



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUTOS NATURAIS E SINTÉTICOS  
BIOATIVOS**

**ANALU FREITAS DE SOUZA BRITO**

**Novas Saponinas Isoladas de *Cereus jamacaru***

**JOÃO PESSOA-PB**

**2018**

**ANALU FREITAS DE SOUZA BRITO**

**Novas Saponinas Isoladas de *Cereus jamacaru***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos. Área de Concentração: Farmacoquímica.

**Orientador: Prof. Dr. Josean Fechine Tavares**

**JOÃO PESSOA-PB**

**2018**

B862n Brito, Analu Freitas de Souza.

Novas Saponinas Isoladas de Cereus jamacaru / Analu  
Freitas de Souza Brito. - João Pessoa, 2018.  
110 f.

Orientação: Josean Fachine Tavares.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCS/CDSA.

1. Cereus jamacaru, saponinas, cromatografia, espectr.  
I. Tavares, Josean Fachine. II. Título.

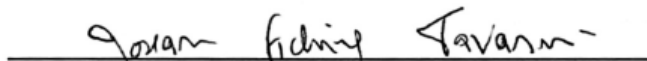
UFPB/BC

**ANALU FREITAS DE SOUZA BRITO**

**Novas Saponinas Isoladas de *Cereus jamacaru***

Aprovado em: 13/12/2018

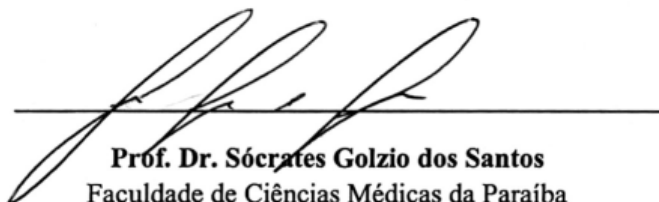
**COMISSÃO EXAMINADORA**



**Prof. Dr. Josean Fchine Tavares**  
Universidade Federal da Paraíba - Campus I  
(Orientador)



**Prof. Dr. Vicente Carlos de Oliveira Costa**  
Universidade Federal da Paraíba - Campus I  
(Examinador interno)



**Prof. Dr. Sócrates Golzio dos Santos**  
Faculdade de Ciências Médicas da Paraíba  
(Examinador externo)

**Aos meus avós, Rita Maria e Epitácio Bento (*in memoriam*), meu exemplo de vida, que apesar de não ter “estudos” sempre me incentivaram a estudar e correr atrás dos meus sonhos, sem medir esforços para ajudar na minha criação e educação. Não há palavras que expressem o amor e a importância que vocês têm em minha vida!**

***DEDICO!***

## AGRADECIMENTOS

Ainda que este trabalho seja pessoal, não é fruto do esforço de uma só pessoa. De maneira humilde e com o maior prazer, gostaria de agradecer a todos que deram sua valiosa contribuição para que este trabalho se concretizasse;

Agradeço a Deus por estar presente na minha vida e me fazer trilhar perseverante por caminhos desconhecidos, por ter me concedido disposição para os estudos, por me dar uma nova oportunidade todos os dias;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Josean Fachine Tavares, pela orientação, atenção, pelo apoio nas horas de dificuldade, pela confiança, paciência, por todos os ensinamentos e oportunidade para a elaboração deste trabalho;

Aos professores componentes da banca pelas correções e sugestões;

Ao programa de Pós Graduação em Produtos Naturais Sintéticos Bioativos (PgPNSB);

A Universidade Federal da Paraíba e Universidade Federal de Campina Grande por criarem o MINTER, uma oportunidade e experiência enriquecedora que foi de fundamental importância;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro;

Aos professores da pós-graduação por seus ensinamentos fundamentais para minha carreira profissional;

À Lorena e Dayse que sempre estiveram comigo, por serem companheiras em todos os momentos enfrentados nesta fase nova para nós, pela companhia nas tantas viagens de ônibus e de carona para casa, pela parceria em laboratório, sem vocês não teria sido fácil;

Aos amigos que o mestrado me proporcionou, Amilton, Pollyana, João e Lécia, pelo companheirismo, pelos momentos que passamos e superamos, pelas risadas que diminuía e nos faziam enfrentar o cansaço das coletas, levarei vocês para a vida;

Aos meus colegas da equipe SFCB por toda ajuda nos momentos de maior dificuldade, sempre prontos a ajudar, pelos momentos alegres compartilhados, pelas conversas diárias, sem vocês tudo seria mais difícil. Vocês são exemplos de cumplicidade e espírito de equipe;

A Lucas, Yuri e Laiane, por toda ajuda e paciência, por todo ensinamento repassado, pela companhia para me acompanhar desde os experimentos em laboratório até a análise e interpretação dos mesmos, vocês foram fundamentais para que eu conseguisse chegar até aqui;

Ao técnico Raimundo Nonato por toda ajuda e ensinamentos necessários para realização dos experimentos no laboratório de fitoquímica;

Aos técnicos Marcelo e Evandro por toda ajuda para realização dos experimentos de RMN;

A todos os funcionários em geral do LMCA por todo apoio;

A Junior da limpeza por sempre proporcionar café e ajuda;

A minha amada mãe Cida Freitas, meu amor maior, minha base, mulher guerreira que sempre me apoiou em tudo, obrigada por acreditar e confiar em mim;

A minha irmã Mayara Moura, por todo carinho, força e companheirismo;

Aos meus avós, Epitácio Bento e Rita Maria (*in memoriam*), por todo amor que me deram, por toda dedicação, por me educarem e dar o maior exemplo de dignidade. A vocês, todo o meu amor;

Aos meus tios (Ermírio, Ernando e Erminando) e tias (Marta, Rita, Inácia, Lúcia e Ana Maria) pelo apoio incondicional e incentivo;

Aos meus primos/irmãos Tales, Cíntia, Gabriel, Caio, Larissa, Raíssa, Aíla, Tássia, Guilherme, Kelly, Miguel, Flávio, Ana Paula, Paolly, Júnior, Jorge e Maria Rita, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando;

A Ângela Freitas (*in memoriam*) minha eterna anjinha, que sempre esteve e estará comigo;

Ao meu amado namorado, Jémerson Carlos, que ao longo destes quase sete anos esteve presente em todos os melhores e piores momentos, por sempre acreditar que eu sou capaz de alcançar meus objetivos, por todo amor, apoio, por entender minhas constantes ausências, e pelo carinho. Eu amo você;

À minha família “Malu” por sempre acreditar, apoiar e torcer para que todos os meus passos dessem certo;

As minhas amigas da graduação, Jully, Carlinha, Tamiles, Janúbia e Érica, que mesmo distantes fisicamente se fazem presentes na minha vida;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração e conclusão deste trabalho;

A todos que torcem por mim.

MUITO OBRIGADA!

Deus transforma choro em sorriso,  
dor em força, fraqueza em fé e  
sonho em realidade. Pela Fé eu  
verei os meus sonhos realizados por  
Deus.

*Autor desconhecido*

## RESUMO

Brito, A. F. S. Novas saponinas isoladas de *Cereus jamacaru*. 2018. 110 pág. Dissertação (Mestrado em Farmacoquímica de Produtos Naturas e Sintéticos Bioativos) – Centro de Ciências da Saúde. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

*Cereus jamacaru* pertence à família Cactaceae, é popularmente conhecido no Brasil por mandacaru, com ocorrência nos estados do Piauí, Paraíba, Ceará, Sergipe, Rio Grande do Norte, Alagoas, Pernambuco, Bahia e norte de Minas Gerais. O uso popular desta espécie é relatado no tratamento de problemas uretrais, sífilis, dores na coluna cervical, sendo indicado também no controle de diabetes, no tratamento de pedras vesiculares, problemas no aparelho respiratório como tosses e bronquites, além de úlceras. Este trabalho teve como objetivo contribuir com a ampliação do conhecimento químico do gênero *Cereus* através do estudo fitoquímico de *Cereus jamacaru*. Para isto, o material vegetal, após seco e moído, foi submetido a uma maceração com etanol a 95% por 72 horas, sendo esse processo repetido por três vezes, obtendo-se o extrato etanólico bruto (EEB). Uma alíquota do EEB (30,0g) foi submetida a uma partição líquido-líquido em uma ampola de separação com os solventes hexano, diclorometano e acetato de etila. A fração acetato de etila foi submetida a uma cromatografia em coluna utilizando Sephadex para realizar um fracionamento prévio desta fração. Em seguida foi desenvolvido um método analítico por CLAE-DAD para a análise das frações 5-10, posteriormente, transposto para uma escala semipreparativa, sendo assim possível isolar uma saponina (CJ1) relatada pela primeira vez na literatura. Posteriormente, foi desenvolvido um método de isolamento por CLAE-ESI-EM/EM, sendo assim possível isolar uma outra saponina (CJ2), também relatada pela primeira vez na literatura. Desta forma, este trabalho revelou esta espécie como bioprodutora de saponinas triterpênicas.

**Palavras-chaves:** *Cereus jamacaru*, saponinas, cromatografia, espectrometria de massas.

## ABSTRACT

Brito, A. F. S. New saponins isolated from *Cereus jamacaru*. 2018. 110 p. Dissertation (Master's Degree in Pharmaceutical Chemistry of Natural and Synthetic Bioactive Products) - Center for Health Sciences. Federal University of Paraíba, João Pessoa, 2018.

*Cereus jamacaru* belongs to the family Cactaceae, is popularly known in Brazil by mandacaru, occurring in the states of Piauí, Paraíba, Ceará, Sergipe, Rio Grande do Norte, Alagoas, Pernambuco, Bahia and northern Minas Gerais. The popular use of this species is reported in the treatment of urethral problems, syphilis, pain in the cervical spine, being indicated also in the control of diabetes, in the treatment of vesicular stones, problems in the respiratory apparatus such as coughs and bronchitis, as well as ulcers. This work aimed to contribute to the expansion of the chemical knowledge of the genus *Cereus* through the phytochemical study of *Cereus jamacaru*. For this, the vegetable material, after drying and ground, was subjected to a maceration with 95% ethanol for 72 hours, this process being repeated three times to obtain the crude ethanolic extract (BSE). An aliquot of the BSE (30.0g) was subjected to a liquid-liquid partition in a separatory funnel with the solvents hexane, dichloromethane and ethyl acetate. The ethyl acetate fraction was subjected to column chromatography using Sephadex to perform a previous fractionation of this fraction. Then an analytical method was developed by HPLC-DAD for the analysis of fractions 5-10, later transposed to a semipreparative scale, thus it is possible to isolate a saponin (CJ1) reported for the first time in the literature. Afterwards, a method of isolation by HPLC-ESI-EM / EM was developed, thus it is possible to isolate another saponin (CJ2), also reported for the first time in the literature. In this way, this work revealed this species as a bioproducer of triterpene saponins.

**Keywords:** *Cereus jamacaru*, saponins, chromatography, mass spectrometry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mapa de distribuição da Caatinga no Brasil.....	27
<b>Figura 2.</b> Distribuição geográfica da família Cactaceae (representada em vermelho).....	29
<b>Figura 3.</b> <i>Cereus jamacaru</i> em seu habitat natural.....	33
<b>Figura 4.</b> Detalhes das hastes de <i>Cereus jamacaru</i> .....	34
<b>Figura 5.</b> Fisiologia do fruto de <i>Cereus jamacaru</i> .....	35
<b>Figura 6.</b> Usos de <i>Cereus jamacaru</i> na medicina popular.....	36
<b>Figura 7.</b> Estrutura química do dimetilalil pirofosfato (a) e o isopentenil pirofosfato (b).....	37
<b>Figura 8.</b> Exemplos de saponinas: (a) triterpênica e (b) esteroidal.....	39
<b>Figura 9.</b> Biossíntese das saponinas esteroidais e triterpênicas.....	41
<b>Figura 10.</b> Partição líquido/líquido do extrato etanólico bruto de <i>Cereus jamacaru</i> .....	45
<b>Figura 11.</b> Cromatógrafo líquido Shimadzu.....	47
<b>Figura 12.</b> Cromatograma em escala semipreparativa das frações purificadas em 254 nm com identificação da substância isolada.....	49
<b>Figura 13.</b> Cromatograma comparativo entre CLAE-DAD e CLAE-ESI-EM/EM.....	52
<b>Figura 14.</b> Principais correlações observadas no espectro de HMBC.....	54
<b>Figura 15.</b> Espectro de massas.....	55
<b>Figura 16.</b> Proposta de fragmentação para justificar principais picos no ESI-MS.....	56
<b>Figura 17.</b> Estrutura química de CJ1.....	57
<b>Figura 18.</b> Espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1.....	59
<b>Figura 19.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1 na região de 160-185 ppm.....	59
<b>Figura 20.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1 na região de 120-145 ppm.....	60
<b>Figura 21.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1 na região de 85-105 ppm.....	60
<b>Figura 22.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1 na região de 55-80 ppm.....	61
<b>Figura 23.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1 na região de 10-35 ppm.....	61
<b>Figura 24.</b> Espectro de <sup>13</sup> C-RMN-DEPT (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1.....	62
<b>Figura 25.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN-DEPT (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ1 na região de 90-130 ppm.....	62

<b>Figura 26.</b> Expansão do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 68-82 ppm. ....	63
<b>Figura 27.</b> Expansão do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 52-64 ppm. ....	63
<b>Figura 28.</b> Expansão do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 44-54 ppm. ....	64
<b>Figura 29.</b> Expansão do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 34-44 ppm. ....	64
<b>Figura 30.</b> Expansão do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 20-30 ppm. ....	65
<b>Figura 31.</b> Expansão do espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 12-22 ppm. ....	65
<b>Figura 32.</b> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1.....	66
<b>Figura 33.</b> Expansão do espectro de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 4.4-5.4 ppm.....	66
<b>Figura 34.</b> Expansão do espectro de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 3-4 ppm. ....	67
<b>Figura 35.</b> Expansão do espectro de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 1.4-2.4 ppm.....	67
<b>Figura 36.</b> Expansão do espectro de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 0.6-1.4 ppm.....	68
<b>Figura 37.</b> Espectro de HMBC-RMN em $\text{CD}_3\text{OD}$ de CJ1.....	69
<b>Figura 38.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em $\text{CD}_3\text{OD}$ de CJ1 na região de (2– 5 ppm) x (140 – 180 ppm).....	70
<b>Figura 39.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em $\text{CD}_3\text{OD}$ de CJ1 na região de (1– 5 ppm) x (70 – 100 ppm). ....	71
<b>Figura 40.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em $\text{CD}_3\text{OD}$ de CJ1 na região de (1.8– 2.3 ppm) x (76 – 80 ppm). ....	72
<b>Figura 41.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em $\text{CD}_3\text{OD}$ de CJ1 na região de (1– 2 ppm) x (75 – 95 ppm). ....	73
<b>Figura 42.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em $\text{CD}_3\text{OD}$ de CJ1 na região de (3– 4 ppm) x (65 – 85 ppm). ....	74
<b>Figura 43.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em $\text{CD}_3\text{OD}$ de CJ1 na região de (4.4– 5.4 ppm) x (65 – 85 ppm). ....	75

<b>Figura 44.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (4.6– 5.6 ppm) x (20 – 50 ppm). .....	76
<b>Figura 45.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (1.6– 2.4 ppm) x (20 – 50 ppm). .....	77
<b>Figura 46.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (0.8– 1.8 ppm) x (20 – 60 ppm). .....	78
<b>Figura 47.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (0.8– 1.3 ppm) x (40 – 55 ppm). .....	79
<b>Figura 48.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (0.8– 1.4 ppm) x (20 – 35 ppm). .....	80
<b>Figura 49.</b> Espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1.....	81
<b>Figura 50.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (4.6– 5.2 ppm) x (105 – 130 ppm).....	82
<b>Figura 51.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (4.90– 5.15 ppm) x (75 – 80 ppm).....	83
<b>Figura 52.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (3.2– 4.0 ppm) x (50 – 90 ppm). .....	84
<b>Figura 53.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (1– 2 ppm) x (20 – 50 ppm). .....	85
<b>Figura 54.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (1.2– 2.2 ppm) x (20 – 40 ppm). .....	86
<b>Figura 55.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ1 na região de (0.6– 1.2 ppm) x (12 – 22 ppm). .....	87
<b>Figura 56.</b> Estrutura química de CJ2. ....	89
<b>Figura 57.</b> Espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ2.....	91
<b>Figura 58.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ2 na região de 70-150 ppm.....	91
<b>Figura 59.</b> Expansão do espectro de <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz em CD <sub>3</sub> OD) de CJ2 na região de 16-66 ppm.....	92
<b>Figura 60.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD) de CJ2.....	92
<b>Figura 61.</b> Expansão do espectro de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD) de CJ2 na região de 3.0- 5.9 ppm.....	93
<b>Figura 62.</b> Expansão do espectro de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CD <sub>3</sub> OD) de CJ2 na região de 0.6- 2.9 ppm.....	93

<b>Figura 63.</b> Espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ2.....	94
<b>Figura 64.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ2 CJ1 na região de (4.4–6.2 ppm) x (10 – 190 ppm).....	94
<b>Figura 65.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ2 CJ1 na região de (1.2–3.5 ppm) x (60 – 180 ppm).....	95
<b>Figura 66.</b> Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ2 CJ1 na região de (0.80– 1.25 ppm) x (10 – 90 ppm).....	95
<b>Figura 67.</b> Espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ2.....	96
<b>Figura 68.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ2 CJ1 na região de (3.0–6.0 ppm) x (20 – 150 ppm).....	96
<b>Figura 69.</b> Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD <sub>3</sub> OD de CJ2 CJ1 na região de (0.8–2.1 ppm) x (10 – 50 ppm).....	97

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Sistema de eluições utilizadas para o desenvolvimento das cromatoplacas. ....	46
<b>Tabela 2.</b> Peso, diluição e número de injeções das frações selecionadas. ....	48
<b>Tabela 3.</b> Dados de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz) e $^{13}\text{C}$ (100 MHz) de CJ1 e correlações obtidas em HSQC e HMBC, registradas em $\text{CD}_3\text{OD}$ ( $\delta$ em ppm e $J$ em Hz). ....	57
<b>Tabela 4.</b> Dados de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz) e $^{13}\text{C}$ (100 MHz) de CJ2 e correlações obtidas em HSQC e HMBC, registradas em $\text{CD}_3\text{OD}$ ( $\delta$ em ppm e $J$ em Hz). ....	89

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Substâncias isoladas em cactáceas.....	30
<b>Quadro 2.</b> Classificação dos terpenos quanto à unidade de isopreno.....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E FÓRMULAS

<b>APT</b>	<i>Attached Proton Test</i>
<b>CCDA</b>	Cromatografia em Camada Delgada Analítica
<b>CLAE</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>CD<sub>3</sub>OD</b>	Metanol deuterado
<i>d</i>	dublete
<i>dd</i>	duplo dublete
<i>dl</i>	dublete largo
<b>EEB</b>	Extrato etanólico bruto
<b>HMBC</b>	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
<b>HMQC</b>	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
<b>HPLC</b>	<i>High Performance liquid chromatography</i>
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<i>J</i>	Constante de acoplamento
<i>m</i>	multiplete
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>MMA</b>	Ministerio do Meio Ambiente
<b>MNI</b>	Ministério da Integração Nacional
<b>NOESY</b>	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
<b>PPgPNSB</b>	Programa de Pós-graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>RMN de <sup>13</sup>C</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono Treze
<b>RMN de <sup>1</sup>H</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<i>q</i>	quarteto
<i>s</i>	singleto
<i>sl</i>	singleto largo
<i>t</i>	triplete
<b>UFPB</b>	Universidade Federal da Paraíba
$\delta$	Deslocamento químico

**UV**

Ultravioleta

**OBS:** as abreviaturas e/ou siglas utilizadas neste trabalho e que não estão presentes nesta lista, encontram-se descritas no texto ou são convenções adotadas universalmente.

## SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO .....	21
2- OBJETIVOS .....	24
2.1- Objetivo Geral .....	24
2.2- Objetivos Específicos .....	24
3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	26
3.1- Semiárido Brasileiro e Bioma Caatinga .....	26
3.2- Família Cactaceae .....	28
3.3- Gênero <i>Cereus</i> .....	32
3.3.1- <i>Cereus jamacaru</i> .....	33
3.4- Terpenos .....	36
3.4.1- Saponinas .....	38
3.5- Fatores que Influenciam a Produção de Metabólitos Secundários .....	41
4- METODOLOGIA .....	44
4.1- Coleta do Material Vegetal, Higienização e Secagem .....	44
4.2- Obtenção do Extrato Etanólico de <i>Cereus jamacaru</i> .....	44
4.3- Particionamento do Extrato Etanólico Bruto .....	45
4.4- Análise dos Constituintes Químicos de <i>Cereus jamacaru</i> na Fase Acetato De Etila .....	45
4.5- Processamento Cromatográfico das Frações de <i>Cereus jamacaru</i> .....	46
4.6- Análise por CLAE-ESI-EM/EM .....	49
4.7- Caracterização Estrutural dos Compostos Isolados .....	50
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1- Processamento cromatográfico .....	52
5.2- Identificação Estrutural de CJ1 .....	53
5.3- Identificação Estrutural de CJ2 .....	88
6- CONCLUSÕES .....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101



# ***INTRODUÇÃO***

## 1- INTRODUÇÃO

O bioma Caatinga conglomerava partes dos territórios dos estados do Pernambuco, Paraíba, Ceará, Rio Grande do Norte, Piauí, Sergipe, Alagoas, Bahia e parte de Minas Gerais (ALVES *et al.*, 2008). O clima semiárido, a pluviosidade em torno de 750 a 800 milímetros anuais, além de diversos rios, fazem deste bioma um abrigo de alta diversidade de plantas, répteis, fungos, mamíferos e algas (ARAÚJO *et al.*, 2005), o que o torna um vasto campo de estudos (LEAL *et al.*, 2003).

O uso de extratos fitoquímicos e vegetais para finalidades curativas é uma das práticas medicinais mais antigas da humanidade (GONÇALVES *et al.*, 2005). A aplicação de plantas medicinais para a cura de diversas doenças está coligada à medicina popular em diversas partes do mundo (COUTINHO *et al.*, 2004).

A síntese de metabólitos secundários pode ser motivada por diversos fatores, entre eles: poluição atmosférica, sazonalidade, temperatura, nutrientes, altitude, ritmo circadiano e desenvolvimento, disponibilidade hídrica, radiação ultravioleta, indução por estímulos mecânicos ou ataque de patógenos, que desfiguram a sua quantidade e, até a natureza dos constituintes ativos presentes no tecido (GOBBO NETO; LOPES, 2007). Diante disso, quando e como um vegetal é coletado é um dos fatores de grande importância, uma vez que, variações podem ordenar ou alterar a produção de metabólitos secundários (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000). Para exemplificar, o teor de saponina em extrato aquoso de frutos de *Phytolacca dodecandra* foi modificado durante o período de seca e chuva. Um alto teor de saponinas foi descoberto em frutos colhidos durante o período de seca e pouco antes do início da estação chuvosa (NDAMBA, LEMMICH e MOLGAARD, 1994).

Saponinas são substâncias resultantes do metabolismo secundário das plantas, catalogadas, sobretudo, com o sistema de defesa. Considerando artifício do sistema da defesa das plantas e apontadas como “fitoprotetoras” (PIZARRO, 1999), as saponinas são localizadas nos tecidos mais suscetíveis ao ataque bacteriano, fúngico, ou predatório dos insetos (WINA *et al.*, 2005). Essa atividade se dá como resultado da interação com os esteróis da membrana (FRANCIS *et al.*, 2002).

De acordo com estudos, algumas espécies da família Cactaceae foram inseridas no Brasil na época do Império pelos portugueses para o cultivo da cochonilha (*Coccus cati*), que produz o corante carmim, que tinha amplo valor comercial naquela época (LUCENA *et al.*, 2012a).

*Cereus jamacaru* é um cacto muito rústico, cresce nas catingueiras arbóreas e em locais com solos carentes de nutrientes, e se divide regularmente, cobrindo amplas áreas da Caatinga em quase todo o nordeste brasileiro, ocorrendo nos estados da Bahia, Pernambuco, Maranhão, Sergipe e também em parte de Minas Gerais (LIMA, 1996; ZAPPI; AONA, 2007). Essa espécie é descrita por Albuquerque e colaboradores (2007) em um grupo de dez plantas nativas do Brasil como “alvos potenciais para futuros estudos fitoquímicos e farmacológicos”, sendo mostrado no tratamento de doenças respiratórias e renais em humanos (SOUZA, 2001), úlceras estomacais, problemas cardíacos (SOCHA, 2003), atividade esquistosossomicida (YOUSIF et al., 2007), como também na alimentação animal (CAVALCANTI; RESENDE, 2007).

A raiz de *Cereus jamacaru* é empregada na medicina popular como chá para o tratamento de problemas renais, inflamação e sinusite, assim como a decocção e a maceração são recomendadas no tratamento de problemas estomacais, complicações renais e picada de cobra. Quanto ao uso geral, a madeira é aproveitada para a fabricação de colher de pau, e a planta inteira é aproveitada para sombrear espaços e na decoração de jardins. Ademais, encontram-se relatos de aspectos mágicos e religiosos infligidos a essa espécie (CORDEIRO; FÉLIX, 2014; LUCENA et al., 2012).

Poucos são os estudos associados com cactaceae e há poucos registros de metabólitos secundários encontrados em *Cereus jamacaru* no estado da Paraíba. Diante do exposto, o trabalho tem grande relevância para o desenvolvimento dos conhecimentos deste gênero, especificamente sobre a espécie *Cereus jamacaru* e seus metabólitos, devido à necessidade de um abarcamento científico para melhor aplicabilidade e uso das plantas medicinais garantindo eficácia, qualidade e segurança, e conseqüentemente atestando o uso etnofarmacológico destas drogas de origens vegetais.



## ***OBJETIVOS***

## 2- OBJETIVOS

### 2.1- Objetivo Geral

Contribuir com a ampliação do conhecimento químico da família Cactaceae através do estudo da espécie *Cereus jamacaru*.

### 2.2- Objetivos Específicos

- Extrair, isolar e purificar substâncias do extrato obtido das hastes de *Cereus jamacaru* pelo uso de métodos cromatográficos;
- Desenvolver método analítico em CLAE-DAD-EM e transpô-lo para escala semipreparativa a fim de isolar e purificar os metabólitos secundários da espécie *Cereus jamacaru*;
- Desenvolver método analítico em CLAE-ESI-EM/EM a fim de isolar e purificar os metabólitos secundários da espécie *Cereus jamacaru*;
- Identificar os constituintes químicos isolados de *Cereus jamacaru* por métodos usuais de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e bidimensionais.



# ***FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA***

### 3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1- Semiárido Brasileiro e Bioma Caatinga

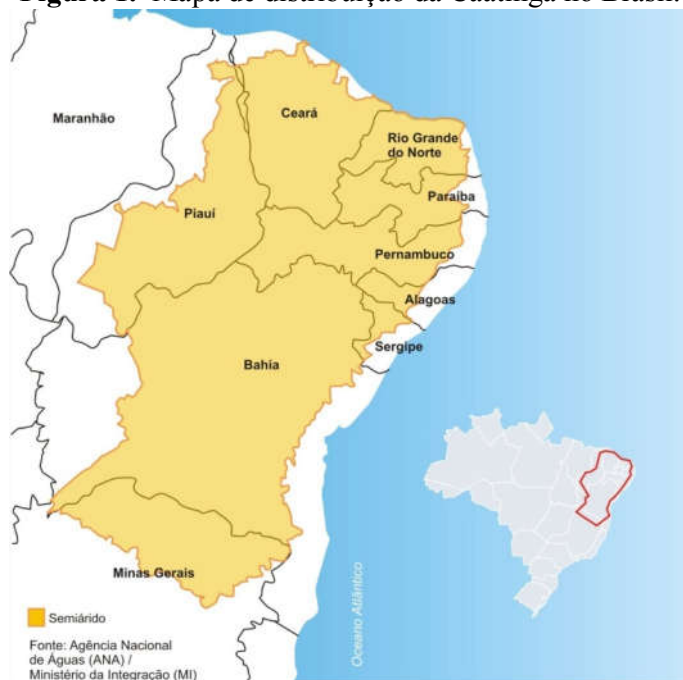
O Semiárido do Nordeste brasileiro abrange uma área de aproximadamente 969.589,4 km<sup>2</sup>, envolvendo 1.133 municípios (MNI, 2005). Para o Ministério da Integração Nacional a demarcação do semiárido modificou de modo recente em função de determinados critérios adotados por aquele órgão do governo no trabalho intitulado: Nova Delimitação do Semiárido de 2005; com isto, o território desta região passou dos 892.309,4 km<sup>2</sup>, corrigindo posteriormente os números supracitados, para 969.589,4 km<sup>2</sup>, e sua população compreendia cerca de 21 milhões de habitantes, adotando como base o censo do IBGE do ano 2000. Segundo o IBGE (2011), em 2010 a região Nordeste computava uma população de 53 milhões de habitantes.

É uma região distinta por apresentar temperaturas relativamente altas, forte insolação, regime de chuvas caracterizado pela carência, irregularidade e concentração das precipitações em um pequeno período, em média, de três a quatro meses. Grande parte do seu território é ocupada por vegetação de fisionomia variada e apropriada às condições de aridez, chamada Caatinga (SILVA, 2005).

Caatinga tem origem Tupi-Guarani e quer dizer “floresta branca”, caracterizando a aparência das espécies vegetais no período seco, que é quando grande parte da vegetação perde as folhas, notando-se o aspecto esbranquiçado dos troncos na paisagem árida (ALBUQUERQUE; BANDEIRA, 1995).

Esse bioma cobre a maior parte dos estados da Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe, Bahia, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte e a parte nordeste de Minas Gerais (Figura 1) e acolhe espécies endêmicas de vegetais, mamíferos, aves e peixes, e demais espécies que garantem a sua importância, apesar de que pouca precaução tem sido dada à conservação da mesma (SILVA *et al.*, 2004; LEAL *et al.*, 2005).

**Figura 1.** Mapa de distribuição da Caatinga no Brasil.



Fonte: Agência Nacional das Águas (ANA) / Ministério da Integração (MI).

O termo Caatinga indica um tipo de vegetação arborescente, xerófilo e caducifólio que cobre as terras semiáridas do nordeste brasileiro (ALVES, 2007). É o bioma cuja biodiversidade é a menos estudada da América do Sul, assim como possui a mesma natureza sob o ponto de vista fisiográfico e ecológico (LEAL *et al.*, 2003). A vegetação da Caatinga é distintiva e exclusiva do Brasil, não sendo localizada em nenhuma outra parte do mundo (AB'SABER 1995; AB'SABER 2003).

Este bioma apresenta outros distintos grupos vegetacionais, assim como: Brejos de altitude, Carrasco, Campos Rupestres, entre outros. A grande maioria dos rios desta região são intermitentes e junto com os poucos rios perenes como o Rio São Francisco, constituem a bacia hidrográfica, que são caracterizadas por enfrentar longos períodos de estiagem, elevado índice solar e baixo teor de umidade, altas médias de temperatura, que variam em torno de 25 °C e 30 °C, fatores que também demarcam o bioma (PRADO 2003; SAMPAIO 2010). Os solos, geralmente, alteram de rasos com 10 a 30 cm, podendo chegar a 80 cm, ou profundos com mais de 1 m de profundidade (ARAÚJO FILHO *et al.*, 2000; GARIGLIO *et al.*, 2010) e pedregosos, que demonstram o substrato na Caatinga (BERNARDES 1999). Na região semiárida as altitudes são na maioria das vezes baixas, contudo, alguns pontos chegam a 2.000 m (SAMPALIO 2010).

A população local usa este bioma para atividades agrícola e pecuária de subsistência, no entanto, essas atividades, atreladas ao desmatamento, acarretaram à diminuição de 1.921,18 km<sup>2</sup> de área da Caatinga, que teve mais de 45% de sua vegetação extinguida (MMA, 2011). As grandes ameaças à Caatinga são a agricultura, as áreas de pastagem e o extrativismo que induzem à diminuição da cobertura vegetal nativa e perda de espécies vegetais (SILVA *et al.*, 2003).

Hoje em dia, a Caatinga é considerada um dos biomas mais devastados no território brasileiro, e estudos sobre a sua deterioração da Caatinga são precários, ainda que considerado como um dos biomas mais ameaçados do planeta devido às centenas de anos de uso impróprio e insustentável dos solos e recursos naturais (VELLOSO *et al.*, 2002; EVANGELISTA, 2011).

### 3.2- Família Cactaceae

É uma das espécies botânicas mais conhecidas, seus representantes têm hábitos e morfologia bastante distinta, com seus ramos suculentos, com folhas reduzidas a espinhos e suas flores exuberantes (ANDERSON, 2001; WALLACE; GIBSON, 2002). Visto que as espécies desta família são resistentes a diversos meios, até mesmo adversos, algumas conformações metabólicas e estruturais são fundamentais, a exemplo de alta relação volume/superfície, sistemas radiculares superficiais e extensos, e células parenquimáticas particularizadas em armazenar água (COSTA, 1997. p. 2).

A família está representada por cerca de 125 gêneros e aproximadamente 1900 espécies (ARECES, 2004), sendo proveniente principalmente do México, ocorrendo em todos os continentes, dividida em quatro subfamílias: *Maihuenioideae*, *Pereskioideae* (representada pelos gêneros *Pereskia* e *Maihuenia*), *Opuntioideae* (apresenta espécies tipo árvore ou arbusto, com folhas, divididas em cinco gêneros) e *Cactoideae* (a mais abundante com 91 gêneros, na maioria das vezes árvores sem folhas ou com vestígios de folhas) (TAYLOR; ZAPPI, 2008). As espécies da subfamília *Pereskioideae* apresentam hastes não suculentas, folhas grandes, aréolas axilares com espinhos; na subfamília *Opuntioideae* existem hastes e folhas suculentas e aréolas axilares com espinhos; as *Cactoideae* não possuem folhas, contem hastes suculentas com aréolas bem desenvolvidas (BARTHLOTT; HUNT, 1993, p. 163).

As espécies estão entre as mais distintas e típicas dos ambientes áridos e semiáridos, sendo encontradas desde o sudeste da Patagônia (Argentina) até o sul do Canadá, residindo habitats variantes que vão desde regiões áridas até florestas úmidas (HUNT; TAYLOR, 1990; ANDERSON, 2001; MEIADO *et al.*, 2012), todavia, são mais frequentemente encontradas em regiões de clima quente e seco, com exceção da região úmida equatorial (TAYLOR; ZAPPI, 2004). A distribuição da família Cactaceae está basicamente nas Américas, como mostra a figura 2.

**Figura 2.** Distribuição geográfica da família Cactaceae (representada em vermelho).



Fonte: Davet, 2005

No Brasil, as cactáceas são representadas por 261 espécies incorporadas em 39 gêneros, o que resulta neste país como possuidor da terceira maior diversidade de cactos do mundo. Na região Nordeste encontram-se aproximadamente 110 espécies de cactáceas, e no ambiente semiárido, a Caatinga possui a maior variedade dessas espécies, com cerca de 95 espécies pertencentes a esse ecossistema (ZAPPI *et al.*, 2015).

O caule apresenta diferentes formas e em geral, sem folhas. São capazes de contribuir para o desenvolvimento de ambientes, permitindo o estabelecimento de outros vegetais sobre rochas nuas e em determinados ecossistemas são consideradas base da cadeia alimentar (PAULA; RIBEIRO, 2004). Nesta família, as folhas, quando presentes, estão agrupadas de uma forma simples, espiraladas, inteiras e sem estípulas. As gemas axilares podem conter uma epiderme de tricomas multicelulares (aréolas) e folhas, na maioria das vezes, convertidas em espinhos (BARTHLOTT; HUNT, 1993).

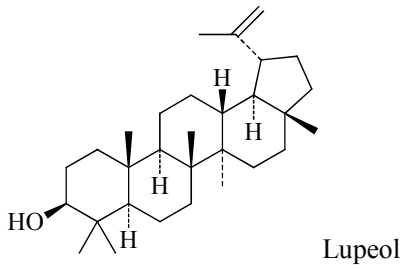
De modo geral, as cactáceas, possuem substâncias mucilaginosas, cutículas espessas com revestimento ceroso e células epidérmicas geralmente lignificadas. Essa conformação estaria relacionada com a necessidade de armazenar água como fator de sobrevivência em seu habitat (DAVET, 2005).

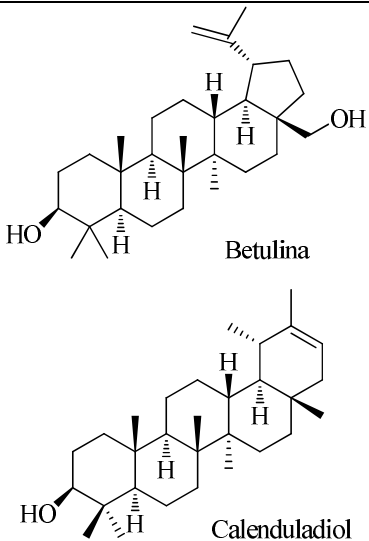
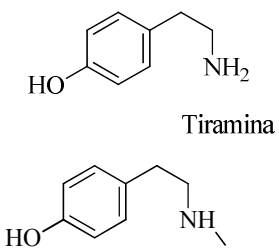
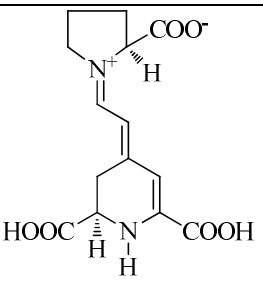
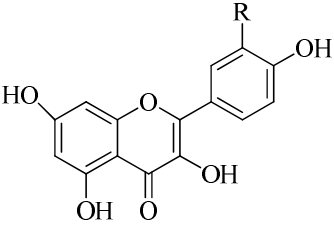
São caracterizadas por possuir a capacidade de adaptação a altas radiações, altas temperaturas diurnas, baixas temperaturas noturnas, e baixo teor de água. Fisiologicamente são marcadas por possuir o metabolismo ácido das crassuláceas CAM (ou MAC), do inglês *Crassulacean Acid Metabolism*, que são plantas adaptadas a regiões áridas e semiáridas, o que proporciona uma maior retenção de água em seu interior, ao passo que sua utilização de forma diferenciada lhe permite abrir seus estômatos durante a noite e os fecham durante o dia, o que resulta em uma alta eficiência no uso da água (PEREIRA *et al.*, 2013).

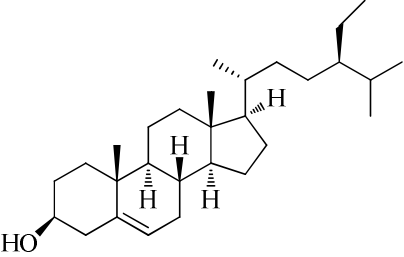
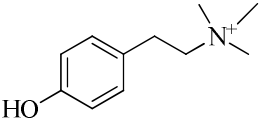
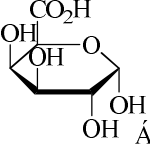
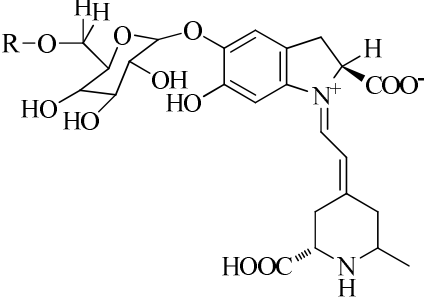
A utilização das cactáceas da caatinga é citada especialmente na alimentação dos ruminantes, principalmente durante a seca. Aproximadamente 70% dessas espécies são empregadas com esse fim (SOUZA *et al.*, 2013). Das cactáceas, o *Pilosocereus gounellei* e *Cereus jamacaru* são os mais usados para alimentação de rebanhos (ARAUJO *et al.*, 2010) e de pássaros (LUCENA *et al.*, 2012).

Alguns estudos farmacológicos e fitoquímicos já foram relatados em cactáceas, contudo são estudos recentes e limitados a poucas espécies, e algumas substâncias isoladas estão na figura 3.

**Quadro 1.** Substâncias isoladas em cactáceas.

Espécie	Substâncias isoladas	Referência
<i>Stenocereus thurberi</i>		KIRCHER (1980, p. 2707-2712)

	 <p style="text-align: center;">Betulina</p> <p style="text-align: center;">Calenduladiol</p>	
<i>Cereus jamacaru</i>	 <p style="text-align: center;">Tiramina</p> <p style="text-align: center;">N-metiltiramina</p>	BRHUN <sup>e</sup> LINDGREN (1976, p. 175-177)
<i>Opuntia ficus-indica</i>	 <p style="text-align: center;">Indacaxantina</p>	GROTEWOLD, 2006
<i>Opuntia monacantha</i> Haw.	 <p style="text-align: center;">Kaempferol – R=H Isorhamnetina – R=OCH<sub>3</sub></p>	VALENTE <sup>et al.</sup> , 2010

<i>Opuntia ficus-indica</i>	 <p style="text-align: center;">β-sitosterol</p>	PARK <i>et al.</i> , (2000, p.289)
<i>Trichocereus pasacana</i>	 <p style="text-align: center;">Candicina</p>	MEYER e MCLAUGHLIN (1980, p.91-92)
<i>Cereus peruvianus</i>	 <p style="text-align: center;">Ácido galacturônico</p>	MINDT <i>et al.</i> , 1975
<i>Hylocereus polyrhizus</i>	 <p style="text-align: center;">R = H (Betanina, isobetanina) R = CO - CH<sub>2</sub> - COOH (Filocactina, isofilocactina)</p> <p style="text-align: center;">R = CO - CH<sub>2</sub> - C(CH<sub>3</sub>)(OH) - CH<sub>2</sub> - COOH (Hilocerenina, isohilocerenina)</p>	WYBRANIEC <i>et al.</i> 2001

### 3.3- Gênero *Cereus*

O gênero *Cereus* pertence à subfamília *Cactoideae*, do grupo *Cereoideae*. De acordo com Lima (1996), a palavra *Cereus* tem origem latina e significa, tanto em grego quanto em latim, círio, “tocha”, visto que seus ramos apresentam-se irregulares e arranjados em ângulos agudos com eixo principal ligeiramente curvado, dando a planta um aspecto de candelabro.

Foi inicialmente descrito por Hermann em 1698 e posteriormente por Miller em 1754, e abrange 900 espécies publicadas. Em 1909, Riccobono dividiu o gênero e designou a denominação *Piptanthocereus*, hoje em dia com 24 espécies. Estas espécies possuem flores,

frutos e espinhos equivalentes, e estão presentes desde a Índia até a América do Sul (BRITTON; ROSE, 1937).

### 3.3.1- *Cereus jamacaru*

*Cereus jamacaru*, espécie originária da vegetação da caatinga, pertence à família das Cactáceas (Figura 3). Desenvolve-se em solos crespos e, junto a diversas espécies de cactáceas, forma a paisagem típica da região semiárida do Nordeste, sendo localizado nos estados do Piauí, Paraíba, Ceará, Sergipe, Rio Grande do Norte, Alagoas, Pernambuco, Bahia e norte de Minas Gerais (SILVA, 2009). É usado como planta ornamental e serve para alimentação de bovinos, ovinos e caprinos, principalmente na época de seca (ARAÚJO, 2004; BRAGA, 1960).

**Figura 3.** *Cereus jamacaru* em seu habitat natural.



Fonte: Lucas Abreu, 2018.

A espécie é conhecida popularmente como mandacaru, cardeiro, jamaracurú, cumbeba, mandacaru-de-boi, mandacaru-facheiro, jamacaru, mandacaru-de-faixa, jumucurú, jumarucú e urumbeba (ZAPPI; AONA, 2007) e é abundante e amplamente distribuído na Caatinga (MEIADO *et al.*, 2010). Mandacaru, do tupi “iamandaka-ru”, significa “feixe de espinhos ou espinheiro” (CÉSAR, 1956; SCHEINVAR, 1985), espécie símbolo do Nordeste. *Cereus jamacaru*, possui os seguintes sinônimos científicos, de acordo com Britton e Rose (1937): *C. glaucus* Salm-Dyck, *C. laetevirens* Salm-Dyck, *C. lividus* Pfeiffer, *Cactus jamacaru* Kosteletzky. *C. horribarbis* Otto in Salm-Dyck, *C. cauchinii* Rebut in Schumann, *Piptanthocereus jamacaru* Riccobono, *P. jamacaru cyaneus* Riccobono e *P. jamacaru glaucus* Riccobono.

*Cereus jamacaru*, pode chegar a quase 10 metros de altura, tem tronco lenhoso que chega a cerca de 60 cm de diâmetro (BRAGA, 1976) (Figura 4). *Cereus jamacaru* é uma cactácea resistente, cresce em solos com baixo teor de nutrientes, resistem à pluviosidade pequena, representando grande recurso forrageiro para o rebanho durante os períodos críticos do ano, destacando-se como um dos vegetais oportunos para serem agricultados na região semiárida do Nordeste brasileiro e adequado para o cultivo de microrganismos (LIMA, 1989).

**Figura 4.** Detalhes das hastes de *Cereus jamacaru*.



Fonte: autoria própria

As flores são brancas, noturnas, laterais a subapicais, com cerca de 20 a 30 cm de comprimento. O tubo receptacular tem 12 a 14 cm de comprimento, é estriado, com até 12 cm de comprimento, verde na base e marrom avermelhado na parte superior. O pericarpelo é cilíndrico, de 2 cm de comprimento, 1,6 cm de diâmetro, verde claro brilhante, recoberto de escamas largas e ovóide de cor verde escura (SCHEINVAR, 1985, p. 99).

Os frutos são utilizados como alimento para animais silvestres da Caatinga e são degustados pela população (BARBOSA, 1998; CAVALCANTI; RESENDE, 2007), sendo até mesmo uma alternativa para a fabricação de bebidas (ALMEIDA *et al.*, 2006). Os frutos do mandacaru degustados *in natura* pela população são grandes, avermelhados com polpa branca munida de muitas sementes. Segundo Rocha e Agra (2002), a estatura do fruto altera de 10-13 x 5-9 cm (largura x altura), exibe formato ovóide, epicarpos glabros, de cor rosa a vermelho, polpa funicular, mucilaginosa, branca e sementes pretas modificando de 1,5-2,5 mm de tamanho (Figura 5).

**Figura 5.** Fisiologia do fruto de *Cereus jamacaru*.



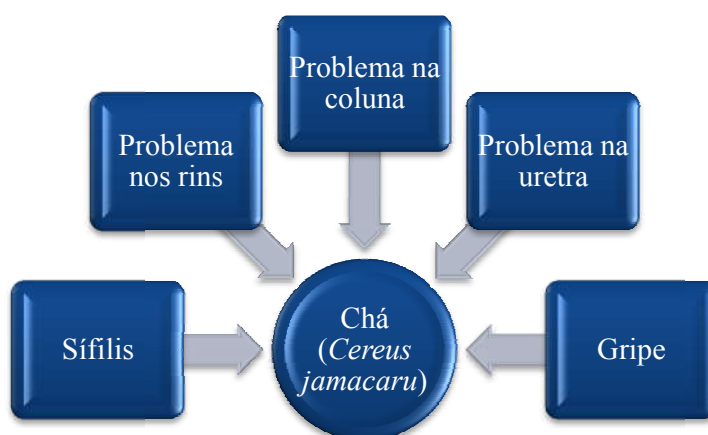
Fonte: autoria própria, 2015.

Estudos concretizados por Almeida e colaboradores (2005) conferiram que esta fruta proporciona grande potencial de aplicação industrial por oferecer teores relativamente elevados de sólidos solúveis totais (SST) e açúcares redutores (AR), constituintes importantes em processos biotecnológicos, como a fermentação alcoólica. Estudos alcançados por Oliveira e colaboradores (2004) averiguaram que a polpa do fruto do mandacaru é semi-ácida e pobre em vitamina C.

Além da utilização na alimentação, *C. jamacaru* tem propriedades farmacológicas, com usos medicinais (AGRA *et al.*, 2007; ALBUQUERQUE; ANDRADE, 2002; MAGALHÃES, 2006; ANDRADE *et al.*, 2006; CORREA, 1969; LIMA, 1996). Na medicina popular, há relatos da utilização desta espécie no tratamento de problemas uretrais, sífilis,

dores na coluna cervical, sendo indicado também no controle de diabetes, no tratamento de pedras vesiculares, problemas no aparelho respiratório como tosses e bronquites, além de úlceras (SCHEINVAR, 1985; ALBUQUERQUE *et al.*, 2007; GUEDES *et al.*, 2009), como ilustra a figura 6.

**Figura 6.** Usos de *Cereus jamacaru* na medicina popular.



Fonte: adaptado de ANDRADE *et al.*, 2006.

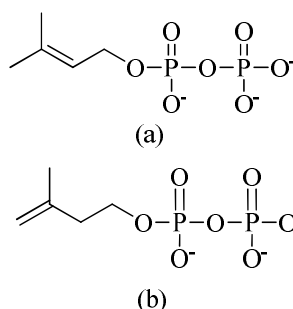
### 3.4- Terpenos

Os terpenos, também conhecidos como terpenóides, são compostos que estabelecem uma classe de produtos naturais obtidos das plantas que proporcionam uma grande variedade estrutural e funcional (RAVEN *et al.*, 2001; PHILLIPS *et al.*, 2008). A classificação dos terpenos se dá a partir do número de unidades de isopreno que ligam-se entre si, norteadas em sentido inverso (cabeça-cauda) que são: hemiterpenóides, monoterpenóides, sesquiterpenóides, diterpenóides, triterpenóides e carotenóides (Quadro 2) (PERES, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2003).

**Quadro 2.** Classificação dos terpenos quanto à unidade de isopreno.

Classificação do Isopreno	Número de carbonos	Exemplo
<b>Hemiterpenoides</b>	5	Piretrinas
<b>Monoterpenoides</b>	10	Óleos essenciais
<b>Sesquiterpenoides</b>	15	Lactonas
<b>Diterpenoides</b>	20	Taxol
<b>Triterpenoides</b>	30	Saponinas
<b>Carotenoides</b>	40	$\beta$ -caroteno

O isopreno (IP) é produzido naturalmente, entretanto não está envolvido inteiramente na formação de produtos relativos a estas classes. De fato, o dimetilalil pirofosfato (DMAPP) e o isopentenil pirofosfato (IPP) (Figura 7) são as unidades bioquimicamente ativas de isopreno (NIERO; MALHEIROS, 2007).

**Figura 7.** Estrutura química do dimetilalil pirofosfato (a) e o isopentenil pirofosfato (b).

O menor grupo pertencente aos terpenos é o grupo dos hemiterpenoides ( $C_5$ ), no qual seu representante mais notório e estudado é o isopreno, um produto volátil extinguido de tecidos fotossinteticamente ativo (CROTEAU *et al.*, 2000).

Os monoterpenoides ( $C_{10}$ ) possuem duas unidades de isopreno. Por ter baixo peso molecular, habitualmente são voláteis, agindo especialmente na atração de polinizadores. Podem ser isolados por meio de destilação ou extração e recentemente são encontrados mais de 1.000 monoterpenoides naturais (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Os sesquiterpenos ( $C_{15}$ ), geralmente, podem agir como compostos antimicrobianos contra fungos e bactérias e anti-herbívoros (NIERO; MALHEIROS, 2007).

Os diterpenoides ( $C_{20}$ ) pertencem ao grupo de compostos não voláteis, dispendo de uma diversidade de atividades distintas que abrangem os, hormônios, ácidos resínicos e

agentes anticancerígenos (ROBBERS *et al.*, 1997; CROTEAU *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Os triterpenoides (C<sub>30</sub>) desenvolvem as resinas, ceras, látex e cutícula das plantas. Outro exemplo de triterpenos são as saponinas, que exercem um papel importante na conservação contra insetos e microorganismos (PERES, 2004).

Os terpenos têm ainda um grupo mais complexo, nos quais as moléculas possuem mais de 40 carbonos na sua estrutura, que são denominados de politerpenoides, que dominam compostos como coenzima Q<sub>10</sub> ubiquinona, poliprenoides e polímeros extensos localizados, por exemplo, no látex (CROTEAU *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2003; ROBBERS *et al.*, 1997). São exemplos de tetraterpenos: os carotenoides, e as xantofilas.

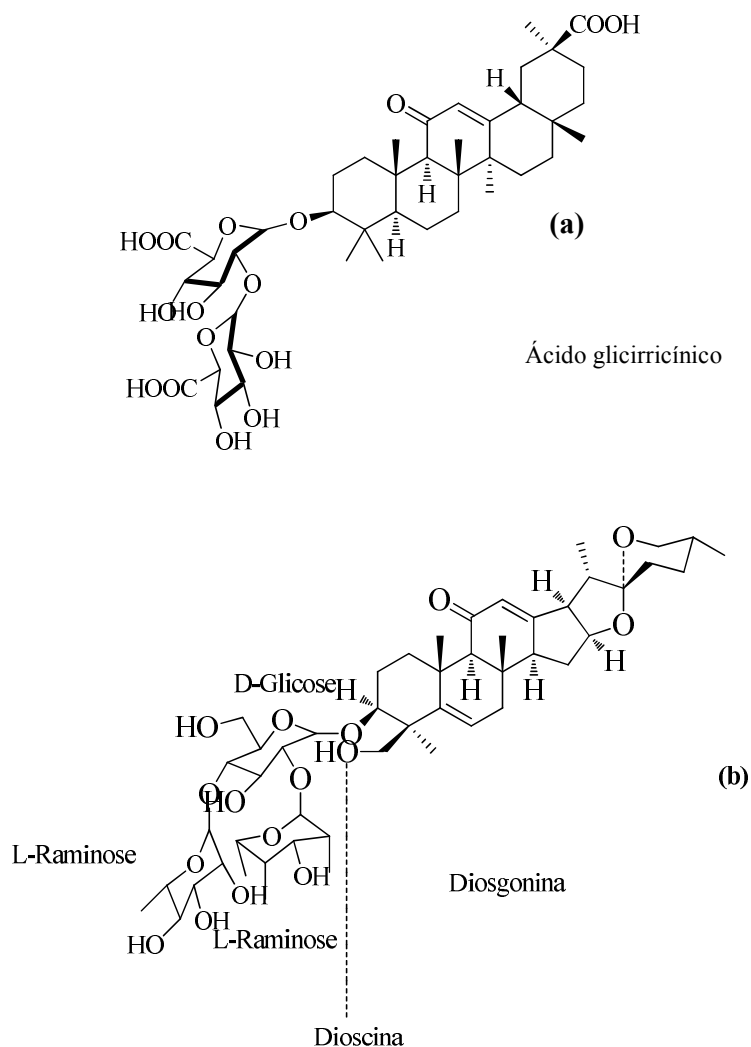
#### 3.4.1- Saponinas

Saponinas é um grupo de glicosídeos encontrado em plantas, no qual seu marco mais citado é a habilidade de formar espuma em soluções aquosas. As saponinas foram referidas em mais de 100 famílias de plantas, destas, ao menos 150 saponinas naturais foram distinguidas por ter importantes propriedades anticancerígenas (MAN *et al.*, 2010).

Na alimentação humana, saponinas esteroidais são deparadas na berinjela, aveia, inhame, pimentas, semente de tomate, aspargos, feno-grego e ginseng (FRANCIS *et al.*, 2002). As saponinas esteroidais básicas ou alcaloídicas são localizadas especialmente no gênero *Solanum*, pertencente à família Solanaceae.

Saponinas são glicosídeos de terpenos policíclicos ou esteróides. É um esqueleto com caráter anfifílico (parte da composição com propriedade hidrofílica (açúcares) e outra lipofílica (triterpeno ou esteróide)). Essa particularidade motiva a característica de redução da tensão superficial da água e as ações detergentes e emulsificante (SCHENKEL *et al.*, 2001). São classificadas conforme o número principal da aglicona, e ainda, pelo caráter básico, ácido ou neutro. Assim sendo, de acordo com a aglicona, denominam-se saponinas triterpênicas e saponinas esteroidais (Figura 8).

**Figura 8.** Exemplos de saponinas: (a) triterpênica e (b) esteroidal.



Fonte: (a) (SIEDENTOPP, 2008) e (b) (DEWIC, 2009)

O atributo ácido advém da presença do grupamento carboxila na aglicona ou na cadeia de açúcares. O caráter básico provém da presença de nitrogênio, comumente sob a forma de uma amina secundária ou terciária, como nos glicosídeos nitrogenados esteroidais (SCHENKEL *et al.*, 2001). Outra categoria é referente ao número de cadeias de açúcares unido na aglicona. Deste modo, saponinas bidesmosídicas apresentam duas cadeias de açúcares, maior parte com ligação éster e a outra com ligação éter na hidroxila em C-3, ao passo que as saponinas monodesmosídicas dispõem de cadeia de açúcares (WINA *et al.*, 2005).

As saponinas têm grande importância na tensão superficial acarretando uma menor viscosidade e maior facilidade de expulsão do muco. A atividade diurética é remetida à

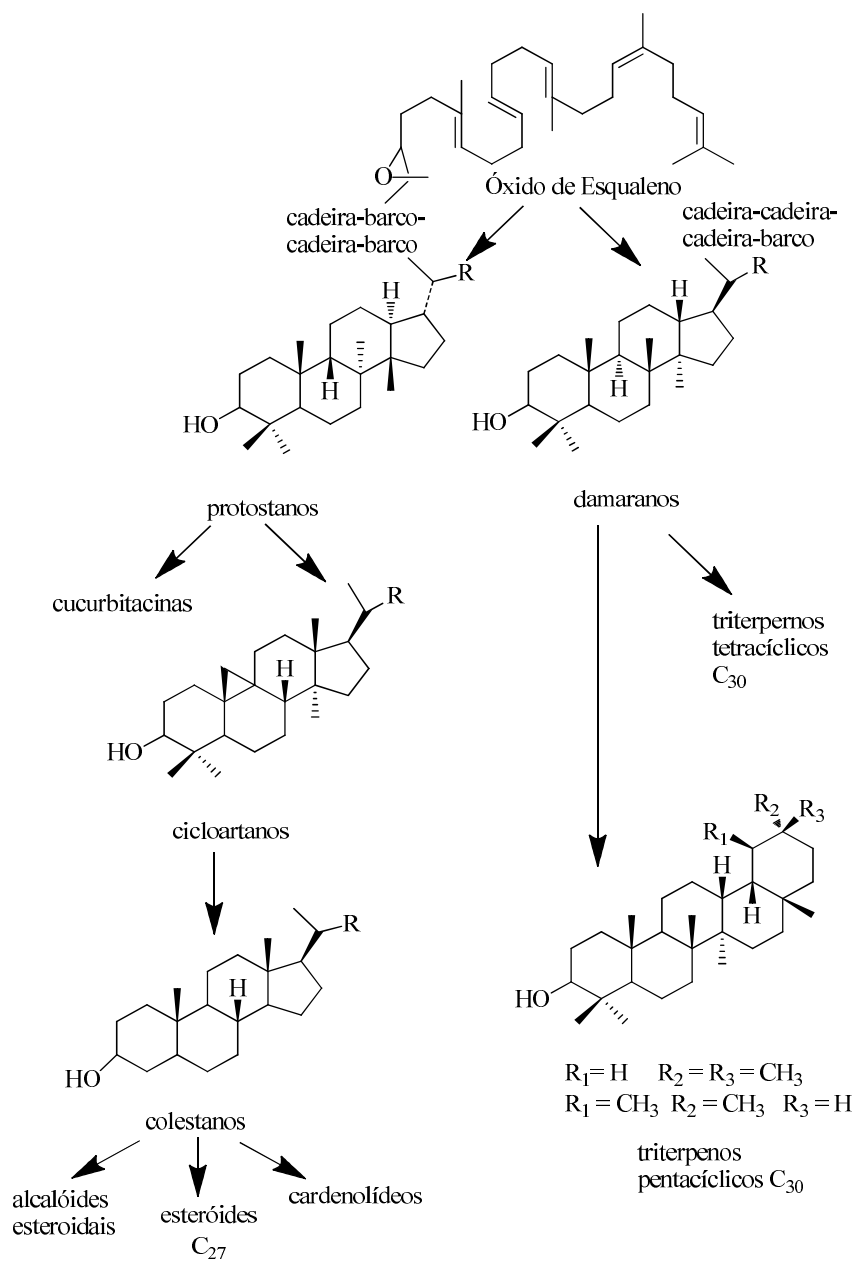
irritação do epitélio renal ocasionada pelas saponinas (SCHENKEL *et al.*, 2001). Porém, na pesquisa desempenhada por DINIZ (2006), as saponinas triterpênicas diminuíram o fluxo urinário em ratos, o que seria justificado pelo aumento da reabsorção de água nos túbulos renais, uma vez que foi determinado o aumento na atividade das ATPases renais. Outra probabilidade estaria relacionada à sua ação de drogas vegetais, destacando-se as usualmente empregadas como expectorantes e diuréticas (SIEDENTOPP, 2008). Contudo, o mecanismo de ação dessas drogas ainda não está bem explanado.

Por possuírem propriedades surfactantes, saponinas são usadas na indústria no preparo de emulsões para filmes fotográficos e na indústria de cosméticos em batons e xampus (CHEEKE, 1999). São usadas na indústria de alimentos como flavorizante e agente espumante.

Saponinas são populares por estarem presentes em muitos extratos de vegetais empregados na medicina popular. Várias saponinas e saponinas proporcionaram atividade antifúngica (COLEMAN *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2005), anticancerígena (MUSENDE *et al.*, 2009), anti-inflamatória (SULTANA; ATA, 2008; SUN *et al.*, 2010; TAPONDJOU *et al.*, 2008), antibacteriana (DE LEO *et al.*, 2006) e antiviral (CINATL *et al.*, 2003; RATTANATHONGKOM *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2008). O uso de saponinas como adjuvantes em vacinas tem indicado resultados promissores (SUN; XIE; YE, 2009).

Existem mais de 11 esqueletos de saponinas, incluindo damaranos, tirucalanos, lupanos, hopanos, oleananos, taraxasteranos, ursanos, cicloartanos, lanostanos, curcubitanos e esteróides (Figura 9). Dentre essas saponinas, cicloartanos, damaranos, oleananos, lupanos e alguns esteróides os quais evidenciaram atividade antitumoral em diversos tipos de câncer (MAN *et al.*, 2010).

**Figura 9.** Biossíntese das saponinas esteroidais e triterpênicas



Fonte: SCHENKEL; GOSMANN; ATHAYDE, 2010.

### 3.5- Fatores que Influenciam a Produção de Metabólitos Secundários

Como grande parte dos organismos vivos, as plantas estão sujeitas a uma série de fatores abióticos a exemplo da luminosidade, temperatura, água e disponibilidade de nutrientes. Além do mais, elas também têm uma interação com vários estresses bióticos como

herbívoros ou patógenos, que em ataques rigorosos diminuem a produtividade causando uma diversidade de prejuízos à economia. Os efeitos do estresse biótico em plantas na fase reprodutiva são fatuais, sendo ainda poucos os trabalhos que demonstrem esses efeitos na fase vegetativa (SCHMIDT, 2009).

As plantas, comumente, são capazes de viver em uma estimável faixa de temperatura. As faixas em que incidem as variações anuais, mensais e diárias na temperatura é um dos fatores que mais influencia em seu desenvolvimento, afetando, deste modo, a produção de metabólitos secundários. Contudo, quem sabe pelo fato da temperatura ser uma conseqüência de outros fatores, a exemplo da altitude e sazonalidade, não existem estudos concretos sobre sua influência isoladamente na produção de metabólitos secundários. Fatores fisiológicos cruciais, a exemplo da fotossíntese, mobilização de reservas, comportamento estomático, expansão foliar e crescimento, podem ser distorcidos por estresse hídrico e, por conseguinte, levar a alterações no metabolismo secundário (BAZAAZ *et al.*, 1987).

Estudos indicam que a intensidade de luz é um fator que tem influencia sobre a concentração e/ou composição de outras classes de metabólitos secundários, por exemplo, terpenóides, glicosídeos cianogênicos e alcalóides (HIRATA *et al.*, 1993). Muitas espécies de plantas estão ajustadas a uma grande variação na intensidade e qualidade de incidência luminosa. Há uma correlação positiva bem fundada entre intensidade de radiação solar e produção de compostos fenólicos, tais como flavonóides, taninos e antocianinas (PARÉ *et al.*, 1997).

A altitude é outro fator que também desempenha efeitos sobre o desenvolvimento e a produção de metabólitos secundários em plantas, apesar de poucos estudos neste sentido. O encadeamento positivo existente entre o teor total de flavonóides e a altitude, por exemplo, é de especial interesse farmacêutico, uma vez que estes são constituintes ativos de um grande número de plantas medicinais. Esta ligação pode ser justificada pela maior susceptibilidade à radiação UV em altitudes maiores, visto que os flavonóides são reconhecidos por propiciarem proteção à radiação e seus efeitos (VEIT *et al.*, 1996).



***METODOLOGIA***

#### 4- METODOLOGIA

A pesquisa ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa foram realizadas a coleta, desinfestação, secagem e trituração do material coletado. A fase inicial ocorreu nos laboratórios do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA/UFCG), Laboratórios de Ecologia e Botânica I (Laebinho) e II (LaeB). Na segunda etapa da pesquisa ocorreu a obtenção do extrato etanólico, concentração e análises CLAE-DAD, CLAE-ESI-EM e RMN, estas foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), campus João Pessoa (Laboratório de fitoquímica e LMCA (Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise do Instituto de Pesquisa em Fármacos e Medicamentos da UFPB)).

##### 4.1- Coleta do Material Vegetal, Higienização e Secagem

O material botânico de *C. jamacaru* foi coletado em maio de 2017 na zona rural do Município de Serra Branca- PB. A identificação botânica foi realizada e uma exsicata foi depositada no herbário Prof. Lauro Pires Xavier (JPB) do Centro de Ciências Exatas e da Natureza - UFPB apresentando-se como código Agra *et al.* 3411. As hastes do *C. jamacaru* foram cortadas com um facão, colocadas em sacos de polietileno e levadas, no mesmo dia da coleta ao Laboratório de Ecologia e Botânica – LAEB, localizado na UFCG - Campus Sumé. No laboratório, as hastes foram lavadas em água destilada para retirada de detritos e restos de folhas de outras plantas. Em seguida, a planta foi cortada em pedaços pequenos e posteriormente colocada em uma estufa de ar circulante por 72 horas a 50 °C para promover a perda total da umidade e para inativar o sistema enzimático da planta. Por fim, o material vegetal seco foi triturado em uma forrageira.

##### 4.2- Obtenção do Extrato Etanólico de *Cereus jamacaru*

Ao material vegetal seco e triturado foi adicionado etanol a 95% (3 litros) e mantido em maceração por 72 horas, esse processo foi repetido três vezes. Após esse período, o filtrado foi submetido à concentração parcial em evaporador rotativo, sob pressão reduzida, à 38 °C, até eliminação completa do etanol. O extrato obtido deu origem ao extrato etanólico bruto (EEB).

### 4.3- Particionamento do Extrato Etanólico Bruto

Uma alíquota do extrato etanólico bruto (30 g) foi submetida a uma partição líquido-líquido em uma ampola de separação, com os seguintes solventes orgânicos, em ordem crescente de polaridade: hexano, diclorometano e acetato de etila.

As soluções obtidas foram submetidas à filtração sob pressão reduzida. Após esse processo, a solução foi concentrada em rotaevaporador a uma temperatura média de 40 °C, obtendo-se as fases acetato de etila, hexânica e diclorometano e, sendo a fase acetato de etila (3 g) a estudada (Figura 10).

**Figura 10.** Partição líquido/líquido do extrato etanólico bruto de *Cereus jamacaru*.



### 4.4- Análise dos Constituintes Químicos de *Cereus jamacaru* na Fase Acetato De Etila

A fase acetato de etila foi submetida a uma cromatografia em coluna de vidro, usando Sephadex® LH-20 e metanol (4 litros) como eluente, obtendo-se 67 frações.

As frações foram submetidas a CCDA, visando uma análise fitoquímica preliminar, utilizando-se sistemas de eluentes e reveladores (CECHINEL FILHO; YUNES, 1998). Para realização do método foram utilizadas cromatoplasmas pré-fabricadas de alumínio-sílica gel 60 F<sub>254</sub> da MERCK, de 0,20 mm de espessura como fase estacionária e diversos eluentes como fase móvel variando o tipo e a proporção conforme o comportamento cromatográfico das frações analisadas. As fases móveis utilizadas na cromatografia foram hexano, acetato e

metanol, em estado puro ou misturas binárias (Tabela 1), seguindo uma ordem crescente de polaridade, as quais foram empregadas separadamente.

Após o desenvolvimento das cromatoplas, as placas foram secas à temperatura ambiente e reveladas. Como revelador das substâncias na CCDA, foi utilizada à radiação ultravioleta (UV) através da exposição das cromatoplas nos comprimentos de onda de 254 e 366 nm, em aparelho BOITTON (modelo BOIT-LUB01).

**Tabela 1.** Sistema de eluições utilizadas para o desenvolvimento das cromatoplas.  
Placas 1, 2, 3, 4 e 5

Solventes	Proporção (%)
<b>Hexano</b>	100
<b>Hexano/Acetato</b>	70:30
<b>Hexano/Acetato</b>	60:40
<b>Hexano/Acetato</b>	50:50
<b>Hexano/Acetato</b>	40:60
<b>Hexano/Acetato</b>	30:70
<b>Acetato</b>	100
<b>Acetato /Metanol</b>	70:30
<b>Acetato /Metanol</b>	60:40
<b>Acetato /Metanol</b>	50:50
<b>Acetato /Metanol</b>	40:60
<b>Acetato /Metanol</b>	30:70
<b>Metanol</b>	100

Placa 1: frações de 1 a 14; placa 2: frações de 15 a 30; placa 3: frações de 31 a 46; placa 4: frações de 47 a 61; placa 5: frações de 62 a 67.

#### 4.5- Processamento Cromatográfico das Frações de *Cereus jamacaru*

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise – LMCA. Os solventes utilizados foram metanol grau HPLC obtido no comércio local

(Tédia®, Brasil) e água ultra-pura obtida por sistema de purificação Milli-Q Millipore®. As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da Shimadzu (Prominence) (Figura 11) equipado com módulo de bombeamento de solvente quaternário LC-20AT, auto injetor SIL-20A HT, um sistema de degaseificação DGU-20A5, forno de coluna CTO-20A, detector SPDM20A diode array e controlador CBM-20A. A coluna utilizada foi Phenomenex Gemini® C18 (250 mm x 4.6 mm d.i. preenchido com partículas 5 µm), com pré-coluna SecurityGuard Gemini® C18 (4 mm x 3.0 mm d.i. preenchido com partículas 5 µm) adquirido da Maxcrom Instrumentos Científicos Ltda (São Paulo, SP, BR).

**Figura 11.** Cromatógrafo líquido Shimadzu



Fonte: autoria própria.

A fase móvel A constituiu de água ultra-pura obtida por sistema de purificação Milli-Q Millipore® acidificada (0,1% ácido fórmico) - essa acidificação foi realizada após consultas a literatura, onde Perret, Wolfender, Hostettman (1999) fazem um estudo comparativo de ácidos empregados na separação cromatográfica de saponinas por CLAE-EM e o ácido fórmico foi a opção mais viável em nosso laboratório - e como fase móvel B foi usado metanol puro. Todos os solventes foram degaseificados em sonicador (ultraCleaner 1600) antes da análise. O software LC Solution® (Shimadzu, Japão) foi utilizado para o controle do equipamento, aquisição e análise dos dados. A análise no cromatógrafo analítico permitiu desenvolver um método eficiente para o isolamento da substância presente nas

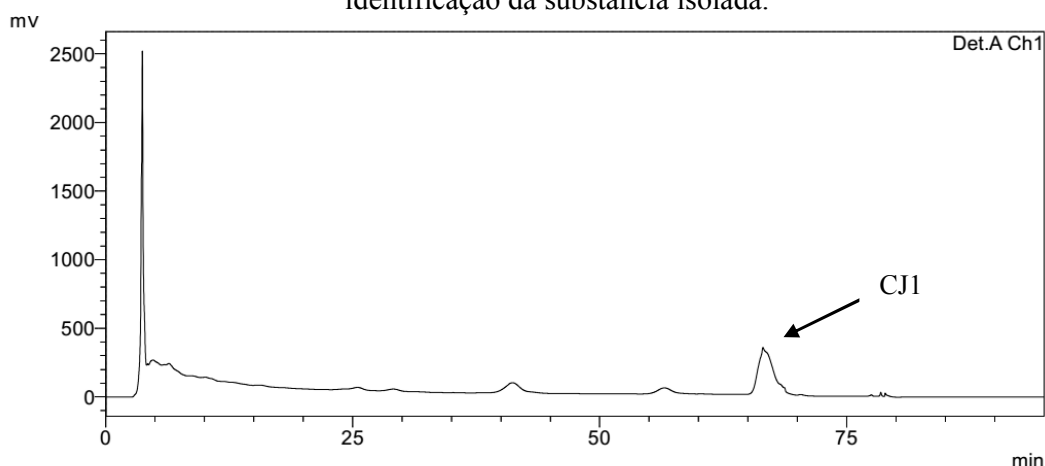
frações. A priori, foi feito um método exploratório com algumas frações. As frações que obtiveram o mesmo perfil cromatográfico (F5-10) foram analisadas individualmente e foi desenvolvido um único método para as mesmas. No método mais eficaz, o gradiente foi iniciado em 0-60 min (50-60%B), 60-63 min (60-100%B), 63-73 min (100-100%B), finalizando a corrida com uma eluição isocrática de 100% de B a 50% de B de 75-95 min, com um fluxo de 0,6 mL/min, detecção em 254 nm.

Na transposição para o cromatógrafo semipreparativo, as frações selecionadas foram diluídas em metanol grau HPLC, centrifugadas (15.000 rpm por 8 min) e injetadas individualmente (peso, diluição e número de injeções de cada uma estão descrito na tabela 2). Foram realizadas injeções de 100 µL a cada corrida de cada solução. O método analítico desenvolvido foi transposto para a escala semipreparativa, onde utilizou-se o fluxo de 3 ml/min. Deste processo foi coletada uma fração correspondente ao principal pico visualizado no cromatograma (Figura 12), esta foi codificada em CJ1. A fração obtida foi então concentrada sob pressão reduzida a uma temperatura de 40 °C em um rotaevaporador.

**Tabela 2.** Peso, diluição e número de injeções das frações selecionadas.

Fração	Peso (g)	Diluição (µL)	Número de injeções
<b>5</b>	0,0098	500	5
<b>6</b>	0,0121	600	6
<b>7</b>	0,034	1000	10
<b>8</b>	0,0684	2000	20
<b>9</b>	0,075	2000	20
<b>10</b>	0,1409	2000	20

**Figura 12.** Cromatograma em escala semipreparativa das frações purificadas em 254 nm com identificação da substância isolada.



#### 4.6- Análise por CLAE-ESI-EM/EM

Para o isolamento dos constituintes químicos de *Cereus jamacaru* por espectrometria de Massas foram utilizados água ultrapura (purificada em sistema Milli-Q®) acidificada com ácido fórmico (0,1%) (solvente A) e metanol grau pureza CLAE (Tedia®) (solvente B). As amostras foram solubilizadas em MeOH (1mg/mL) com auxílio de banho ultrassom (USC – 1600 Unique). Posteriormente a amostra foi filtrada com filtro PVDF de 0,45 µm de diâmetro.

O equipamento utilizado para as análises de CLAE-ESI-EM/EM foi da marca Shimadzu®, composto por duas bombas de solvente LC20AD, auto-injetor SIL-20A, detector de arranjo de diodo (DAD) SPD M20A, degaseificador DGU-20A e controlador sistema CBM20A acoplado a um espectrômetro de massas com analisador do tipo “Ion trap” (AmaZon X - Bruker®) em modo negativo. A separação cromatográfica foi realizada utilizando uma coluna de fase reversa C18 (Kromasil; 250 mm x 4,6 mm x 5 micrômetros).

A priori, foi feito um método exploratório com algumas frações (F11-25). A análise no cromatógrafo acoplado a espectrometria de massas permitiu desenvolver um método eficiente para o isolamento das substâncias presentes nas frações de acordo com a definição dos picos e suas fragmentações. O método analítico desenvolvido constituiu em um sistema gradiente com os eluentes água acidificada (0,1% ácido fórmico) (A) e MeOH (B), com detecção em 245nm. Assim, o sistema de eluição consistiu em 0-120 min de 40- 60%B, 120-125 min de 60-100%B, finalizando a corrida com uma eluição isocrática de 125-142 min de 100%B e de 40% de B em 147-165 min. O volume de injeção de 20 µL e fluxo de solvente de 3,0 mL/min.

Deste processo foi coletada uma fração, esta foi codificada em CJ2. A fração obtida foi então concentrada sob pressão reduzida a uma temperatura de 40 °C em um rotaevaporador.

#### 4.7- Caracterização Estrutural dos Compostos Isolados

As análises de RMN foram realizadas em espectrômetro BRUKER operando a 400 MHz para RMN  $^1\text{H}$  e 100 MHz para RMN  $^{13}\text{C}$ , localizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise (LMCA) da UFPB.

As determinações estruturais dos constituintes químicos isolados, foram realizadas a partir da análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , incluindo técnicas bidimensionais (HMQC, HMBC e COSY), e pela comparação destes com dados descritos na literatura. Para a obtenção dos espectros foi utilizado na diluição das substâncias metanol deuterado ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) da Cambridge Isotope Laboratories.

Foram utilizados os próprios solventes como referência interna e os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento ( $J$ ) em Hz, e as multiplicidades de RMN de  $^1\text{H}$  indicadas segundo a convenção: *s* (singleto), *sl* (singleto largo), *d* (dubleto), *dl* (dubleto largo), *dd* (duplo dubleto), *t* (tripleto), *q* (quarteto) e *m* (multiplete).



## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

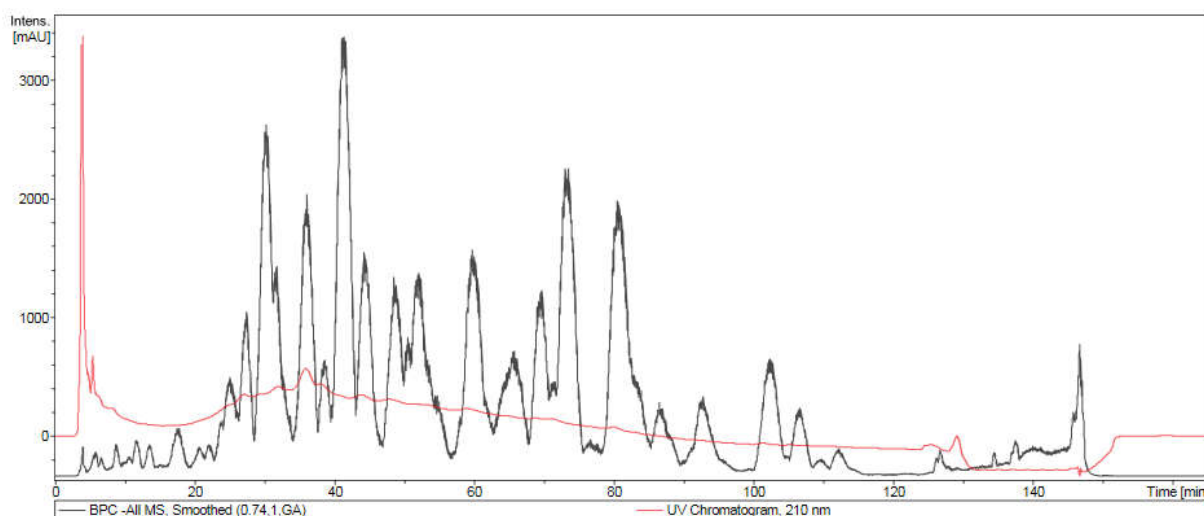
## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1- Processamento cromatográfico

O processamento cromatográfico do método analítico da CJ1 por CLAE-DAD foi desenvolvido variando os parâmetros da fase orgânica (metanol ou acetonitrila), gradiente destes solventes orgânicos e fluxo da fase móvel. Foi utilizado uma fase estacionária reversa (C-18), uma fase aquosa acidificada com ácido fórmico a 0,1% (v/v), essa acidificação foi realizada após consultas a literatura, onde Perret, Wolfender, Hostettman (1999) fazem um estudo comparativo de ácidos empregados na separação cromatográfica de saponinas por CLAE-EM e o ácido fórmico foi a opção mais viável em nosso laboratório. No método mais eficaz, o metanol foi o solvente orgânico que proporcionou melhor separação. O fluxo da fase móvel foi estabelecido em 0,6 mL/min. O gradiente escolhido foi entre 50% e 60% de metanol durante 95 minutos.

No entanto, um fator limitante para a detecção de saponinas por DAD é que elas apresentam ruídos na linha de base devido a sua fraca absorção no UV (URANO; RODRIGUES; BERLINCK, 2012). Sendo assim, devido a essa dificuldade, foi desenvolvido um método por CLAE-ESI-EM/EM para o processamento cromatográfico da CJ2, visto que os picos ficaram mais definidos e separados, levando em conta também o fator fragmentação. Podemos observar na figura 13 uma comparação do cromatograma CLAE-DAD (vermelho) com o cromatograma CLAE-ESI-EM/EM (preto).

**Figura 13.** Cromatograma comparativo entre CLAE-DAD e CLAE-ESI-EM/EM.



## 5.2- Identificação Estrutural de CJ1

A substância codificada como CJ1 foi isolada na forma de um sólido amorfo de cor marrom com peso de 4 mg, que representa 0,0004 % em relação ao peso seco de material vegetal.

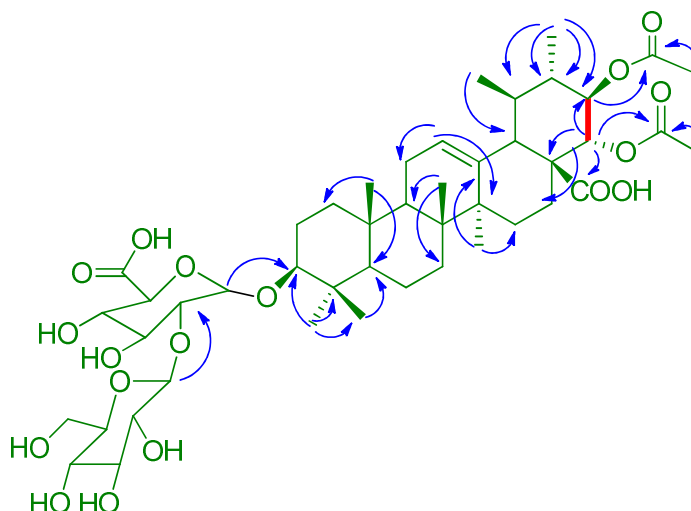
No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$  e suas expansões (Figuras 18 a 31, página 59 a 65) foi possível observar a presença de quarenta e seis átomos de carbonos. Numa análise geral dos deslocamentos químicos registrados detectaram-se sinais na região entre  $\delta_{\text{C}}$  16,14 e 54,19 característicos de triterpenos e sinais entre  $\delta_{\text{C}}$  63,2 e 105,58 característicos de unidades osídicas. Com essa constatação foi possível propor que CJ1 tratava-se de uma saponina. Os deslocamentos químicos em  $\delta_{\text{C}}$  128,65 e 138,32, juntamente com os sinais em  $\delta_{\text{C}}$  56,99, 48,81, 54,19, 38,36 e 43,18 inferem a presença do esqueleto triterpênico do tipo ursano e esses sinais comparados com a literatura (TSASI *et al.*, 2016) foram atribuídos a C-12, C-13, C-5, C-9, C-18, C-19 e C-20, respectivamente. Observou-se ainda a presença de sete sinais correspondentes a carbonos metílicos sendo eles em:  $\delta_{\text{C}}$  28,61, 17,11, 16,14, 17,85, 24,42, 17,76 e 17,98 que através de comparação com a literatura (TSASI *et al.* 2016; HIURA, *et al.*, 1996; YOSHIKAWA *et al.*, 1998) foram atribuídos as metilas  $\text{CH}_3$ -23,  $\text{CH}_3$ -24,  $\text{CH}_3$ -25,  $\text{CH}_3$ -26,  $\text{CH}_3$ -27,  $\text{CH}_3$ -29 e  $\text{CH}_3$ -30, respectivamente. O sinal em  $\delta_{\text{C}}$  177,00 foi atribuído ao C-28. Observou-se o deslocamento químico em  $\delta_{\text{C}}$  91,67 que foi atribuído a C-3 quando nesse está ligado uma unidade osídica. Observou-se ainda a presença de 4 sinais em 172,53, 171,86, 20,93 e 20,85 que foram atribuídos a dois grupos acetoxi inseridos em CJ1. A presença dos deslocamentos químicos em 104,63, 105,58, 171,86 e 63,20 inferem a presença de duas unidades osídicas sendo um o ácido glicurônico e a outra a glicose. Os demais deslocamentos químicos estão compilados na Tabela 3.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$  (Figuras 32 a 36, página 66 a 68) foi possível observar a presença de sete metilas em  $\delta_{\text{H}}$  1,07 (s), 0,85, (s), 0,94 (s), 0,80 (s), 1,12 (s), 1,01 (*d*,  $J = 5,8$ ) e 1,05 (*d*,  $J = 6,0$ ), além do tripleto largo em  $\delta_{\text{H}}$  5,28 que corroboraram para o esqueleto triterpênico do tipo ursano. Observou-se ainda singletos em  $\delta_{\text{H}}$  1,96 e 1,99 que confirmam a presença de duas unidades de grupo acetoxi, além dos sinais em  $\delta_{\text{H}}$  4,67 (*d*,  $J = 7,6$ ) e 4,48 (*d*,  $J = 7,3$ ) correspondentes aos hidrogênios anoméricos do  $\beta$ -glicurônico e  $\beta$ -glicose, respectivamente. Os demais sinais estão compilados na Tabela 3.

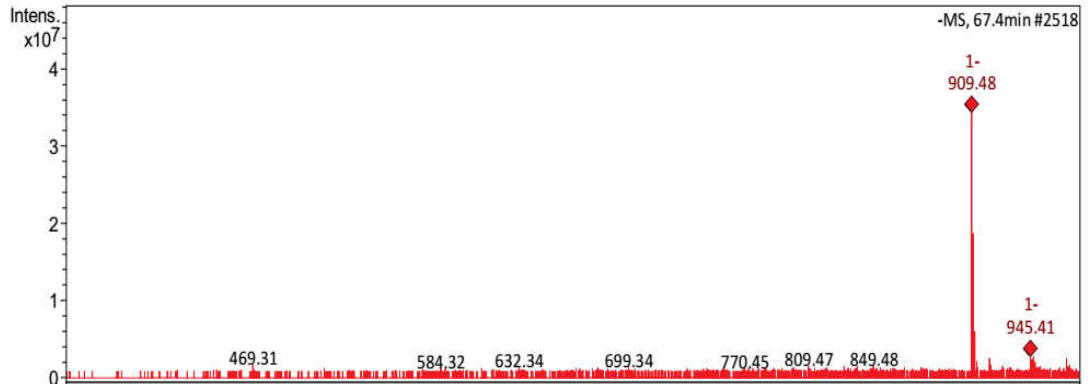
Para confirmar os deslocamentos químicos de CJ1 foi feito o experimento HMBC (Figuras 37 a 48, página 69 a 80) e as seguintes correlações foram observadas: correlação do sinal em  $\delta_{\text{H}}$  1,07 ( $\text{CH}_3$ -23) com os carbonos em 17,11, 91,67 e 56,99 confirmando as

atribuições para CH<sub>3</sub>-24, C-3 e C-5, respectivamente. Observou também correlações do sinal em  $\delta_H$  0,94 (CH<sub>3</sub>-25) com 56,99 e com 48,81 que foi atribuído a C-9. Observou-se ainda as correlações de 1,05 (CH<sub>3</sub>-30) com o carbono em  $\delta_C$  76,06 que foi atribuído a C-21 e do sinal em  $\delta_H$  4,92 (H-21) com 172,53 que confirma a inserção de um acetoxi em C-21. Detectou-se também a correlação de 5,06 com 177,00 e com 171,86 que confirma a inserção da outra unidade de acetato em C-22 e ácido carboxílico em C-28. A inserção da unidade osídica em C-3 foi confirmada pela correlação do sinal em 3,19 (H-3) com o carbono 104,63 que foi atribuído a C-1'. Observou-se ainda a correlação do sinal em 4,48 (H-1'') com o carbono em 80,91 confirmando a união dos açúcares 1''-2'. As principais correlações de HMBC são mostradas na Figura 14 e as demais estão compiladas na Tabela 3.

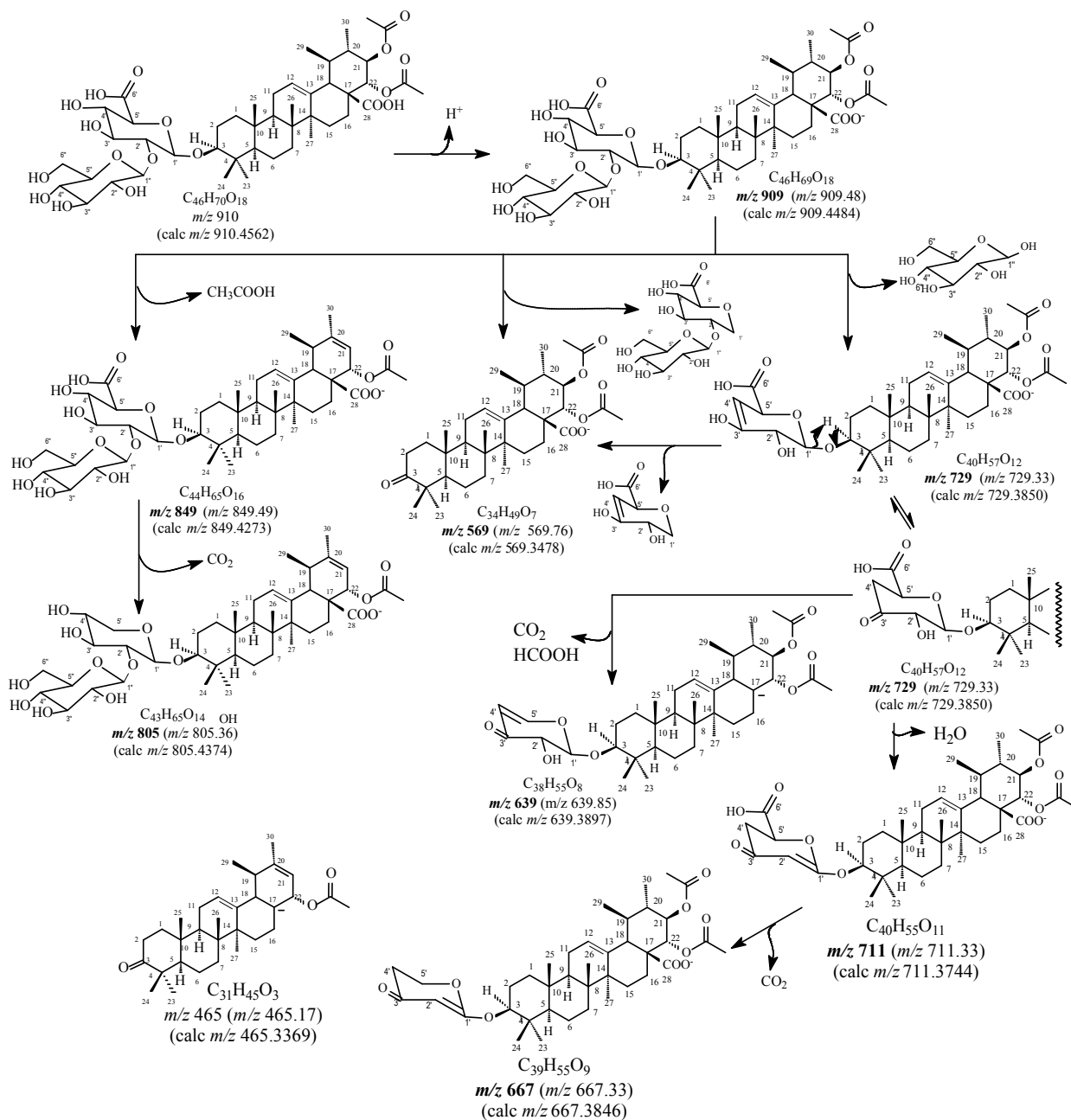
**Figura 14.** Principais correlações observadas no espectro de HMBC.



O espectro de massas (Figura 15) obtido por Ionização por Eletrospray no modo negativo mostrou o pico do íon molecular  $[M-H]^-$  em 909,48 compatível com a fórmula molecular C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>O<sub>18</sub>. A proposta de fragmentação está demonstrada na Figura 16 e corrobora com os dados apresentados no RMN.

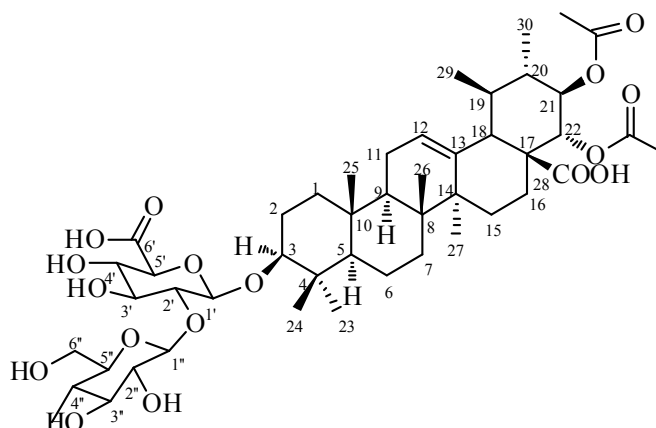
**Figura 15.** Espectro de massas.

**Figura 16.** Proposta de fragmentação para justificar principais picos no ESI-MS.



Assim, após extensa análise pode-se concluir que CJ1 trata-se de uma saponina triterpênica do tipo ursano (Figura 17) com duas unidades osídicas (ácido glicurônico e glicose), um novo produto natural nomeado Jamacarusídeo A.

Figura 17. Estrutura química de CJ1.

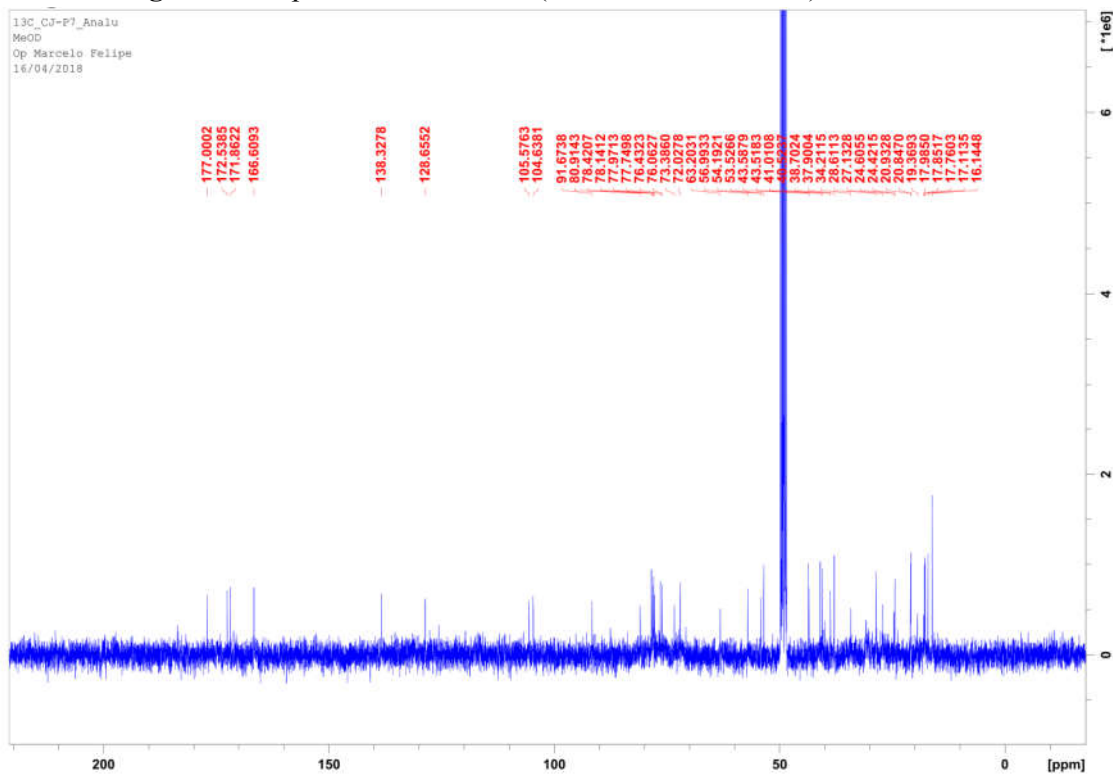


**Tabela 3.** Dados de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) de CJ1 e correlações obtidas em HSQC e HMBC, registradas em  $\text{CD}_3\text{OD}$  ( $\delta$  em ppm e  $J$  em Hz).

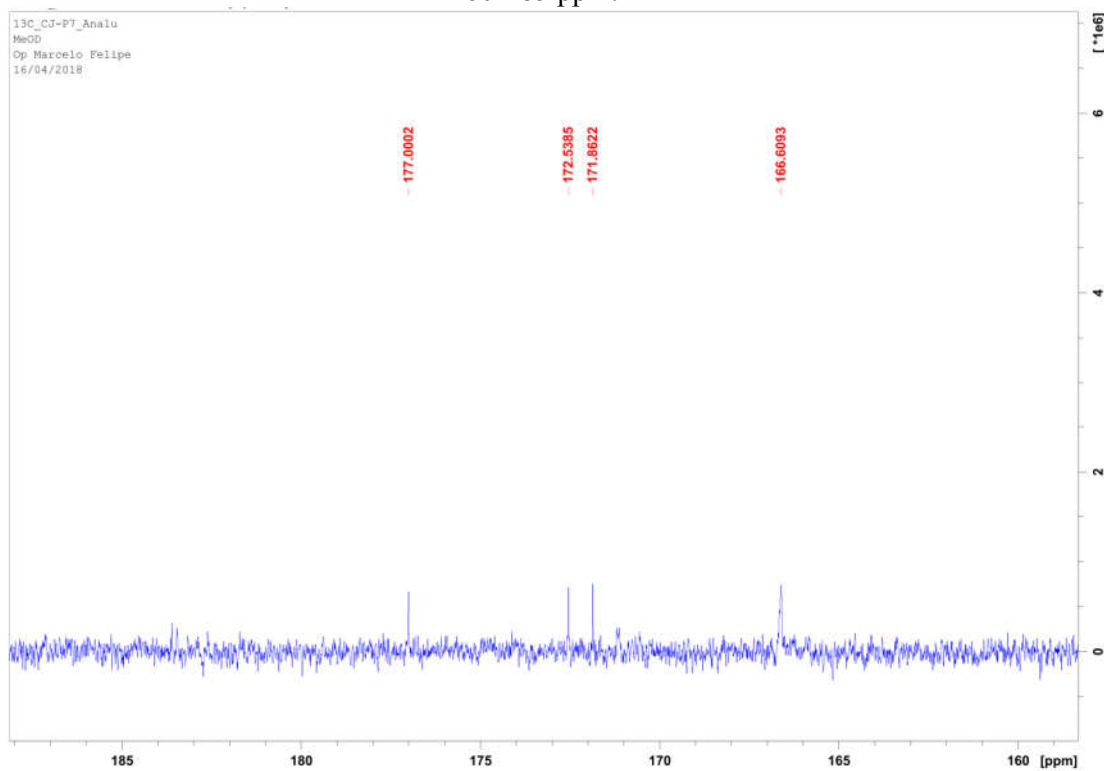
C	CJ1				TSASI <i>et al.</i> , 2016		$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
	HSQC		HMBC		$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$		
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$J_{\text{CH}}$	$J_{\text{CH}}$				
4	40.50	-	3H-23; 3H-24		38.5	-		-
8	41.71	-	3H-26	3H-27	39.1	-		-
10	37.90	-			37.8	-		-
13	138.32	-	H-18	3H-27	137.2	-		-
14	43.58	-	3H-27	3H-26	42.2	-		-
17	53.86	-			47.5	-		-
20	-	--	-	-	-	-		-
28	177.00	-		H-18; H-22	-	-		-
AcO-21	172.53	-	3H-21b		-	-		-
AcO-22	171.86	-	3H-22b		-	-		-
<b>CH</b>								
3	91.67	3.19		3H-23; 3H-24, H-1'	78.7			
5	56.99	0.79		3H-23; 3H-24; 3H-25	55.7			
9	48.81			3H-25; 3H-26	47.2			
12	128.65	5.28 (tl)		H-18	126.1			
18	54.19	2.34 (d, 12.2)		H-22; 3H-29	52.6			
19	38.36	1.80	3H-29	3H-30	32.0			
20	43.18	1.52	3H-30	3H-29	42.2			
21	76.06	4.92	H-22	3H-30	71.5			
22	77.42	5.06 (d, 10.0)	H-21		-			
<b>CH<sub>2</sub></b>								
1	39.65	1.62, 0.98			38.1			
2	26.79	1.82, 1.68			26.9			
6	19.04	1.55, 1.38			18.6			
7	33.81	1.53, 1.32		3H-26	33.1			
11	24.26	1.82, 1.30			23.2			
15	28.20	1.98, 1.10		3H-27	28.3			

16	20.5	2.15, 1.78						
21	-	-	-	-			-	
22	-	-	-	-	42.6			
<b>CH<sub>3</sub></b>								
23	28.62	1.07 (s)		3H-24	27.8			
24	17.11	0.85 (s)		3H-23	15.6			
25	16.14	0.94 (s)			15.5			
26	17.85	0.80 (s)			16.1			
27	24.42	1.12 (s)			22.7			
29	17.76	1.01 (d, 5.8)			16.5			
30	17.78	1.05 (d, 6.0)			23.7			
AcO-21	20.93	1.96 (s)					-	
AcO-22	20.85	1.99 (s)			HIURA, <i>et al.</i> , 1996 (Piridina-d <sub>5</sub> )		YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1998 (Piridina-d <sub>5</sub> )	
1'	104.63	4.67 (d, 7.6)			104.2	5.15 (d,7.3)	106.6	4.91 (d, 7.6)
2'	80.91	3.60	<b>H-1'</b>	<b>H-4'</b>	83.6		79.9	
3'	76.40	3.20			77.9		76.5	
4'	73.39	3.50			73.0		81.6	
5'	77.80	3.58			77.5		75.7	
6'	171.86	-			172.4		171.8	
1''/1'''	105.58	4.48 (d, 7.3)			106.0	5.39 (d, 7.8)	104.6	5.57 (d, 7.6)
2''/2'''	76.40	3.22			76.9		74.9	
3''/3'''	77.63	3.35			78.1		78.2	
4''/4'''	72.03	3.18			71.5		71.6	
5''/5'''	78.09	3.23			78.3		78.4	
6''/6'''	63.2	3.81 (dd, 10.1, 3.58)			62.7		62.5	

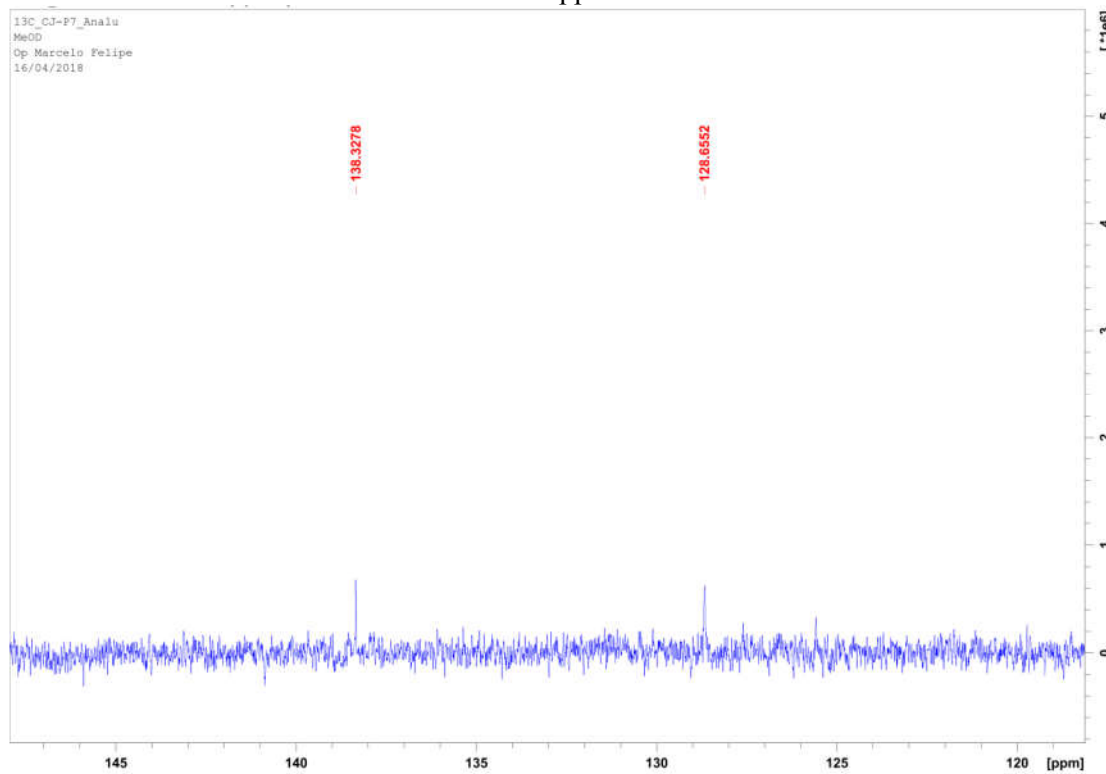
**Figura 18.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1.



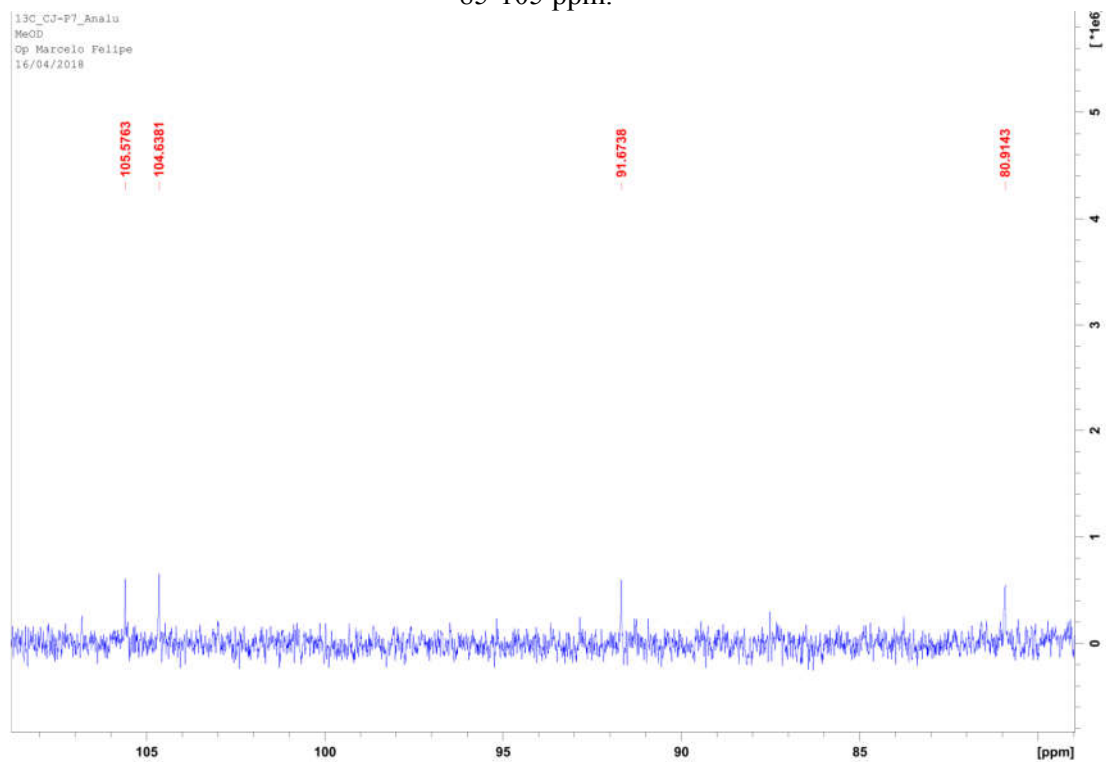
**Figura 19.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 160-185 ppm.



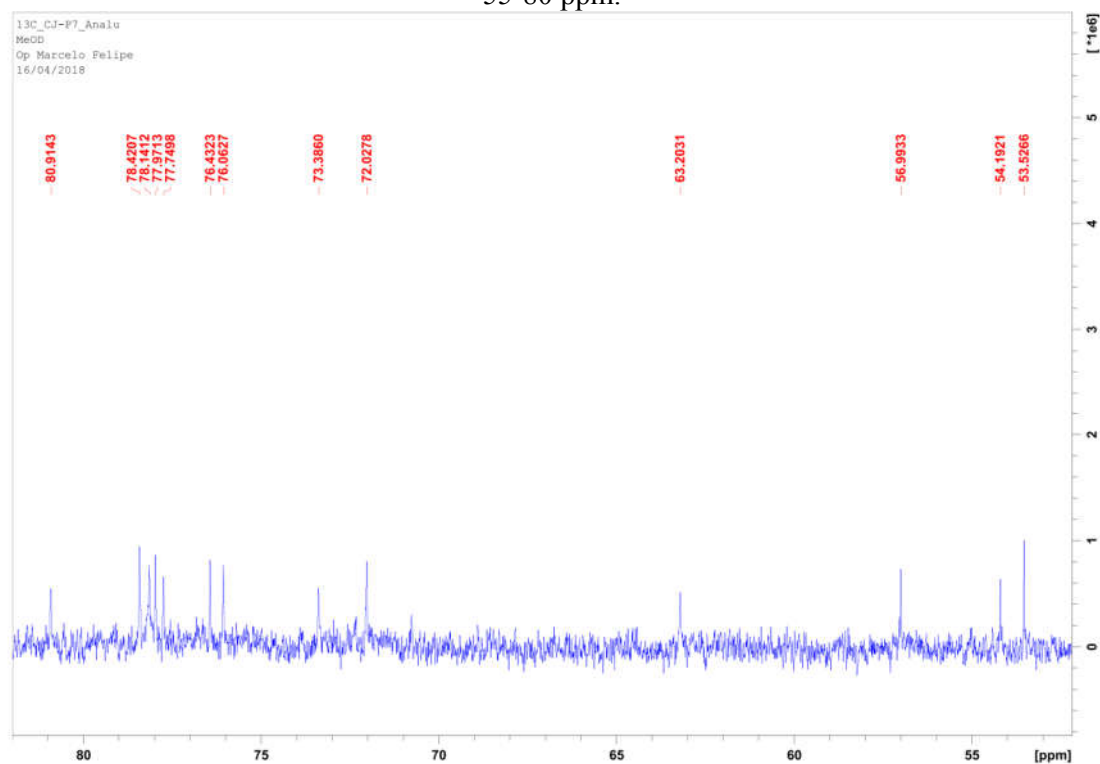
**Figura 20.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 120-145 ppm.



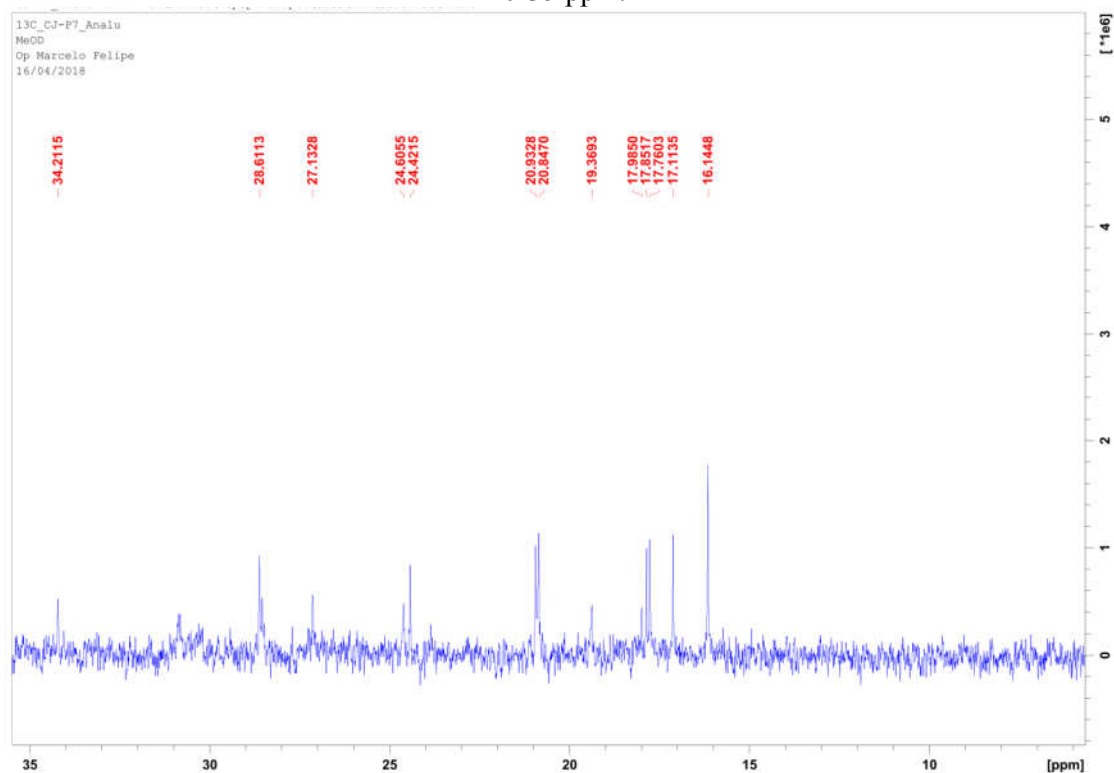
**Figura 21.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 85-105 ppm.



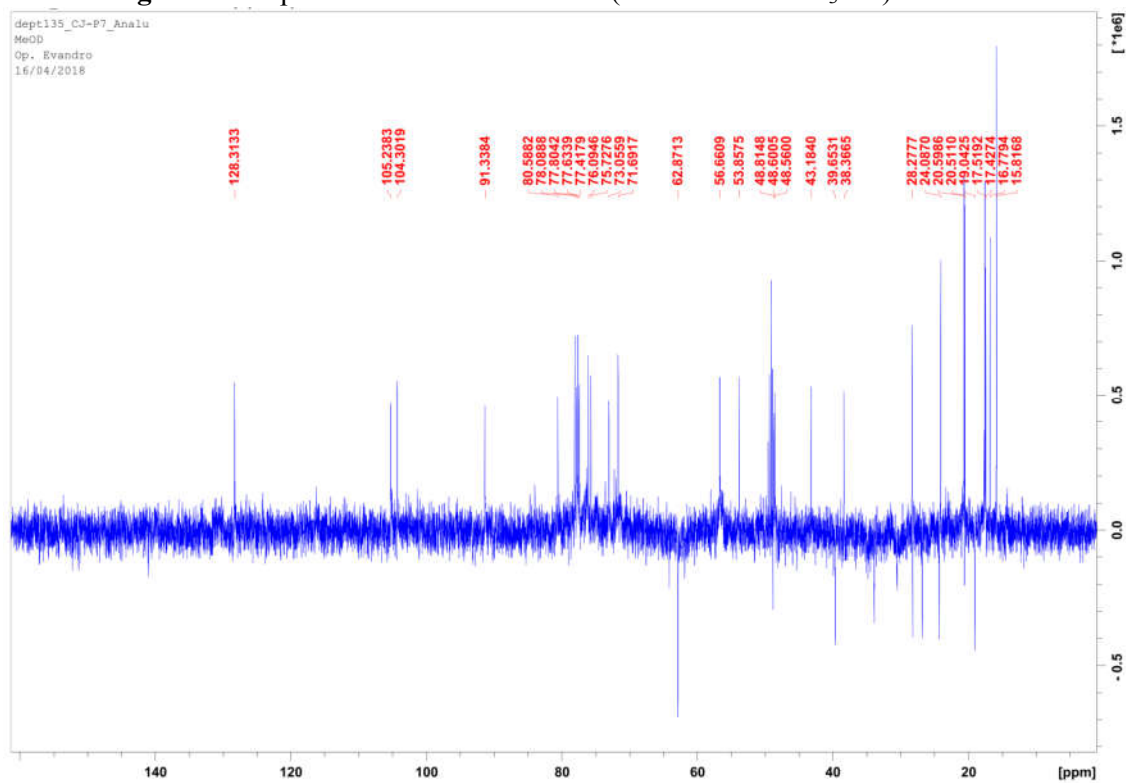
**Figura 22.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 55-80 ppm.



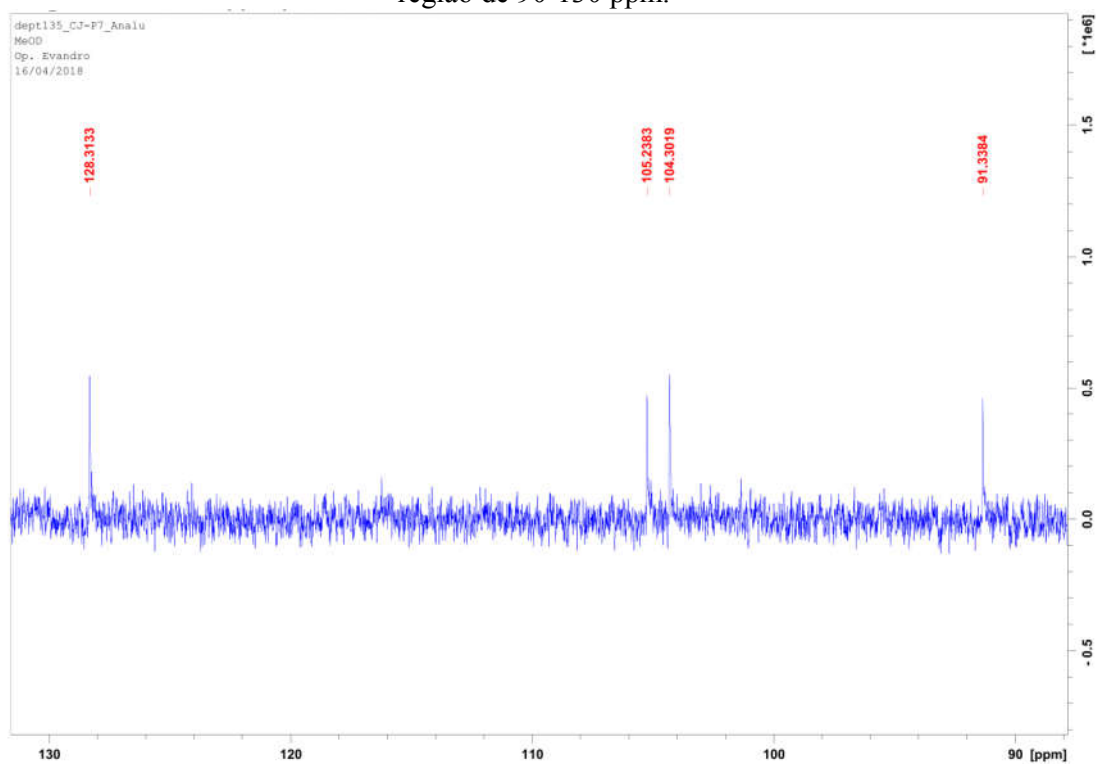
**Figura 23.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 10-35 ppm.



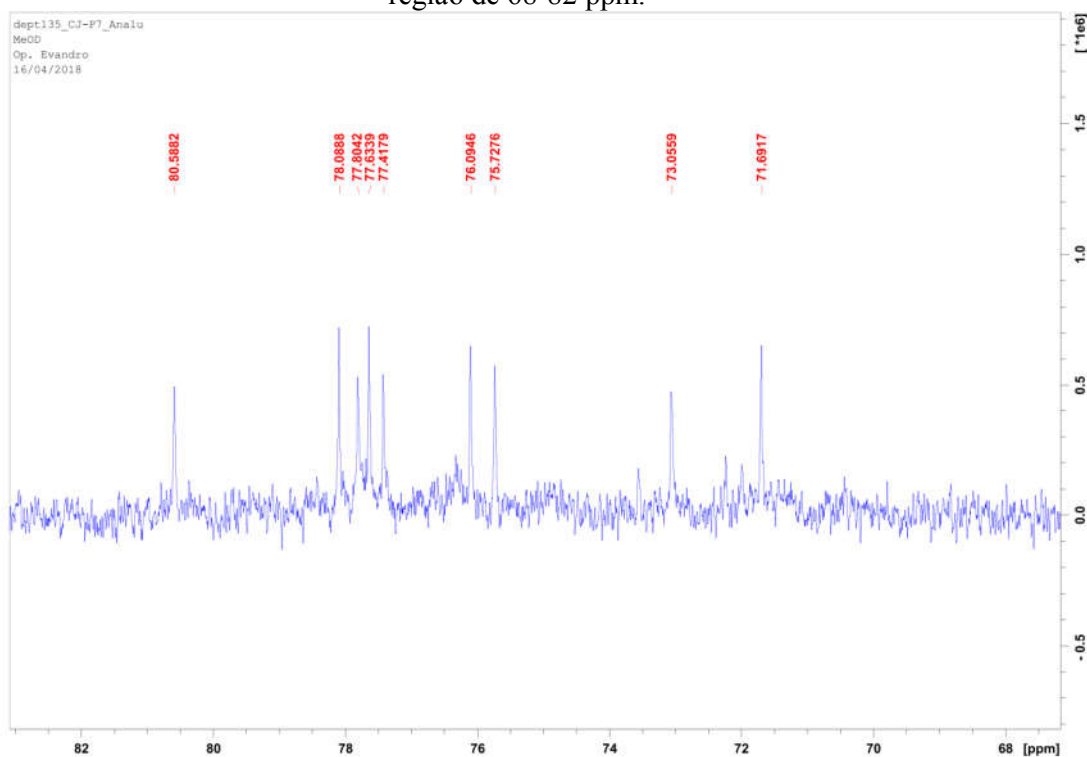
**Figura 24.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1.



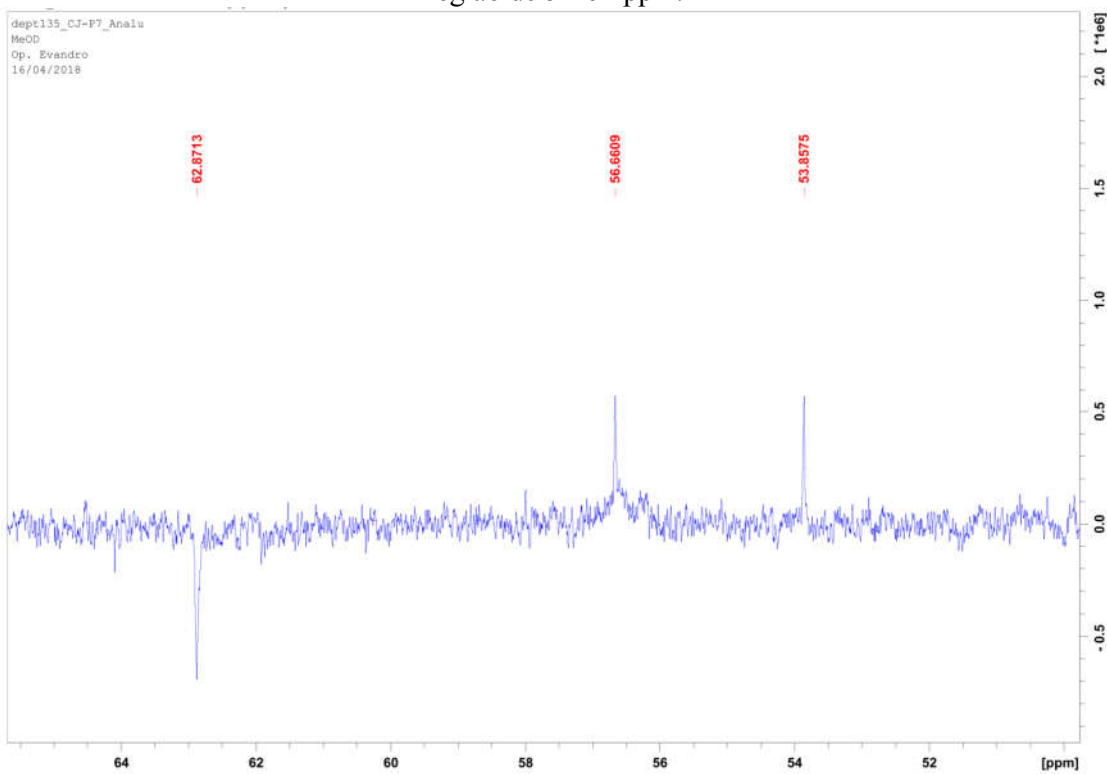
**Figura 25.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 90-130 ppm.



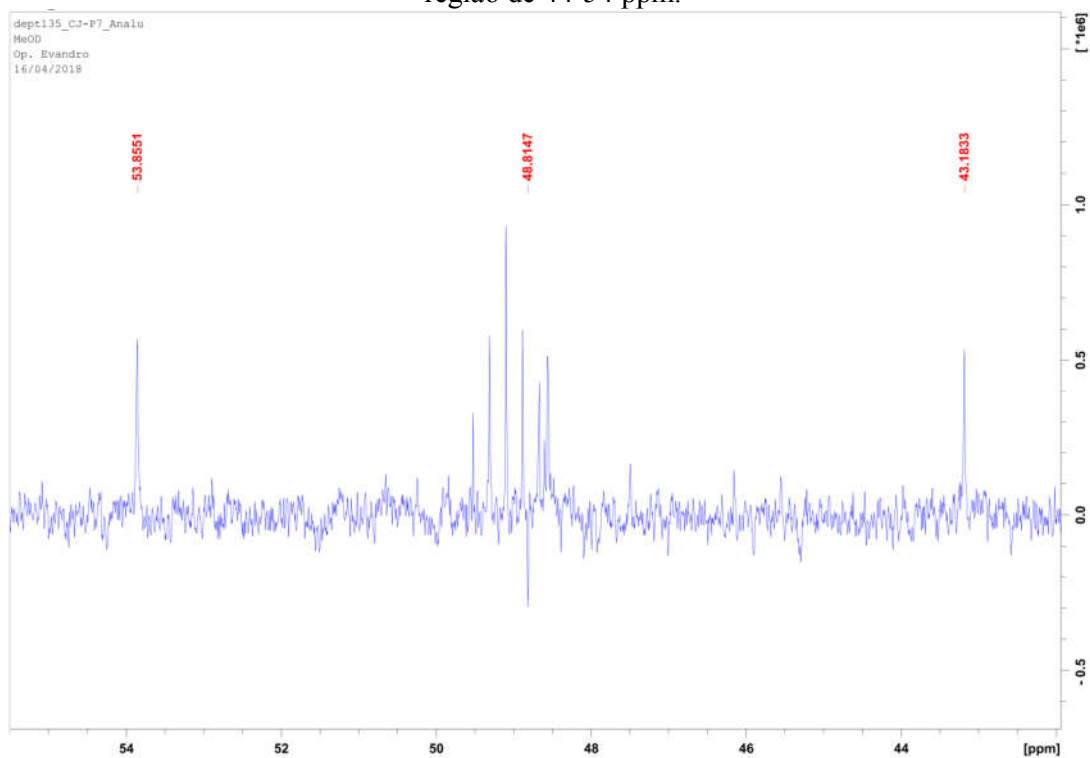
**Figura 26.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 68-82 ppm.



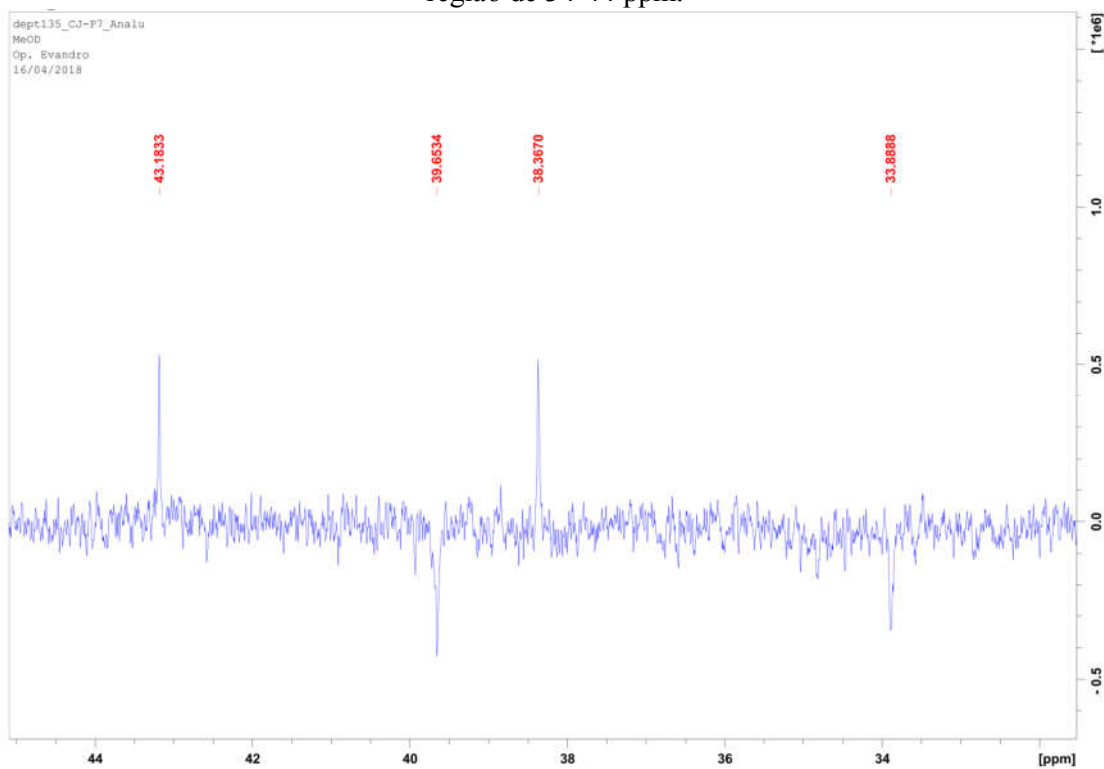
**Figura 27.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 52-64 ppm.



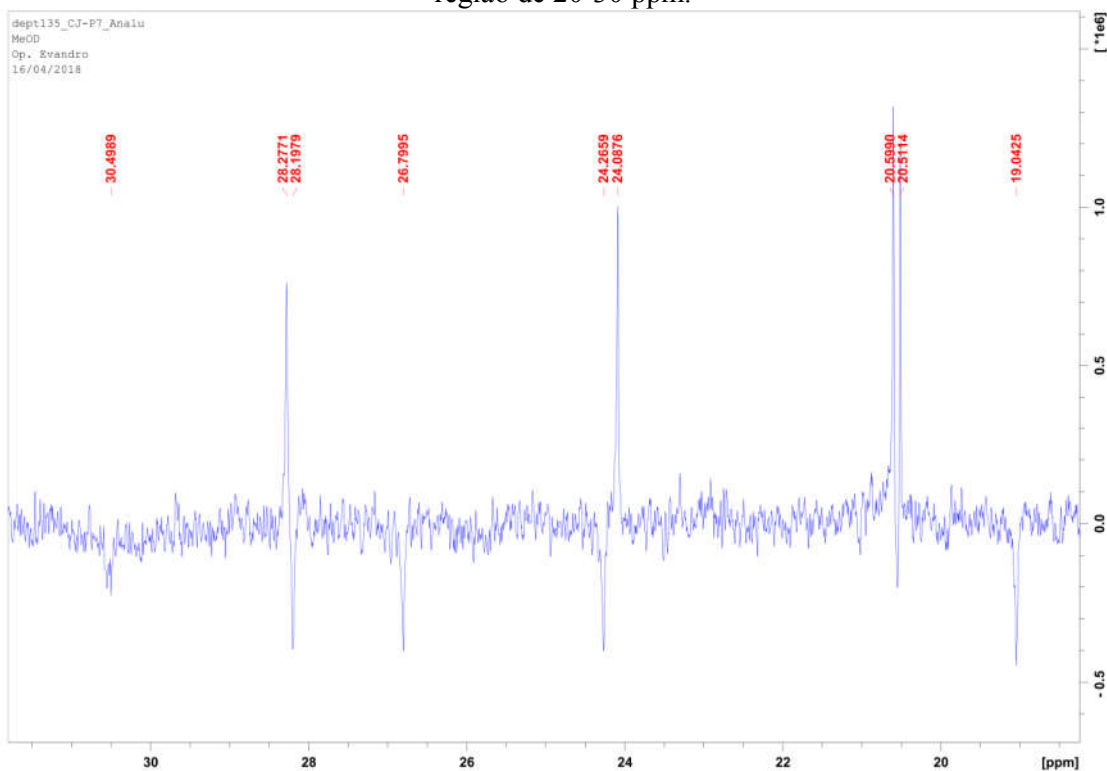
**Figura 28.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 44-54 ppm.



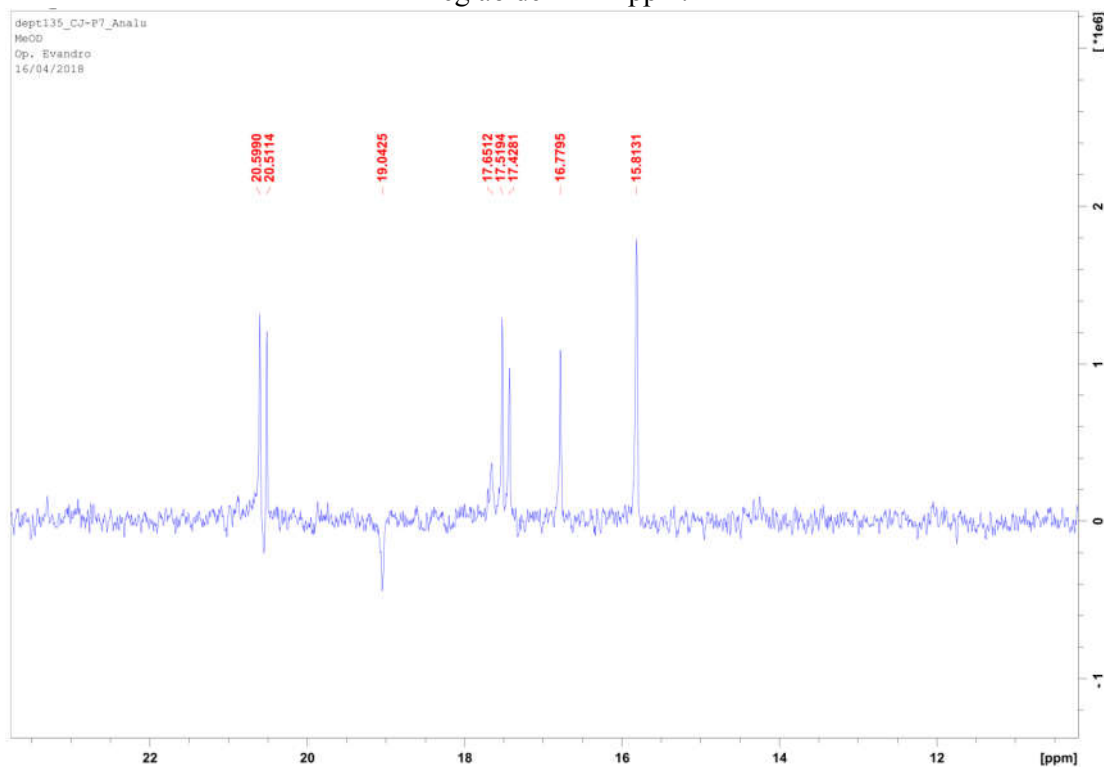
**Figura 29.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 34-44 ppm.



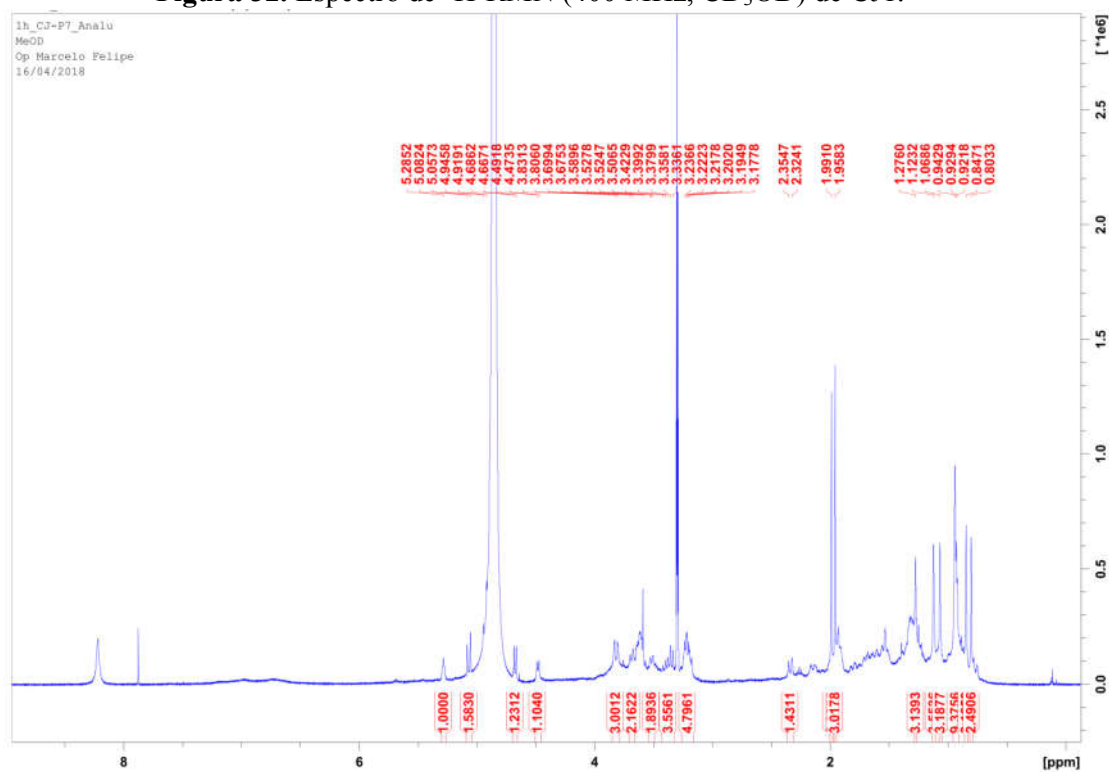
**Figura 30.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 20-30 ppm.



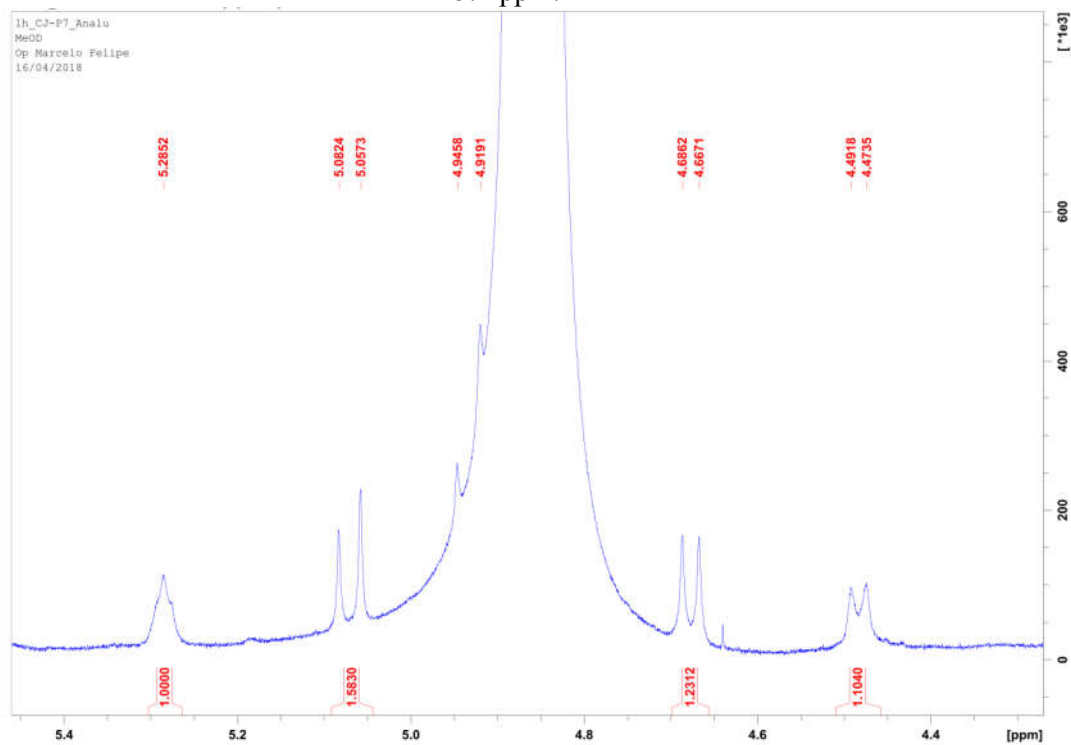
**Figura 31.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-DEPT (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 12-22 ppm.



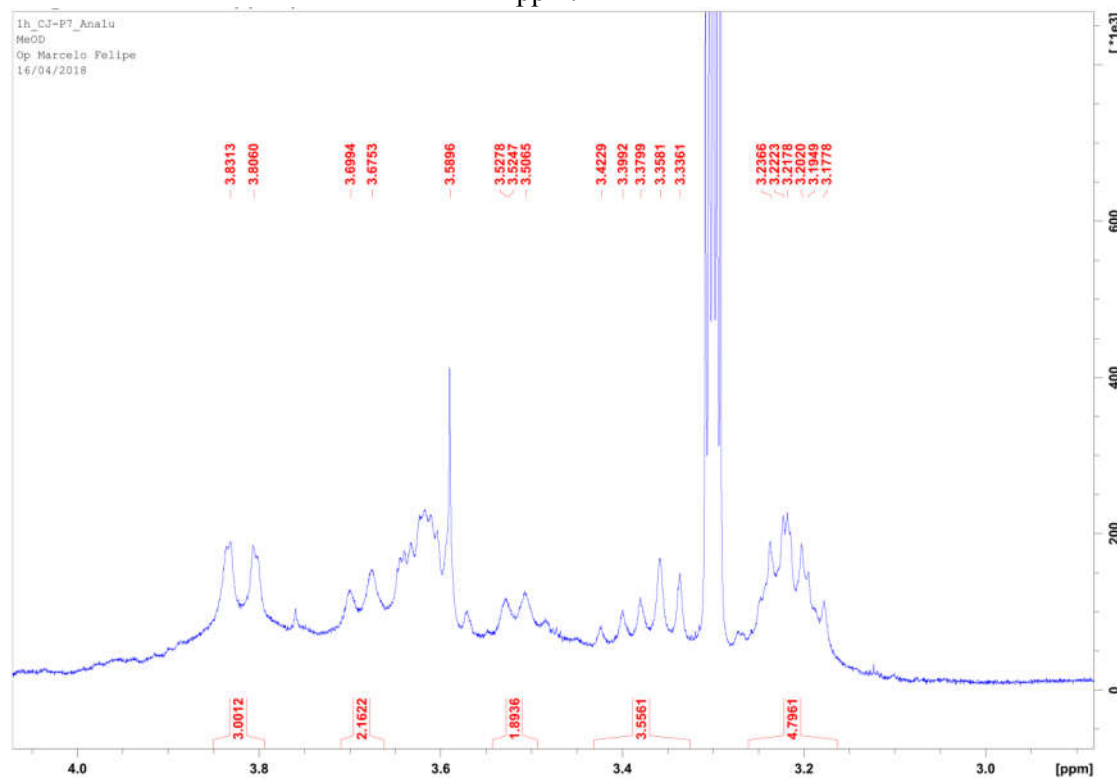
**Figura 32.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1.



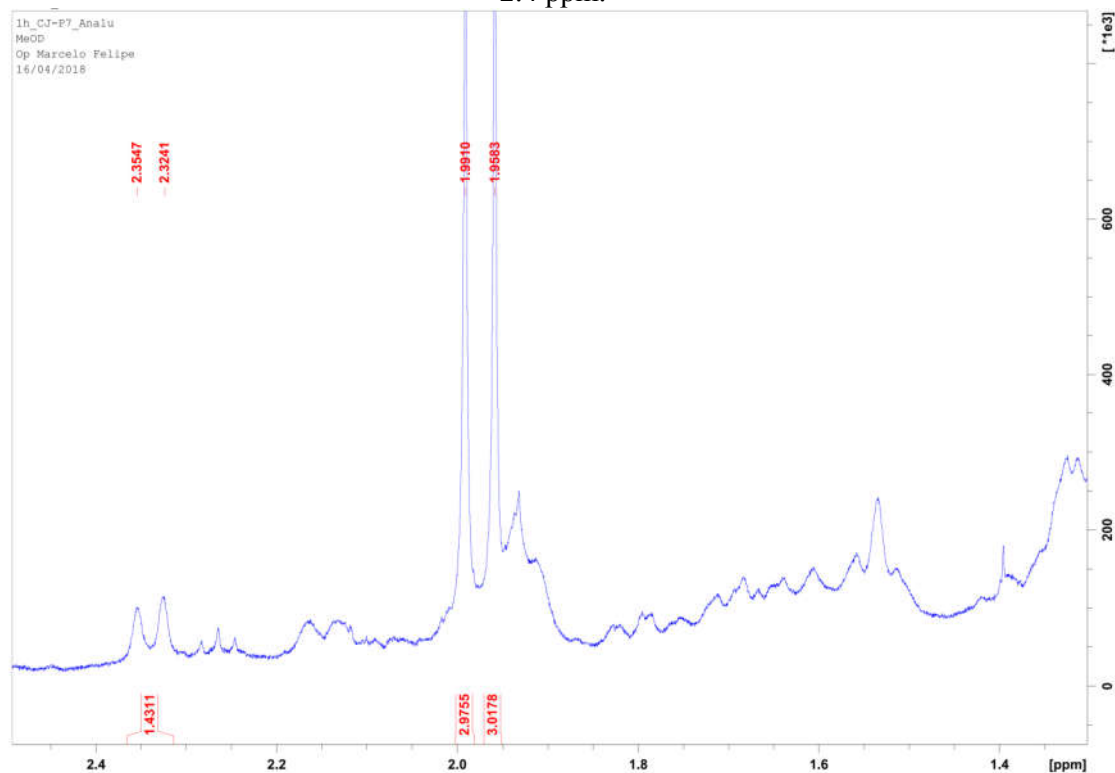
**Figura 33.** Expansão do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 4.4-5.4 ppm.



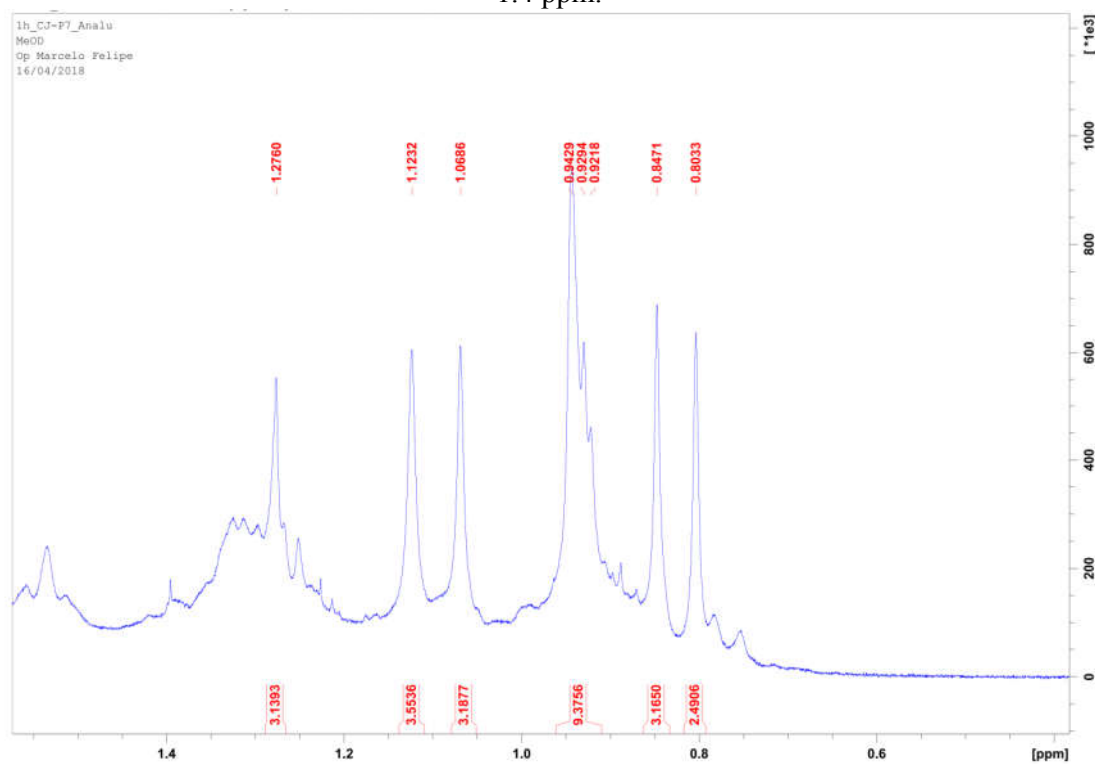
**Figura 34.** Expansão do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 3-4 ppm.

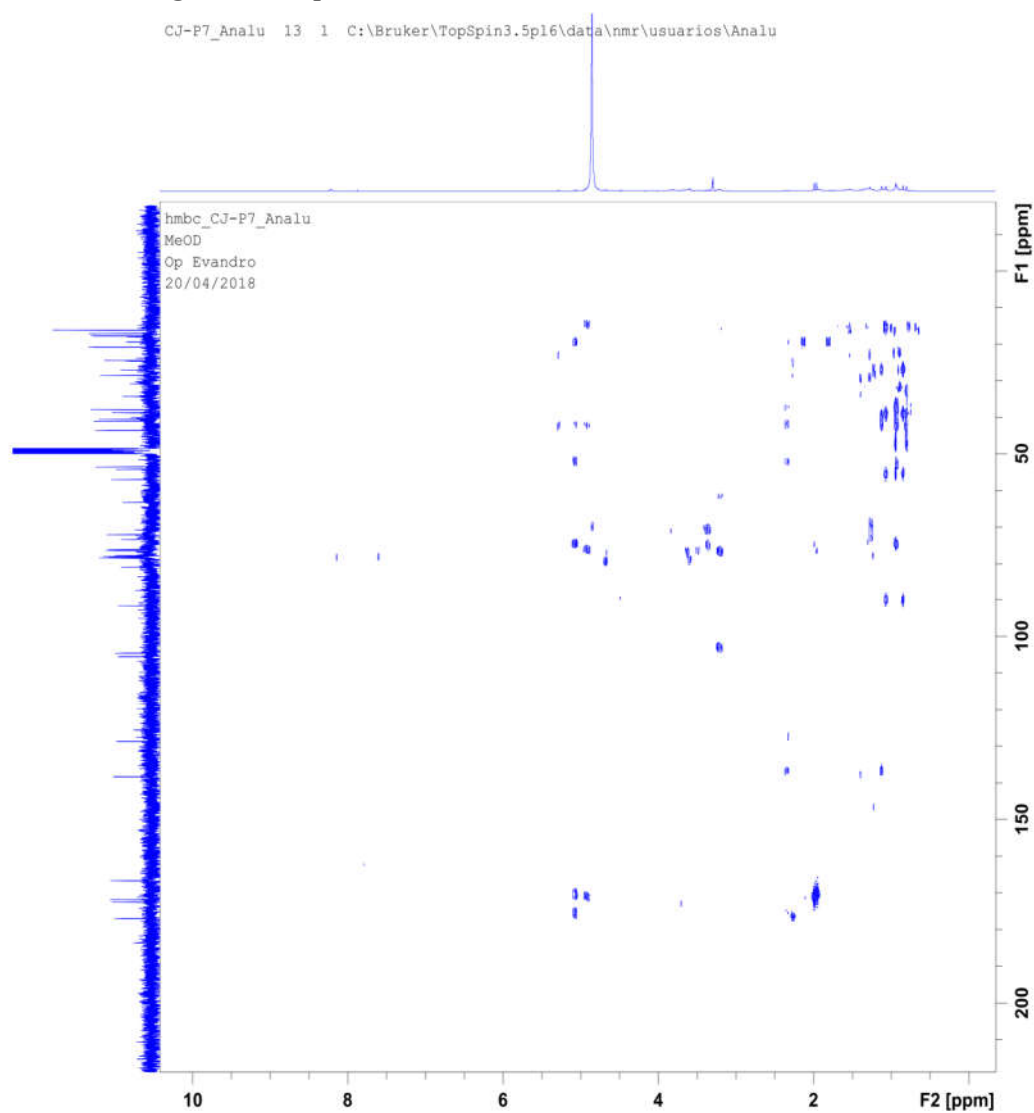


**Figura 35.** Expansão do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 1.4-2.4 ppm.

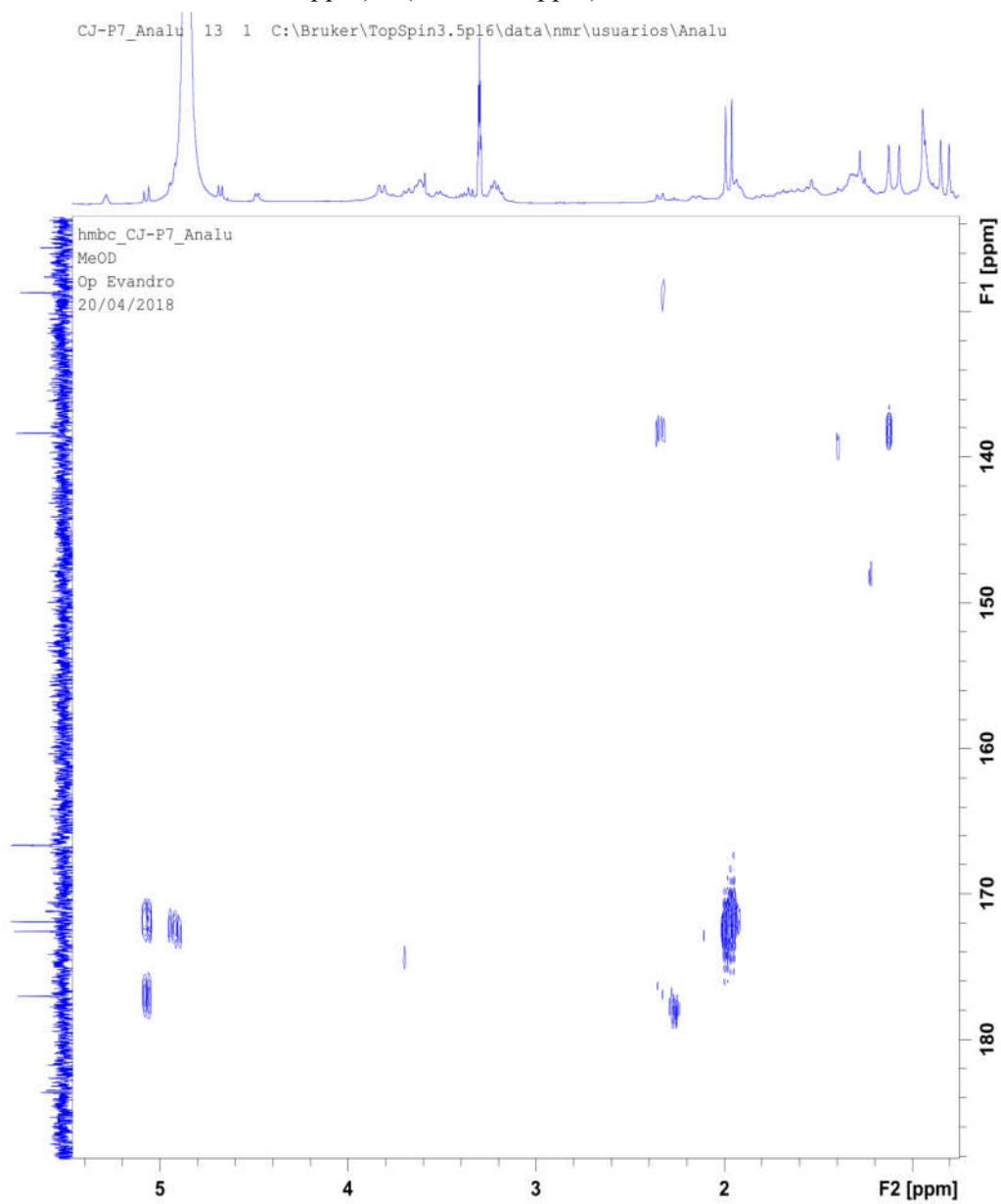


**Figura 36.** Expansão do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ1 na região de 0.6-1.4 ppm.

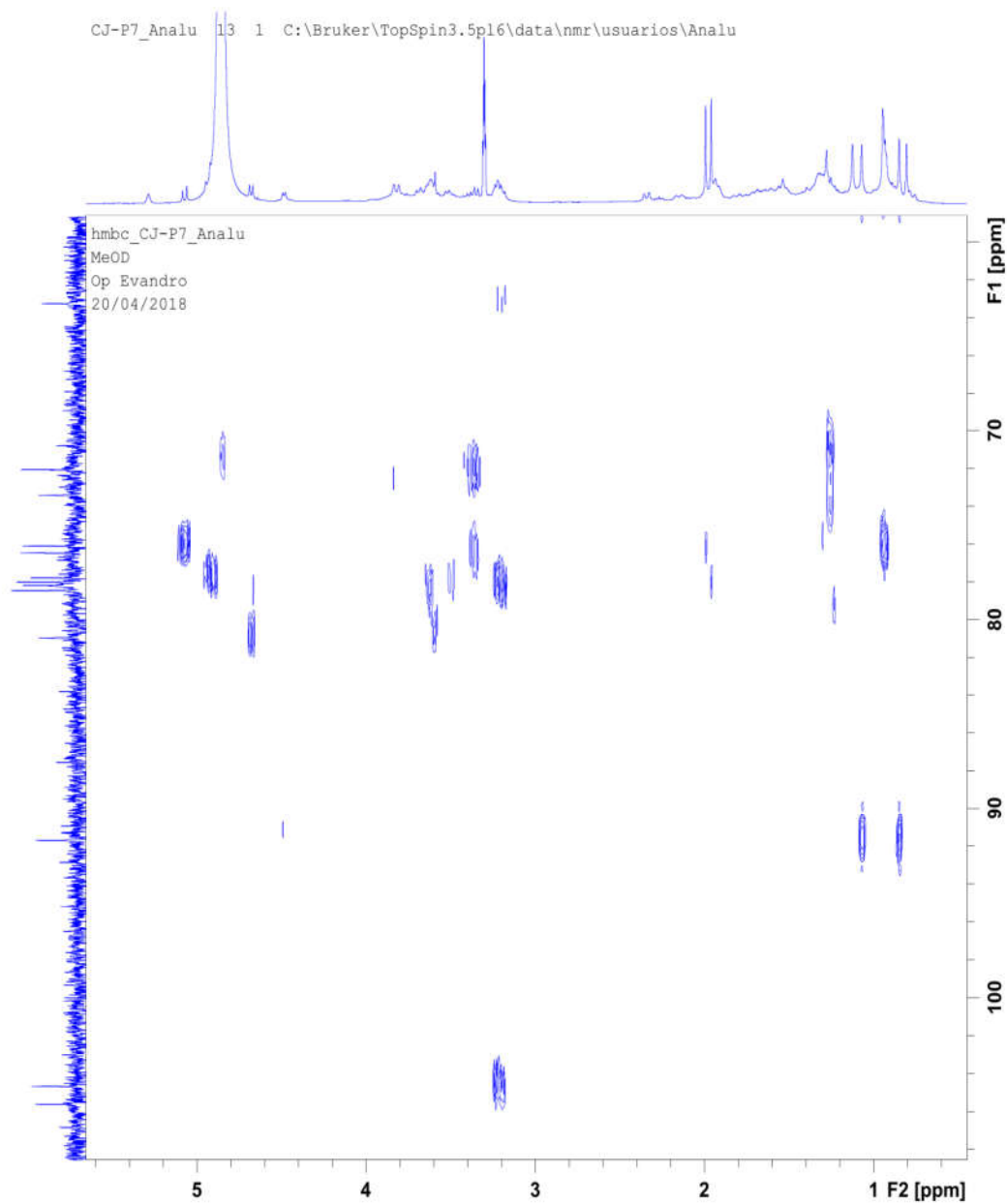


**Figura 37.** Espectro de HMBC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1.

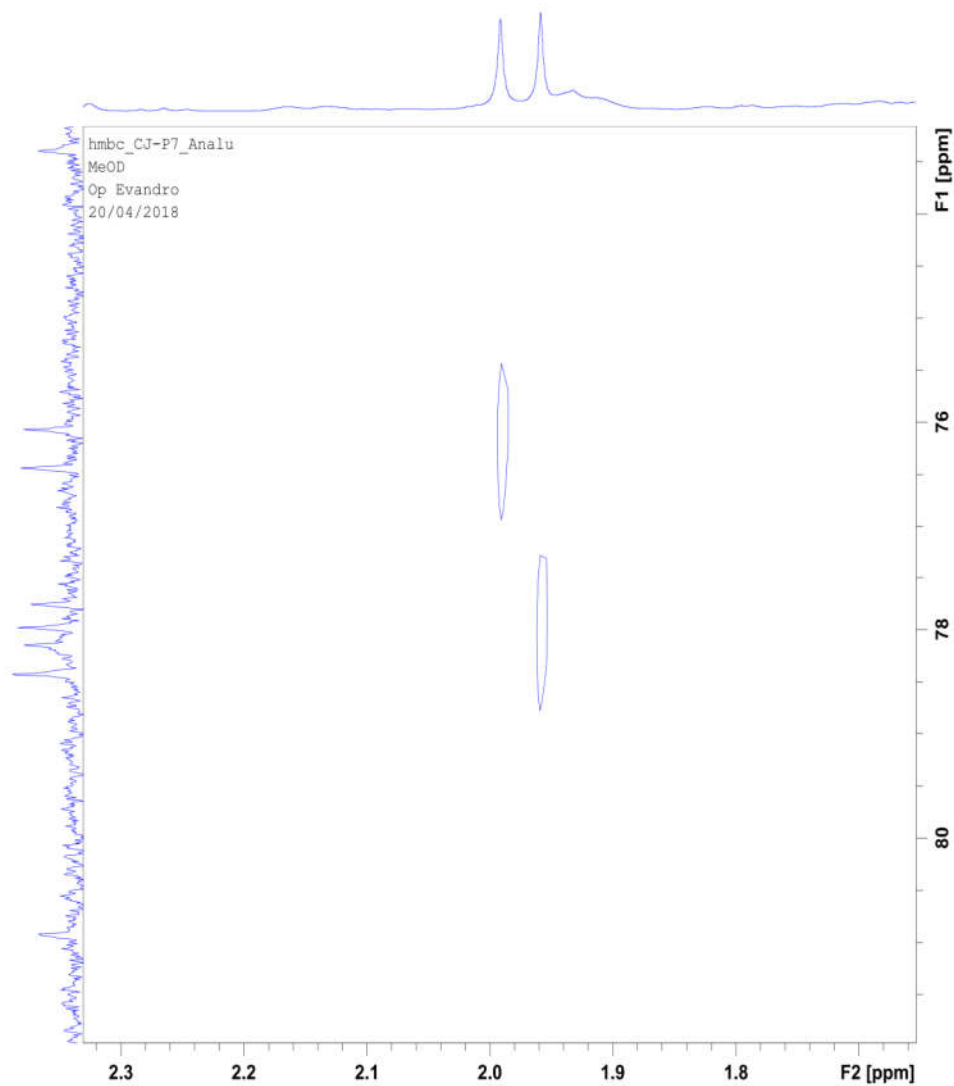
**Figura 38.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (2– 5 ppm) x (140 – 180 ppm).



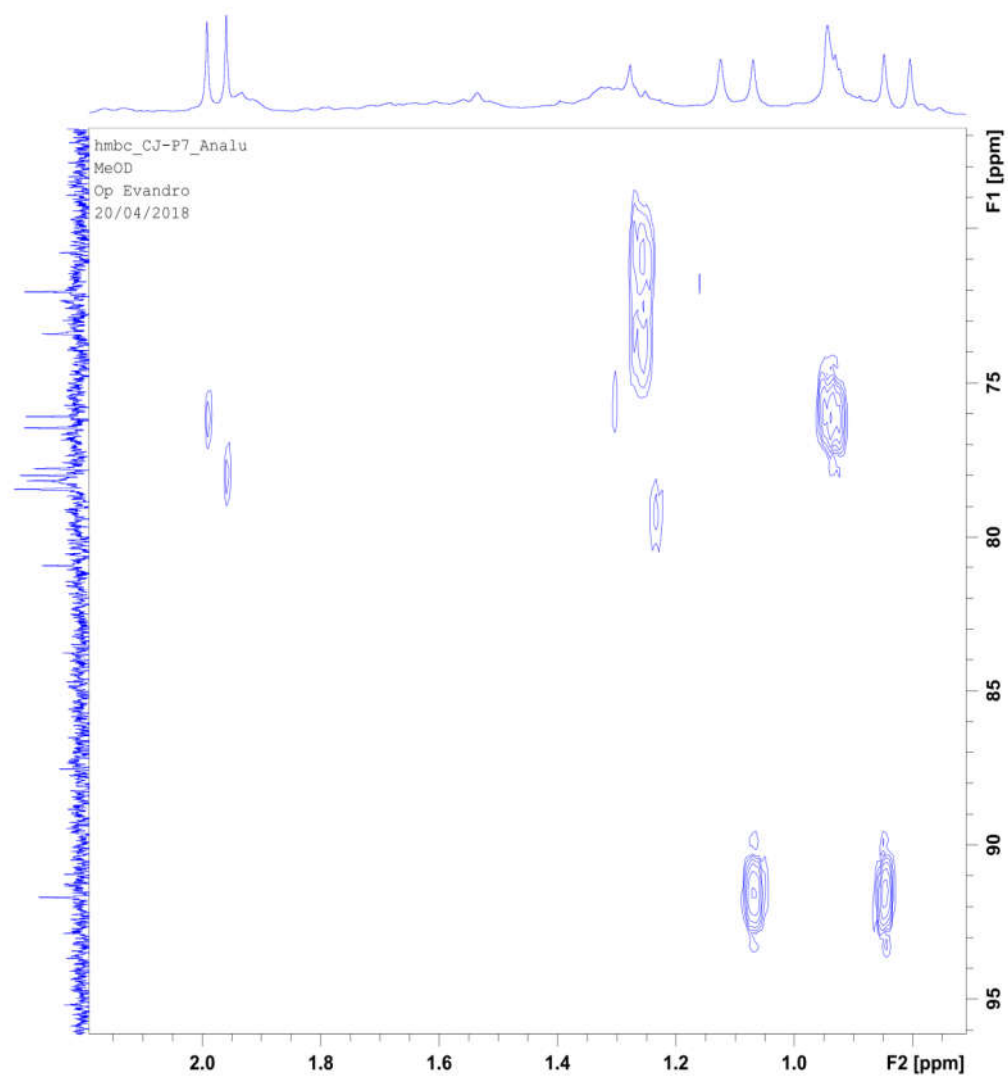
**Figura 39.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ1 na região de (1– 5 ppm) x (70 – 100 ppm).



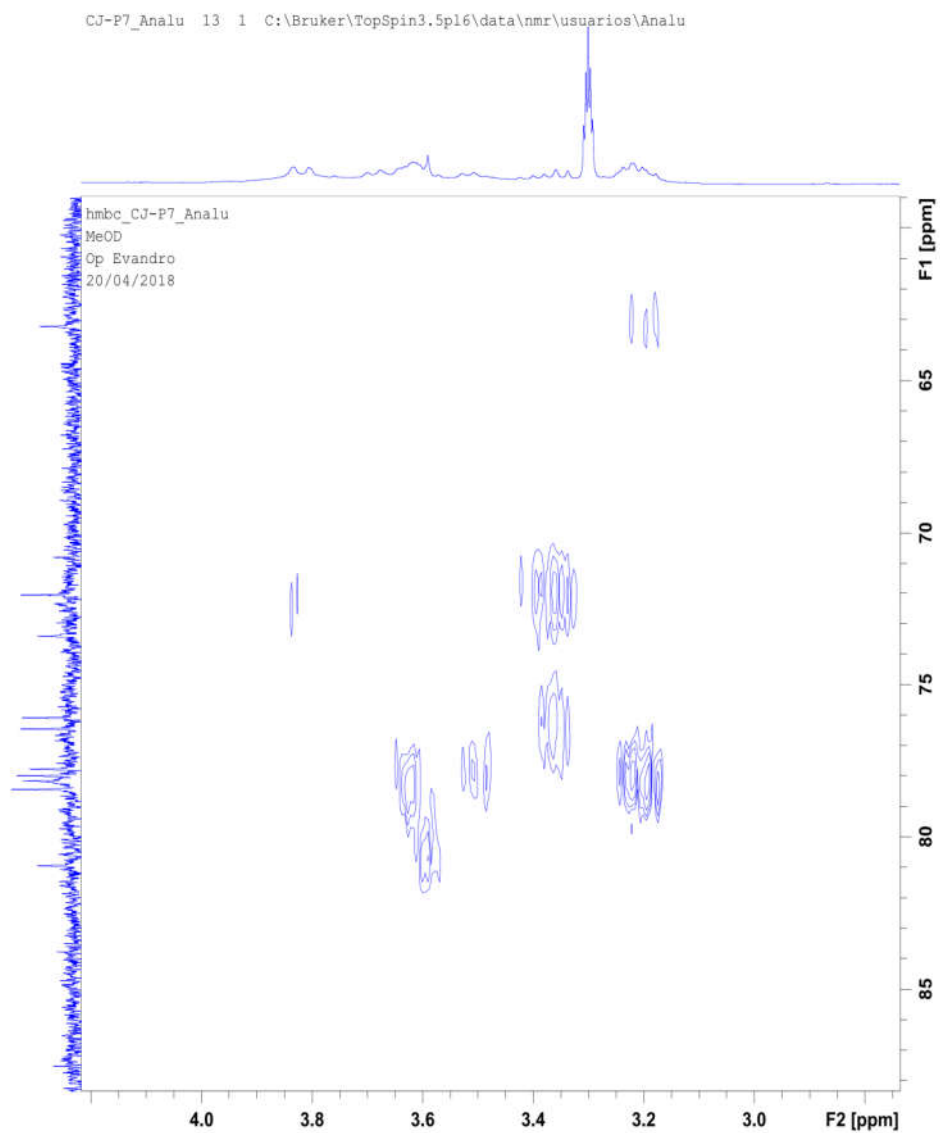
**Figura 40.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (1.8– 2.3 ppm) x (76 – 80 ppm).



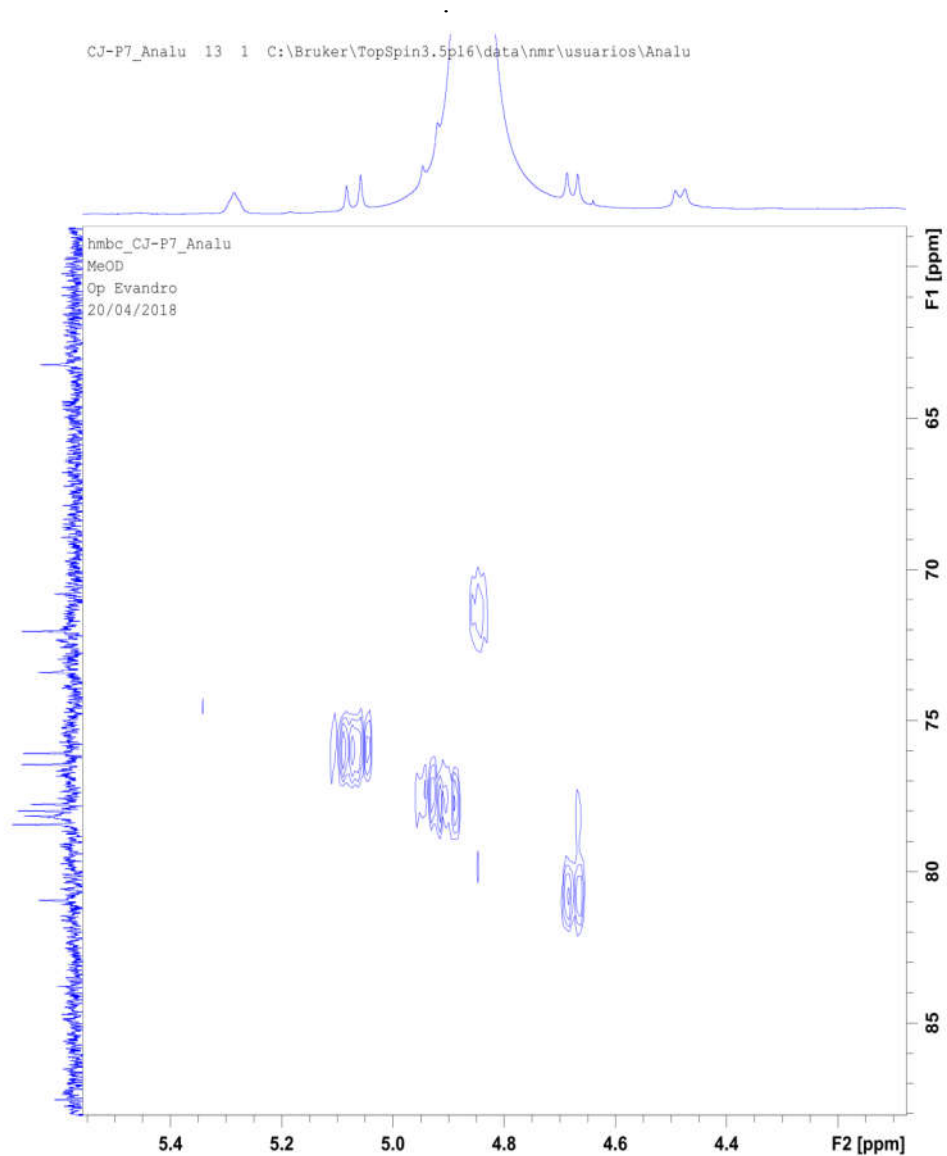
**Figura 41.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (1– 2 ppm) x (75 – 95 ppm).



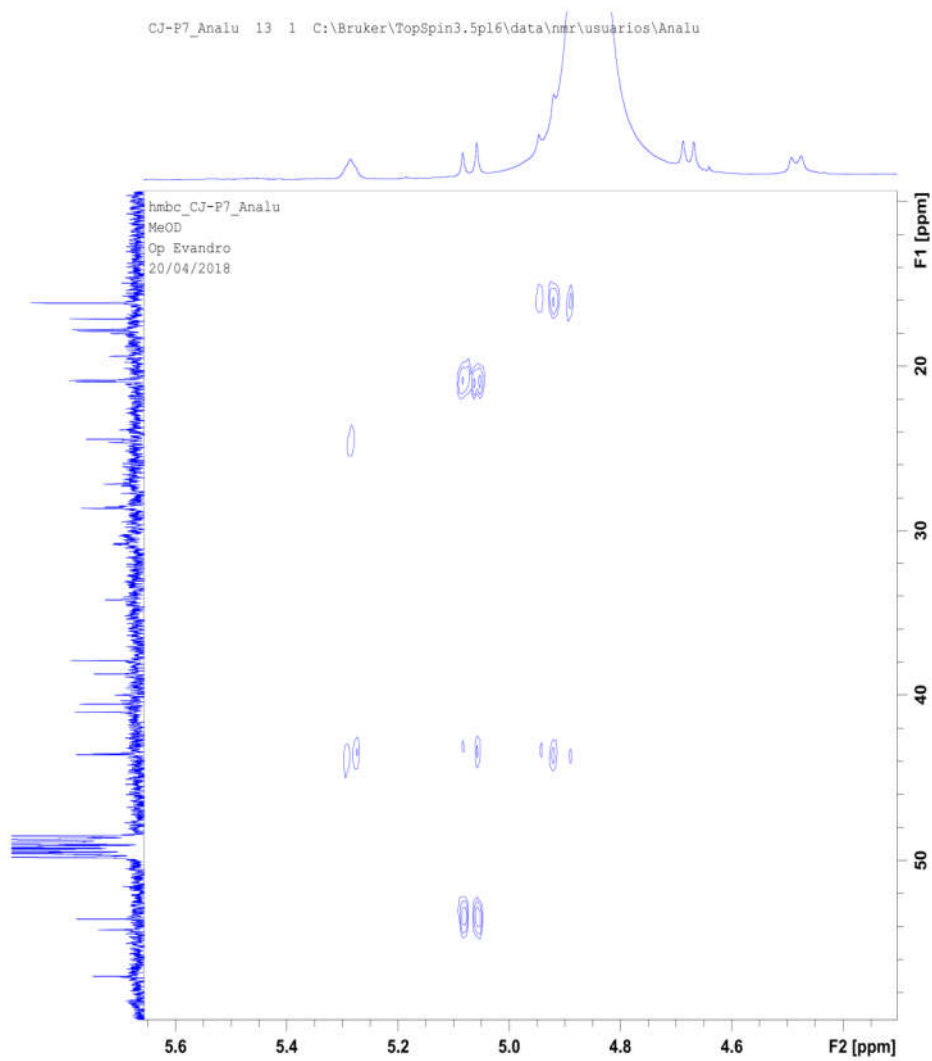
**Figura 42.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ1 na região de (3– 4 ppm) x (65 – 85 ppm).



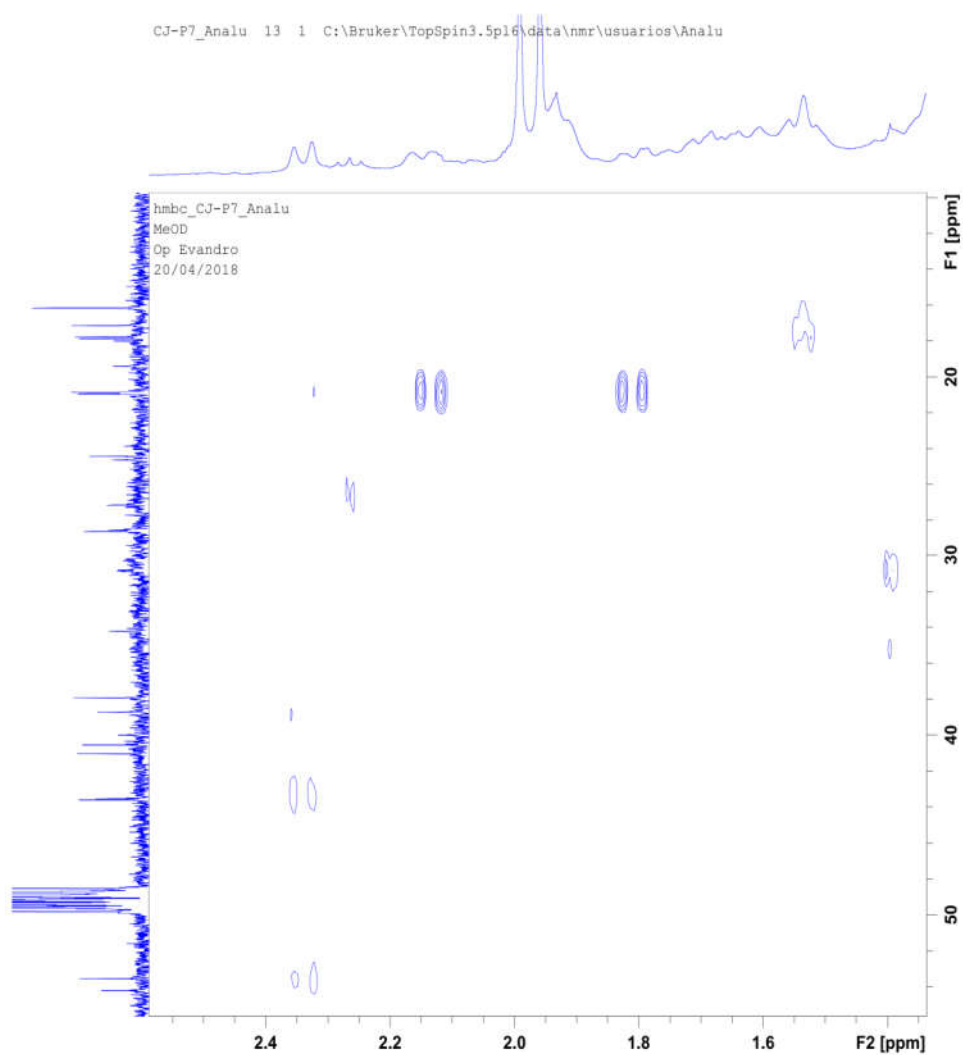
**Figura 43.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ1 na região de (4.4– 5.4 ppm) x (65 – 85 ppm).



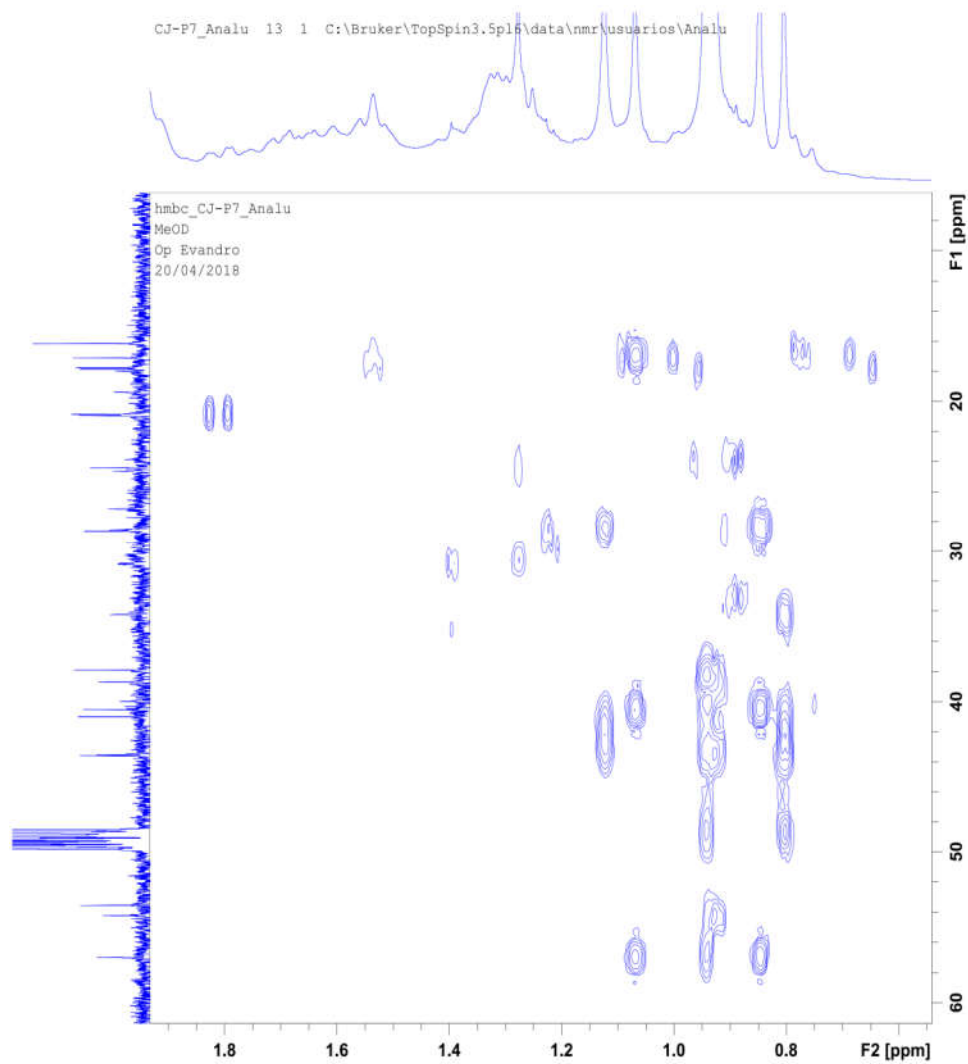
**Figura 44.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ1 na região de (4.6– 5.6 ppm) x (20 – 50 ppm).



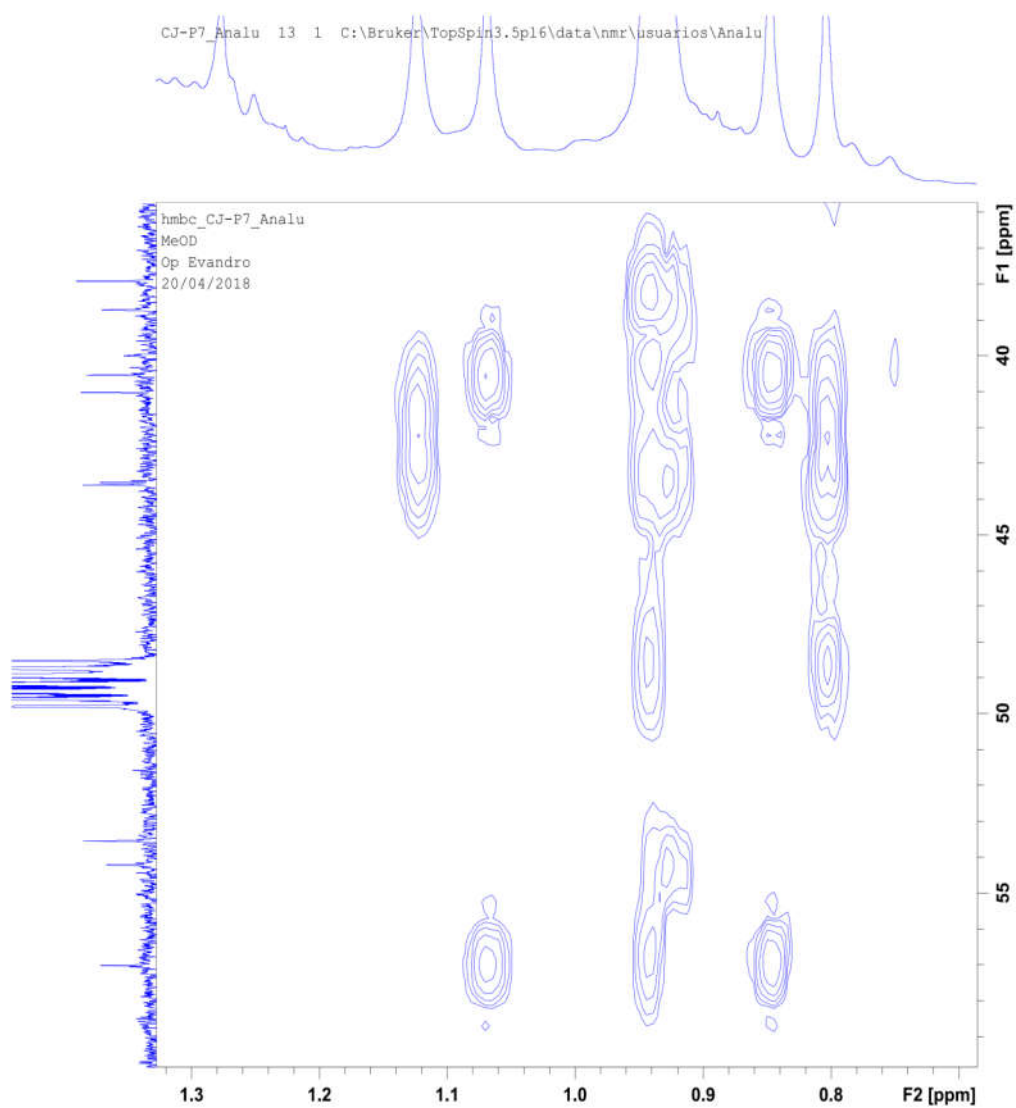
**Figura 45.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (1.6– 2.4 ppm) x (20 – 50 ppm).



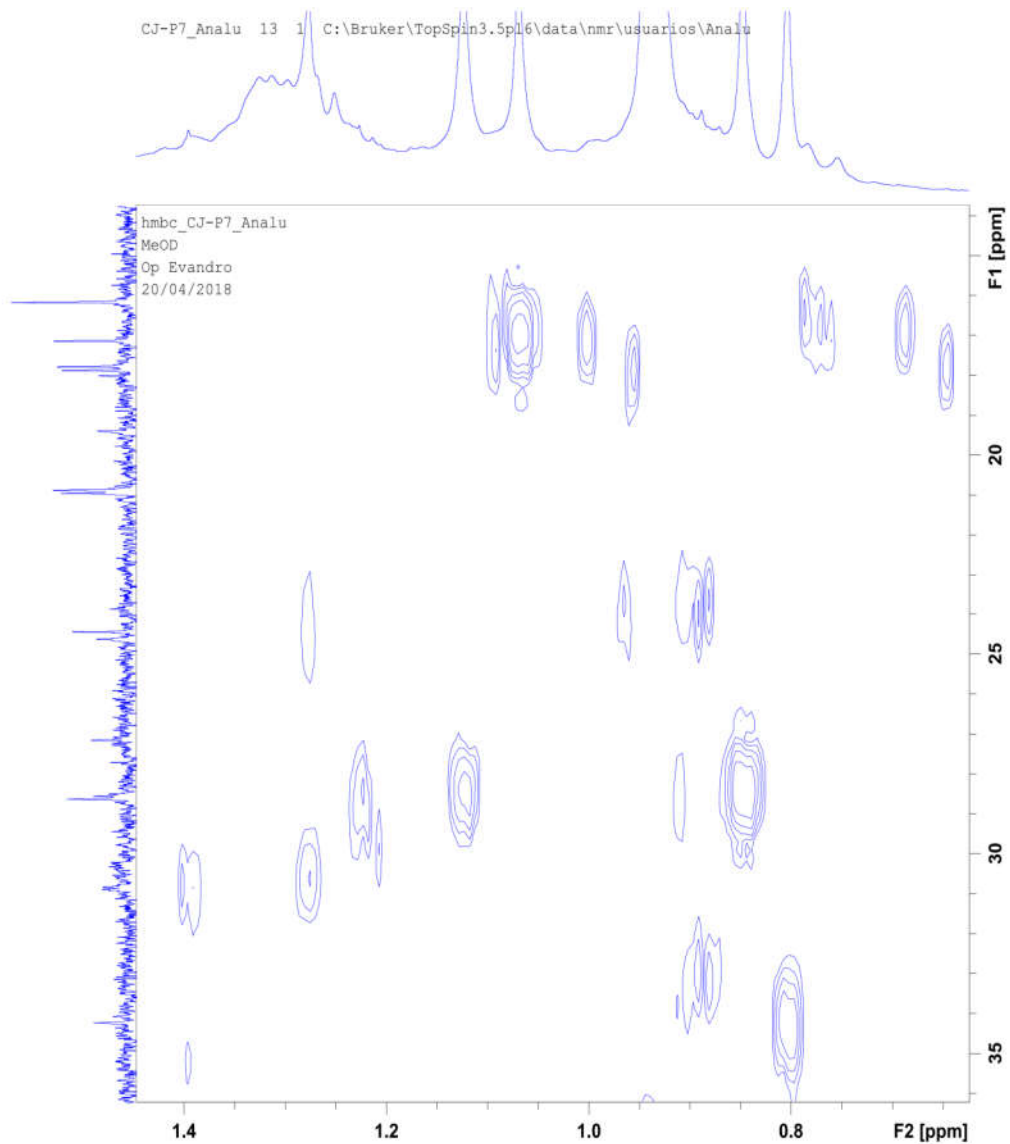
**Figura 46.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (0.8– 1.8 ppm) x (20 – 60 ppm).

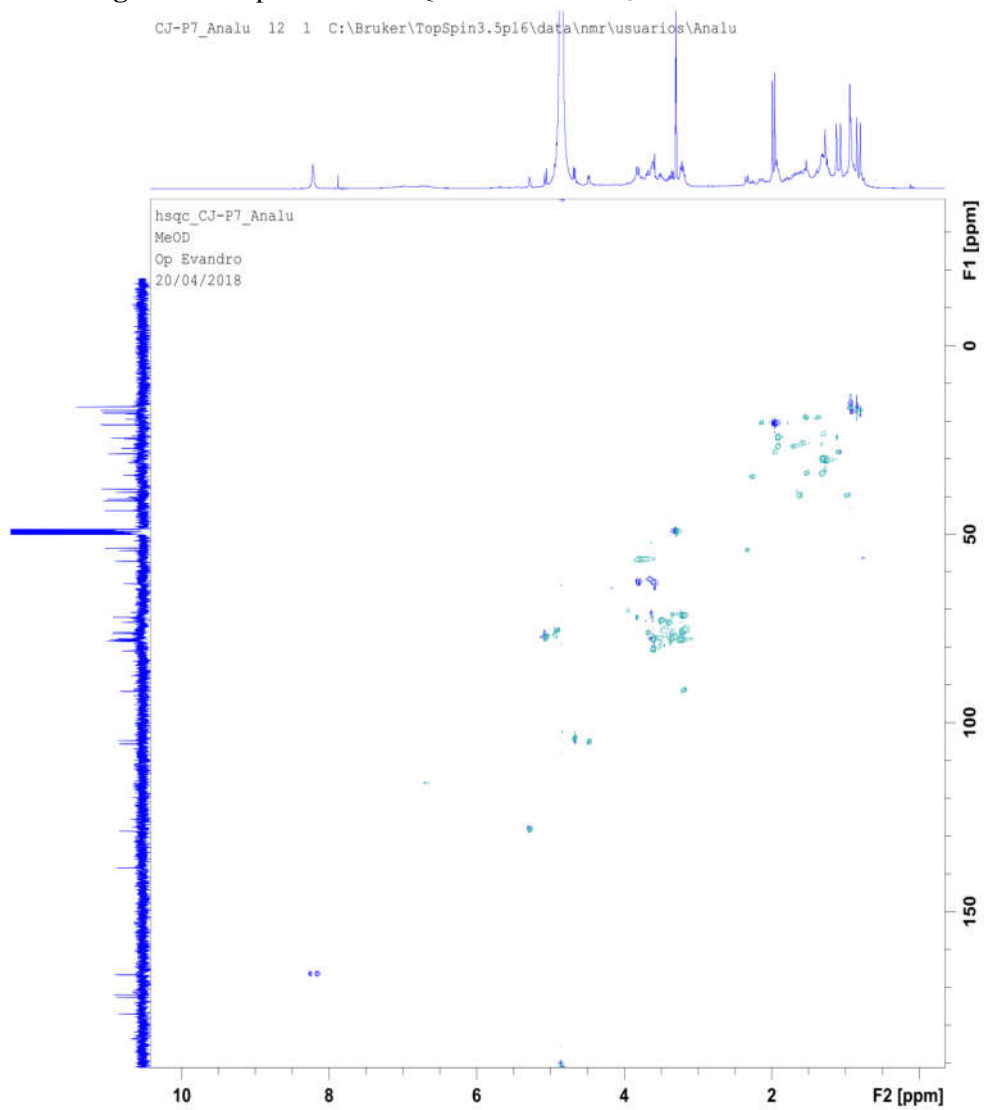


**Figura 47.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ1 na região de (0.8– 1.3 ppm) x (40 – 55 ppm).

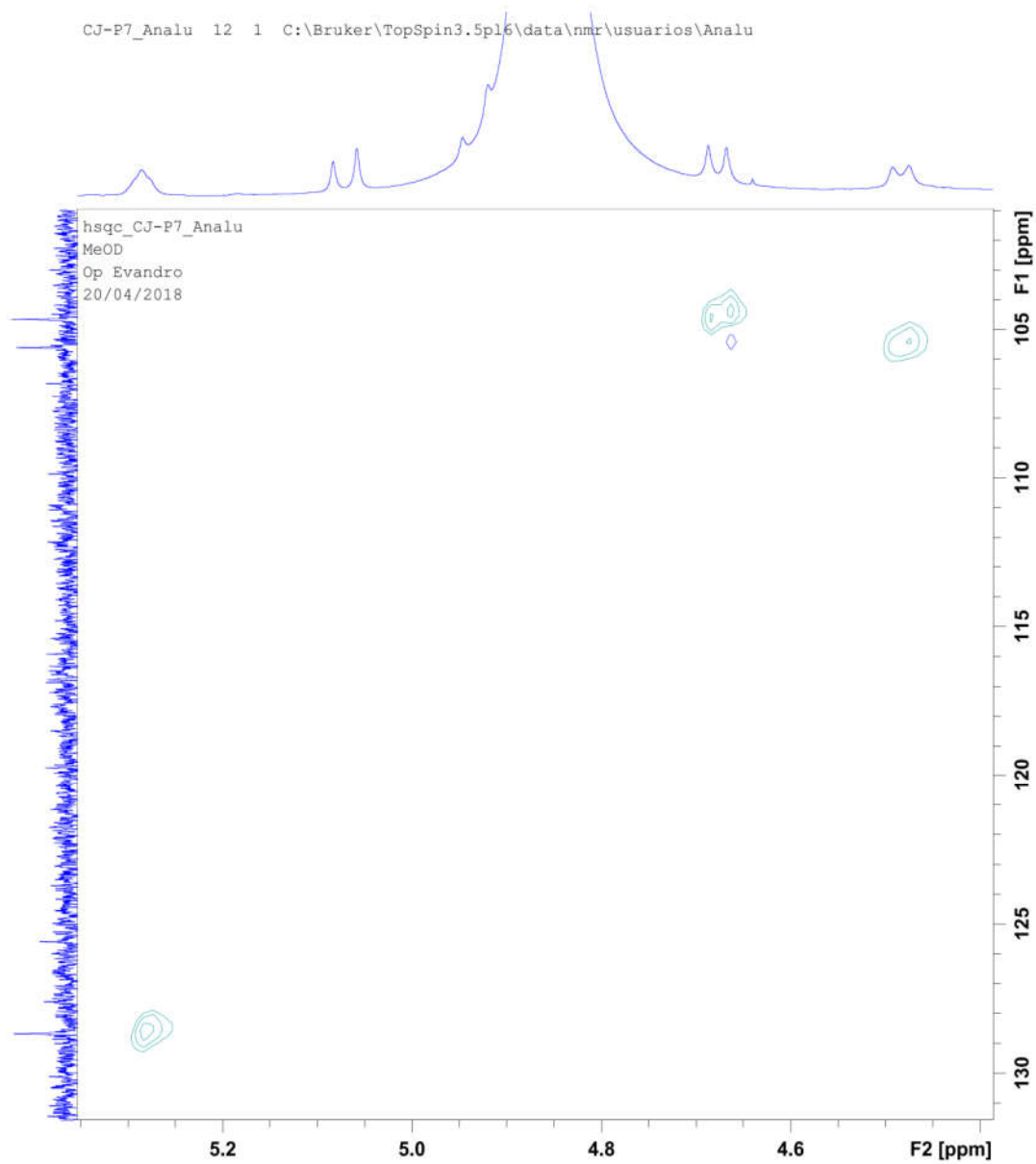


**Figura 48.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (0.8– 1.4 ppm) x (20 – 35 ppm).

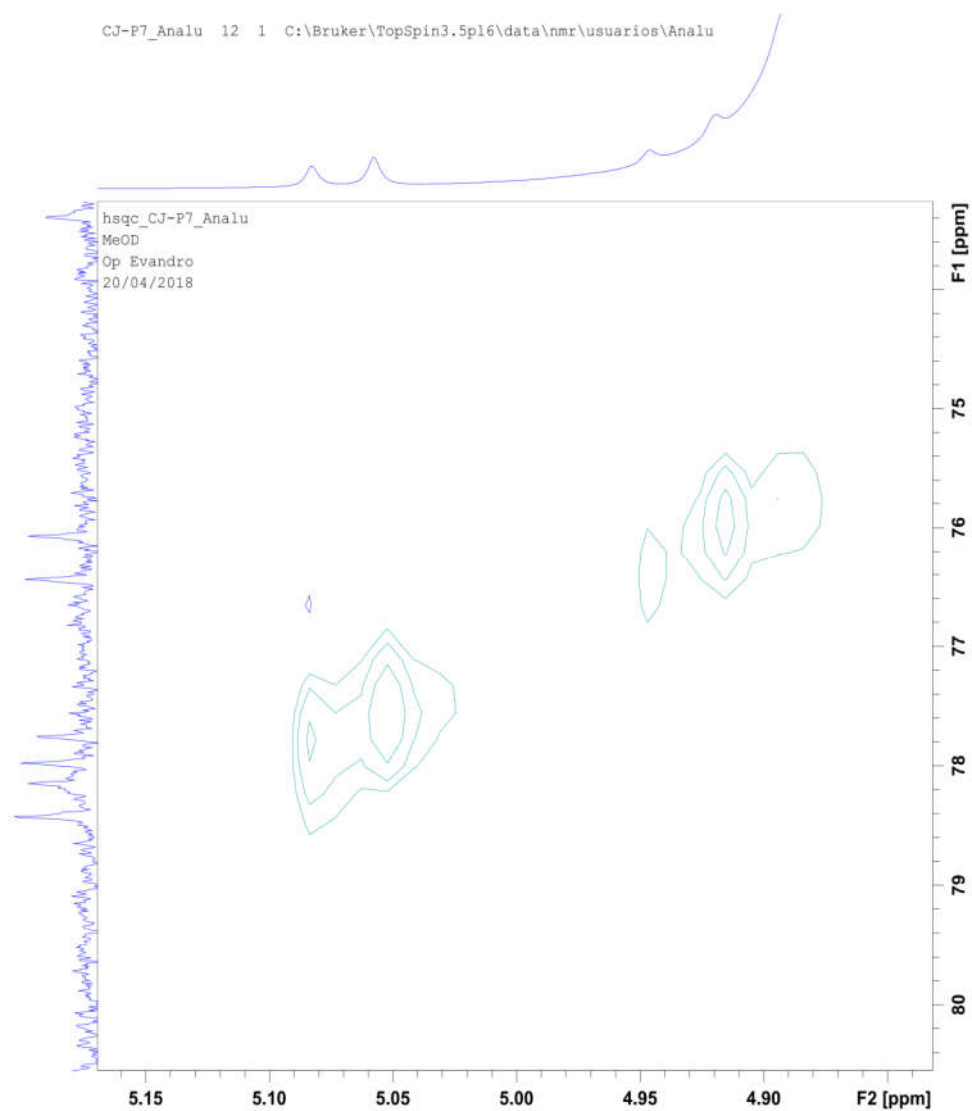


**Figura 49.** Espectro de HSQC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1.

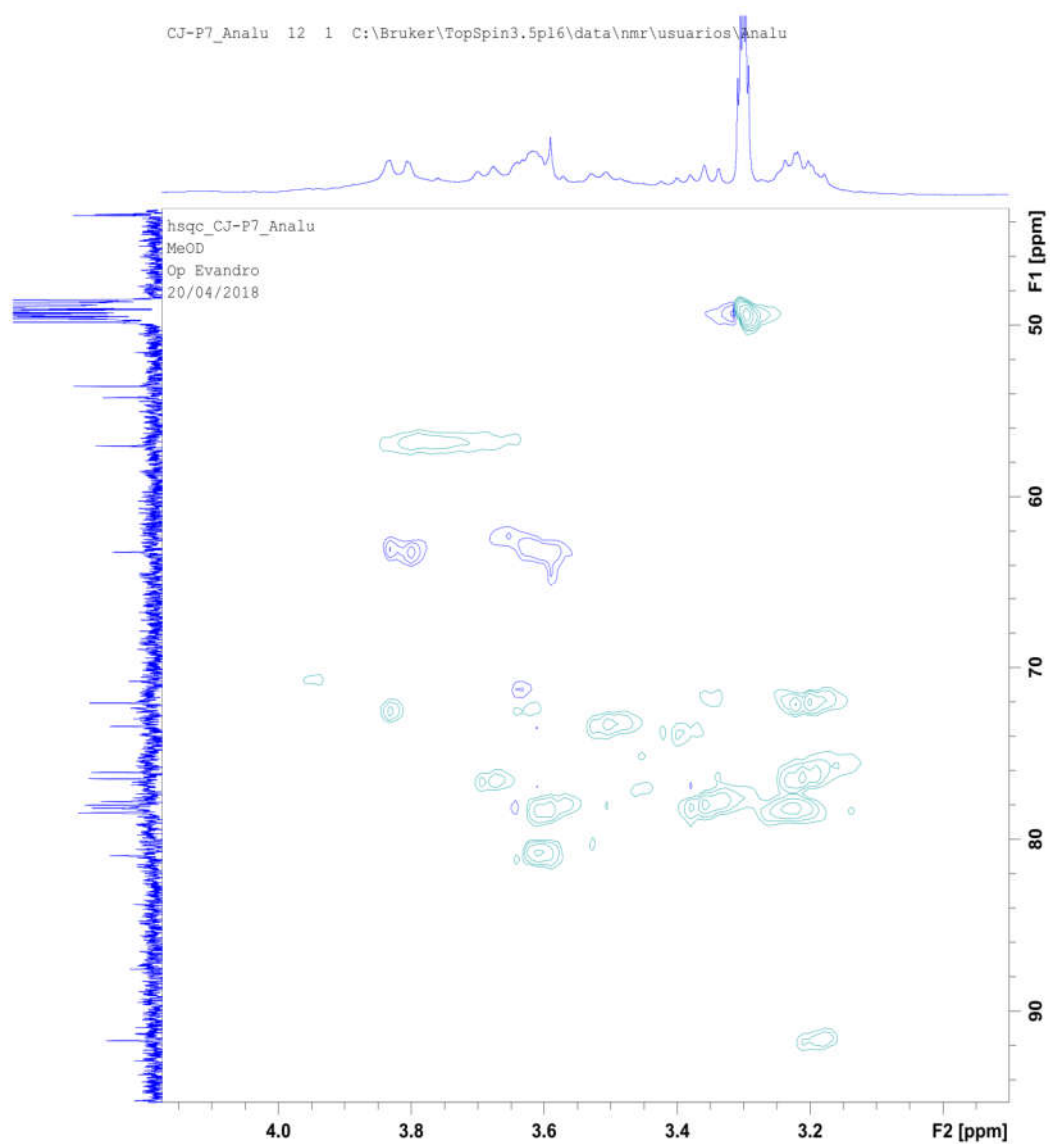
**Figura 50.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (4.6– 5.2 ppm) x (105 – 130 ppm).



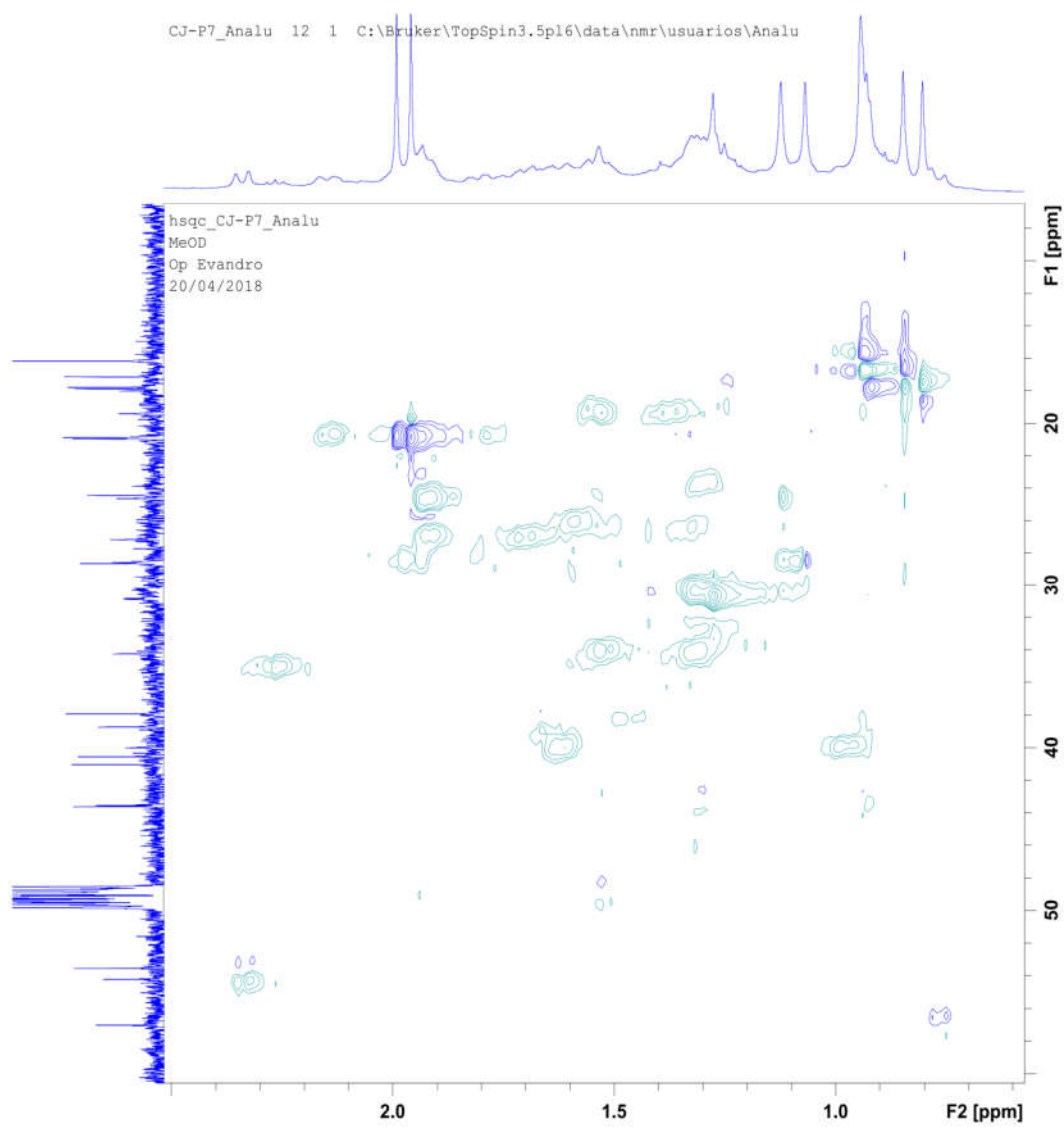
**Figura 51.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (4.90–5.15 ppm) x (75 – 80 ppm).



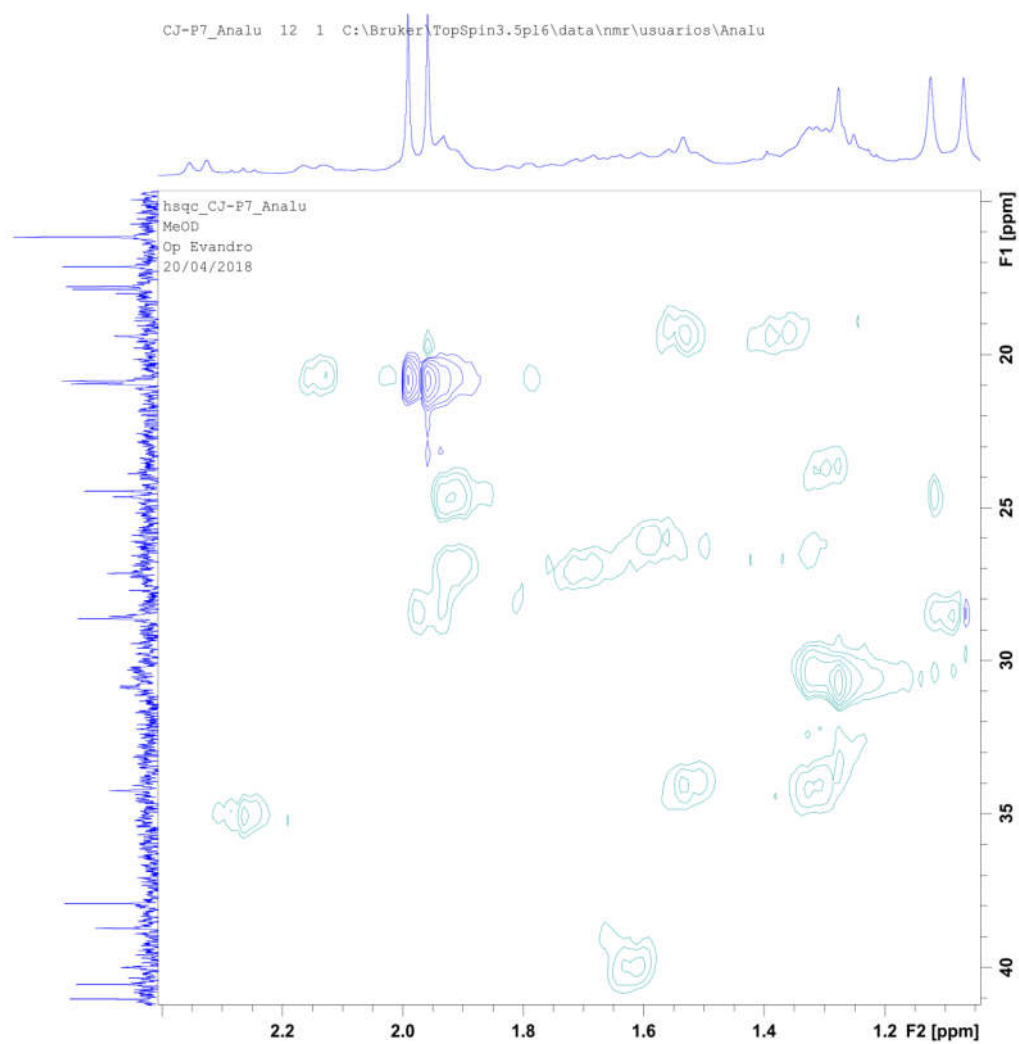
**Figura 52.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (3.2– 4.0 ppm) x (50 – 90 ppm).



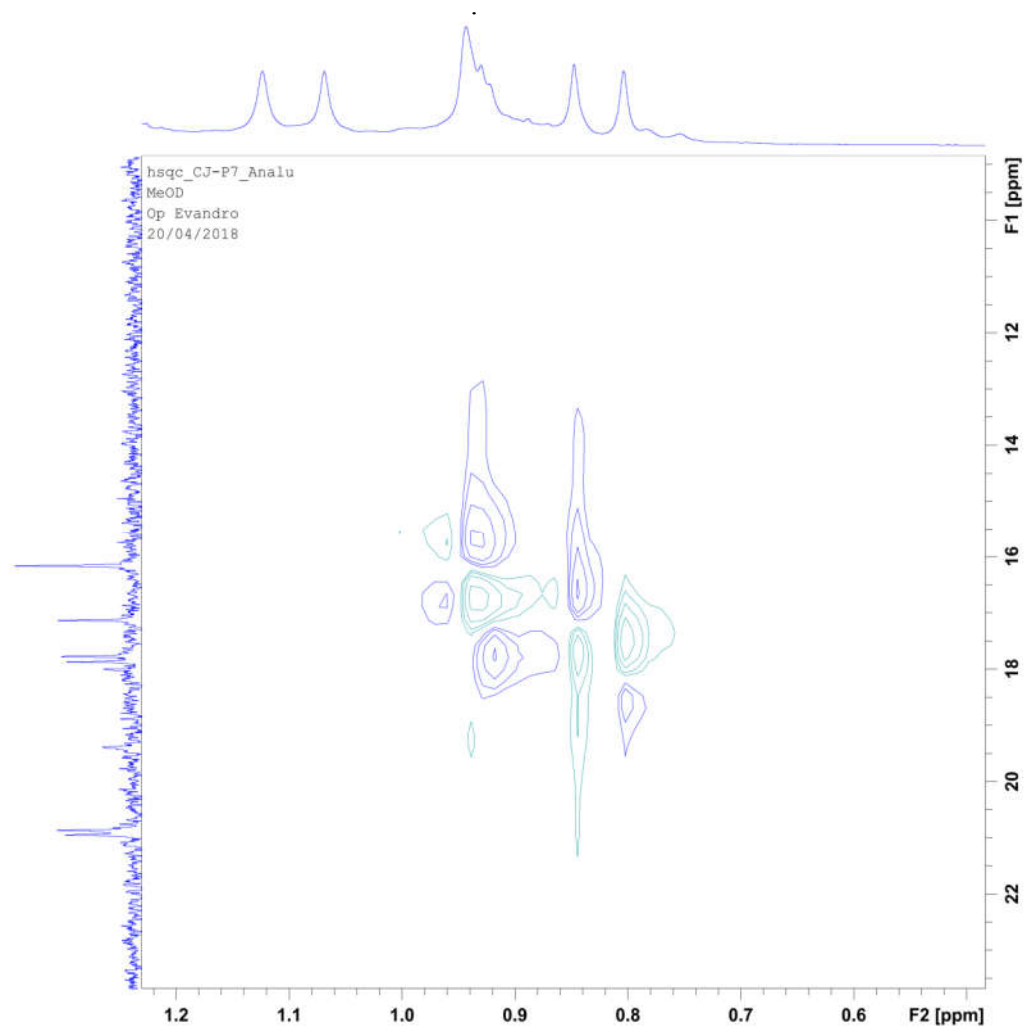
**Figura 53.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (1– 2 ppm) x (20 – 50 ppm).



**Figura 54.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (1.2– 2.2 ppm) x (20 – 40 ppm).



**Figura 55.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em CD<sub>3</sub>OD de CJ1 na região de (0.6– 1.2 ppm) x (12 – 22 ppm).



### 5.3- Identificação Estrutural de CJ2

A substância codificada como CJ2 foi isolada na forma de um sólido amorfo de cor marrom com peso de 5 mg, que representa 0,0005 % em relação ao peso seco de material vegetal.

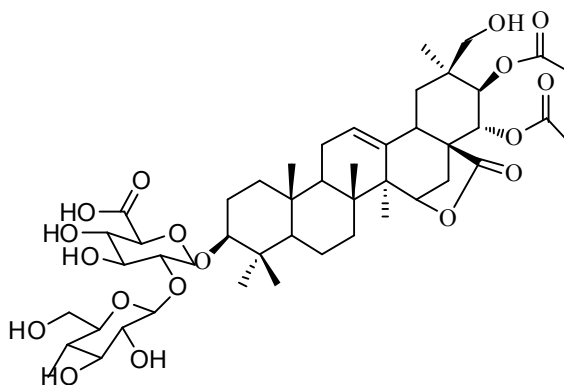
No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$  e suas expansões (Figuras 57 a 59, página 91 a 92) foi possível observar a presença de quarenta e seis átomos de carbonos. Numa análise geral dos deslocamentos químicos registrados detectou-se sinais na região entre  $\delta_{\text{C}}$  16,4 e 56,6 característicos de triterpenos e sinais entre  $\delta_{\text{C}}$  62,8 e 105,5 característicos de unidades osídicas. Com essa constatação foi possível propor que CJ2 tratava-se de uma saponina. Os deslocamentos químicos em  $\delta_{\text{C}}$  138,2 e 130,0, juntamente com os sinais em  $\delta_{\text{C}}$  56,5, 49,2 e 41,7 inferem a presença do esqueleto triterpênico do tipo oleanano e esses sinais comparados com a literatura (KINOSHITA *et al.*, 1992; OKAZAKI *et al.* 2011; HIURA, *et al.*, 1996) foram atribuídos a C-13, C-12, C-5, C-9 e C-18. Observou-se ainda a presença de seis sinais correspondentes a carbonos metílicos sendo eles em:  $\delta_{\text{C}}$  28,0, 16,6, 16,4, 19,7, 25,3 e 23,5 que através de comparação com a literatura foram atribuídos as metilas  $\text{CH}_3$ -23,  $\text{CH}_3$ -24,  $\text{CH}_3$ -25,  $\text{CH}_3$ -26,  $\text{CH}_3$ -27 e  $\text{CH}_3$ -29. A presença do sinal em  $\delta_{\text{C}}$  em 62,7 confere uma oxidação em C-30. O sinal em  $\delta_{\text{C}}$  179,1 foi atribuído ao C-28. Esse deslocamento juntamente com o sinal em 82,1 e a proteção de cerca de 4 ppm em C-12, infere uma lactonização de C-28 com C-15. Observou-se o deslocamento químico em  $\delta_{\text{C}}$  90,7 que foi atribuído a C-3 quando nesse está ligado uma unidade osídica. Observou-se ainda a presença de 4 sinais em 172,1, 172,26, 20,3 e 20,2 que foram atribuídos a dois grupos acetoxi inseridos em CJ2. A presença dos deslocamentos químicos em 104,3, 105,1 e 63,1 inferem a presença de duas unidades osídicas sendo um o ácido glicurônico e a outra a glicose. Os demais deslocamentos químicos estão compilados na Tabela 4.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$  (Figuras 60 a 62, página 92 a 93) foi possível observar a presença de seis metilas em  $\delta_{\text{H}}$  1,08 (s), 0,85, (s), 0,97 (s), 1,00 (s), 1,24 (s), 0,92 (s), além do tripleto largo em  $\delta_{\text{H}}$  5,68 que corroboraram para o esqueleto triterpênico do tipo oleanano. Observou-se ainda dois dubletos em 3,92 e 3,54 ( $J = 11,6$ ) corroborando para a oxidação em C-30. Observou-se ainda singletos em  $\delta_{\text{H}}$  1,99 e 1,92 que confirmam a presença de duas unidades de grupo acetoxi, além dos sinais em  $\delta_{\text{H}}$  4,44 ( $J = 6,0$ ) 4,65 (d,  $J = 6,0$ ) correspondentes aos hidrogênios anoméricos do  $\beta$ -glicurônico e  $\beta$ -glicose, respectivamente. Os demais sinais estão compilados na Tabela 4.

Para confirmar os deslocamentos químicos de CJ2 foi feito o experimento HMBC (Figuras 63 a 66, página 94 a 95) e as seguintes correlações foram observadas: correlação do sinal em  $\delta_H$  1,08 (CH<sub>3</sub>-23) com os carbonos em 28,0 que foi atribuído CH<sub>3</sub>-24. Observou também correlações do sinal em  $\delta_H$  3,23 (H-3) com 16,6 que foi atribuído a CH<sub>3</sub>-24. Observou-se ainda a correlação do sinal em 3,92 com 23,5 confirmando essa atribuição para C-29. Observou-se também uma correlação do sinal em 4,9 com 23,5 corroborando para inserção de uma aceto em C-21 assim como em CJ1. A correção do sinal em 4,7 (H-15) com o sinal em 25,3 confirma a lactonização com C-15. A inserção da unidade osídica e C-3 foi determinada por comparação com CJ1 mantendo o mesmo padrão. As principais correlações de HMBC estão compiladas na Tabela 4.

O espectro de massas obtido por Ionização por Eletrospray no modo negativo mostrou o pico do íon molecular [M-H]<sup>-</sup> em 923,48 compatível com a fórmula molecular C<sub>46</sub>H<sub>67</sub>O<sub>19</sub>. Assim, após extensa análise pode-se concluir que CJ2 (Figura 56), trata-se de uma saponina triterpênica do tipo oleanano com duas unidades osídicas (ácido glicurônico e glicose), um novo produto natural nomeado Jamacarúsideo B.

**Figura 56.** Estrutura química de CJ2.

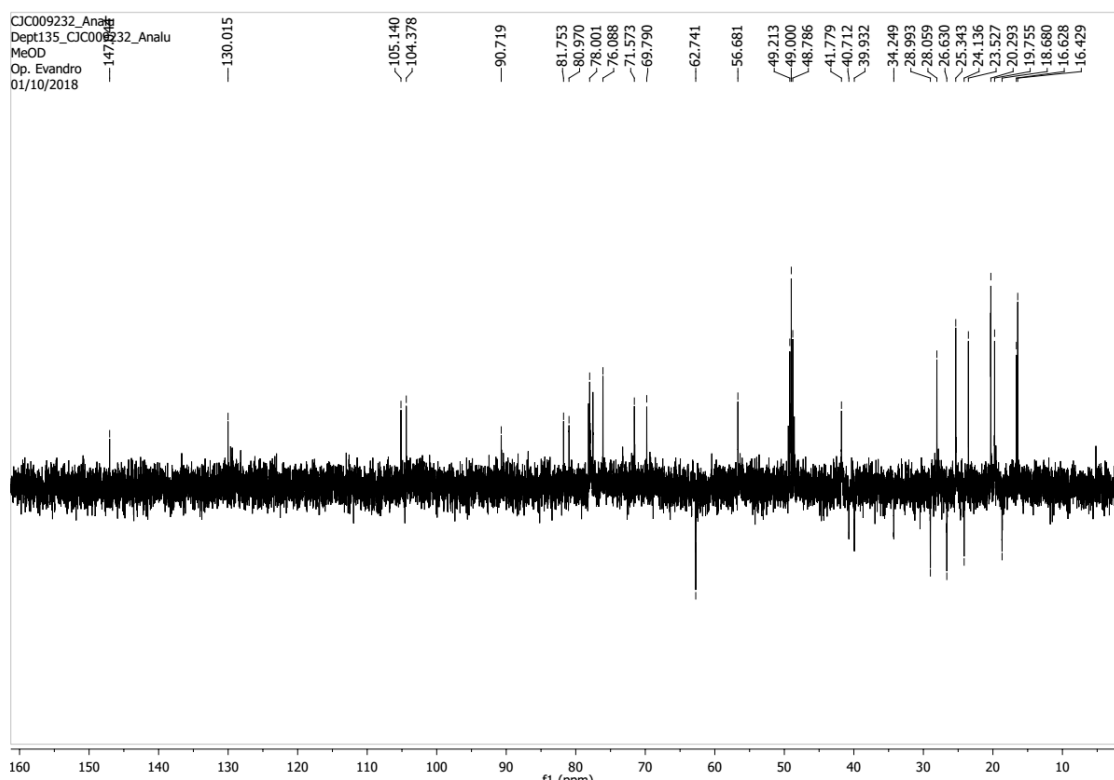


**Tabela 4.** Dados de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) e <sup>13</sup>C (100 MHz) de CJ2 e correlações obtidas em HSQC e HMBC, registradas em CD<sub>3</sub>OD ( $\delta$  em ppm e *J* em Hz).

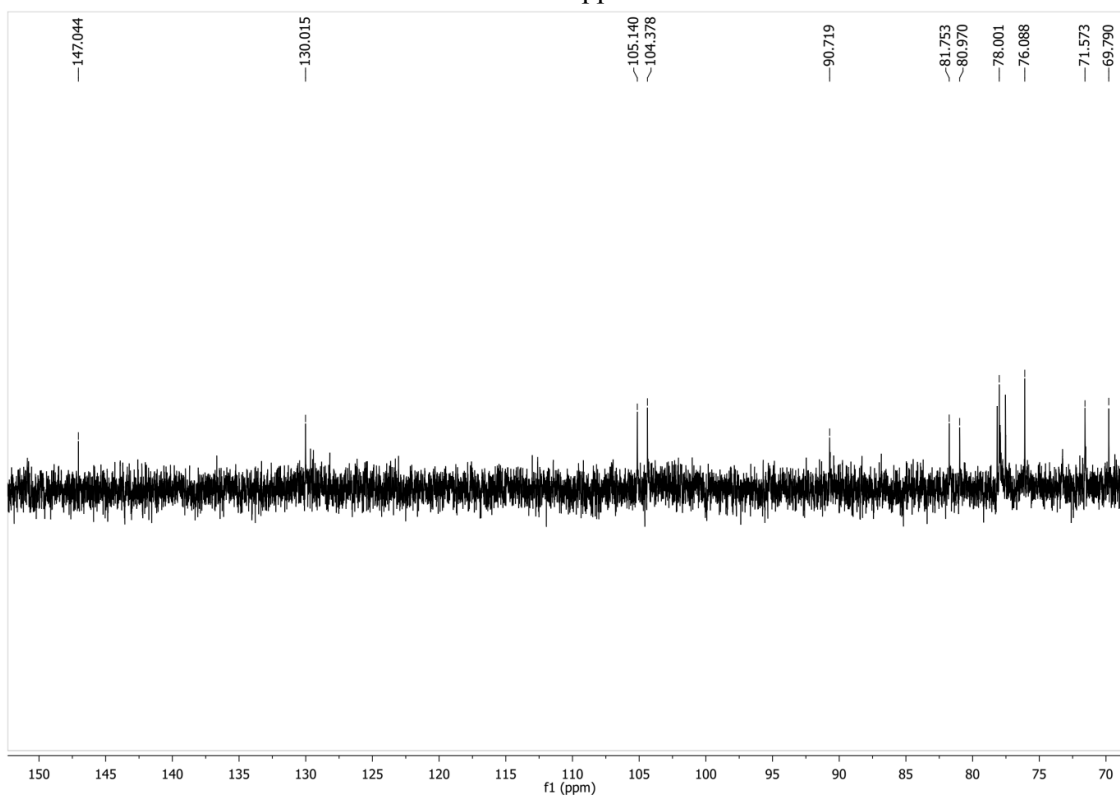
C	CJ2				KINOSHITA <i>et al.</i> , 1992	OKAZAKI <i>et al.</i> 2011
	HSQC		HMBC		$\delta_C$	$\delta_C$
	$\delta_C$	$\delta_H$	$J_{CH}$	$J_{CH}$		
4	40,3	-	3H-23, 3H-24		37,2	40,7
8	41,1	-		3H-27	40,6	41,5
10	37,8	-			37,2	38,0
13	138,2	-	H-15, 3H-27		138,1	138,6

14	47,3	-	3H-27		46,5	46,9
17	52,4	-	H-22		52,4	47,5
20	42,2	--	H-21, 3H-29		41,4	41,0
28	179,1	-		H-15, H-22	178,9	181,4
AcO-21	172,1	-			-	172,4
AcO-22	172,2	-			-	-
<b>CH</b>						
3	90,7	3,23 (m)		3H-23, 3H-24	78,0	91,7
5	56,6	0,83 (m)		3H-23, 3H-24	55,9	57,2
9	49,2	n.d			48,7	49,7
12	130,0	5,68 (tl)			128,1	129,7
15	82,1	4,70		3H-27	80,2	82,1
18	41,7	2,64 (m)			41,6	42,3
21	77,8	4,9 (n.d)	H-22	3H-29	79,6	77,7
22	69,7	5,59 ( $J=10,8$ )	H-21		69,7	-
<b>CH<sub>2</sub></b>						
1	39,9				39,4	40,4
2	26,6				28,0	26,9
6	18,6				18,5	19,1
7	34,2				33,8	34,7
11	24,1				23,6	24,5
16	28,9				<b>27,8</b>	<b>35,2</b>
19	40,7			H-21	42,0	41,8
22	-				-	32,8
30	62,7	3,92, 3,54 ( $J=11,6$ )		3H-29	63,8	62,3
<b>CH<sub>3</sub></b>						
23	28,0	1,08 (s)		3H-24	28,7	28,8
24	16,6	0,85 (s)		3H-23	16,5	17,0
25	16,4	0,97 (s)			16,3	16,7
26	19,7	1,00 (s)			19,8	20,2
27	25,3	1,24 (s)			25,4	25,7
29	23,5	0,92 (s)			25,3	24,1
AcO-21	20,3	1,99 (s)				20,9
AcO-22	20,2	1,92 (s)				
1'	104,3	4,44 ( $J=6,0$ )				105,7
2'	78,4					78,8
3'	78,6					79,0
4'	74,1					74,1
5'	76,5					76,6
6'	n.d					n.d
1''/1'''	105,1	4,65 ( $J=6,0$ )				102,3
2''/2'''	78,6					79,7
3''/3'''	78,4					79,5
4''/4'''	72,0					73,0
5''/5'''	78,4					78,0
6''/6'''	63,1					63,8

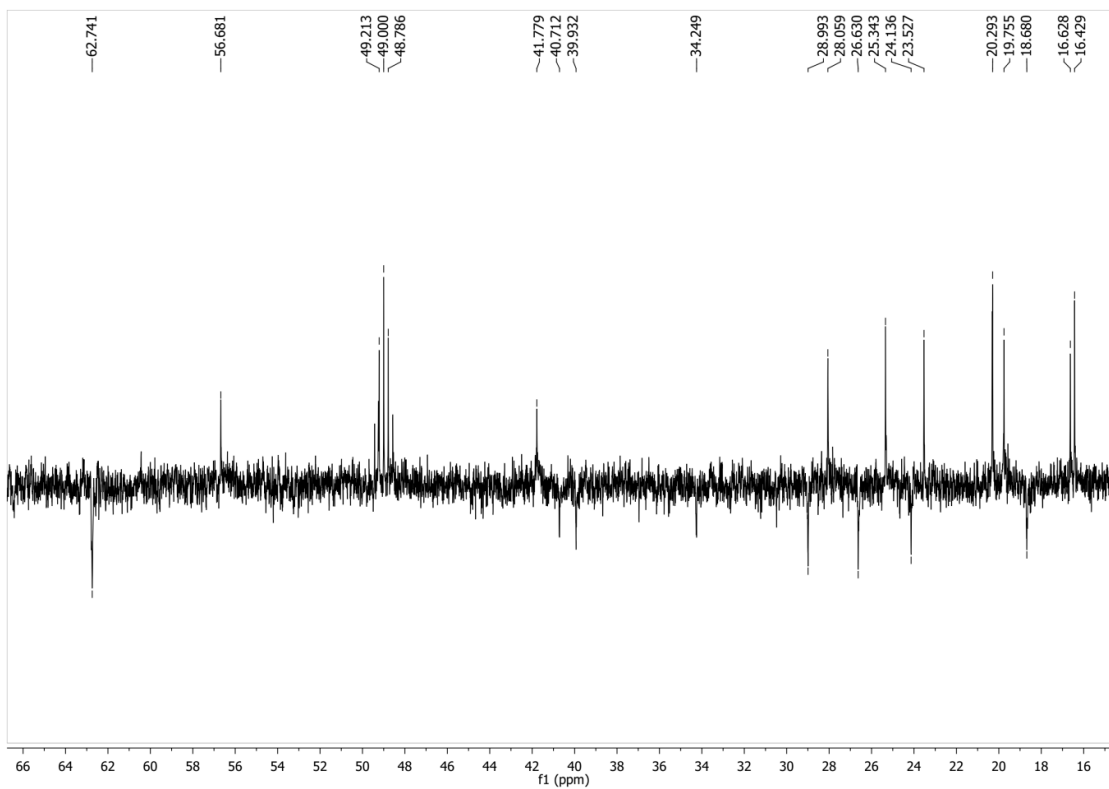
**Figura 57.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ2.



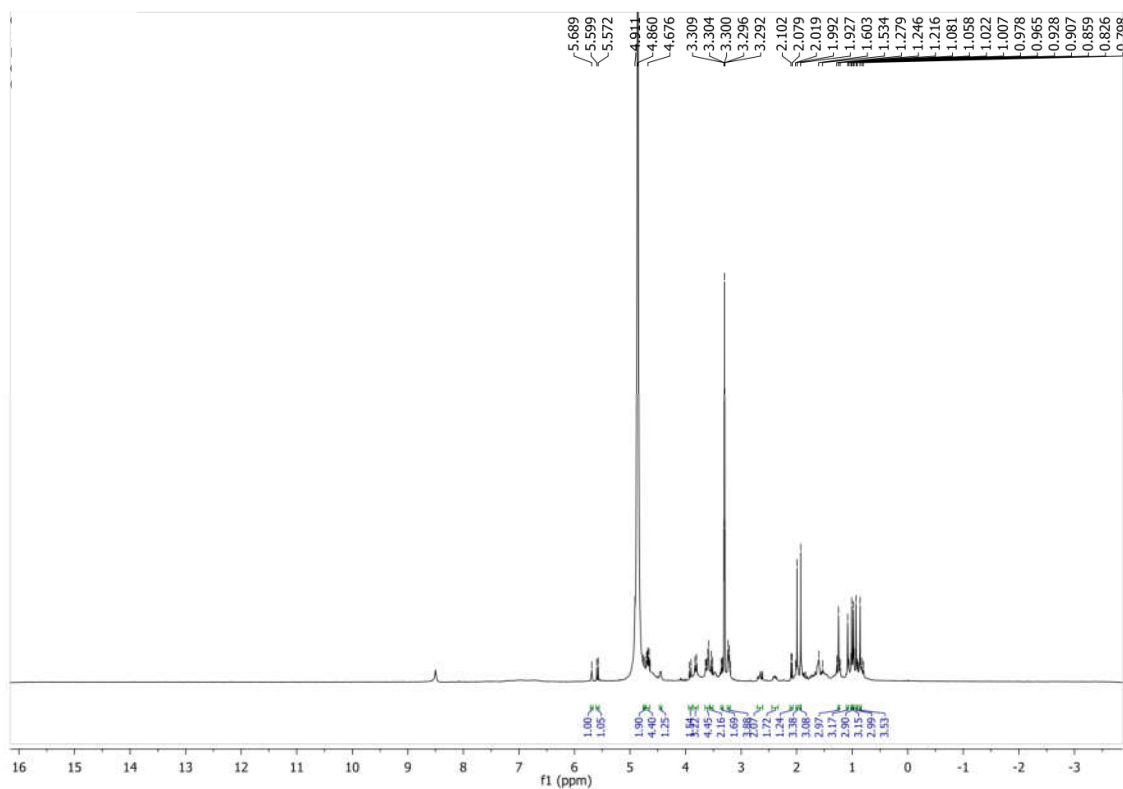
**Figura 58.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ2 na região de 70-150 ppm.



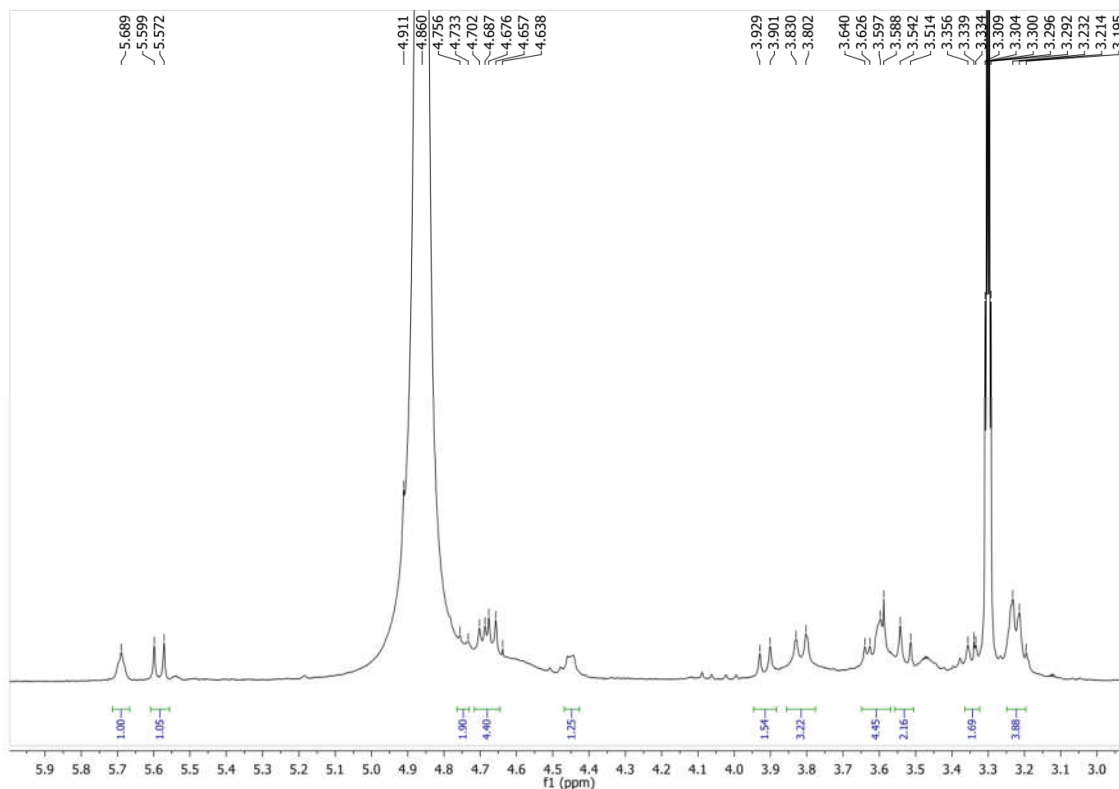
**Figura 59.** Expansão do espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz em  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ2 na região de 16-66 ppm.



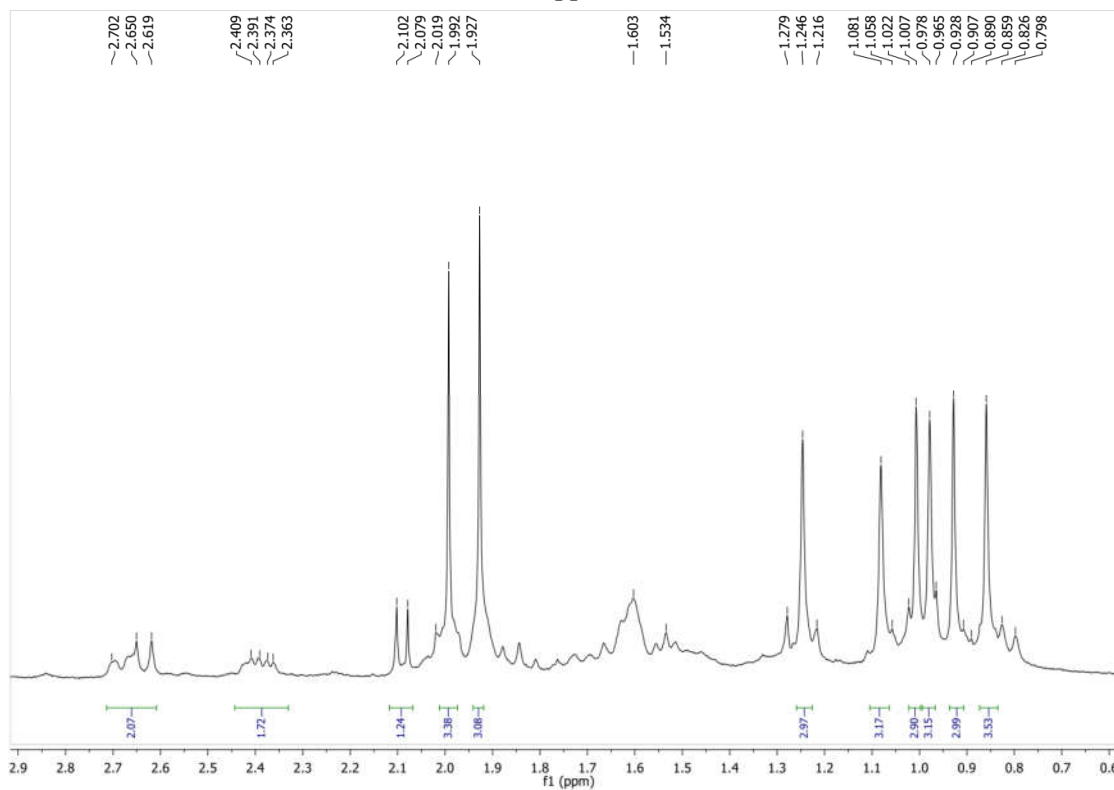
**Figura 60.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ2.

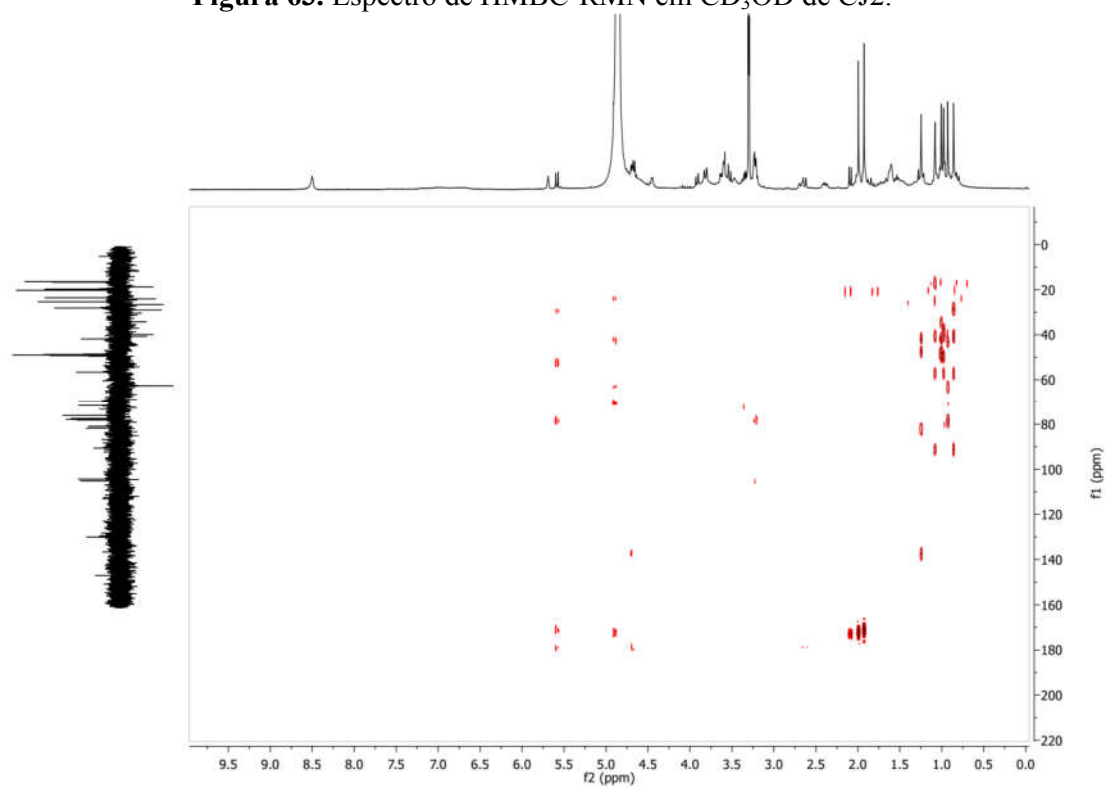
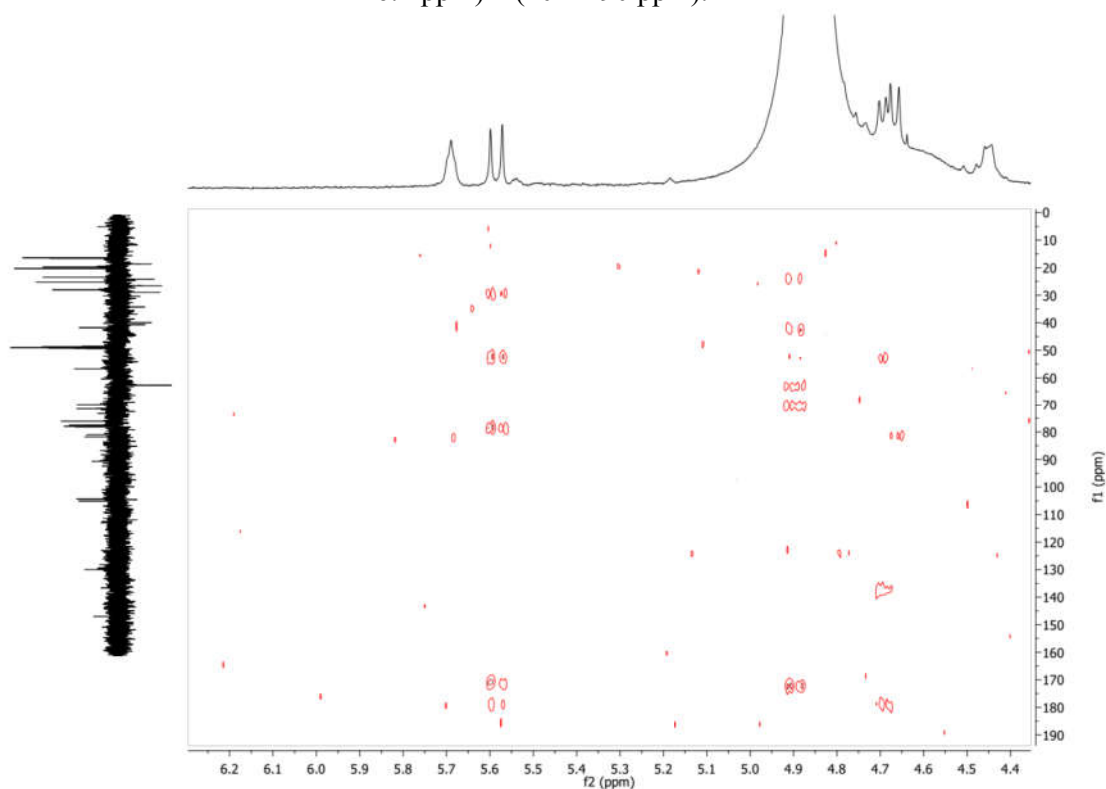


**Figura 61.** Expansão do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ2 na região de 3.0-5.9 ppm.

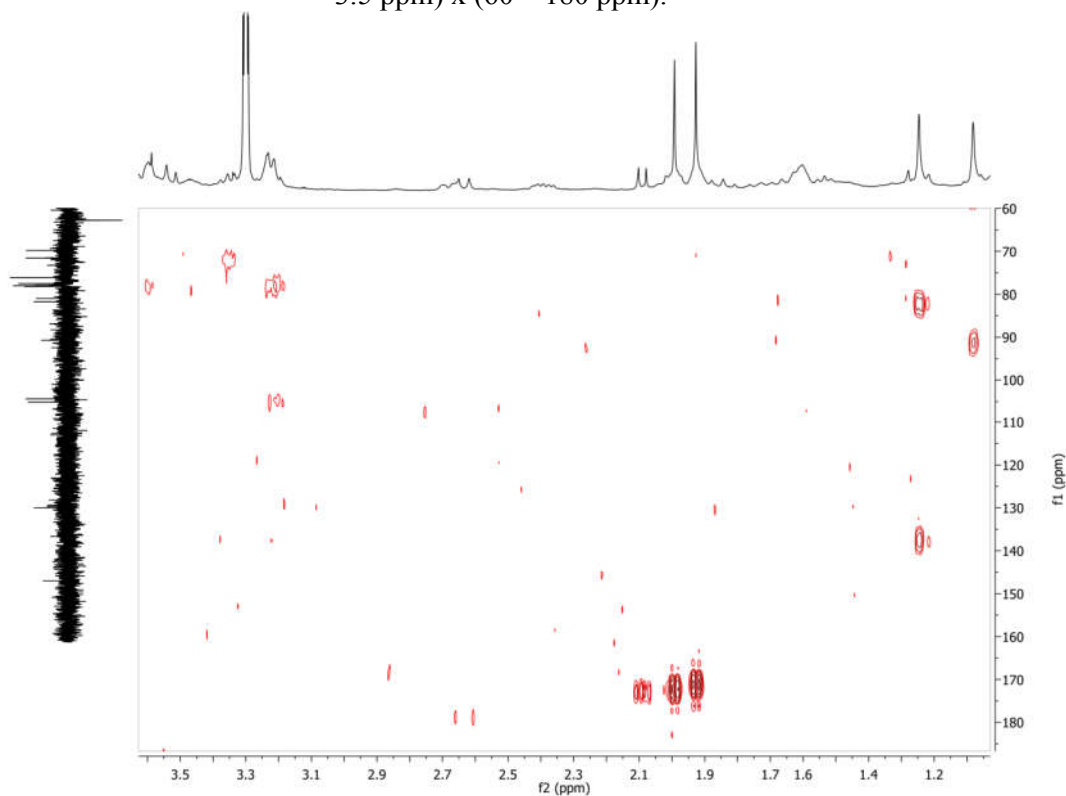


**Figura 62.** Expansão do espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de CJ2 na região de 0.6-2.9 ppm.

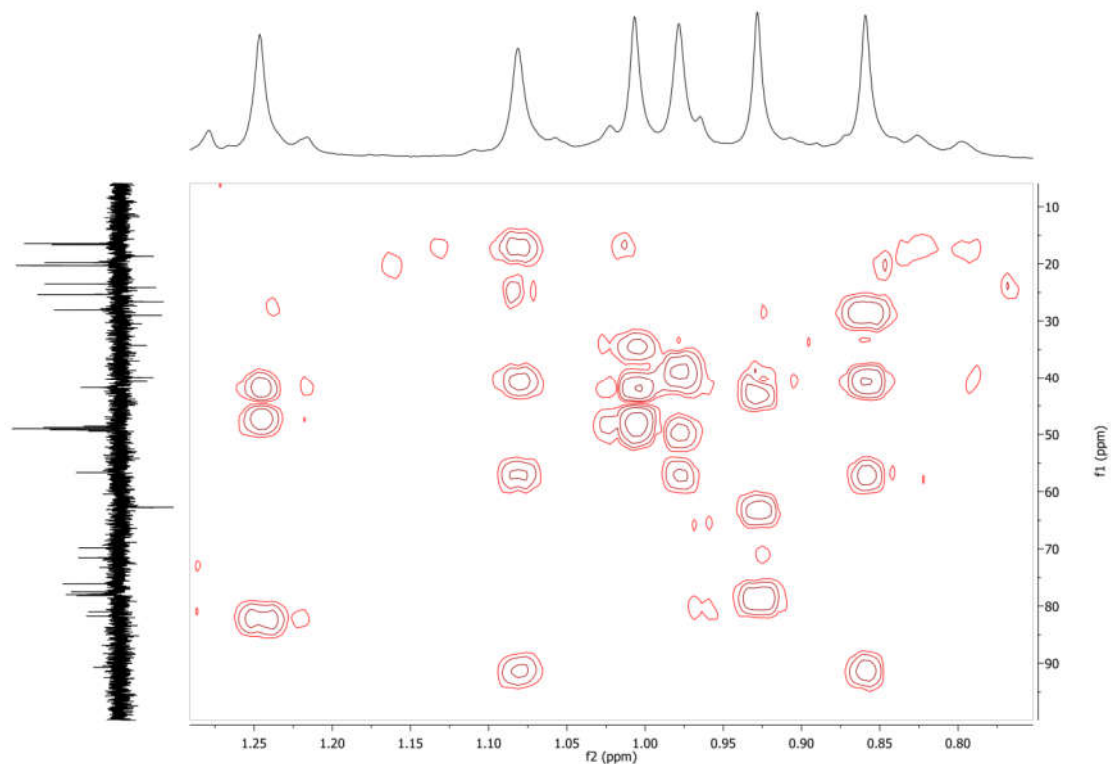


**Figura 63.** Espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ2.**Figura 64.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ2 CJ1 na região de (4.4–6.2 ppm) x (10 – 190 ppm).

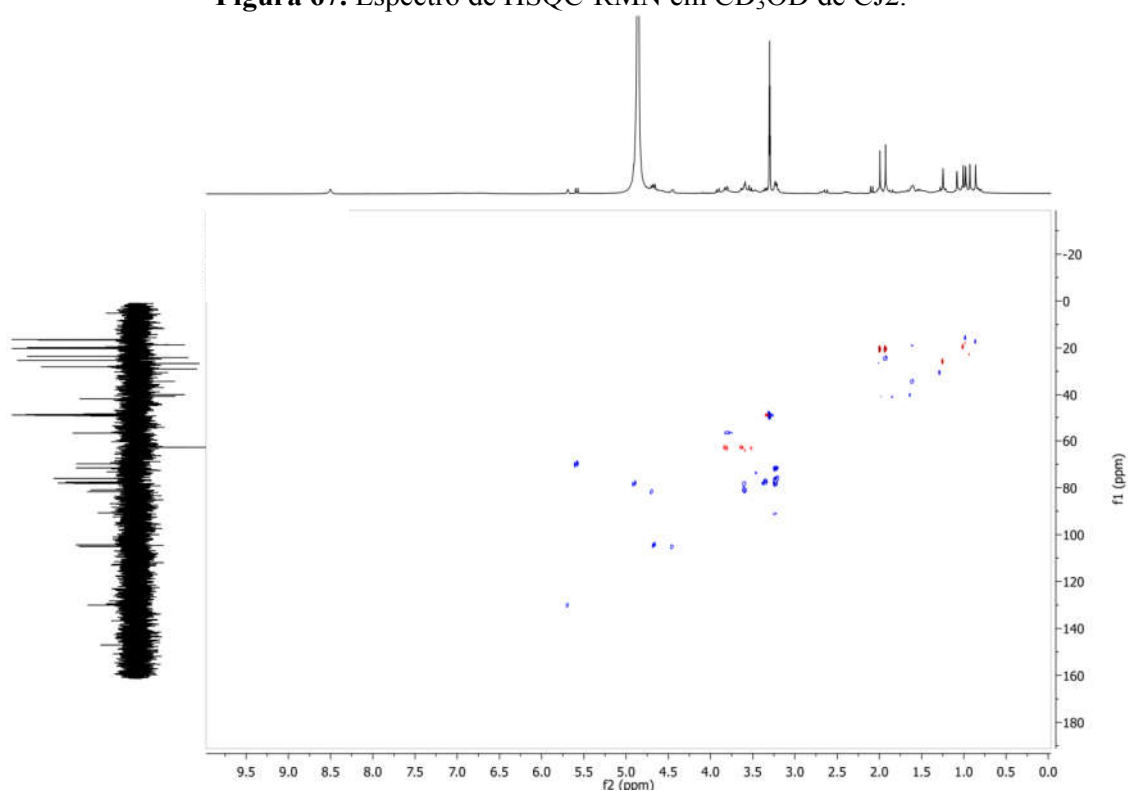
**Figura 65.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ2 CJ1 na região de (1.2–3.5 ppm) x (60 – 180 ppm).



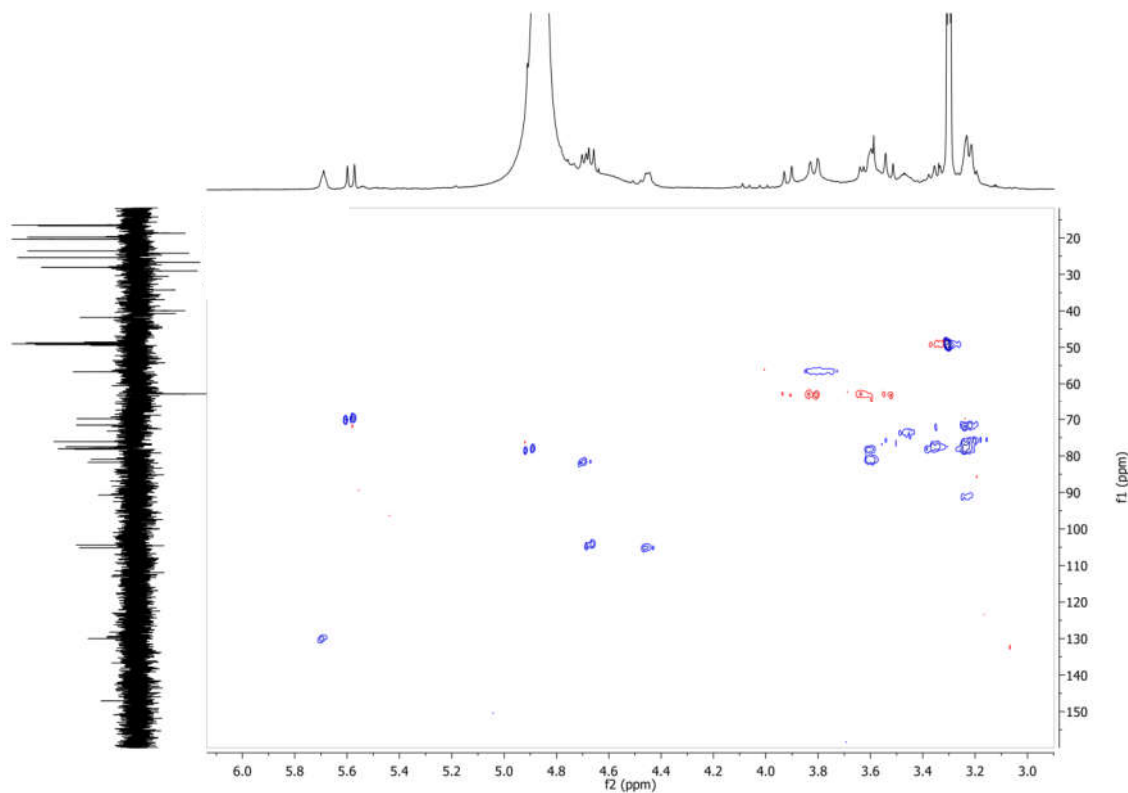
**Figura 66.** Expansão do espectro de HMBC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ2 CJ1 na região de (0.80– 1.25 ppm) x (10 – 90 ppm).



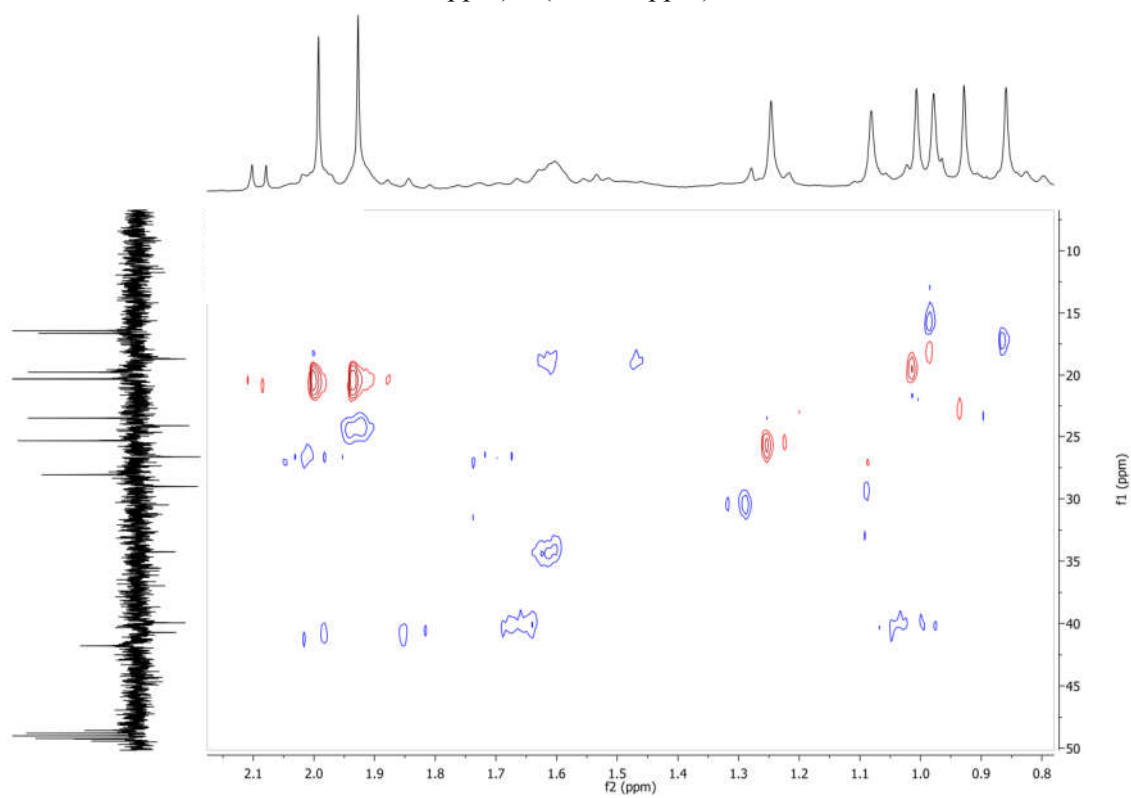
**Figura 67.** Espectro de HSQC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ2.



**Figura 68.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ2 CJ1 na região de (3.0–6.0 ppm) x (20 – 150 ppm).



**Figura 69.** Expansão do espectro de HSQC-RMN em  $\text{CD}_3\text{OD}$  de CJ2 CJ1 na região de (0.8–2.1 ppm) x (10 – 50 ppm).





## ***CONCLUSÕES***

## 6- CONCLUSÕES

- O estudo fitoquímico de *Cereus jamacaru* possibilitou o isolamento de saponinas, todas triterpênicas;
- Foi possível propor por CLAE-ESI-EM/EM um novo método de isolamento para saponinas;
- Este trabalho revelou esta espécie como bioprodutora de saponinas triterpênicas, desta forma contribuindo com o gênero *Cereus*;
- O estudo contribuiu agregando informações referentes à composição química de uma espécie pertencente ao cariri paraibano e que por estarem inseridas na região da Caatinga, que possui características de clima, solo e radiação bem adversas, ainda são poucas estudadas, porém que favoreceram para a produção de novos metabólitos secundários;
- Diante disso, este estudo cumpriu com o objetivo que fundamentou na ampliação sobre o conhecimento químico do gênero *Cereus*, por meio do estudo de *Cereus jamacaru*.



## ***REFERÊNCIAS***

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AB'SABER, A. 1995. No domínio das Caatingas. In: Caatingas, Sertão e Sertanejos. Rio de Janeiro: Livroarte Ed. Alumbamento. 37-46p.
- AB'SABER, A. 2003. Os domínios da Natureza no Brasil – Potencialidades paisagísticas. 3. ed. São Paulo: Ateliê Editorial, 159p.
- AGRA, M.F., BARACHO, G.S., BASÍLIO, I.J.D., NURIT, K., COELHO, V.P., BARBOSA, D.A. 2007. Sinopse da flora medicinal do cariri paraibano. *Oecologia Brasiliensis* 11:323-330.
- ALBUQUERQUE, S.; BANDEIRA, G. Effect of thinning and slashing on forage phytomass from a Caatinga of Petrolina, Pernambuco, Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. V. 30. P. 885-891. 1995
- ALBUQUERQUE, U.P., ANDRADE, L.H.C. 2002. Uso de recursos vegetais da Caatinga: o caso do agreste do estado de Pernambuco (nordeste do Brasil). *Interciência*27(7):336-346.
- ALBUQUERQUE, U.P., MEDEIROS, P.M., ALMEIDA, A.L., MONTEIRO, J.M., LINS-NETO, E.M.F., MELO, J.G. DE, SANTOS, J.P. 2007. Medicinal plants of the Caatinga (semi-arid) vegetation of NE Brazil: a quantitative approach. *Journal of Ethnopharmacology* 114, 325-354.
- ALMEIDA, M.M.; OLIVEIRA, A.S.; AMORIM, B.C.; FREIRE, R.M.M.; OLIVEIRA, L.S.C.; SILVA, F.L.H.; **Características físicas e físico-químicas do fruto do mandacaru (Cereus jamacaru P.DC.)**. In: I Simpósio Brasileiro de Pós-Colheita de Frutos Tropicais, 2005, João Pessoa. João Pessoa: Hotel Ouro Branco, 2005, p.1-6. ou (Cd Rom).
- ALMEIDA, M.M., TAVARES, D.P.S.A., ROCHA, A.S., OLIVEIRA, L.S.C., SILVA, F.L.H., MOTA J.C. 2006. Cinética da produção do fermentado do fruto do mandacaru. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* 8:35-42.
- ALVES, J.J.A. 2007. Geoeologia da Caatinga no semiárido do nordeste brasileiro. Climatologia e estudos da paisagem. Rio Claro. Vol.2, n1. Janeiro/junho, p.58.
- ALVES, J.J. A., ARAÚJO, M.A., NASCIMENTO, S.S. 2008. *Degradação da Caatinga: uma investigação ecogeográfica*. Caminhos de Geografia, Uberlândia. v. 9, n. 27. p. 143 – 155.
- ANDRADE, C.T.S., MARQUES, J.G.W., ZAPPI, D.C. 2006. Utilização medicinal de cactáceas por sertanejos baianos. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais* 8:36-42
- ANDERSON, E.F. (2001). *The cactusfamily*. Timber Press, Portland, Orlegon, USA. 766p.
- ARAÚJO FILHO, J. C., [et. al]. 2000. Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do Estado de Pernambuco. Embrapa Solos. Boletim de Pesquisas 11. 382p.

ARAUJO, K. D.; DANTAS, R. T.; ANDRADE, A. P.; PARENTE, H. N.; SILVA, E. E. Uso de espécies da caatinga na alimentação de rebanhos no município de São João do Cariri – PB. *Revista Ra'e Ga*, v. 20, p. 157-171, 2010.

ARAÚJO, L. F. **Enriquecimento Protéico do Mandacaru sem Espinhos (*Cereus jamacaru* P.DC.) e da Palma Forrageira (*Opuntia Ficus-índica* Mill) em Meio Semi-Sólido por Processo Biotecnológico**. Universidade Federal de Campina Grande, 2004. (Tese de doutorado). 197p.

ARAÚJO F. S., RODAL, M. J. N., BARBOSA, M. R. V. (eds.) 2005. Análise das variações da biodiversidade do bioma Caatinga. Suporte e estratégias regionais de conservação. Brasília: Ministério do Meio Ambiente.

ARECES A 2004. Cactaceae. In: Smitch, San. et. al. (orgs.) *Flowering plants of the Neotropics*. New Jersey: Princeton and Oxford University Press, p. 73-76.

BARBOSA, H.P. 1998. *Tabela da composição de alimentos do Estado da Paraíba Setor Agropecuário*. FAPEP-UFPB.

BARTHOLOTT W; HUNT DR 1993. Cactaceae. In: Kubitzki K, Rohwer JG, Bittrich V. (Orgs.) *The families and genera of vascular plants*. Flowering plants – Dicotyledons. Germany, Berlin: Springer-Verlag, p. 161-197.

BAZAAZ, F.; CHIARIELLO, N.; COLEY, P.; PITELKA, L. Allocating Resources to Reproduction and Defense. *Bioscience*, v. 37, n. 1, p. 58-60, Jan, 1987.

BERNARDES, N. 1999. As Caatingas. *Estudos Avançados* 13(35), 1-10p.

BRAGA, R. **Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará**. 2.ed. Natal: Editora Universitária UFRN, 1960. 540p. (Coleção Mossoroense).

BRAGA, R. **Plantas do Nordeste: especialmente do Ceará**. (Coleção Mossoroense, 42). 3 ed. Mossoró: ESAM, 1976, 540p.

BRHUN, J; LINDGREN, J. Cactaceaealkaloids XXIII: alkaloids of *Pachycereuspectinaboriginum* and *Cereus jamacaru*. *Journal Lloydia*, v.9, n.2-3, p.175-7, 1976.

BRITTON, N.L.; ROSE, J.L. **The Cactaceae**: descriptions and illustrations of plants of the cactus family. Washington: Publications of the Carnegie Institute of Washington, 1937. 258p.

CAVALCANTI, N.B., RESENDE, G.M. 2007. Efeito de Diferentes Substratos no Desenvolvimento de Mandacaru (*Cereus jamacaru* P. DC.), Facheiro (*Pilosocereus pachycladus* RITTER), Xiquexique (*Pilosocereus gounellei*) (A. WEBER EX K. SCHUM.) BLY. EX ROWL.) e Coroa-de-Frade (*Melocactus bahiensis* BRITTON & ROSE). *Revista Caatinga* 20(1):28-35.

CECHINEL FILHO, V.; YUNES, R.A. Strategies for obtaining pharmacologically active compounds from medicinal plants. Concepts about structural modification for improvement of activity. *Quimica Nova*, v.21, n.1, p.99-105, 1998.

CHEEKE, P. R. Actual and potential applications of *Yucca schidigera* and *Quillaja saponaria* saponins in human and animal nutrition. In: American Society of Animal Science, **Proceedings...**Indianapolis: ASAS, p.1-10, 1999.

CÉSAR, G. **Curiosidades da nossa flora**. Recife: Imprensa Oficial de Recife. 1956, 374p.

CINATL, J., MORGENSTERN, B., BAUER, G., CHANDRA, P., RABENAU, H., DOERR, H.W. Glycyrrhizin, an active component of liquorice roots, and replication of SARS associated coronavirus. **The Lancet**, 361, 2045–2046, 2003.

COLEMAN, J.J., OKOLI, I., TEGOS, G.P., HOLSON, E.B., WAGNER, F.F., HAMBLIN, M.R., MYLONAKIS, E. Characterization of plant-derived saponin natural products against *Candida albicans*. **ACS Chemical Biology**, 5, 321–332, 2010.

CORDEIRO, J. M. P.; FÉLIX, L. P. Conhecimento botânico medicinal sobre espécies vegetais nativos da caatinga e plantas espontâneas no agreste da Paraíba, Brasil. **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, v. 16, n. 3, p. 685-692, 2014.

CORREA, M.P. 1969. *Dicionário das plantas úteis do Brasil*. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional.

COSTA, SC. **Cacto *Cereus peruvianus*: características estruturais, reológicas e aplicações dos polissacarídeos**. Curitiba: 1997. 202 f. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.

COUTINHO, H. D. M. BEZERRA, D. A. C.; LÔBO, K.; BARBOSA, I. J. F. Atividade antimicrobiana de produtos naturais. **Revista Conceitos**, n° 10, 2004.

CROTEAU, R.; KUTCHAN, T. M.; LEWIS, N. **Natural Products (Secondary Metabolites)**. In: BUCHANAN, B.; GRUISSEM, W.; JONES, R. **Biochemistry & Molecular Biology of Plants**. New York: American Society of Plant Physiologists, 2000, p. 1250-1318.

DAVET, A. **Estudo fitoquímico e biológico do cacto – *Cereus jamacaru* DeCandolle, Cactaceae**. 2005, 100p. Dissertação (Mestrado – Área de concentração Ciências da Saúde) – Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

DE LEO, M., DE TOMMASI, N., SANOGO, R., D'ANGELO, V., GERMANÒ, M.P., BISIGNANO, G., BRACA, A. Triterpenoid saponins from *Pteleopsis suberosa* stem bark. **Phytochemistry** 67, 2623–2629, 2006.

DEWICK, P. M. **Medicinal natural products : a biosynthetic approach** / Paul M. Dewick. – 3rd ed. John Wiley & Sons Ltd. 2009.

DINIZ, L.R. **Efeito das saponinas triterpênicas isoladas de raízes da *Ampelozizyphus amazonicus* Ducke sobre a função renal**. 2006. Dissertação (Mestrado em

Ciências Biológicas – Fisiologia e Farmacologia) – Departamento de Fisiologia e Biofísica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

EVANGELISTA, A. R. S. 2011. O processo de desmatamento do bioma Caatinga: riscos e vulnerabilidades socioambientais no território de identidade do sisal, Bahia. *Revista Geográfica de América Central Número Especial EGAL*, 2011 - Costa Rica. pp. 1 -13.

FALKENBERG, M. B.; SANTOS, R. I.; SIMÕES, C. M. O. **Introdução à Análise Fitoquímica**. In: SIMÕES, C. M. O. SCHENKEL, E. P.; GOSMAN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da Planta ao Medicamento**. 2. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Universidade/Universidade Federal do Rio Grande do Sul/Ed. Universidade Federal de Santa Catarina, 2000, p. 163-179.

FRANCIS, G.; KEREM, Z.; MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K. The biological action of saponins in animal systems: a review. **British Journal of Nutrition** [online], v.88, p. 587–605, 2002. Disponível em: [http://journals.cambridge.org/download.php?file=%2FBJN%2FBJN88\\_06%2FS000711450202349a.pdf&code=731524a7844a5fdf5eecd461067b11c3](http://journals.cambridge.org/download.php?file=%2FBJN%2FBJN88_06%2FS000711450202349a.pdf&code=731524a7844a5fdf5eecd461067b11c3). Acesso em 29 set. 2017.

GARIGLIO, M. A., SAMPAIO, E. V. S. B., CESTARO, L. A., KAGEYAMA, P.Y. 2010. Uso Sustentável e conservação dos recursos florestais da Caatinga. Brasília: *Serviço Florestal Brasileiro*. 368 p.

GLOBBO-NETO, L.; LOPES, N.P. Plantas medicinais: Fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 374-381, Out, 2007.

GONÇALVES, A. L.; FILHO, A. A.; MENEZES, H. Estudo comparativo da atividade antimicrobiana de extratos de algumas árvores nativas. **Arq Inst Biol**, v.3, 2005.

GROTEWOLD E. (2006) The Genetics and Biochemistry of Floral Pigments. The Annual Review of Plant Biology is online at [plant.annualreviews.org](http://plant.annualreviews.org) doi: 10.1146/annurev.arplant.57.032905.105248

GUEDES, R.S.; ALVES, E.U.; GONÇALVES, E.P.; BRUNO, R.L.A.; BRAGA-JUNIOR, J.M.; MEDEIROS, M.S. Germinação de sementes de *Cereus jamacaru* DC. em diferentes substratos e temperaturas. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 31, n.2, p. 159-164. 2009.

HIURA, A.; AKABANE, T.; OHTANI, K.; KASAI, R.; YAMASAKI, K.; & KURIHARA, Y. (1996). **Taste-Modifying Triterpene Glycosides From *Staurogyne Merguensis***. *Phytochemistry*, 1023-1027p.

HIRATA, K.; ASADA, M.; YATANI, E.; MIYAMOTO, K.; MIURA, Y. Effects of Near Ultraviolet Light on Alkaloid Production in *Catharanthus roseus* Plants. **Planta Med.**, v. 59, n.1. p. 46-50, 1993.

HUNT, D., TAYLOR, N. 1990. The genera of Cactaceae: progress towards consensus. *Bradleya* 8:85- 107.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo Demográfico 2010**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

KINOSHITA, K.; KOYAMA, K.; & TAKAHASHI, K. (1992). New Triterpenes From *Trichocereus Bridgessii*. *Journal of Natural Products*, 953-955p.

KIRCHER, HW. Triterpenes in organ pipe cactus. **Phytochemistry**, v. 19, p. 2707-2712. 1980.

LEAL, I.R., TABARELLI, M., SILVA, J.M.C. 2003. Ecologia e conservação da Caatinga. Recife – Editora Universitária UFPE. 822p.

LEAL, I.R., SILVA, J.M.C., TABARELLI, M., LACHER JR., T. E. 2005. Mudando o curso da conservação da biodiversidade na Caatinga do Nordeste do Brasil. *Megadiversidade*1(1):139-146.

LIMA, D.A. 1989. *Plantas da Caatinga*. São Paulo: Academia Brasileira de Ciências.

LIMA, J.L. 1996. *Plantas forrageiras das Caatingas: usos e potencialidades*. Petrolina: Embrapa.

LUCENA, C. M. et al. Uso e conhecimento de cactáceas no município de São Mamede (Paraíba, Nordeste do Brasil). **Revista de biologia e farmácia** – Volume especial – 2012a.

LUCENA, C. M. de; COSTA, G. M.; SOUZA, R. F.; CARVALHO, T. K. N.; MARREIROS, N. A.; ALVES, C. A. B.; PEREIRA, D. D.; LUCENA, R. F. P. Conhecimento local sobre cactáceas em comunidades rurais na mesorregião do sertão da Paraíba (Nordeste, Brasil). **Biotemas**, 25 (3), 281-291, 2012.

MAGALHÃES, A. 2006. Perfil etnobotânico e conservacionista das comunidades do entorno da Reserva Natural Serra das Almas, Ceará-Piauí, Brasil. Fortaleza, Dissertação de Mestrado, Programa Regional de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Ceará.

MAN, Shuli et al. Chemical study and medical application of saponins as anti-cancer agents. **Fitoterapia**, v. 81, n. 7, p. 703–714, 2010.

MASAYUKI, YOSHIKAWA; TOSHIYUKI, MURAKAMI; JOHJI, YAMAHARA; HISASHI, MATSUDA. (1998). **Bioactive Saponins and Glycosides. XII. <sup>1)</sup> Horse Chestnut. (2): Structures of Escins IIIb, IV, V, and VI and Isoescins Ia, Ib, and V, Acylated Polyhydroxyoleanene Triterpene Oligoglycosides, from the Seeds of Horse Chestnut Tree (*Aesculus hippocastanum* L., Hippocastanaceae).** *Chem. Pharm. Bull.*, 1764-1769 p.

MEIADO, V.M., ALBUQUERQUE, L.S.C., ROCHA, E.A., ROJAS-ARÉCHIGAS, M., LEAL, I.R. 2010. Seed germination responses of *Cereus jamacaru* DC. ssp. *jamacaru* (Cactaceae) to environmental factors. *Plant Species Biology* 25:120-128.

MEIADO, M.V., MACHADO, M.C., ZAPPI, D.C., TAYLOR, N.P., SIQUEIRA FILHO, J.A. 2012. Cactos do Rio São Francisco: atributos ecológicos, distribuição geográfica e endemismo. In: Siqueira Filho, J.A. (org.). *A Flora das Caatingas do Rio São Francisco: história natural e conservação*. Rio de Janeiro, Andrea Jakobsson Estúdio Editorial, pp. 264-305.

MEYER, BN; MCLAUCHLIN, JL. Cactus Alkaloids XLI: candicine from *Trichocereus pasacana*. **Planta Medica**. v. 38, p. 91-92. Jan-1980.

MINDT, L.; SAAG, K.; SANDERSON, G.R.; MOYNA, P.; RAMOS, G. Cactaceae mucilage composition. **Journal of Science in Food Agriculture**. v. 26, p. 993-1000. 1975.

MINISTÉRIO DA INTEGRAÇÃO NACIONAL. **Nova delimitação do semiárido brasileiro**. Brasília: MIN/Secretaria de Políticas de Desenvolvimento Regional, 2005.

MMA, 2011. Monitoramento do desmatamento nos biomas brasileiros por satélite acordo de cooperação técnica mma/IBAMA. Monitoramento do bioma Caatinga. Brasília, Distrito Federal. 46p.

MUSENDE, A.G., EBERDING, A., WOOD, C., ADOMAT, H., FAZLI, L., HURTADO-COLL, A., JIA, W., BALLY, M.B., GUNS, E.T. Pre-clinical evaluation of Rh2 in PC-3 human xenograft model for prostate cancer in vivo: formulation, pharmacokinetics, biodistribution and efficacy. **Cancer Chemotherapy and Pharmacology** 64, 1085–1095, 2009.

NDAMBA, J., LEMMICH, E., MOLGAARD, P. Investigation of the diurnal, ontogenetic and seasonal variation in the molluscicidal saponin content of *Phytolacca dodecandra* aqueous berry extracts. **Phytochemistry** 35, 95–99. 1994.

NIERO, R.; MALHEIROS, A. **Principais aspectos químicos e biológicos de terpenos**. In: CECHINEL FILHO, V.; YUNES, R. A. **Química de produtos naturais: novos fármacos e a moderna farmacognosia**, Editora Universidade do vale do Itajaí/Univali, 2007, p. 239-257.

OKAZAKI, S.; KINOSHITA, K.; ITO, S.; KOYAMA, K.; YUASA, H.; & TAKAHASHI, K. (2011). Triterpenoid saponins from *Echinopsis macrogona* (Cactaceae). *Phytochemistry*, 136-146p.

OLIVEIRA, F. M. N.; ALEXANDRE, H. V.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M.; OLIVEIRA, A. R. características físicoquímicas da polpa e casca do fruto do mandacaru. In: Congresso brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19. 2004, Recife. **Anais...** Recife: Centro de Convenções de Pernambuco, 2004. CDROM.

OLIVEIRA, R. B., GODOY, S. A. P., COSTA, F. B. **Plantas tóxicas: conhecimento e prevenção de acidentes**. Ribeirão Preto – SP: Editora Holos, 2003. 64p.

PARÉ, P. W.; TUMLINSON, J. H. De Novo Biosynthesis of Volatiles Induced by Insect Herbivory in Cotton Plants. **Plant Physiol.**, v. 114, n. 4, p. 1161-1167, Ago, 1997.

PARK, E.; KAHNG, J.; LEE, S.; SHIN, K. An anti-inflammatory principle from cactus. **Fitoterapia**, v. 72, p. 288-290, 2000.

PAULA, C.C., RIBEIRO, O.B.C. 2004. *Cultivo prático de cactáceas*. Viçosa: UFV.

PEREIRA, F. C.; LIMA, V. L. A.; MOREIRA, A. A. D.; ROCHA, C. S.; LIMA, A. K. V. O. Fenologia do xiquexique (*Pilosocereus gounellei*, A. Weber ex K. Schum.) cultivados em áreas degradadas no seridó Paraibano. **Revista Educação Agrícola Superior**, v. 28, n. 2, p. 85-91, 2013.

PERES, L. E. P. **Metabolismo Secundário**. Disponível em: <<http://www.ciagri.usp.br/~lazaropp>>. Acesso em: 15 de Fevereiro de 2018.

PERES, L. E. P. **Metabolismo Secundário**. Piracicaba – São Paulo: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. ESALQ/Universidade de São Paulo, 2004. p. 1-10.

PERRET, C., WOLFENDER, J.-L., HOSTETTMANN, K. LC/ES-MS Analysis of Triterpene Glycosides: Rapid Estimation of the Saponin Content of Dried Berries of *Phytolacca dodecandra*. **Phytochemical Analysis**. 10, 272–278, 1999.

PHILLIPS, M. A.; LEÓN, P.; BORONAT, A.; RODRÍGUEZ-CONCEPCIÓN, M. The plastidial MEP pathway: unified nomenclature and resources. **Trends in Plant Science**, v. 13, n. 12, p. 619-23, 2008.

PIZARRO, A.P.B.; FILHO, A.M.O.; PARENTE, J.P.; MELO, M.T.V.; SANTOS, C.E.; LIMA, P.R. O aproveitamento do resíduo da indústria do sisal no controle de larvas de mosquitos. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 32, p. 23-29, 1999.

PRADO, D.E. 2003; As Caatingas da América do Sul. In: **Ecologia e conservação da Caatinga** / editores Inara R. Leal, Marcelo Tabarelli, José Maria Cardoso da Silva; prefácio de Marcos Luiz Barroso Barros. – Recife : Ed. Universitária da UFPE, 2003. 822 p.

RATTANATHONGKOM, A., LEE, J.B., HAYASHI, K., SRIPANIDKULCHAI, B.-O., KANCHANAPOOM, T., HAYASHI, T. Evaluation of Chikusetsusaponin IV a isolated from *Alternanthera philoxeroides* for its potency against viral replication. **Planta Medica**, 75, 829–835, 2009.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001.

ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V. E. **Farmacognosia & Farmacobiocnologia**. São Paulo: Editora Premier, 1997. 372p.

ROCHA, E. A.; AGRA, M. F. Flora do pico do jabre, Brasil: Cacteaceae juss. **Acta Bot. Bras.**, São Paulo, v.1, n. 16, p. 15-21, 2002.

SAMPAIO, E.V.S.B. 2010 Características e Potencialidades. In: Uso sustentável e conservação dos recursos florestais da Caatinga / Maria Auxiliadora Gariglio... [et al. ], organizadores. Brasília: Serviço Florestal Brasileiro. 368p.

SCHEINVAR, L. Cactáceas. **Flora Ilustrada Catarinense**. Fascículo CACT, 383p, 1985.

SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; ATHAYDE, M.L. Saponinas. In: SIMÕES, C.M.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 3 ed. Porto Alegre: Ed. UFRGS/Ed. UFSC, 2001. cap.27, p.597-619.

SCHENKEL, ELOIR PAULO; GOSMANN, GRACE; ATHAYDE, MARGARETH LINDE. Saponinas. In: SIMÕES, Cláudia Maria Oliveira et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Porto Alegre: Editora UFRGS; Florianópolis: Editora da UFSC, 6.ed., p. 711-740, 2010.

SCHMIDT, L.; SCHURR, U.; RÖSE, U.S.R. Local and systemic effects of two herbivores with different feeding mechanisms on primary metabolism of cotton leaves. **Plant, Cell and Environment**, **32**, p. 893-903, 2009.

SIEDENTOPP, U. El regaliz, una planta medicinal eficaz para la tos y las efeciones de estómago. **Revista Internacional de Acupuntura** [online], v.2, n.2, 2008. Disponível em: [http://www.drriedentopp.de/\\_zeitschrift/Dietetica\\_elregaliz.pdf](http://www.drriedentopp.de/_zeitschrift/Dietetica_elregaliz.pdf). Acesso em: 02 set.2017.

SILVA, C.M.M.S., FAY, E.F., VIEIRA, R.F. 2005. Efeito dos fungicidas Metalaxil e Fenarimol na microbiota do solo. *Pesticidas: recotoxical. e maio ambiente*, Curitiba. 15:93-04.

SILVA, J.M.C., TABARELLI, M., FONSECA, M.T., LINS, L.V. (Eds.) 2003. Biodiversidade da Caatinga: áreas e ações prioritárias para a conservação – Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente: Universidade Federal de Pernambuco. 382 p.

SILVA, J.M.C., M. TABARELLI, M.T. FONSECA, L.V. LINS (orgs.) 2004. *Biodiversidade da Caatinga: áreas e ações prioritárias para a conservação*. Ministério do Meio Ambiente, Brasília.

SILVA, L.R.; ALVES, R.E.; **Caracterização físico-química de frutos de mandacaru**. In: Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient., Curitiba, v.7, n.2, p.199-205, abr./jun. 2009.

SOCHA, A.M. 2003. From areoles to zygocactus: An evolutionary masterpiece. A synopsis of the family cactaceae. Disponível em: <http://www.nybg.org/bsci/herb/cactaceae1.html.78k>. Acesso em: outubro de 2016.

SOUZA, C.; BARRETO, H. F.; GURGEL, V.; COSTA, F. Disponibilidade e valor nutritivo da vegetação de caatinga no semiárido norte riograndense do Brasil. **Holos**, v. 3, p. 196-204, 2013.

SOUZA, I.A. 2001. Antitumor properties of *Cereus jamacaru* on an experimental model of câncer *in vivo*. *Federation of European Pharmacological Societies* 15, 148.

SULTANA, N., ATA, A. Oleanolic acid and related derivatives as medicinally important compounds. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**. 23, 739–756., 2008.

SUN, H.-X., XIE, Y., YE, Y.-P. Advances in saponin-based adjuvants. **Vaccine** 27, 1787–1796, 2009.

SUN, S.-X., LI, Y.-M., FANG, W.-R., CHENG, P., LIU, L., LI, F. Effect and mechanism of AR-6 in experimental rheumatoid arthritis. **Clinical and Experimental Medicine**10, 113–121, 2010.

TAPONDJOU, L.A., PONOU, K.B., TEPONNO, R.B., MBIANTCHA, M., DJOUKENG, J.D., NGUELEFACK, T.B., WATCHO, P., CADENAS, A.G., PARK, H.J. In vivo antiinflammatory effect of a new steroidal saponin, mannioside A, and its derivatives isolated from *Dracaena mannii*. **Archives of Pharmacal Research**, 31, 653–658, 2008.

TAYLOR, N.P., ZAPPI, D.C. 2004. *Cacti of Eastern Brazil*. Kew: Royal Botanic Gardens, Kew.

TAYLOR, N., ZAPPI, D. 2008. Diversidade e endemismo das Cactaceae na Cadeia do Espinhaço. *Megadiversidade* 4:1-2.

TSASI, G.; SAMARA, P.; TSITSILONIS, O.; JURGENLIEMK, G.; & SKAL TSA, H. (2016). Isolation, Identification and Cytotoxic Activity of Triterpenes and Flavonoids from Green Walnut (*Juglans regia* L.) Pericarps. *Records of natural products*, 83-92p.

URANO, R. P. M., RODRIGUES, F. T., BERLINCK, R. G. S. Utilização de detecção por espalhamento de luz evaporativo para a análise de produtos naturais. **Química Nova**, 35, 1198-1208, 2012.

VALENTE LIGIA M.M., DJAVAN DA PAIXÃO, ADRIANA C. DO NASCIMENTO, PRISCILA F.P. DOS SANTOS, LEIA A. SCHEINVAR, MIRIAN R.L. MOURA, LUZINEIDE W. TINOCO, LUIZ NELSON F. GOMES, JOAQUIM F.M. DA SILVA (2010). Antiradical activity, nutritional potential and flavonoids of the cladodes of *Opuntia monacantha* (Cactaceae). *Food Chemistry* 123 (2010) 1127–1131.

VEIT, M.; BILGER, W.; MÜHLBAUER, T.; BRUMMET, W.; WINTER, K.; J. Diurnal Changes in Flavonoids. **Plant Physiol.**, v. 148, n. 3, p. 478-482, 1996.

VELLOSO, A.L., SAMPAIO, E.V.S.B., PAREYN, F.G.C. 2002. Ecorregiões: propostas para o bioma Caatinga. Recife: Associação Plantas do Nordeste; Instituto de Conservação Ambiental The Nature Conservancy do Brasil.

WALLACE, R.S. & GIBSON, A.C. Evolution and systematic. Nobel, S.P. (org). *Cacti: Biology and uses*. University of California Press. Berkeley and Los Angeles, California. 2002. 281 p.

WINA, E.; MUETZEL,S.; BECKER,K.The Impact of Saponins or SaponinContaining Plant Materials on Ruminant Production - A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** [online], v.53, n.21, p.8093–8105, 2005.

WYBRANIEC S.A., ITZHAK PLATZNER, SHIMONA GERESH, HUGO E.GOTTLIEB, MARCELA HAIMBERG, MICHAEL MOGILNITZKI, YOSEF MIZRAH (2001).Betacyanins from vine cactus *Hylocereus polyrhizus*. *Phytochemistry* (2001) 1209–1212

YOUSIF, F., HIFNAWY, M.S., SOLIMAN, G., BOULOS, L., LABIB, T., MAHMOUD, S., RAMZY, F., YOUSIF, M., HASSAN, I., MAHMOUD, K., EL-HALLOUTY, S.M., EL-GENDY, M., GOHAR, L., EL-MANAWATY, M., FAYYAD, W., EL-MENSHAWI, B.S. 2007. Large-scale *in vitro* screening of Egyptian native and cultivated plants for schistosomicidal activity. *Pharmaceutical Biology* 45:501 -510.

ZAPPI, D., AONA, L. 2007. *Cactaceae in Flora brasiliensis revisitada*. Disponível em: <<http://flora.cria.org.br>>. Acesso em: outubro de 2016.

ZAPPI, D. C.; SANTOS, M. R.; LAROCCA, J. **Cactaceae in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro**. 2015. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB1663>>. Acesso em: 23 set. 2016.

ZHANG, J.-D., CAO, Y.-B., XU, Z., SUN, H.-H., AN, M.-M., YAN, L., CHEN, H.- S., GAO, P.-H., WANG, Y., JIA, X.-M., JIANG, Y.-Y. In vitro and in vivo antifungal activities of the eight steroid saponins from *Tribulus terrestris* L. with potent activity against fluconazole-resistant fungal. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**. 28, 2211–2215, 2005.

ZHAO, Y.-L., CAI, G.-M., HONG, X., SHAN, L.-M., XIAO, X.-H. Anti-hepatitis B vírus activities of triterpenoid saponin compound from *Potentilla anserine* L. **Phytomedicine** 15, 253–258, 2008.