano com posterior agitação no Vórtex por 30 segundos. Depois de todo esse procedimento, a amostra ficou em repouso por 1 h até a fase orgânica separar totalmente do sobrenadante, essa fase orgânica foi coletada com uma pipeta e armazenada em um frasco devidamente etiquetado como fração hexânica transesterificada-esterificada (FHTE). No dia seguinte, um excedente da fase orgânica foi coletado e armazenado em um novo frasco como excedente da fração hexânica transesterificada-esterificada (FHTEe).

A análise de FHTEe foi realizada em um cromatógrafo a gás de modelo GCMS QP2010SE da Shimadzu®, equipado com autoinjeter AOC-5000 (Shimadzu®). Para a separação cromatográfica, foi empregada uma coluna de fase normal SLB-5MS ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$), com espessura de filme interno de $0,10 \mu\text{m}$, empacotada com 5% difenil e 95% dimetilsiloxano. As condições operacionais foram: temperatura inicial de 70°C , mantidos por 2 minutos (min), com taxa de aquecimento de 6°C min^{-1} , até temperatura final de 310°C , mantidos por 10 min. O espectrômetro de massas do tipo quadrupolo é operado o modo 'scan', com faixa de massa de 47-650 Da. A fonte de íons foi programada no modo ionização por elétrons (IE) a 70 eV, o tempo de aquisição dos cromatogramas de 62 min., com 10 min de corte de solvente. A identificação foi realizada por comparação espectral com dados das bibliotecas WILEY® e NIST®.

Resultados e Discussão

A análise da fração hexânica das cascas de *Xylopia sericea* por CG-EM revelou um conjunto de metabólitos de baixa polaridade, como terpenoides (mono-, sesqui- e diterpenos), ésteres de ácidos graxos e derivados oxigenados, evidenciados na Figura 1.

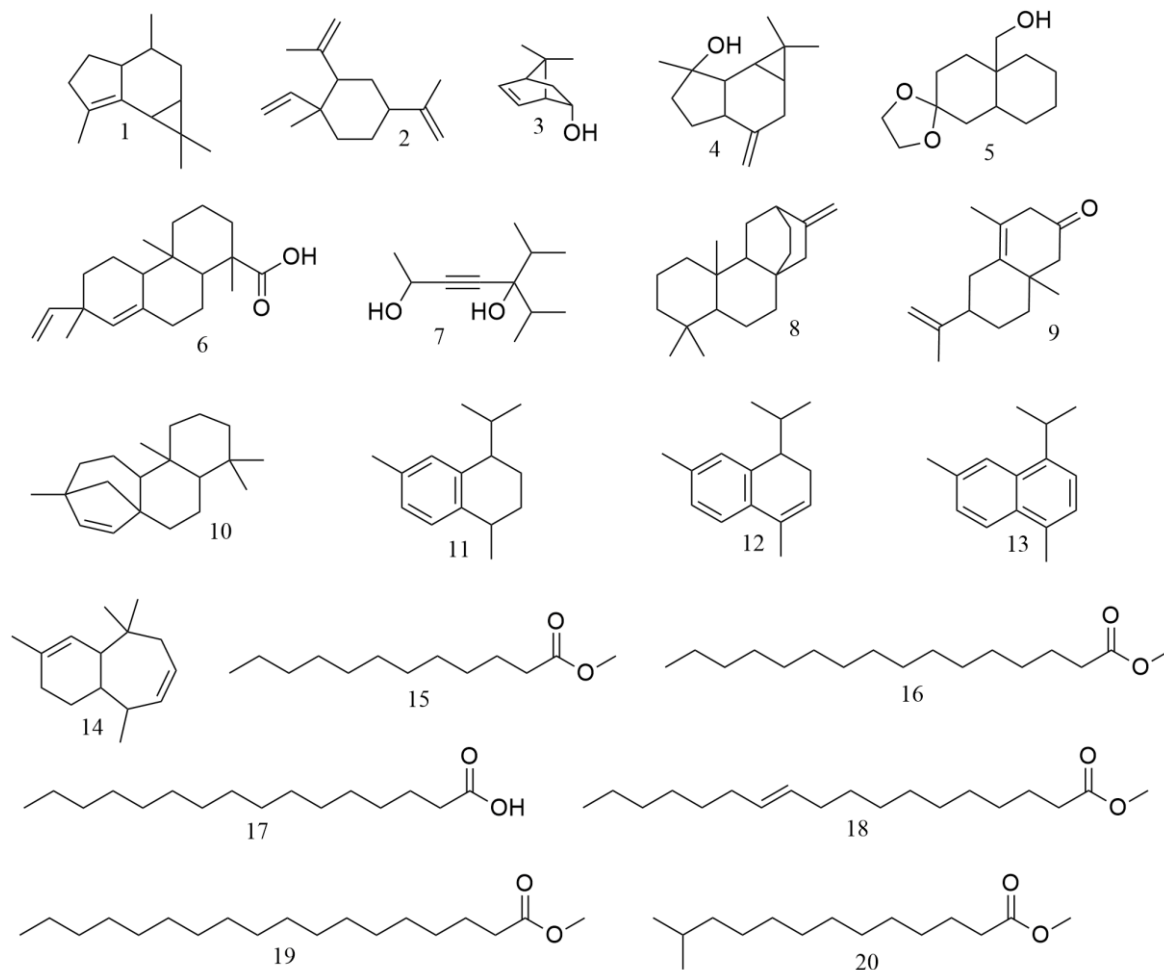
Entre os terpenoides, destacam-se β -elemeno (2), α -gurjuneno (1), α -calacoreno (12), cadaleno (13), beyereno (10), atisereno (8), cadina-1,3,5-trieno (11) e cis-(-)-2,4a,5,6,9a-hexahidro-3,5,5,9-tetrametil(1H)benzociclohepteno (14), espatulenol (4), este último já relatado na espécie *Xylopia emarginata* (Moreira, 1999). Foram também identificados compostos do grupo dos álcoois terpenoides, como o 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]hept-5-en-2-ol (3). Além dos terpenos, observou-se a presença de ésteres metílicos de ácidos graxos, incluindo dodecanoato de metila (15), 12-metiltridecanoato de metila (20), 14-metilpentadecanoato de metila (16), 11-octadecenoato de metila (18) e estearato de metila (19). Outro composto relevante foi o ácido palmítico (17), um ácido graxo saturado de ampla ocorrência em óleos

vegetais, associado a atividades antimicrobianas e cicatrizantes. A fração apresentou ainda derivados oxigenados de maior complexidade estrutural, como a 2(1H)naftalenona, 3,5,6,7,8,8a-hexahidro-4,8adimetil-6-(1-metiletênio) (9), o (1',3',4',5',6',7'-hexahidro-espiro[[1,3]dioxolano-2,2'-naftalen]-4'a-il)-metanol (5) e o 6-metil-5-isopropil-3-heptino-2,5-diol (7), que contribuem para a diversidade química do extrato e podem estar relacionados a propriedades biológicas ainda pouco exploradas.

Entre todos os compostos detectados, o mais abundante foi o ácido pimárico (6), uma resina natural, que segundo um estudo conduzido por Li e colaboradores (2022) apresentou citotoxicidade dose-dependente em células de câncer de ovário humano (PA-1), sem afetar significativamente células epiteliais ovarianas normais (T1074). Os efeitos citotóxicos foram mediados por apoptose dependente de caspase, com aumento da expressão de BAX, p53 e caspase-3 e redução de BCL-2. Esses achados sugerem que o ácido pimárico possui potencial como agente anticancerígeno contra carcinoma ovariano, embora mais estudos sejam necessários para confirmação.

Em conjunto, esses resultados demonstram que a fração hexânica das cascas de *Xylopia sericea* é rica em compostos terpenoides e derivados lipofílicos, corroborando estudos prévios que reportam o gênero como fonte importante de metabólitos com potencial biológico. A predominância do ácido pimárico, associada à diversidade de sesquiterpenos e ácidos graxos, sugere que essa fração pode contribuir significativamente para as propriedades farmacológicas tradicionalmente atribuídas à espécie.

Figura 1. Constituintes químicos identificados por Cromatografia a gás acoplada a Espectrometria de Massas da fração hexânica das cascas de *Xylopia sericea*.





Conclusões

A partir da análise por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas da fração hexânica das cascas de *Xylopia sericea* foi possível identificar 20 compostos químicos, pertencentes às classes de mono, sesqui e diterpenos, ésteres de ácidos graxos e derivados oxigenados, sendo eles: β -elemeno, α -gurjuneno, α -calacoreno, cadaleno, beyereno, atisereno, cadina-1,3,5-trieno, cis-(-)-2,4a,5,6,9a-hexahidro-3,5,5,9-tetrametil(1H)benzociclohepteno, espatulenol, 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]hept-5-en-2-ol, dodecanoato de metila, 12-metiltridecanoato de metila, 14-metilpentadecanoato de metila, 11-octadecenoato de metila, estearato de metila, 2(1H)naftalenona, 3,5,6,7,8,8a-hexahidro-4,8adimetil-6-(1-metiletenil), o (1',3',4',5',6',7'-hexahidro-espiro[[1,3]dioxolano-2,2'-naftalen]-4'a-il)-metanol, 6-metil-5-isopropil-3-heptino-2,5-diol e ácido pimárico. Esses resultados evidenciam a riqueza química da espécie e fornecem uma base sólida para investigações futuras sobre suas potenciais atividades biológicas e aplicações farmacológicas, destacando o valor do estudo fitoquímico para o desenvolvimento de produtos naturais bioativos.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Produtos Naturais (LPN/UFPI), Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO/UFPI) e Universidade Federal do Piauí.

Referências

- ALMEIDA, J. R. G. da S.; ARAÚJO, E. C. da C.; RIBEIRO, L. A. de A.; LIMA, J. T. de; NUNES, X. P.; LÚCIO, A. S. S. C.; AGRA, M. de F.; FILHO, J. M. B. Antinociceptive activity of ethanol extract from *Duguetia chrysocarpa* Maas (Annonaceae). **TheScientificWorldJournal**, v. 2012, p. 859210, 2012.
- CHATROU, L. W.; ERKENS, R. H. J.; RICARDSON, J. E.; SAUNDERS, R. M. K.; FAY, M. F. The natural history of Annonaceae: NATURAL HISTORY OF ANNONACEAE. **Botanical journal of the Linnean Society**. Linnean Society of London, v. 169, n. 1, p. 1–4, 2012.
- JOHNSON, D. M.; MURRAY, N. A. A revision of *Xylopia* L. (Annonaceae): the species of Tropical Africa. **PhytoKeys**, v. 97, p. 1–252, 2018.
- LI, Wang; XUEMEI, Gao; YILIN, Zhu, HAN, Wang, YAJUN, Hu, YI, He, ZHONGXIANG, ZHU. Anticancer effects of Pimaric acid is mediated via endoplasmic reticulum stress, caspase-dependent apoptosis, cell cycle arrest, and inhibition of cell migration in human ovarian cancer cells. **Acta biochimica Polonica**, v. 69, n. 1, p. 245–250, 2022.
- LOBÃO, A. Q.; ARAUJO, D. S. D. DE; KURTZ, B. C. Annonaceae das restingas do estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Rodriguésia**, v. 56, n. 87, p. 85–96, 2005.
- MOREIRA, I. C. Estudo químico de *Xylopia Emarginata* e *Xilopia brasilienses*. 1999, Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- REIS, F. G. dos. Fingerprinting e anotação rápida de metabólitos secundários das folhas e sementes de *Xylopia sericea*. Monografia (Bacharel em Química) — Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Araraquara, 2022. Defesa em 17 de janeiro de 2022.
- SHASHIREKHA, M. N.; BASKARAN, R. RAO, L. J.; VIJAYALAKSHMI, M. R.; RAJARATHNAM, S. Influence of processing conditions on flavour compounds of custard apple (*Annona squamosa* L.). **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie [Food science and technology]**, v. 41, n. 2, p. 236–243, 2008.
- SILVA, L. E.; REIS, R. A.; MOURA, E. A.; AMARAL, W.; SOUSA Jr, P. T. Plantas do Gênero *Xylopia*: Composição Química e Potencial Farmacológico. **Revista brasileira de plantas medicinais**, v. 17, n. 4 suppl 1, p. 814–826, 2015.