

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FARMACÊUTICAS**

Érica Martins de Oliveira Coutinho

**ESTUDO FITOQUÍMICO E DE ATIVIDADE
BIOLÓGICA DE ESPÉCIES DE *Solanum*
(SOLANACEAE)**

**Rio de Janeiro
2009**

Érica Martins de Oliveira Coutinho

**ESTUDO FITOQUÍMICO E DE ATIVIDADE
BIOLÓGICA DE ESPÉCIES DE *Solanum*
(SOLANACEAE)**

Dissertação apresentada
ao Programa de Pós-Graduação
em Ciências Farmacêuticas,
Faculdade de Farmácia,
Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Ciências
Farmacêuticas.

Orientadoras: Prof^a Dr^a. Nancy dos Santos Barbi
Prof^a Dr^a. Suzana Guimarães Leitão

**Rio de Janeiro
2009**

FICHA CATALOGRÁFICA

C871e Coutinho, Érica Martins de Oliveira
Estudo fitoquímico e de atividade biológica de espécies de *Solanum*
(Solanaceae) / Érica Martins de Oliveira Coutinho; orientadoras
Nancy dos Santos Barbi e Suzana Guimarães Leitão.
Rio de Janeiro : UFRJ, Faculdade de Farmácia, 2009.
xxii, 167f.: il. col.; 30cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – UFRJ,
Faculdade de Farmácia, 2009.
Inclui bibliografia.

1. *Solanum* 2. Fração hexânica 3. Fração volátil
4. atividade antioxidante 5. caracterização anatômica I. Barbi,
Nancy dos Santos. II. Leitão, Suzana Guimarães. III. Título.

CDD 615.32

Érica Martins de Oliveira Coutinho

**ESTUDO FITOQUÍMICO E DE ATIVIDADE BIOLÓGICA
DE ESPÉCIES DE *SOLANUM* (SOLANACEAE)**

Dissertação apresentada
ao Programa de Pós-graduação
em Ciências Farmacêuticas,
Faculdade de Farmácia,
Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em
Ciências Farmacêuticas.

Aprovada em ____/____/2009.

Orientadores

Prof^a. Dr^a. Nancy dos Santos Barbi – UFRJ

Prof^a. Dr^a. Suzana Guimarães Leitão - UFRJ

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Mônica Freiman de Souza Ramos - UFRJ

Prof^a. Dr^a. Maria Raquel de Figueiredo - Fiocruz

Prof^a. Dr^a. Ana Cláudia de Macedo Vieira - UFRJ

*Dedico esse trabalho ao meu
grande amor, Emílio, pelo apoio,
carinho e paciência.*

“Bastou você entrar na minha
vida pra ficar tudo bem...”

Precisa-se de pessoas que tenham os pés na terra e a cabeça nas estrelas. Capazes de sonhar, sem medo dos sonhos. Que não temam mudanças e saibam tirar proveito delas.

Pessoas que não se mostrem superiores nem inferiores. Mas... iguais.

Precisa-se de pessoas ávidas por aprender e que se orgulhem de absorver o novo.

Pessoas de coragem para abrir caminhos, Enfrentar desafios, correr riscos sem medo de errar. Que não tomem para si o poder, mas saibam compartilhá-lo.

Pessoas que não se empolguem com seu próprio brilho.

Precisa-se de pessoas que enxerguem as árvores, mas também prestem atenção nas magias das florestas. Seres humanos justos, que inspirem confiança e demonstrem confiança nos parceiros, estimulando-os, energizando-os, sem receio que lhe façam sombra e sim orgulhando-se deles.

Precisa-se de pessoas que criem em torno de si um ambiente de entusiasmo, de liberdade, de responsabilidade, de determinação, de respeito e de amizade.

Precisa-se de pessoas que enxerguem a emoção que encontramos na razão de viver.

Precisa-se urgentemente de repensar um novo ser

(Isac Liberman)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela família e amigos, por Sua proteção.

Aos meus pais, Beni e Ivone, por terem me dado uma ótima educação, e por saberem apoiar minhas decisões com dedicação, carinho e paciência, incentivando a seguir meus sonhos e dando suporte para que eles se realizassem. Obrigada por tudo, sem vocês eu não teria chegado até onde cheguei.

À minha irmã Deborah, por ser um exemplo vivo de garra e determinação, me inspirando a levantar a cabeça e seguir sempre em frente. Obrigada pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu querido amigo Tiago, por sempre acreditar em mim, por estar comigo no mundo da pesquisa desde a graduação, me dando força e me apoiando nos momentos alegres e também nos mais difíceis, sejam pessoais ou profissionais.

Às minhas amigas Suzy, Andrea e Cecília, pela amizade verdadeira, pela certeza de que poderei sempre contar com vocês, mesmo estando a milhares de quilômetros de distância.

Às minhas “primas-irmãs” Cristina, Natália e Luciana, por aguentar meus desabafos, pelo carinho e incentivo constante.

À Prof^a. Dr^a. Nancy do Santos Barbi, por ter aceitado me orientar no mestrado e por acreditar no meu potencial. Obrigada por todos os conhecimentos a mim transmitidos, por sempre se dirigir a mim com carinho e ternura, por me acolher de uma forma tão especial, por me ouvir e não me deixar desanimar.

À Prof^a. Dr^a. Suzana Guimarães Leitão, por ter aceitado ser minha co-orientadora e por todos os conhecimentos e sugestões dadas. Obrigada pela atenção e carinho.

À Banca examinadora, pelas sugestões e correções sugeridas a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Leonardo Lucchetti Caetano da Silva pela revisão detalhada e atenciosa dessa Dissertação.

Ao Prof. Dr. Francisco José de Abreu Matos (*in memoriam*), pelo convívio no Laboratório de Produtos Naturais da UFC. Mesmo sendo um exemplo de pesquisador e professor, transmitia seus conhecimentos com humildade e boa vontade de uma forma natural e peculiar. O meu muito obrigada por todas as contribuições feitas durante a iniciação científica e iniciação à docência.

À Prof^ª. Dr^ª. Mary Anne Medeiros Bandeira, por me apresentar ao mundo da pesquisa, dos produtos naturais e da farmacognosia. Obrigada por todos os ensinamentos transmitidos e oportunidades oferecidas, por me orientar durante a iniciação à pesquisa e à docência e na monitoria em Farmacognosia.

Ao farmacêutico Antônio Raimundo Nava (*in memoriam*), por sempre ter facilitado nossa vida no Laboratório de Farmacognosia da UFC, ensinando técnicas de laboratório, por sua alegria, amizade e presteza.

Às minhas companheiras de laboratório Gabriela, Flávia e Patrícia, que além de me apoiarem e me ajudarem nos trabalhos de bancada, estavam sempre me animando, não me deixando ficar triste e desestimulada.

À amiga Danielle, por ter se tornado mais que uma colega de mestrado, por já fazer parte da minha vida e tornado minha adaptação na cidade do Rio de Janeiro bem mais fácil. Obrigada pelo carinho, força e amizade.

À amiga Paula, que de forma direta ou indireta me mostrou o quanto sou “sortuda”, fazendo com que valorizasse cada experiência e aprendizado, obrigada por todos os momentos que passamos juntas.

Aos tios, Arnóbio e Angelina, e à prima Thamyres, por me acolherem em sua casa na fase inicial do mestrado, vibrando e torcendo por cada meta alcançada.

À Prof^ª. Dr^ª. Gisela Maria Dellamora Ortiz e à Prof^ª. Dr^ª. Mônica Freiman de Souza Ramos, pela correção dos relatórios e sugestões feitas durante os seminários que só enriqueceram esse trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, pelo aprendizado e, por direta ou indiretamente, terem contribuído para que esse trabalho se realizasse.

Ao Thiago e Marilene, da Secretaria de Pós-Graduação do Programa em Ciências Farmacêuticas, por se mostrarem sempre solícitos e gentis na resolução de “entraves” burocráticos, transformando a vida de pós-graduação mais suave.

À Prof^ª. Dr^ª. Ana Cláudia de Macedo Vieira, pela grande contribuição a esse trabalho através dos estudos de anatomia vegetal das espécies em estudo, pelas aulas práticas de farmacobotânica, pela amizade e enorme carinho.

Aos alunos do laboratório da Prof^ª. Dr^ª. Ana Cláudia de Macedo Vieira, Renato, André, Patrique e Sheila. Obrigada pela ajuda na pesquisa e pelos vários momentos de descontração.

À Prof^ª. Dr^ª. Miriam Ribeiro Leite Moura e ao pessoal do seu laboratório por toda a assistência que me deram durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Antônio Jorge Ribeiro da Silva, do Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, pela ajuda nos experimentos.

À Ricardo Borges, aluno do Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, por ter me ajudado sempre que precisei utilizar vidrarias ou equipamentos do laboratório do Prof. Dr. Antônio Jorge.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Pádula, por abrir as portas do laboratório de biofísica para mim e por me auxiliar nos testes de genotoxidez e mutagenicidade.

Ao Prof. Dr. Álvaro Augusto da Costa Leitão, por me aceitar no seu laboratório, pelas aulas e sugestões nos experimentos, que foram de grande valia para minha pesquisa e aprendizado.

À Janine, por todo seu envolvimento com minha pesquisa, pela confiança e carinho a mim depositado.

À Tula, Leonardo, Ivan e todos os alunos do laboratório de biofísica, por terem me acolhido e me ajudado sempre que precisei.

Ao colega de mestrado Élder, pelos artigos de metodologia, pela troca de idéias e por sempre mostrar-se à disposição para ajudar e agilizar meus experimentos.

À Maria do Carmo, do Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, que sempre me atendeu com carinho e atenção, emprestando vidrarias e materiais, facilitando o andamento da minha pesquisa.

À Cristina e Ari, da Central Analítica do Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, e aos técnicos Leandro e Bruno, da Plataforma de Métodos Analíticos de Farmanguinhos/Fiocruz, pelas análises realizadas para que pudessem fazer parte deste trabalho.

Ao gerente da Plataforma de Métodos Analíticos de Farmanguinhos, Leonardo César Machado Coutada, por permitir que as análises por CG/EM fossem realizadas, sempre nos tratando com gentileza e cordialidade.

À botânica Dr^a. Lúcia Freire D'Ávila, por identificar as espécies de plantas em estudo e por sua receptividade, fornecendo materiais científicos e explicações de grande valia à minha dissertação.

Ao botânico Dr. Massimo Bovini, pela identificação das plantas em estudo.

Ao botânico Dr. Luiz Carlos da Silva Giordano, por se mostrar sempre solícito em esclarecer nossas dúvidas e por nos acompanhar na difícil busca pela *Solanum paniculatum*.

Ao Sr. Natal, por moer as raízes das plantas.

Ao Sr. Epitácio de Souza, por sempre deixar as aparelhagens do laboratório de parasitologia à disposição para o que eu precisasse.

À FAPERJ, pela bolsa concedida.

Um agradecimento especial ao meu marido Emílio, por me amparar nos momentos mais difíceis, se mostrar sempre solícito para esclarecer minhas dúvidas e formatar minha dissertação, pelo apoio na rotina doméstica, pela companhia nas madrugadas de trabalho, por tudo...

Muito obrigada por possibilitarem essa experiência enriquecedora e gratificante, de maior importância para meu crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

COUTINHO, Érica Martins de Oliveira. **Estudo fitoquímico e de atividade biológica de espécies de *Solanum***. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

O gênero *Solanum*, composto por cerca de 1700 espécies, é um dos maiores do Reino Vegetal e o mais representativo da família Solanaceae. Na flora brasileira encontram-se mais de 100 espécies distribuídas por todo o território. Algumas espécies, por possuírem aspectos muito similares, são utilizadas na medicina popular indistintamente, sob a denominação comum de "jurubeba". Os constituintes químicos, atividade antioxidante, determinação de fenóis totais e anatomia vegetal de *Solanum paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* e *S. mauritianum* foram estudados, de forma a contribuir para a química das espécies e fornecer subsídios para a caracterização anatômica das mesmas. As raízes das quatro espécies foram secas, moídas, extraídas com metanol em banho ultrassônico e em aparelho extrator de Soxhlet, e os extratos obtidos foram particionados em hexano e diclorometano. Nas frações hexânicas foram identificadas principalmente ácidos graxos e fitoesteróides. Foi identificado o sesquiterpeno solavetivona em *S. granulosoleprosum* e *S. torvum*, descrito pela primeira vez para estas espécies. A identificação desta substância contribui para a quimiosistemática do gênero. Também foi possível identificar a sapogenina esteroídica tigogenona na fração hexânica de *S. torvum* e *S. paniculatum*. Na fração hexânica de *S. mauritianum* foi identificado aldeídos e acetato de tocoferol. Na avaliação da atividade antioxidante pelo método do DPPH, o extrato metanólico de *S. torvum* mostrou ser mais potente ($CE_{50} = 7,36 \mu\text{g/ml}$) do que os demais extratos, não apresentando diferença significativa com o valor de CE_{50} do padrão Tebonin[®] ($7,30 \mu\text{g/ml}$), enquanto o extrato metanólico de *S. mauritianum* mostrou ser o menos potente ($CE_{50} = 52,65 \mu\text{g/ml}$). Com relação ao conteúdo de substâncias fenólicas, os valores encontrados para os extratos de *Solanum paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* e *S. mauritianum* foram 21,02; 38,37; 27,46 e 10,01 mg de ácido gálico/g de extrato, respectivamente, estando em concordância com os resultados de atividade antioxidante pelo método de DPPH, no qual o extrato metanólico de *S. torvum* apresentou maior atividade antioxidante. Mediante análise da fração volátil dos frutos e folhas das quatro espécies, foram identificados terpenos, ácidos graxos e hidrocarbonetos. *S. paniculatum* e *S. torvum* apresentaram perfis cromatográficos que mostram uma composição pobre em derivados terpenoídicos para as folhas, enquanto *S. mauritianum* e *S. granulosoleprosum* mostraram uma maior riqueza no conteúdo destes metabólitos. A caracterização anatômica revelou estrutura similar dos caules e lâmina foliar entre as espécies estudadas, nos quais foram observados tricomas tectores de diferentes estruturas e mesófilo de simetria dorsiventral. *S. torvum* apresentou diferenças quanto à ausência de tricomas na epiderme dos caules e presença de idioblastos com drusas de oxalato de cálcio no parênquima esponjoso foliar. *S. granulosoleprosum* apresentou nervura central maior e mais espessa que as demais espécies estudadas.

ABSTRACT

COUTINHO, Érica Martins de Oliveira. **Estudo fitoquímico e de atividade biológica de espécies de *Solanum***. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

The *Solanum* genus, composed by nearly 1700 species, is one of the most largest of the Plant Kingdom and the most representative of Solanaceae family. We found in the Brazilian flora more than 100 species spread all over the territory. Some species which have very similar features are indistinctly used in popular medicine, under the common denomination of “jurubeba”. The chemical composition, antioxidant activity, total phenol determination and vegetable anatomy of *Solanum paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* and *S. mauritianum* were studied in order to contribute to the safety in the consumption of products made up of jurubeba and to provide support for the differentiation of species. The roots of the four species were dried, ground and extracted in ultrasonic bath and Soxhlet apparatus with methanol. All extracts obtained by this process were partitioned between hexane and methylene chloride. In the hexane fraction fatty acids and phytosteroids – besides a sesquiterpene, solavetivone, described in this work in *S. granulosoleprosum* and *S. torvum* for the first time - could be identified. The identification of this compound contributes to the chemosystematics of the genus. It was also possible to identify tigogenone, an esteroidic sapogenine, in the hexane fraction of *S. torvum* and *S. paniculatum* besides di-alpha-tocopherol acetate and aldehydes in the hexane fraction of *S. mauritianum*. In the evaluation of the antioxidant activity by the DPPH method, not only the *S. torvum* methanol extract proved to be more potent ($CE_{50} = 7,36 \mu\text{g/ml}$) than the other extracts, but also did not present any significant difference from the value C_{50} of the Tebonin[®] pattern ($7,30 \mu\text{g/ml}$), whereas the *S. mauritianum* methanol extract proved to be less potent ($CE_{50} = 52,65 \mu\text{g/ml}$). Regarding the content of the phenolic compounds, the values obtained to *Solanum paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* and *S. mauritianum* were, respectively, 21,02; 38,37; 27,46 and 10,01 mg of gallic acid per gram of extract in accordance with the results of antioxidant activity by DPPH method, in which the *S. torvum* methanol extract displayed higher antioxidant activity. Terpenes as well as fatty acids and hydrocarbons had been identified by analysis of the volatile fraction of the leaves and fruits of the four species. Leaf's volatile fraction of *S. paniculatum* and *S. torvum* showed chromatographics' profiles poor in terpenoids while *S. mauritianum* and *S. granulosoleprosum* were rich of these compounds. The anatomical characterization revealed a similar structure of the stalks and foliar blade among the studied species, in which were observed tectors trichomes of different structures and mesophyll of dorsiventral symmetry. The *S. torvum* species revealed differences regarding the absence of trichomes in the stalk's epidermis and the presence of idioblasts with clusters of calcium oxalate crystals in the foliar spongy parenchyma. The *S. mauritianum* species showed a smaller number of layers of collenchyma in the stalk and the *S. granulosoleprosum* presented a bigger and thicker central nervure than the other studied species.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas das agliconas mais comuns encontradas no gênero <i>Solanum</i>	7
Figura 2 - Sacarídeos normalmente ligados à posição 3-hidróxi de agliconas do gênero <i>Solanum</i>	7
Figura 3 - Estrutura química do kaempferol	10
Figura 4 - Estrutura química da quercetina	10
Figura 5 – Estrutura química da miricetina.....	10
Figura 6 - Estrutura química dos alcalóides:	12
Figura 7 – Estrutura química da isojuripidina (R=R ₁ =H).....	12
Figura 8 - Estrutura química do alcalóide cuscohigrina	14
Figura 9 - Estrutura química da saponina isonuatigenina-3-O-β-solatriose.....	14
Figura 10 – Aspecto geral do indivíduo adulto <i>Solanum paniculatum</i> L.	15
Figura 11 - Detalhe das flores de <i>S. paniculatum</i> mostrando a variação de cores.	16
Figura 12 - Frutos do tipo baga de <i>S. paniculatum</i>	16
Figura 13 - Estrutura química da jurubina.	18
Figura 14 - Estruturas químicas da neoclorogenina e da paniculogenina.	18
Figura 15 - <i>Solanum torvum</i> Sw.	20
Figura 16 – Estrutura química da torvogenina.....	22
Figura 17 – Estrutura química do torvanol A, isoflavonóide sulfurado.....	22
Figura 18 – Estrutura química do torvosídeo H.	22
Figura 19 – Estrutura química do solanolactosídeo A (R = α-L-Rha(1→3)-O-β-D-qui-) e do solanolactosídeo B (R = α-L-Xyl(1→3)-O-β-D-qui-).....	22
Figura 20 - Aspecto da <i>Solanum granuloleprosum</i> e detalhe de seus frutos. ..	27
Figura 21 - <i>Solanum mauritianum</i> e suas flores em detalhe.	29
Figura 22 – Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de <i>S. granuloleprosum</i> . ..	41
Figura 23 - Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de <i>S. torvum</i>	41
Figura 24 - Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de <i>S. paniculatum</i>	42
Figura 25 - Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de <i>S. mauritianum</i>	42
Figura 26 – Representação esquemática do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de <i>S. granuloleprosum</i>	43

Figura 27 – Fluxograma do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de <i>S. torvum</i>	44
Figura 28 - Representação esquemática do fracionamento de STFH(76-92). .	46
Figura 29 – Representação esquemática do fracionamento de STFH(96-105).	47
Figura 30 - Fluxograma do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de <i>S. paniculatum</i>	48
Figura 31 - Fluxograma do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de <i>S. mauritianum</i>	49
Figura 32 - Cromatograma obtido na análise da fração SGFH(8).	50
Figura 33 - Espectro de massas do éster metílico do ácido tetradecanóico. ...	52
Figura 34 - Espectro de massas do éster metílico do ácido heptadecenóico... 52	
Figura 35 - Espectro de massas do éster metílico do ácido 12-metil-tetradecanóico.....	52
Figura 36 - Espectro de massas do éster metílico do ácido 9-hexadecenóico. 53	
Figura 37 – Representação do rearranjo do tipo McLafferty.	53
Figura 38 - Cromatograma obtido na análise da fração SGFH(12-13).	54
Figura 39 -Espectro de massas da solavetivona.....	55
Figura 40 - Interpretação do espectro de massas da solavetivona através das razões massa/carga (m/z) observadas no espectro.....	56
Figura 41 – Biossíntese da solavetivona.....	57
Figura 42 -Espectro de massas do campesterol.	58
Figura 43 - Espectro de massas do estigmasterol.	58
Figura 44 - Espectro de massas do sitostenona.	59
Figura 45 - Cromatograma obtido na análise da fração SGFH(16-17).	59
Figura 46 - Cromatograma obtido na análise da fração STFH(29-38).	61
Figura 47 - Espectro de massas do benzoato de benzila.....	62
Figura 48 – Cromatograma obtido na análise da fração STLP(1).	63
Figura 49 - Cromatograma obtido na análise da fração STS (14-15).	65
Figura 50 – Perfil de fragmentação da solavetivona presente em STS(14-15).66	
Figura 51 - Perfil de fragmentação da tigogenona.	67
Figura 52 - Proposta de fragmentação para o íon m/z 139 para sapogeninas esteroidais.....	67
Figura 53 - Proposta de fragmentação para o íon m/z 300 para sapogeninas esteroidais.....	68
Figura 54 - Proposta de fragmentação para os íons m/z 122 e m/z 115 para sapogeninas esteroidais (Djerassi, 1970).	68

Figura 55 - Proposta de fragmentação para os ion m/z 342 para sapogeninas esteroidais.....	69
Figura 56 – Estrutura química da tigogenona.....	70
Figura 57 - Cromatograma obtido na análise da fração SPFH(7).	71
Figura 58 - Perfil de fragmentação da 4,4a,5,6,7,8-hexaidro-4,4a-dimetil-2(3H)-naftalenona.....	72
Figura 59 – Cromatograma obtido na análise de SPFH(14).	73
Figura 60 - Perfil de fragmentação da jasmololona.	75
Figura 61 - Perfil de fragmentação da 9,10-diidrocapsenona.....	75
Figura 62 - Perfil de fragmentação da tigogenona.	76
Figura 63 - Perfil de fragmentação da diosgenona.....	77
Figura 64 – Rota biossintética de algumas sapogeninas esteroídicas.	78
Figura 65 – Cromatograma obtido na análise de SMFH(13).	79
Figura 66 - Perfil de fragmentação do acetato de tocoferol.....	80
Figura 67 – Cromatograma obtido na análise de SMFH(15).	81
Figura 68 - Perfil de fragmentação do 4,6-colestadien-3 β -ol.....	82
Figura 69 – Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de <i>S. mauritianum</i> (SMFV).	85
Figura 70 - Espectro de massas do α -cubebeno.....	87
Figura 71 - Espectro de massas do <i>trans</i> -cariofileno.	87
Figura 72 - Espectro de massas do aromadendreno.	87
Figura 73 - Espectro de massas do α -humuleno.....	88
Figura 74 - Espectro de massas do biciclogermacreno.....	88
Figura 75 - Espectro de massas do farneseno.....	88
Figura 76 - Espectro de massas do delta-cadineno.	89
Figura 77 - Espectro de massas do nerolidol.	89
Figura 78 - Espectro de massas do espatulenol.	89
Figura 79 - Espectro de massas do óxido de cariofileno.....	90
Figura 80 - Espectro de massas do veridiflorol.	90
Figura 81 - Espectro de massas do α -cadinol.	90
Figura 82 - Biogênese dos sesquiterpenos	91
Figura 83 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de <i>S. mauritianum</i> (SMFrV).....	92
Figura 84 - Espectro de massas do ácido octanóico.....	94
Figura 85 - Espectro de massas do salicilato de metila.	94
Figura 86 - Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de <i>S. torvum</i> (STFV).....	95

Figura 87 – Formação de β -ionona a partir de β -caroteno.....	96
Figura 88 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de <i>S. torvum</i> (STFrV).....	97
Figura 89 - Espectro de massas do α -terpineol.....	99
Figura 90 - Espectro de massas do 10-epi-gama-eudesmol.....	99
Figura 91 - Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de <i>S.paniculatum</i> (SPFV).	100
Figura 92 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de <i>S.paniculatum</i> (SPFrV).	101
Figura 93 – Estrutura química de algumas substâncias identificadas em SPFrV.	103
Figura 94 - Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de <i>S.granulosoleprosum</i> (SGFV).	104
Figura 95 - Espectro de massas do germacreno D.	106
Figura 96 – Estruturas químicas do cupareno e Cedro-8(15)-en-9- α -ol.....	107
Figura 97 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de <i>S.granulosoleprosum</i> (SGFrV).	107
Figura 98 - Espectro de massas do benzoacetaldeído.	109
Figura 99 - Espectro de massas do salicilato de etila.	109
Figura 100 - Esquema do sequestro do radical estável DPPH• por um antioxidante (RH).	115
Figura 101 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração (μ g/ml) para EMSG e para o padrão <i>Ginkgo biloba</i>	116
Figura 102 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração (μ g/ml) para EMST e para o padrão <i>Ginkgo biloba</i>	117
Figura 103 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração (μ g/ml) para EMSP e para o padrão <i>Ginkgo biloba</i>	118
Figura 104 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração (μ g/ml) para EMSM e para o padrão <i>Ginkgo biloba</i>	119
Figura 105 - Curva padrão do ácido gálico.	123
Figura 106 - Corte transversal do caule de <i>Solanum granulosoleprosum</i> (A), <i>Solanum mauritianum</i> (B), <i>Solanum paniculatum</i> (C) e <i>Solanum torvum</i> (D).	130
Figura 107 - Detalhe de corte transversal do caule de <i>Solanum granulosoleprosum</i> (A), <i>Solanum mauritianum</i> (B), <i>Solanum paniculatum</i> (C) e <i>Solanum torvum</i> (D).	131
Figura 108 - Corte transversal na região mediana da nervura central de folhas de <i>Solanum granulosoleprosum</i> (A), <i>Solanum mauritianum</i> (B), <i>Solanum paniculatum</i> (C) e <i>Solanum torvum</i> (D).	132
Figura 109 - Corte transversal na região do limbo de <i>Solanum granulosoleprosum</i> (A), <i>Solanum mauritianum</i> (B), <i>Solanum paniculatum</i> (C) e <i>Solanum torvum</i> (D).	133

Figura 110- Variação nas formas dos tricomas de *Solanum granulosoleprosum* (A), *Solanum mauritianum* (B), *Solanum paniculatum* (C) e *Solanum torvum* (D).
Tricomas secretores (setas)..... 134

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Alguns glicoalcalóides encontrados no gênero <i>Solanum</i> . Adaptado de Väänänen (2007).....	8
Quadro 2 - Substâncias identificadas na fração SGFH(8).....	51
Quadro 3 - Substâncias identificadas na fração SGFH(12-13).....	55
Quadro 4 – Substâncias identificadas na fração SGFH(16-17).....	60
Quadro 5 - Substâncias identificadas na fração STFH(29-38).	61
Quadro 6 - Substâncias identificadas na fração STLP(1).....	63
Quadro 7 - Substâncias identificadas na fração STS(14-15).	65
Quadro 8 - Substâncias identificadas na fração SPFH(7).....	71
Quadro 9 - Substâncias identificadas na fração SPFH(14).....	74
Quadro 10 - Substâncias identificadas na fração SMFH(13).....	79
Quadro 11 – Substâncias identificadas em SMFH(15).....	81
Quadro 12 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de <i>S. mauritianum</i> (SMFV).	86
Quadro 13 – Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de <i>S. mauritianum</i> (SMFrV).	93
Quadro 14 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de <i>S. torvum</i> (STFV).....	95
Quadro 15 - Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de <i>S. torvum</i> (STFrV).....	97
Quadro 16 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de <i>S. paniculatum</i> (SPFV).	101
Quadro 17 - Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de <i>S. paniculatum</i> (SPFrV).	102
Quadro 18 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de <i>S. granulosoleprosum</i> (SGFV).....	105
Quadro 19 - Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de <i>S. granulosoleprosum</i> (SGFrV).....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações do EMSG.....	116
Tabela 2 – Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações de EMST.....	117
Tabela 3 - Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações de EMSP.....	118
Tabela 4 - Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações de EMSM.....	119
Tabela 5 - Conteúdo de substâncias fenólicas presentes nos extratos metanólicos das raízes de <i>S. granulosoleprosum</i> , <i>S. torvum</i> , <i>S. paniculatum</i> e <i>S. mauritianum</i>	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>et al.</i>	e colaboradores
α	alfa
β	beta
dl	decilitro
μg	micrograma
CL ₅₀	concentração que causa 50% de mortalidade da população
qui	quivopiranosídeo (6-deóxi-D-glicopiranosose)
rha	ramnose
kg	quilograma
CE ₅₀	concentração necessária para se obter metade do efeito máximo estimado em 100%
R _f	fator de retenção
CCD	cromatografia em camada delgada
P.A.	para análises
°C	graus Celsius
W	Watts
KHz	quilohertz
UV	ultravioleta
nm	nanometro
V	volts
RPM	rotações por minuto
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazila
N	normal

p	nível de significância
DIC	detector de ionização de chama
CG/EM	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
ev	elétron Volts
m/z	relação massa/carga
EMSG	extrato metanólico de <i>Solanum granulosoleprosum</i>
EMST	extrato metanólico de <i>Solanum torvum</i>
EMSP	extrato metanólico de <i>Solanum paniculatum</i>
EMSM	extrato metanólico de <i>Solanum mauritianum</i>
SGFH	<i>Solanum granulosoleprosum</i> fração hexânica
STFH	<i>Solanum torvum</i> fração hexânica
SPFH	<i>Solanum paniculatum</i> fração hexânica
SMFH	<i>Solanum mauritianum</i> fração hexânica
PM	peso molecular
TR	tempo de retenção
Conc.	concentração
mM	milimolar
SMFV	fração volátil das folhas de <i>Solanum mauritianum</i>
SMFrV	fração volátil dos frutos de <i>Solanum mauritianum</i>
STFV	fração volátil das folhas de <i>Solanum torvum</i>
STFrV	fração volátil dos frutos de <i>Solanum torvum</i>
SPFV	fração volátil das folhas de <i>Solanum paniculatum</i>
SPFrV	fração volátil dos frutos de <i>Solanum paniculatum</i>
SGFV	fração volátil das folhas de <i>Solanum granulosoleprosum</i>
SGFrV	fração volátil dos frutos de <i>Solanum granulosoleprosum</i>

IR_{calc}	índice de retenção calculado
IR_{lit}	índice de retenção da literatura
AA%	percentual de atividade antioxidante
ABS	absorvância
R^{\bullet}	espécie radicalar
dp	desvio padrão
log	logaritmo
μM	micromolar
KDa	quiloDalton
R^2	coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Considerações gerais	2
1.2.	O gênero <i>Solanum</i> L.....	5
1.3.	A espécie <i>Solanum paniculatum</i> L.....	14
1.3.1.	Aspectos botânicos	14
1.3.2.	Usos populares	16
1.3.3.	Estudos químicos na espécie <i>Solanum paniculatum</i>	17
1.3.4.	Estudos farmacológicos e toxicológicos na espécie <i>S. paniculatum</i>	18
1.4.	A espécie <i>Solanum torvum</i> Sw.	19
1.4.1.	Aspectos botânicos	20
1.4.2.	Usos populares	21
1.4.3.	Estudos químicos de <i>Solanum torvum</i>	21
1.4.4.	Estudos farmacológicos na espécie <i>Solanum torvum</i>	22
1.5.	A espécie <i>Solanum granulosoleprosum</i>	26
1.5.1.	Aspectos botânicos	26
1.5.2.	Usos populares	27
1.5.3.	Estudos químicos na espécie <i>Solanum granulosoleprosum</i>	27
1.5.4.	Estudos farmacológicos na espécie <i>Solanum granulosoleprosum</i>	27
1.6.	A espécie <i>Solanum mauritianum</i>	28
1.6.1.	Aspectos botânicos	28
1.6.2.	Usos populares	29
1.6.3.	Estudos químicos na espécie <i>Solanum mauritianum</i>	30
1.6.4.	Estudos etnofarmacológicos e farmacológicos de <i>S. mauritianum</i>	30
2.	OBJETIVOS	32
2.1.	Objetivo Geral.....	32
2.2.	Objetivos Específicos	32
3.	EXPERIMENTAL GERAL.....	33
3.1.	Materiais e métodos	33
3.1.1.	Análise da fração volátil.....	35
3.2.	Material vegetal	37
CAPÍTULO I: Estudo químico de <i>Solanum granulosoleprosum</i> Dun., <i>Solanum torvum</i> Sw., <i>S. paniculatum</i> L. e <i>S. mauritianum</i> Scop.....		39
I-1.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	40
I-1.1.	Extração das raízes de <i>S. granulosoleprosum</i> e <i>S. torvum</i> em banho ultrassônico e em aparelho extrator de Soxhlet	40
I-2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
I-2.1.	Fracionamento do extrato metanólico de <i>S. granulosoleprosum</i>	50

I-2.2. Fracionamento do extrato metanólico de <i>S. torvum</i>	60
I-2.3. Fracionamento do extrato metanólico de <i>S. paniculatum</i>	70
I-2.4. Fracionamento do extrato metanólico de <i>S. mauritianum</i>	78

CAPÍTULO II: Análise da fração volátil das folhas e frutos de <i>Solanum mauritianum</i> Scop., <i>Solanum torvum</i> Sw., <i>Solanum paniculatum</i> L. e <i>Solanum granulosoleprosum</i> Dun.	83
---	----

II-1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	84
II-1.1. Obtenção e análise da fração volátil das folhas e frutos	84
II-2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
II-2.1. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de <i>S. mauritianum</i> (SMFV).....	85
II-2.2. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de <i>S. mauritianum</i> (SMFrV).....	91
II-2.3. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de <i>S. torvum</i> (STFV) ..	94
II-2.4. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de <i>S. torvum</i> (STFrV)..	96
II-2.5. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de <i>S. paniculatum</i> (SPFV)	99
II-2.6. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de <i>S. paniculatum</i> (SPFrV)	101
II-2.7. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de <i>S. granulosoleprosum</i> (SGFV).....	103
II-2.8. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de <i>S. granulosoleprosum</i> (SGFrV).....	107

CAPÍTULO III: Atividade antioxidante e determinação do conteúdo de fenóis totais em <i>Solanum granulosoleprosum</i> Dun., <i>Solanum torvum</i> Sw., <i>Solanum paniculatum</i> L. e <i>Solanum mauritianum</i> Scop.	111
---	-----

III-1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	112
III-1.1. Avaliação da atividade antioxidante dos extratos metanólicos das raízes de <i>S. granulosoleprosum</i> , <i>S. torvum</i> , <i>S. paniculatum</i> e <i>S. mauritianum</i>	112
III-1.2. Determinação do conteúdo de substâncias fenólicas no extrato metanólico das raízes de <i>S. granulosoleprosum</i> , <i>S. torvum</i> , <i>S. paniculatum</i> e <i>S. mauritianum</i>	113
III-2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
III-2.1. Avaliação da atividade antioxidante dos extratos metanólicos das raízes de <i>S. granulosoleprosum</i> , <i>S. torvum</i> , <i>S. paniculatum</i> e <i>S. mauritianum</i>	114
III-2.2. Determinação da composição de substâncias fenólicas no extrato metanólico das raízes de <i>S. granulosoleprosum</i> , <i>S. torvum</i> , <i>S. paniculatum</i> e <i>S. mauritianum</i>	122

CAPÍTULO IV: Caracterização anatômica dos caules e folhas de <i>Solanum granulosoleprosum</i> , <i>Solanum torvum</i> , <i>Solanum paniculatum</i> e <i>Solanum mauritianum</i>	125
---	-----

IV-1. Caracterização anatômica de <i>S. granulosoleprosum</i> , <i>S. torvum</i> , <i>S. paniculatum</i> e <i>S. mauritianum</i>	126
IV-2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	126

CONCLUSÕES	135
REFERÊNCIAS	138

1. INTRODUÇÃO

O interesse por plantas e suas possíveis aplicações terapêuticas é cada vez maior. O repertório de plantas usadas tradicionalmente é rico, predominando as formulações vegetais sobre os medicamentos de origem mineral e animal, também muito difundidos nas práticas da medicina popular brasileira. O uso terapêutico de plantas medicinais ficou restrito à abordagem leiga desde o salto tecnológico da indústria farmacêutica ocorrido nas décadas de 50 e 60 do século XX (DIRETÓRIO ACADÊMICO DE CIÊNCIAS NATURAIS – DACN, 2007).

A comprovação científica de ações farmacológicas de plantas utilizadas tradicionalmente vem aumentando a credibilidade e aceitação da fitoterapia pela população, de um modo geral. Dados da Organização Mundial de Saúde (OMS) mostram que cerca de 80% da população mundial faz uso de algum tipo de planta na busca de alívio de alguma sintomatologia dolorosa ou desagradável. Desse total, pelo menos 30% deu-se por indicação médica. A utilização de plantas medicinais, prática tradicional ainda existente entre os povos de todo o mundo, tem recebido incentivos da própria OMS. São muitos os fatores que vêm colaborando para o desenvolvimento de práticas de saúde que incluam plantas medicinais, principalmente econômicos e sociais (OMS, 2002 *apud* GALLOTTE & RIBEIRO, 2005).

Muitas pessoas acreditam que, pelo fato de ser um “remédio natural”, as plantas medicinais não apresentam efeitos adversos. Ainda são poucos os estudos toxicológicos sobre plantas medicinais e, apesar das evidências apontarem para a necessidade de maior critério para a utilização adequada das

mesmas, o fator cultural ainda é preponderante. A maior parte dos problemas com a administração de drogas vegetais e fitoterápicos resulta de: a) dose, posologia ou via de administração inadequadas; b) forma imprópria no preparo; c) uso contínuo; d) associação indevida de várias plantas; e) interação com fármacos sintéticos, quando administrados em conjunto; f) contaminação por resíduos de pesticidas ou metais pesados; e g) adulteração por fármacos patenteados ou produtos botânicos não declarados na embalagem. Soma-se ainda o número de espécies diferentes, porém com a mesma sinonímia popular, utilizadas como se fossem a mesma planta por não apresentarem identificação botânica correta (SIMÕES *et al.*, 2004).

Dentro deste contexto situam-se as “jurubebas”, espécies do gênero *Solanum* que, apesar de adotarem a mesma denominação popular, apresentam propriedades bastante diferenciadas com relação à atividade biológica, conforme será abordado adiante.

1.1. Considerações gerais

A possível troca de espécies botânicas que apresentam a mesma sinonímia popular é bastante comum, o que pode gerar uma série de problemas com relação à segurança e qualidade dos produtos comercializados para fins medicinais. Conforme já mencionado anteriormente, no gênero *Solanum* são encontradas várias espécies que apresentam o nome popular de jurubeba e que são empregadas indistintamente como se fossem a mesma planta. Durante a elaboração deste trabalho, em estudo realizado em campo, foi verificado que as espécies *S. granulosoleprosum* e *S. torvum* têm sido utilizadas como se fossem *S. paniculatum*. Conforme foi observado, esta confusão botânica acontece não só entre a população leiga, mas também com

profissionais de estabelecimentos comerciais que produzem fitoterápicos e/ou distribuem plantas medicinais que serão utilizadas para a produção dos mesmos. Inicialmente, constatou-se, através de identificação botânica, que a espécie *S. granulosoleprosum*, utilizada como matriz para a produção de fitoterápicos por um estabelecimento comercial distribuidor de plantas medicinais para os Estados do Rio de Janeiro e São Paulo, estava sendo comercializada e etiquetada como *S. paniculatum*.

Vale ressaltar que *S. granulosoleprosum* é uma árvore alta e robusta (com cerca de 8 metros), como já mostrado na introdução deste trabalho, enquanto que *S. paniculatum* é um arbusto (com até 3 metros de altura). Além disso, as duas espécies mostram diferenças macroscópicas com relação à estrutura de suas folhas. Apesar destas diferenças marcantes, as duas espécies têm sido confundidas. Uma outra espécie - a *S. mauritianum* - apresenta semelhança muito grande com *S. granulosoleprosum*. Apesar de *S. mauritianum* não ser conhecida como jurubeba, as duas plantas apresentam flores, folhas, frutos, caule e altura similares. A identificação botânica destas duas espécies só pode ser feita microscopicamente, através da diferenciação quanto ao tipo e número de tricomas presentes nas folhas (apêndices da epiderme encontrados em diversos órgãos das plantas). A possibilidade de *S. granulosoleprosum* e *S. mauritianum* serem uma única espécie com variabilidade ampla, ou a ocorrência de hibridização entre ambas as espécies, poderia explicar os indivíduos com características intermediárias, provocando questionamentos na comunidade acadêmica sobre a validade da separação dessas duas espécies (MENTZ, 1999).

No presente trabalho, em estudo de campo, também foi constatada a troca entre *S. paniculatum* e *S. torvum*. As duas espécies apresentam semelhanças macroscópicas que dificultam a sua diferenciação. As duas são constantemente confundidas e utilizadas indiscriminadamente. Durante a busca por *S. paniculatum* em localidades mencionadas em exsicatas depositadas no herbário do Jardim Botânico do Rio de Janeiro, foi possível perceber o desaparecimento desta espécie nos seguintes logradouros visitados: restingas de Jacarepaguá, praia de Grumari e arredores, Campo Grande e Pedra de Guaratiba. A presença de *Solanum torvum* em várias localidades do estado do Rio de Janeiro é marcante quando comparada com *S. paniculatum*. Provavelmente, *S. paniculatum* possa estar deixando de fazer parte da flora das regiões visitadas, que incluem ainda bairros da cidade de Nova Iguaçu, arredores do Jardim Botânico e Vassouras.

De uma forma geral, as pessoas utilizavam *S. torvum* como se fosse *S. paniculatum*, relatando os mesmos usos. Os frutos são consumidos juntamente com saladas para melhorar a digestão e as folhas utilizadas no tratamento de úlceras e desconfortos gástricos. Uma moradora da região de Pedra de Guaratiba indicou o uso do chá das folhas e os frutos na salada para emagrecer. Relatou ainda que uma amiga que mora no Espírito Santo come os frutos para “curar” inflamação dos rins.

Se essas pequenas diferenças causam dúvidas na comunidade científica, a semelhança entre as espécies *S. paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* e *S. mauritianum* só reforça que as “jurubebas” podem estar sendo utilizadas indistintamente pela população com os mesmos fins medicinais. Isso vai desde a classificação (caso haja) incorreta por parte de

fornecedores para laboratórios produtores até a obtenção por raizeiros ou mateiros. Além do risco do uso incorreto, a comercialização de drogas vegetais rasuradas dificulta ainda mais a diferenciação dessas espécies, favorecendo as fraudes e tornando-se, assim, um problema de saúde pública, já que dessa forma, as drogas vegetais não necessitam de registro da ANVISA (BRASIL, 2004). Por isso, surgiu a necessidade de se fazer uma abordagem farmacobotânica para fornecer subsídios que possam ajudar na diferenciação das espécies de jurubeba em questão.

1.2. O gênero *Solanum* L.

O gênero *Solanum*, composto por cerca de 1700 espécies, é um dos maiores do Reino Vegetal e o mais representativo da família Solanaceae (EVANS, 1996). Compreende várias espécies tóxicas e medicinais, assim como para fins alimentícios, como *Solanum tuberosum* L., a batata, *S. lycopersicum* L., o tomate, *Solanum melongena* L., a berinjela, e *S. muricatum* L., o pepino (KNAPP *et al.*, 2004).

Na revisão bibliográfica do gênero *Solanum* pode-se observar a presença marcante de glicoalcalóides esteroídicos, sendo importantes indicadores taxonômicos da família e responsáveis pelas atividades biológicas e também toxicológicas de várias espécies. Vieira e Carvalho (1993) fizeram um levantamento das espécies do gênero *Solanum* produtoras de alcalóides esteroídicos. O trabalho apresentou 196 *taxa*, nas quais as espécies foram agrupadas em subgênero e seção. Analisando o subgênero *Leptostemonum*, do qual *Solanum paniculatum* e *S. torvum* fazem parte, encontramos uma predominância de via metabólica para a produção dos glicoalcalóides solanina (29,3%) e a solamargina (30,4%) e da aglicona solasodina (77,2%). Em

Brevantherum, subgênero do qual *Solanum granulosoleprosum* e *S. mauritianum* fazem parte, há uma tendência intermediária, com produção de solasonina (25,0%), solamargina (25,0%) e chaconina, solanigrina e solanina (8,3%) e para as agliconas predomina a produção de solasodina (75,0%).

A maioria das agliconas encontradas em espécies de *Solanum* pertence à classe dos solanidanos e espirosolanos. Os primeiros possuem anéis indolizidínicos fundidos, enquanto os segundos possuem uma porção alcaloídica oxa-azaspirodecano (Figura 1). Os açúcares ligados à hidroxila do carbono ligado à posição 3 das agliconas consistem de combinações diferentes de D-glicose, D-galactose, D-xilose e L-ramnose na forma de tetra ou trissacarídeos. Os açúcares mais comuns ligados à posição 3-hidróxi de agliconas podem ser encontrados na Figura 2. O trissacarídeo da α -solanina é chamado solatriose e o da α -chaconina é denominado chacotriose. A licotetraose, um tetrassacarídeo, está presente na α -tomatidina, enquanto a comertetraose, ligado à solanidina, produz a comersonina em *S. commersonii* (VÄÄNÄNEN, 2007).

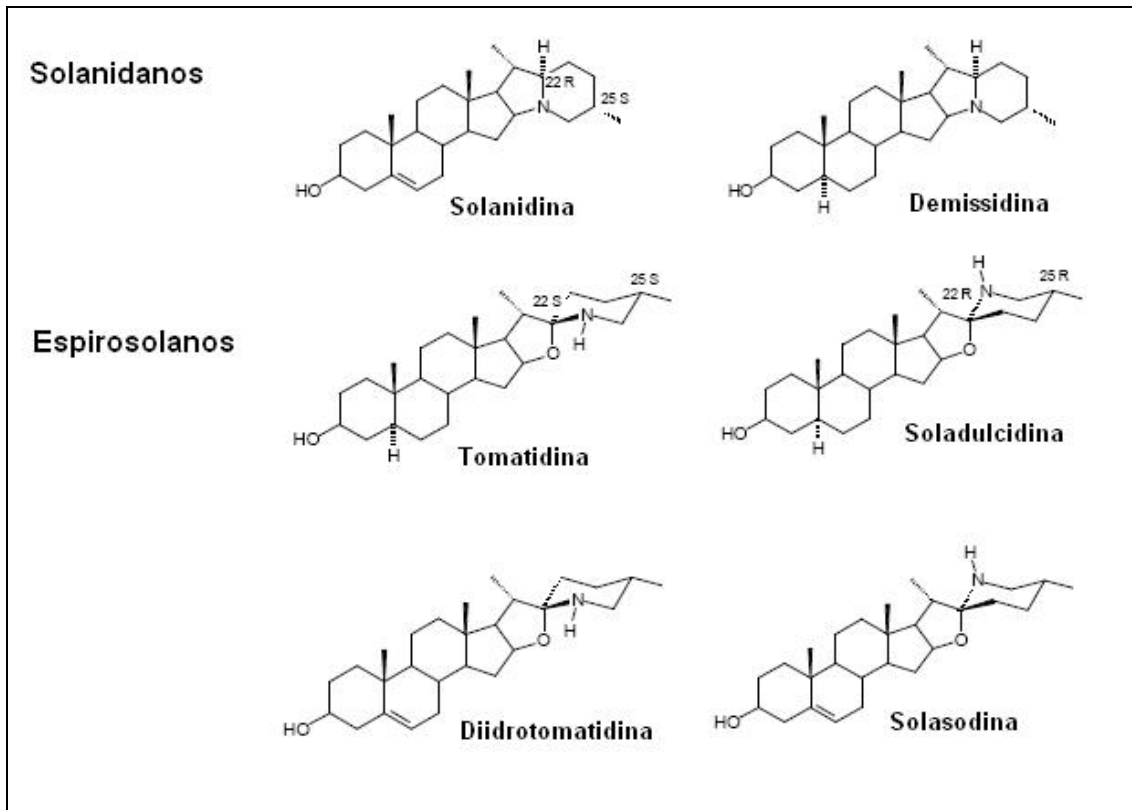


Figura 1 - Estruturas das agliconas mais comuns encontradas no gênero *Solanum*.

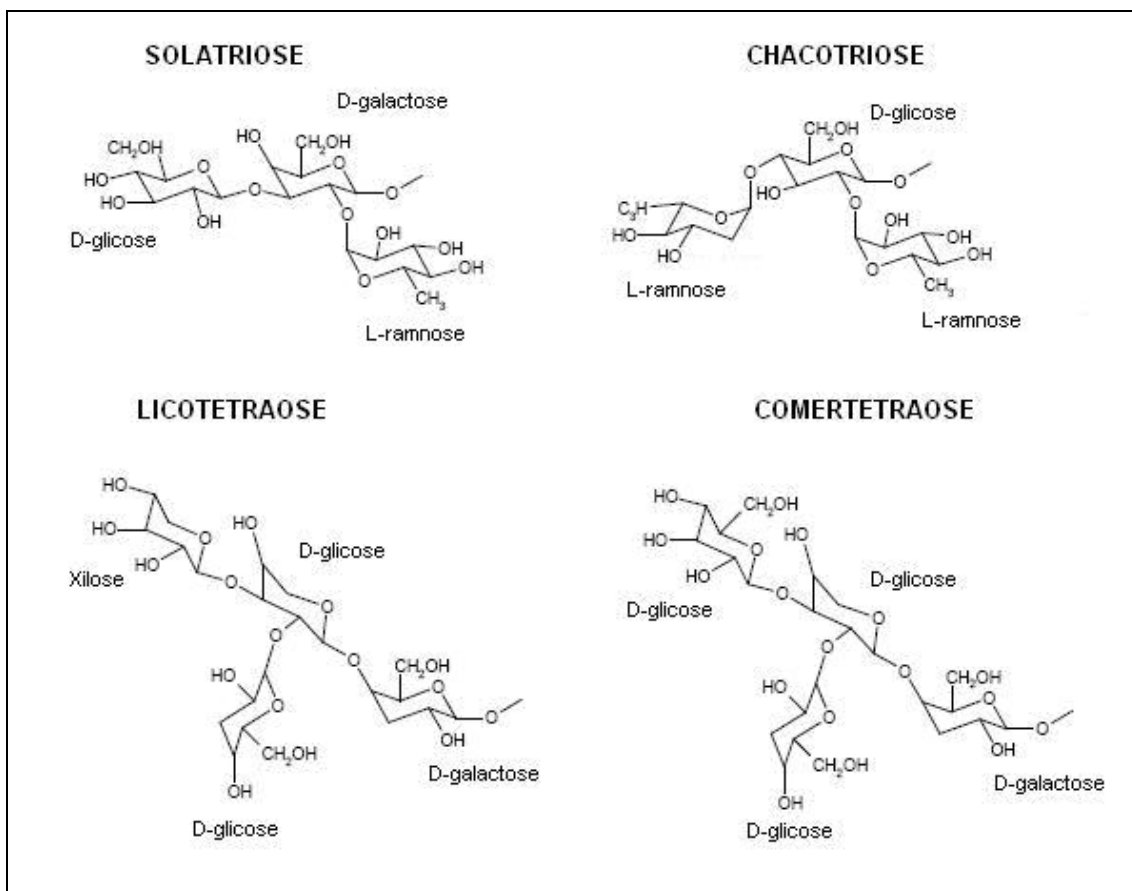
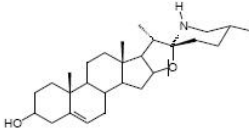
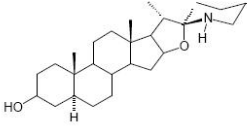


Figura 2 - Sacarídeos normalmente ligados à posição 3-hidróxi de agliconas do gênero *Solanum*.

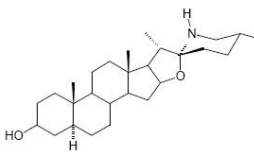
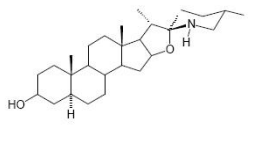
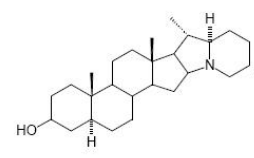
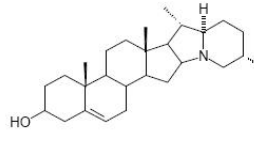
As seis agliconas apresentadas anteriormente, quando combinadas com os quatro grupos de sacarídeos mais comuns, formam 24 glicoalcalóides diferentes. O Quadro 1 mostra o resultado dessas combinações e em que espécies esses glicoalcalóides foram identificados. Vale ressaltar que algumas combinações, como a solasodina e a diidrotomatidina com o sacarídeo comertetraose, ainda não foram descritas.

Quadro 1 - Alguns glicoalcalóides encontrados no gênero *Solanum*. Adaptado de Väänänen (2007).

Aglicona	Grupo de açúcar ligado	Nome trivial da substância	Espécie de <i>Solanum</i>
 <p>Solasodina</p>	Licotetraose	(sem nome)	<i>S. japonense</i>
	Solatriose	Solasonina	<i>S. berthaultii</i> , <i>S. platanifolium</i> <i>S. ambosinum</i> , <i>S. multidissectum</i> , <i>S. spegazzinii</i> , <i>S. candolleanum</i> , <i>S. vernei</i> , <i>S. stoloniferum</i>
	Chacotriose	Solamargina	<i>S. berthaultii</i> , <i>S. paludosum</i> <i>S. ambosinum</i> , <i>S. multidissectum</i> , <i>S. spegazzinii</i> , <i>S. bukasovii</i> , <i>S. candolleanum</i> , <i>S. santolallae</i> , <i>S. stoloniferum</i> , <i>S. vernei</i>
	Comertetraose	(sem nome)	Não descrito
	Licotetraose	Diidrotomatina	<i>S. commersonii</i> <i>S. lycopersicum</i>
 <p>Diidrotomatidina</p>	Solatriose	α -solamarina	<i>S. brachycarpum</i> <i>S. x curtilobum</i> (cultivado) <i>S. phureja x juzepczukii</i> <i>S. phureja</i> (cultivado) <i>S. candolleanum</i> , <i>S. medians</i> , <i>S. multiinterruptum</i>
	Chacotriose	β -solamarina	<i>S. trilobatum</i> <i>S. brachycarpum</i> <i>S. curtilobum</i> <i>S. x juzepczukii</i> (cultivado) <i>S. phureja</i> (cultivado)
	Comertetraose	(sem nome)	Não descrito
	Licotetraose	(sem nome)	Não descrito

Continua →

Quadro 1 - Alguns glicoalcalóides encontrados no gênero *Solanum*. Adaptado de Väänänen (2007).

 <p>Soladulcidina</p>	Licotetraose	Soladulcina B	<i>S. lyratum</i>
	Solatriose	β -soladulcina	<i>S. dulcamara</i>
	Chacotriose	Soladulcina A	<i>S. dulcamara</i>
	Comertetraose	(sem nome)	Não descrito
 <p>Tomatidina</p>	Licotetraose	α -tomatina	<i>S. brevidens</i> <i>S. acaule</i> , <i>S. commersonii</i> <i>S. pinnatisectum</i> <i>S. polyadenium</i> <i>S. x juzepczukii</i> (cultivado) <i>S. demissum</i> , <i>S. lycopersicum</i> <i>S. etuberosum</i> , <i>S. neocardensisii</i> , <i>S. okade</i> , <i>S. clarum</i> , <i>S. oxycarpum</i> , <i>S. chomatophilum</i> , <i>S. jamesii</i> , <i>S. ochrantum</i>
	Solatriose	(sem nome)	Não descrito
	Chacotriose	(sem nome)	Não descrito
	Comertetraose	Sisunina	<i>S. acaule</i> x <i>S. ajanhuiri</i>
 <p>Demissidina</p>	Licotetraose	Demissina	<i>S. commersonii</i> <i>S. chacoense</i> <i>S. acaule</i> <i>S. demissum</i> <i>S. curtilobum</i> <i>S. x juzepczukii</i> (cultivado) <i>S. etuberosum</i> , <i>S. oxycarpum</i> , <i>S. chomatophilum</i> , <i>S. jamesii</i>
	Solatriose	(sem nome)	Não descrito
	Chacotriose	(sem nome)	Não descrito
	Comertetraose	Comersonina	<i>S. commersonii</i> <i>S. chacoense</i>
 <p>Solanidina</p>	Licotetraose	Diidrodemissina	<i>S. commersonii</i>
	Solatriose	α -solanina	<i>S. tuberosum</i> , <i>S. chacoense</i> <i>S. x ajanhuiri</i> (cultivado) , <i>S. stenotomum</i> (cultivado) <i>S. multidissectum</i> , <i>S. spegazzinii</i> , <i>S. bukasovii</i> , <i>S. candolleanum</i> , <i>S. medians</i> , <i>S. multiinterruptum</i> , <i>S. santolallae</i> , <i>S. stoloniferum</i> , <i>S. vernei</i>
	Chacotriose	β -chaconina	<i>S. tuberosum</i> , <i>S. chacoense</i> <i>S. x ajanhuiri</i> <i>S. stenotomum</i> (cultivado) <i>S. multidissectum</i> , <i>S. vernei</i> <i>S. spegazzinii</i> , <i>S. bukasovii</i> , <i>S. candolleanum</i> , <i>S. medians</i> , <i>S. multiinterruptum</i> , <i>S. santolallae</i> , <i>S. stoloniferum</i>
	Comertetraose	Diidrocomersonina	<i>S. commersonii</i> <i>S. canasense</i>

Além de alcalóides, os flavonóides constituem um dos grupos de substâncias mais frequentes em espécies do gênero *Solanum*. O número de trabalhos de sistemática química sobre esse gênero é relativamente reduzido, talvez devido às dificuldades em se trabalhar com um gênero com grande plasticidade morfológica. Porém, dados químicos baseados nos padrões flavonoídicos contribuíram para uma compreensão sistemática dos *taxa* nos níveis mais baixos de classificação da família. No gênero *Solanum*, particularmente, destaca-se a excepcional capacidade de suas espécies produzirem 3-O-glicosilflavonóis e um número expressivo de kaempferol (Figura 3), quercetina (Figura 4) e miricetina metilados na posição 8, muitos dos quais apresentam 8-hidroilação/glicosilação (SILVA *et al.*, 2003).

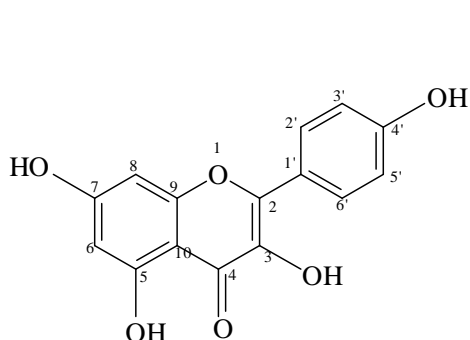


Figura 3 - Estrutura química do kaempferol

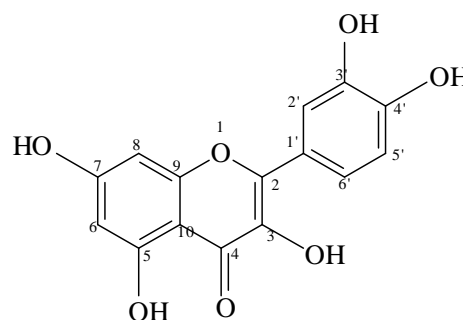


Figura 4 - Estrutura química da quercetina

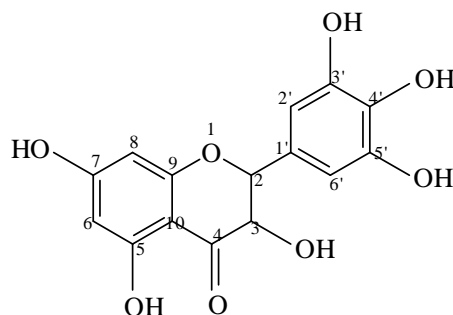


Figura 5 – Estrutura química da miricetina

Nohara e colaboradores (2007) estavam interessados em duas espécies de Solanaceae, *Solanum lyratum* e *S. nigrum*, já que essas espécies são usadas como agentes anticâncer e anti-herpes em Xangai. Os pesquisadores investigaram 45 espécies de *Solanum*, inclusive *S. paniculatum*, e encontraram quantidades consideráveis de glicosídeos derivados dos espirosolanos, solanidanos, espirostanos e furostanos. Alguns dos glicosídeos isolados demonstraram forte atividade antiproliferativa contra várias linhagens de células cancerígenas e também atividade anti-herpes. Nesse estudo, os autores focaram toda a atenção para o tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.), não apresentando maiores detalhes sobre as outras espécies.

Na flora brasileira encontram-se mais de 100 espécies deste gênero distribuídas por todo o território. Algumas espécies, por possuírem aspectos muito similares, são utilizadas na medicina popular indistintamente, sob a denominação comum de jurubeba (CORREIA, 1926-1975; COSTA, 1940; MORS, RIZZINI & PEREIRA, 2000). Alguns exemplos de espécies de jurubeba que têm sido estudadas quimicamente encontram-se descritos a seguir.

Solanum robustum Wendl, também denominada jurubeba-brava, tem sido investigada fitoquimicamente. Desta espécie foram isolados os alcalóides robustina e 25-hidroxirrobustina a partir das raízes, solasonina e N-hidroxissolamargina das folhas, e solamargina (a) e N-hidroxirrobustina (b) em ambos os órgãos vegetais (RIPPERGER, 1995). A figura abaixo mostra a estrutura química dos alcalóides solamargina e N-hidroxirrobustina:

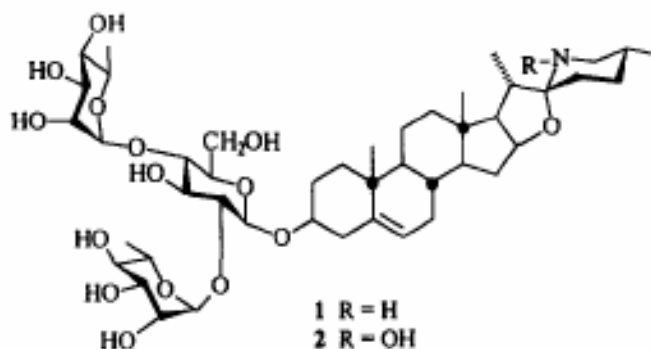


Figura 6 - Estrutura química dos alcalóides:

(a) solamargina (R= H); (b) N-hidroxirobustina (R = OH)

Solanum asteophorum Mart., também conhecida como jurubeba-de-fogo, tem as raízes utilizadas popularmente para tratar problemas hepáticos (CORRÊA, 1926-1975). Silva e colaboradores (2005) isolaram e elucidaram a estrutura de um alcalóide esteroídico, a isojuripidina (Figura 7), extraído a partir do extrato metanólico das partes aéreas. Essa substância já havia sido isolada anteriormente de *Solanum paniculatum* L., mas sua estrutura química não havia sido elucidada (CAMBIAGHI, DRADI & LONGO, 1971).

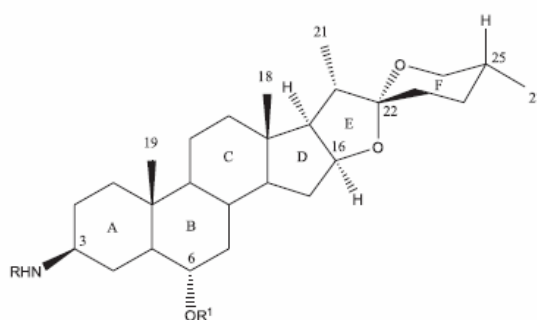


Figura 7 – Estrutura química da isojuripidina (R=R₁=H)

Solanum lycocarpum St. Hil, conhecida como “jurubebão”, tem seus frutos usados principalmente como hipoglicemiante, além de sedativo, diurético, antiepilético e antiespasmódico (MARUO, BERNARDI & SPINOSA,

2003). Dos frutos foram isolados dois alcalóides, a solamargina e a solasonina (PETERS *et al.*, 2001). Perez e colaboradores (2006) mostraram que os frutos reduziram a glicemia de ratos diabéticos induzidos por aloxana de 230,5 mg/dl para 92,4 mg/dl. Recentemente, os estudos têm convergido para os possíveis efeitos toxicológicos dessa planta, já que ela é normalmente consumida por longos períodos.

Outra espécie denominada jurubeba e utilizada como hipoglicemiante é *Solanum sisymbriifolium* Lam. Ferro e colaboradores (2005) citam que as raízes também são usadas como anti-hipertensivo, diurético, analgésico, anticoncepcional, antissifilítico e hepatoprotetor na Argentina, as flores são usadas na Índia como analgésico, as folhas como febrífugos no Peru e como diurético no Brasil (FERRO *et al.*, 2005). A partir de suas raízes foram isolados os alcalóides esteroídicos solasodieno e solasodina, além de alcalóides não esteroídicos, como a cuscuhigrina (Figura 8), solamina e solacaproína (EVANS & SOMANABANDHU, 1980; MALDONI, 1984; MAZUNDAR, 1984 *apud* FERRO *et al.*, 2005) Além destes, lignanas e esteróides estão presentes nos frutos e, mais recentemente, foi isolada uma nova saponina, a isonuatigenina-3-O- β -solatriose (Figura 9), mostrada no trabalho de Ferro e colaboradores (2005). Ibarrola e colaboradores (1996) demonstraram um efeito hipotensivo, dependente da dose, dos extratos hidroalcoólicos das raízes de *S. sisymbriifolium* em ratos hipertensos conscientes e ratos normotensos anestesiados, porém nenhum efeito foi observado em ratos normotensos conscientes.

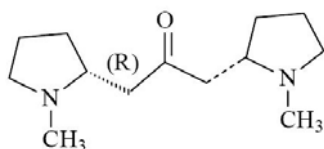


Figura 8 - Estrutura química do alcalóide cuscohygrina

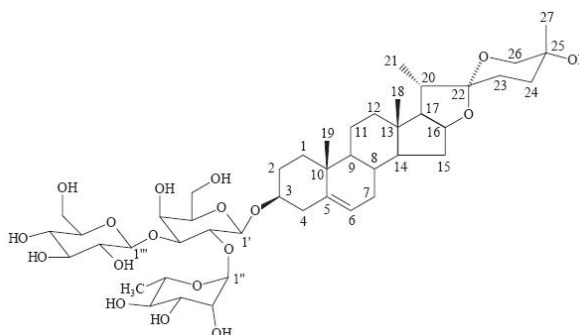


Figura 9 - Estrutura química da saponina isonuatigenina-3-O-β-solatriose

Além das espécies citadas anteriormente, verificou-se várias outras espécies do gênero *Solanum* L. denominadas jurubebas: *Solanum agrarium* Sendt., *S. angustifolium* Lam., *S. baturitense* Huber, *S. bonariensis* L., *S. caavurana* Vell., *S. cuneifolium* Dun., *S. diphyllum* L., *S. fastigiatum* Willd., *S. glaucum* Dun., *S. insidiosum* Mart., *S. juripeba* Rich., *S. lanatum* D., *S. mammosum* L.; *S. insidiosum* Mart.; *S. padulosum* L., *S. sordidum* Sendt., *S. subscadens* Vell. e *Solanum variable* Mart. (FURLAN, 1999). Dessa forma, as espécies em estudo serão descritas a seguir.

1.3. A espécie *Solanum paniculatum* L.

Solanum paniculatum L. é denominada popularmente de jurubeba, jurubeba-verdadeira, jurumbeba, juribeba, juripeba, jubeba, jumbeba e juvena. O nome jurubeba é derivado do tupi, que significa “yú”, espinho, “peba”, chato. Tem como sinonímia *Solanum jubeba* Vell. e ocorre desde as Guianas até Minas Gerais e São Paulo (CORRÊA, 1926-1975).

1.3.1. Aspectos botânicos

S. paniculatum é um arbusto com até três metros de altura, com espinhos curtos e curvos; as folhas são polimorfas, inteiras ou lobadas, com

cinco a sete lobos, sinuados angulosos e acuminados, sendo verde-escuras na face superior e verde-claras na inferior (Figura 10). Possui inflorescências em forma de panículas terminais e cálice com sépalas largas. As flores são brancas ou lilás, possuindo cinco pétalas unidas e corola pigmentada de antocianina (Figura 11). Apresentam cinco anteras amarelas, porcidas, vistosas e tubulosas, que se dispõem de tal modo a formar um cone ao redor do estigma; o estigma é capitado e o estilete pode ser longo ou curto, sendo verde em ambos os casos. O ovário das flores com estilete curto é menor que o das flores com estilete longo, porém ambos são multiovulados. Os frutos (baga redonda) são branco-esverdeados (Figura 12) contendo numerosas sementes lenticulares (CORRÊA, 1926-1975; FORNI-MARTINS, MARQUES & LEMES, 1998).



Figura 10 – Aspecto geral do indivíduo adulto *Solanum paniculatum* L.
Fonte: <http://www.rain-tree.com/Plant-Images/>



Figura 11 - Detalhe das flores de *S. paniculatum* mostrando a variação de cores.

Fonte: <http://www.rain-tree.com/Plant-Images/>



Figura 12 - Frutos do tipo baga de *S. paniculatum*.

Fonte: <http://www.rain-tree.com/Plant-Images/>

1.3.2. Usos populares

Na medicina popular, as raízes, caules, folhas e frutos de *S. paniculatum* são empregados como tônicos, antianêmicos, anti-inflamatórios, carminativos, colagogos, estimulantes digestivos, diuréticos, emenagogos, febrífugos, hepatoprotetores, estomáquicos, cicatrizantes e no tratamento de hidropisias e tumores do útero e abdome (COSTA, 1940; CRUZ, 1995, MORS, RIZZINI & PEREIRA, 2000). Encontrou-se listada na Farmacopéia Brasileira, primeira e segunda edições, como específica para anemia e desordens do fígado (FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 1926 e 1959).

1.3.3. Estudos químicos na espécie *Solanum paniculatum*

Os trabalhos químicos sobre *S. paniculatum* são antigos e anteriores a 1971. O mais recente que se tem registro é o de Siqueira e Macan (1976), onde os autores se limitam a fazer uma investigação, por cromatografia em camada delgada (CCD), dos extratos etanólicos das folhas e flores, concluindo sobre a presença de três alcalóides, um deles identificado como solanina, com base apenas na coloração azul, desenvolvida com o reagente de Dragendorff. De acordo com Costa (1940), esta substância já havia sido descrita por Teodoro Peckolt em 1908 para as raízes da planta, juntamente com um outro alcalóide, denominado jurubebina. A jurubebina já havia sido isolada anteriormente por Domingos Freire, em 1889, das folhas de *S. paniculatum*, com mais duas resinas que foram chamadas de jupebina e jupebenina. Em 1886, Gustavo Peckolt isolou das raízes de uma outra “jurubeba”, a *S. insidiosum*, um alcalóide considerado por ele como o princípio ativo da planta, ao qual denominou de jubebina mas que, de acordo com alguns autores, trata-se da mesma jurubebina isolada por Domingos Freire (COSTA, 1940). Estudos mais detalhados foram realizados posteriormente e, dentre outras substâncias, foram isolados alcalóides e saponinas esteroídicas: paniculidina do extrato clorofórmico das raízes (MEYER & BERNOULLI, 1961; RIPPERGER *et al.*, 1967a), jurubina (Figura 13) e um alcalóide esteroídico (SCHREIBER & RIPPERGER, 1966; SCHREIBER, RIPPERGER & BUDZIKIEWICZ, 1965), neoclorogenina e paniculogenina (ver Figura 14) (RIPPERGER *et al.*, 1967b), paniculoninas A e B (RIPPERGER & SCHREIBER, 1968), isojuripidina, isojurubidina, isopaniculidina e cinco glicosídeos a partir do extrato etanólico das raízes (CAMBIAGHI, DRADI & LONGO, 1971).

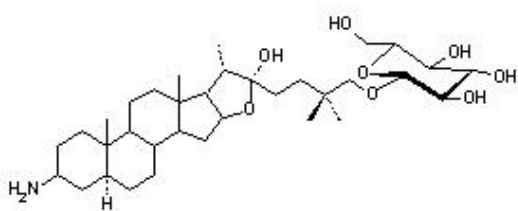
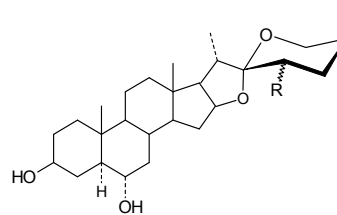


Figura 13 - Estrutura química da jurubina.



R = H - neoclorogenina

R = OH - paniculogenina

Figura 14 - Estruturas químicas da neoclorogenina e da paniculogenina.

1.3.4. Estudos farmacológicos e toxicológicos na espécie *S. paniculatum*

Com relação à atividade farmacológica da jurubeba, Mesia-Vela e colaboradores (2002), ao investigarem a atividade antiulcerogênica de partes da planta, verificaram que os extratos aquosos das raízes, caule e flores inibiram a secreção de ácido gástrico, enquanto o extrato dos frutos estimulou a secreção. A raiz apresentou maior atividade antissecretora de ácido gástrico em relação às demais partes estudadas e nenhum efeito foi observado com o extrato das folhas. Recentemente, Silva e colaboradores (2007) testaram a citotoxicidade dos extratos metanólicos de várias espécies de *Solanum* frente às larvas de *Artemia salina*. Entre outras espécies, o extrato metanólico de *Solanum paniculatum* mostrou-se ativo nesse ensaio ($CL_{50} = 953,9 \mu\text{g/ml}$ para as partes aéreas e $CL_{50} = 823,2 \mu\text{g/ml}$ para os frutos), embora não tenha demonstrado atividade moluscicida contra *Biomphalaria glabrata*. Além deste, os demais trabalhos sobre atividade farmacológica encontrados na literatura se limitam a comunicações em congressos.

A atividade antiulcerogênica também foi observada em outra espécie denominada popularmente como jurubeba. O extrato etanólico das partes

aéreas de *S. variable* Mart. apresentou atividade preventiva e curativa sobre úlceras duodenais (ANTONIO *et al.*, 2004).

Estudo realizado por Mattos e colaboradores (1997) mostrou que o tratamento com extrato hidroalcoólico das folhas, flores e caules de *S. paniculatum* não foi eficaz na reversão de lesões hepáticas induzidas por tetracloreto de carbono em ratos. De acordo com os autores, através do protocolo experimental utilizado, não se encontrou justificativa científica para a utilização do extrato da jurubeba como agente hepatoprotetor.

Os estudos toxicológicos são bastante escassos, restrito a apenas um trabalho realizado em 1967 por Barros e colaboradores. Nesse estudo, os autores verificaram que o extrato etanólico das raízes da planta mostrou alto grau de toxidez para ratos e peixes. Foram verificadas também, modificações respiratórias e da pressão arterial em gatos. Os extratos etanólico e aquoso diminuíram a pressão sanguínea. O primeiro estimulou a respiração nos gatos e o segundo apresentou efeito inverso, agindo como depressor respiratório. Veiga Junior, Pinto e Maciel (2005) listam uma série de plantas medicinais que provocam reações alérgicas, tóxicas e efeitos adversos, e dentre elas está *Solanum paniculatum*, por causar irritação gastrointestinal. Barbosa e colaboradores (2007) também citam *S. paniculatum* como uma planta tóxica de interesse pecuário por estar envolvida em reações tóxicas em animais.

1.4. A espécie *Solanum torvum* Sw.

Solanum torvum Sw. é conhecida como jurubeba no nordeste do Brasil, mas possui outras denominações vulgares em outros países, tais como *gota begun* (Índia), *tomatillo* (Guatemala) e *berengena cimarrona* (Costa Rica e República Dominicana). Tem como sinónimas *Solanum ficifolium* Ortega e *S.*

stramonifolium Lam., sendo distribuída por toda a América tropical (FURLAN, 1999; SIVAPRIYA & SRINIVAS, 2007).

1.4.1. Aspectos botânicos

Solanum torvum (Figura 15) é um arbusto de caule glabro, um pouco espinhoso (espinhos recurvados) e ramos pelúcido-ferruginosos ou esbranquiçados. Possui folhas com limbo que variam de 8 a 14 cm de comprimento e 7 a 12 cm de largura; as folhas superiores são geminadas, subcordado-ovais, sinuadas ou lobadas, tomentosas, com pecíolo pilosoespinhoso. Apresenta inflorescência multiflora em corimbos ou cachos formados de cimeiras inermes, tomentosas; flores inferiores férteis, com cálice ciatiforme, corola branca com lobos abertos, agudos. Os estames são duas vezes mais curtos; o ovário é branco, o estigma, bilobado e verde. Os frutos são do tipo baga globuloso, amarelo quando maduro (CORRÊA, 1926 – 1975).



Figura 15 - *Solanum torvum* Sw.
Fonte: DALE (2008).

1.4.2. Usos populares

A decocção de seus frutos é indicada no alívio da tosse, hepatomegalia e esplenomegalia. Considerada sedativa e diurética, suas folhas são utilizadas como hemostático. Os frutos maduros são utilizados na preparação de agentes tônicos e hematopoéticos como também no tratamento da dor (SIEMONSMA & PILUEK, 1994; KALA, 2005 *apud* SIVAPRIYA & SRINIVAS, 2007).

1.4.3. Estudos químicos de *Solanum torvum*

Um *screening* fitoquímico do extrato metanólico dos frutos secos de *S. torvum* indicou a presença de alcalóides, flavonóides, saponinas, taninos e glicosídeos (CHAH, MUKO & OBOEGBULEM, 2000). Mahmood, Thakur e Blunden (1983) isolaram neosolaspigenina, solaspigenina e neoclorogenina do extrato metanólico das folhas. Anteriormente, já haviam sido isoladas a clorogenina, paniclogenina, sisalagenona e torvogenina (Figura 16). Esses pesquisadores não conseguiram identificar alcalóides, apesar de Silva e colaboradores (2007) mencionarem um estudo sobre a presença de alcalóides na espécie, porém estes resultados não foram divulgados. Também foram isolados de *S. torvum* um isoflavonóide sulfurado, torvanol A (Figura 17), e oito glicosídeos esteróidicos, torvosídeos A, B, C, D, E, F, G e torvosídeo H (Figura 18) (YAHARA *et al.*, 1996; ARTHAN *et al.*, 2002), oligoglicosídeos 22-O-espirostanol (IIDA *et al.*, 2005), e uma enzima presente nas folhas, a 26-O- β -glucosidase (ARTHAN *et al.*, 2006). Recentemente, Lu e colaboradores (2009) isolaram do extrato etanólico das partes aéreas de *Solanum torvum* duas novas saponinas esteróidicas, solanolactosídeos A e B (Figura 19), e dois novos glicosídeos esteróidicos, torvosídeos M e N.

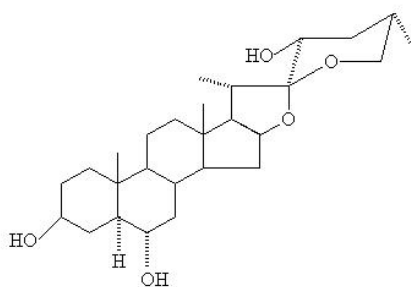


Figura 16 – Estrutura química da torvogenina.

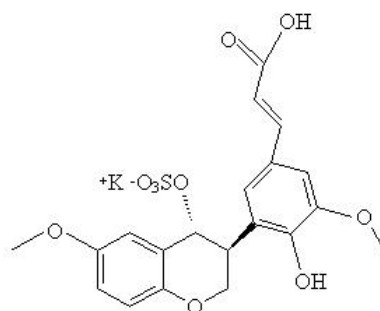


Figura 17 – Estrutura química do torvanol A, isoflavonóide sulfurado.

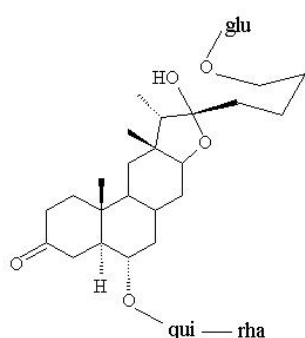


Figura 18 – Estrutura química do torvosídeo H.

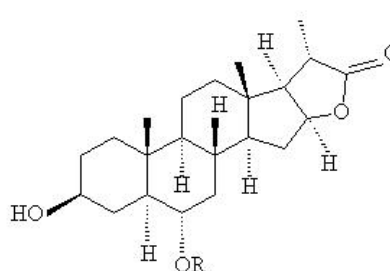


Figura 19 – Estrutura química do solanolactosídeo A (R = α -L-Rha(1 \rightarrow 3)-O- β -D-qui-) e do solanolactosídeo B (R = α -L-Xyl(1 \rightarrow 3)-O- β -D-qui-)

1.4.4. Estudos farmacológicos na espécie *Solanum torvum*

Nguelefack e colaboradores (2008a) mostraram que o extrato aquoso dos frutos de *S. torvum* inibiu significativamente a agregação plaquetária induzida por trombina e difosfato de adenosina em ratos, em uma relação dependente da dose. Nesse mesmo estudo, o extrato aquoso e metanólico dos frutos apresentaram atividade hipotensora, o que pode ser parcialmente explicado pela diminuição dos batimentos cardíacos. O extrato aquoso das folhas de *S. torvum* também demonstrou atividade analgésica e antiinflamatória em ratos, através do teste de contorção abdominal induzida por ácido acético e pelo teste de edema de pata induzida pela carragenina (NDEBIA, KAMGANG & NKEH-CHUNGAGANYE, 2007). Nas doses de 300 e 600 mg/kg, os extratos

mostraram uma inibição de contrações abdominais de 23 e 26%, respectivamente, com resultados comparáveis à inibição da dor pelo tramadol (25 mg/kg), com inibição de 23%. O ácido acetilsalicílico (100 mg/kg) inibiu 48%, enquanto a morfina (1,5 mg/kg) inibiu 61% das contrações em relação ao controle. Já no teste de edema de pata induzida pela carregenina, o extrato aquoso (300 e 600 mg/kg) mostrou inibição significativa do edema nas duas primeiras horas após injeção do agente inflamatório. Esse resultado sugere que o extrato pode agir na última fase do processo inflamatório pela inibição da ciclooxigenase, enzima envolvida na formação de prostaglandinas.

Estudos anteriores mostraram que a suplementação do pó seco de *S. torvum* não provocou nenhuma mudança significativa nos níveis de glicose, ácido úrico, ácidos aminados e perfil lipídico em pacientes com diabetes *mellitus* não-insulino dependentes (IYER *et al.*, 1992). Também foi descrita atividade antimicrobiana do extrato metanólico das folhas (AJAIYEOBA, 1999) e frutos (CHAH, MUKO & OBOEGBULEM, 2000), além dos extratos em etanol e em acetato de etila dos frutos (DAYANG, RAZINAH & PADEN, 2005) de *S. torvum*.

Nguelefack e colaboradores (2008b) mostraram que o extrato aquoso e metanólico das folhas de *Solanum torvum* exerceram efeitos protetores em ratos contra lesões gástricas provocadas por etanol/ácido clorídrico, indometacina, ligação pilórica ou estresse induzido por frio. As concentrações dos extratos testados foram 250, 500 e 750 mg/kg, onde o extrato metanólico, na concentração de 750 mg/kg, produziu 98,12; 99,16; 98,70 e 96,03%, e o extrato aquoso, na mesma dose, produziu 96,55; 96,86; 98,63 e 98,63% de inibição sobre as úlceras gástricas quando estas foram induzidas por

etanol/ácido clorídrico, indometacina, ligação pilórica e estresse, respectivamente. Além disso, os autores purificaram o extrato metanólico das folhas de *S. torvum* através de cromatografia em coluna empacotada com gel de sílica utilizando como eluentes: hexano, gradientes de hexano-acetato de etila, acetato de etila-metanol e metanol. Eles selecionaram as seis frações de maior rendimento, que foram intituladas F_a, F_b, F_c, F_d, F_e e F_f, as quais também foram testadas por suas propriedades antiulcerogênicas. A fração F_f exibiu o efeito protetor mais potente, sendo uma fração rica em flavonóides e triterpenos. Os autores atribuíram essa atividade à presença de flavonóides, esteróides e triterpenos presentes no extrato metanólico das folhas de *S. torvum*, pois estudos mostram que muitas substâncias dessas classes químicas, como a nimbidina, o ácido ursólico, o ácido oleanólico, a qualetina, a diosmina, a wogonina e a soforadina, possuem propriedades antiulcerogênicas. Dessa forma, a atividade antiulcerogênica do extrato aquoso e metanólico pode estar associada a mecanismos citoprotetores, justificando o uso popular das folhas de *Solanum torvum* no tratamento de úlcera gástrica.

Arthan e colaboradores (2002) isolaram glicosídeos esteroídicos (torvosídeos A e H, além de seus derivados acetálicos) e um isoflavonóide sulfurado (torvanol A) dos frutos de *S. torvum*, nos quais foi avaliada a citotoxidez frente às linhagens de células BC, KB e Vero. Apesar de todas as substâncias mostrarem-se inativas frente as linhagens, o torvanol A, o torvosídeo H e seu derivado acetálico exibiram atividade contra o vírus da herpes simples tipo 1. Os valores de CE₅₀ foram 9,6; 23,2 e 17,4 µg/ml, respectivamente. Em 2000, Ikeda e colaboradores *apud* Arthan e

colaboradores (2002) mostraram a atividade antiviral de alguns glicosídeos esteróidicos isolados de outras espécies de *Solanum*.

Lu e colaboradores (2009) isolaram quatro glicosídeos esteróidicos inéditos dos quais os torvosídeos M e N apresentaram atividade citotóxica significativa contra várias linhagens de células humanas, tais como MGC-803 (câncer gástrico), HepG2 (hepatocarcinoma), A549 (adenocarcinoma de pulmão) e MCF-7 (adenocarcinoma das mamas).

Os extratos metanólicos de 13 espécies de *Solanum* foram testados por Silva e colaboradores (2007) para verificar possível bioatividade em *Artemia salina*. As partes aéreas de *S. torvum* apresentaram a maior atividade no ensaio realizado com *Artemia salina*, com $CL_{50} = 295,2 \mu\text{g/ml}$, porém mostraram ser inativas contra *Biomphalaria glabrata*. Também, já foram descritas a atividade antioxidante de uma proteína presente no extrato aquoso das sementes (SIVAPRIYA & SRINIVAS, 2007) e atividade imunossecretora do extrato aquoso dos frutos (ISRAF *et al.*, 2004) de *Solanum torvum*.

1.5. A espécie *Solanum granuloseprosum*

Conhecida popularmente como fumo-bravo, falso-tabaco, jurubeba-sem-espinho e fumeiro, dentre outras denominações, *Solanum granuloseprosum* é uma planta perene e lenhosa com até 8 metros de altura, que ocorre de Minas Gerais e São Paulo até o Rio Grande do Sul (MENTZ, 1999).

1.5.1. Aspectos botânicos

O caule de *S. granuloseprosum* é cilíndrico, densamente granuloso-piloso e ramificado. Possui folhas simples e alternas; a face adaxial é verde ou verde acinzentada, coberta de tricomas sésseis, porrecto estrelados, curto pedicelados, multiangulados e estrelado equinados; a face abaxial é verde clara e acinzentada, densamente coberta de tricomas iguais aos da face adaxial. Suas inflorescências, terminais, são ramificadas e cimosas, com cálice tubuloso, em que a face adaxial é glabra e a abaxial, coberta de tricomas sésseis. A corola, rotada, pode ser azul, lilás ou branca; as anteras são amarelas e oblongas. O ovário é globoso, coberto de tricomas curtos, multiangulados e estrelado equinados; o estilete é mais comprido do que os estames, sua porção basal possui tricomas iguais aos do ovário. O fruto globoso, verde, tem cerca de 1 cm de diâmetro, coberto de tricomas; quando maduro, é amarelado (MENTZ, 1999; MENDES, 1980). A Figura 20 ilustra a *S. granuloseprosum* com detalhe de seus frutos.



Figura 20 - Aspecto da *Solanum granuloseprosum* e detalhe de seus frutos.
Fonte: Cáceres e Moura (2003)

1.5.2. Usos populares

Na medicina popular as cascas do caule são utilizadas como hemostático em ferimentos (MENTZ, 1999).

1.5.3. Estudos químicos na espécie *Solanum granuloseprosum*

Até o momento, foi publicado apenas um trabalho sobre a química desta espécie, no qual é descrita a presença de solasodina nos frutos verdes (ALICE *et al.*, 1989). Neste trabalho, a identificação deste alcalóide esteroídico é baseada em uma mancha com o mesmo fator de retenção (R_f) do padrão solasodina em cromatografia em camada delgada (CCD).

1.5.4. Estudos farmacológicos na espécie *Solanum granuloseprosum*

De acordo com a revisão bibliográfica, não foram encontrados estudos farmacológicos nem toxicológicos para *S. granuloseprosum*.

1.6. A espécie *Solanum mauritianum*

Conhecida popularmente como fumo-bravo, fruta-de-lobo e cuvitinga, *Solanum mauritianum* é uma arvoreta de até 7 m de altura que ocorre desde Minas Gerais até o Rio Grande do Sul, sendo encontrada também no Uruguai e Argentina (MENTZ, 1999).

1.6.1. Aspectos botânicos

O caule de *Solanum mauritianum* é liso, com ramos jovens cobertos de tricomas esbranquiçados. Suas folhas são elípticas a oblongas; a face adaxial é verde clara, coberta de tricomas sésseis, porrecto estrelados e curto pedicelados, multiangulados; a face abaxial é esbranquiçada, densamente coberta de tricomas iguais aos da face adaxial. As folhas dos ramos apicais são acompanhadas de pequenas folhas axilares, ovadas a elípticas. Suas inflorescências são cimosas e ramificadas, de aspecto corimbiforme, com cálice de lacínias lanceoladas, presença de tricomas tanto na face adaxial como abaxial. A corola, rotada, pode ser azul, lilás ou branca, com o dobro do tamanho do cálice. As anteras são amarelas e oblongas; o ovário é globoso, coberto de tricomas curtos, multiangulados e estrelado equinados, com estilete mais comprido do que os estames. O fruto globoso, verde, tem cerca de 1 cm de diâmetro, coberto de tricomas; quando maduro, é amarelado (MENTZ, 1999). A Figura 21 mostra o aspecto de *S. mauritianum* e suas flores.



Figura 21 - *Solanum mauritianum* e suas flores em detalhe.
Fonte: www.metafro.be/prelude/view_plant?pi=11695.

1.6.2. Usos populares

Manuel Cypriano D'Ávila cita, em seu trabalho de tese intitulado "Da Flora Medicinal do Rio Grande do Sul", escrito no ano de 1910, que *S. mauritianum* era usado popularmente como diurético e calmante. O trabalho consiste basicamente numa relação de plantas medicinais que ocorrem

naquele Estado e que, na época, eram de uso corrente (MENTZ, LUTZEMBERGER & SCHENKEL, 1997).

1.6.3. Estudos químicos na espécie *Solanum mauritianum*

Com relação a estudos químicos, Vieira (1989) identificou solasonina, solamargina, solanina e chaconina, por CCD em comparação com os padrões desses glicoalcalóides, e determinou quantitativamente a solasodina, através do método do alaranjado de metila, representando uma concentração entre 2,23 e 3,11%, nos frutos. O autor cita que Ripperger e Schreiber encontraram solasonina e solamargina nessa espécie em 1982.

1.6.4. Estudos etnofarmacológicos e farmacológicos de *S. mauritianum*

Em um estudo de investigação de novas formas de autosustentabilidade de um grupo de índios Xokleng da terra indígena Ibirama, na região do Alto Vale do Itajaí, Santa Catarina, Sens (2002) coletou dados referentes aos usos e modos de preparo de 124 espécies medicinais. Dentre essas espécies, *S. mauritianum* era utilizada pela tribo para alívio de febre e dores de cabeça. Embora o modo de uso tradicional dos Xokleng pareça incomum, por aplicar as folhas medicinais frescas em compressa sobre a testa, algumas atividades relacionadas à dor de cabeça foram confirmadas cientificamente em extratos desta mesma espécie conforme descrito a seguir.

Estudos de Jäger, Hutchings e Staden (1996) e Lindsey e colaboradores (1999) descrevem que curandeiros do sul da África utilizam as folhas de *S. mauritianum* no tratamento de dores de cabeça, doenças inflamatórias e dismenorréia. Os autores decidiram avaliar a capacidade de vários extratos inibirem a cicloxigenase, ou seja, a síntese de prostaglandinas,

já que estas estão envolvidas nos processos inflamatórios e são responsáveis pela sensação de dor. O extrato etanólico das folhas de *S. mauritianum* inibiu a ciclooxigenase em 96% (JÄGER, HUTCHINGS & STADEN, 1996) e 97% (LINDSEY *et al.*, 1999), superando a inibição da indometacina (67%), considerada substância-padrão nos ensaios de ciclooxigenase. Nesses estudos os autores atribuem a atividade antiinflamatória à solasonina. Os glicoalcalóides solasonina e tomatina também mostraram atividade antiinflamatória através do ensaio de edema de pata de coelho (BASU & LAHIRI, 1977; FILDERMAN & KOVACS, 1969 *apud* BARBOSA-FILHO *et al.*, 2006). Os resultados mostram também que *S. mauritianum* não foi capaz de relaxar ou reduzir as contrações de útero em porcas da guiné.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar os constituintes químicos de *Solanum paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* e *S. mauritianum* de forma a contribuir para a segurança no consumo de produtos à base de “jurubeba”, tão amplamente conhecidos e utilizados, porém com escasso conhecimento científico a respeito da composição química e da atividade biológica cientificamente comprovada.

2.2. Objetivos Específicos

- proceder à extração e fracionamento do extrato metanólico das raízes das espécies *S. granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum* com o intuito de determinar constituintes químicos presentes;
- obter informações sobre a composição em metabólitos secundários que possam contribuir para a quimiosistemática do gênero *Solanum*;
- obtenção da composição volátil das folhas e frutos das quatro espécies;
- avaliar a atividade antioxidante e determinar o conteúdo de fenóis totais no extrato metanólico das raízes de *S. paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* e *S. mauritianum*;
- fazer caracterização anatômica dos caules e folhas para diferenciação das quatro espécies em estudo.

3. EXPERIMENTAL GERAL

3.1. Materiais e métodos

Para extração e fracionamento das amostras foram utilizados solventes de grau para análise (P.A.). A evaporação foi conduzida sob vácuo, em evaporador rotatório com banho de aquecimento a 50°C.

Para a extração a quente, foi utilizado aparelho de Soxhlet Pyrex® 3740, 350 mm, utilizando metanol P.A. como solvente.

A extração por ultrassom foi realizada em banho ultra-sônico, modelo Thornton T-14, com 90W de potência, 40KHz de frequência e 0,27 W.cm⁻² de intensidade de radiação. As dimensões internas da cuba foram de 140 x 240 x 90 mm.

As separações cromatográficas foram realizadas em coluna aberta empacotada com gel de sílica 60 (Merck), tamanho da partícula de 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM). Na cromatografia em camada delgada (CCD) foram utilizadas cromatofolhas de alumínio com gel de sílica 60 F₂₅₄ de procedência Merck (Darmstadt, Alemanha). A visualização dos metabólitos nas placas foi realizada sob luz ultravioleta a 254 e 365nm com auxílio de lâmpada de luz ultravioleta Modelo CC-80 (Spectroline®) e através de reações cromogênicas com os reagentes de Marquis, Dragendorff, Liebermann-Burchard e anisaldeído sulfúrico, seguido de aquecimento em placa aquecedora. Os reagentes a seguir, foram preparados de acordo com Harborne (1984).

Preparo dos reagentes:

- Reagente de Dragendorff - composto por duas soluções: solução A (0,6 g de subnitrato de bismuto, 2 ml de HCl concentrado e 10 ml de água) e solução B (6 g de iodeto de potássio e 10 ml de água). As duas soluções estoques são misturadas com 7 ml de HCl concentrado e 15 ml de água. Posteriormente, a solução é diluída com 400 ml de água.
- Reagente de Liebermann-Burchard – adiciona-se 5 ml de anidrido acético e 5 ml de ácido sulfúrico concentrado em 50 ml de etanol absoluto.
- Reagente de Marquis – adiciona-se 1 ml de formaldeído em 10 ml de ácido sulfúrico concentrado.
- Anisaldeído sulfúrico - adiciona-se 0,5 ml de anisaldeído em 10 ml de ácido acético glacial. Logo após adiciona-se 85 ml de metanol e 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, obedecendo a ordem de adição.

A reação de metilação com diazometano foi realizada solubilizando a amostra em solução etérea de diazometano (2 ml), permanecendo em contato e sob refrigeração por duas horas. Transcorrido esse tempo, o excesso do reagente foi evaporado sob corrente de nitrogênio.

Para a separação do precipitado insolúvel em metanol utilizou-se Centrífuga Excelsa 2[®] modelo 205-N, nº SO 3197, KW 0,440, 110V em ciclos de 2.500 RPM (rotações por minuto) por 2 minutos, sendo lavados com metanol a cada ciclo. Já na clarificação da fração contendo glicoalcalóides utilizou-se 1 ciclo de 3.500 RPM por 20 minutos.

As atividades antioxidantes dos extratos metanólicos das raízes foram analisadas pelo método de sequestro de radicais, conforme a metodologia descrita por Mensor *et al.* (2001), com algumas modificações. O radical DPPH, foi obtido da Sigma-Aldrich e o extrato de *Ginkgo biloba* (EGb 761), utilizado como padrão de atividade, provém de produto comercial do Laboratório Altana Pharma Ltda (Tebonin[®] 40 mg/ ml – solução oral).

A determinação de fenóis totais foi realizada de acordo com Andrade e colaboradores (2007) pelo reagente de Folin-Ciocalteu 2N e o padrão ácido gálico, ambos obtidos da Sigma-Aldrich.

As medições de absorvância das amostras testadas para determinação da atividade antioxidante e fenóis totais foram efetuadas em espectrofotômetro Shimadzu UV-mini 1240.

Os resultados apresentados neste estudo para atividade antioxidante e conteúdo de substâncias fenólicas correspondem à média de três leituras \pm desvio padrão da média. A comparação entre os valores de CE₅₀ foram expressos como média \pm desvio padrão (n=3), analisados utilizando teste de Student ($p < 0,05$).

3.1.1. Análise da fração volátil

Para obtenção da fração volátil das folhas e frutos de *Solanum granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum* empregou-se a técnica de hidrodestilação em aparelho de Clevenger modificado. As análises por cromatografia em fase gasosa foram realizadas em cromatógrafo modelo Varian Satar 3400CX, com detector de ionização de chama (DIC), equipado com coluna DB5-MS, de dimensões 30 m x 0,250 mm x 0,25 μ m, cuja faixa de

temperatura variou entre 60°C e 290°C a 3°C/minuto, temperatura do injetor a 260°C e interface a 200°C, tendo hidrogênio como gás de arraste.

As análises das frações voláteis por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) foram realizadas em espectrômetro de massas modelo Shimadzu GCMS-QP5000, por impacto de elétrons a 70eV e os resultados expressos em relação massa/carga (m/z). Para separação dos componentes utilizou-se coluna capilar modelo Phenomenex Zebron ZB-5ms (30 m, 25 μ m, com filme de 0,25 μ m de espessura; 5% fenilmetilsilicone), programação de temperatura de 60 a 290°C, com incremento de 3°C/min. Para o cálculo dos índices de retenção de Kovats, foram injetados padrões de hidrocarbonetos lineares de série homóloga de C₈ a C₂₈. A identificação das substâncias foi realizada com base nos perfis de fragmentação em comparação com dados da literatura (ADAMS, 1995) e da biblioteca de espectros do aparelho (NIST107.LIB, NIST05.LIB e SPECLIBS/WILEY 7n.1).

As análises das frações voláteis da espécie *S. mauritanum* foram realizadas na Central Analítica de Farmanguinhos nas seguintes condições: coluna ZB-5ms, sendo a temperatura do injetor 260°C e da interface, 200°C. A programação de temperatura foi de 60 a 290°C, com incremento de 3°C/min.

Para a análise e identificação das substâncias obtidas pelo fracionamento dos extratos metanólicos de *Solanum torvum* foi utilizado um CG/EM modelo Shimadzu GCMS-QP5000 com coluna capilar Phenomenex Zebron ZB-5MS e programação de temperatura de 60 a 290°C com incremento de 10°C/min.

As substâncias obtidas pelo fracionamento dos extratos metanólicos de *Solanum granulosoleprosum* foi foram identificadas através das análises realizadas em cromatógrafo a gás acoplado à espectrômetro de massas (CG/EM) modelo VARIAN, com coluna DB-5 e programação de temperatura de 50 a 310°C, com incremento de 10°C/min. A amostra foi injetada no modo *split* sendo a temperatura da fonte 230°C. O hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 0,5 ml /min.

As amostras obtidas a partir das frações hexânicas de *Solanum paniculatum* e *S. mauritianum* foram analisadas em cromatógrafo à gás acoplado a espectrômetro de massas (CG/EM) modelo VARIAN, equipado com coluna DB-5 e programação de temperatura de 110° a 140°C, com incremento de 5°C/min, e 140° a 290°C com incremento de 20°C/min. As amostras foram injetadas no modo *split* sendo a temperatura da fonte 230°C. O hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 3,0 ml /min.

3.2. Material vegetal

As raízes e folhas de *Solanum granulosoleprosum* foram coletadas na Fazenda Santa Clara, distrito de Catuné, Minas Gerais, no mês de maio, em 2007. As folhas, frutos e raízes de *Solanum torvum* e as folhas e frutos de *Solanum mauritianum* foram coletadas no Bairro Jardim Boa Esperança, cidade de Nova Iguaçu, Rio de Janeiro, nos meses de fevereiro e maio de 2008, respectivamente. As folhas, frutos e raízes de *S. paniculatum* foram coletadas no Campus do Pici da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, nos meses de outubro e dezembro de 2008. As raízes de *S. mauritianum* foram coletadas em janeiro de 2009. As raízes das quatro espécies foram secas em estufa sob temperatura de 50°C e moídas.

A identificação botânica das espécies foi realizada pela Dra. Lúcia D'Ávila Freire e pelo Dr. Massimo Bovini, do Jardim Botânico do Rio de Janeiro. As exsicatas foram depositadas no Herbário do Jardim Botânico sob os números de registro: RB469360 (*S. granulosoleprosum*), RB469361 (*S. torvum*), RB469362 (*S. mauritianum*) e RB476657 (*Solanum paniculatum*).

CAPÍTULO I: Estudo químico de *Solanum granulosoleprosum* Dun., *Solanum torvum* Sw., *S. paniculatum* L. e *S. mauritianum* Scop.

I-1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

I-1.1. Extração das raízes de *S. granulosoleprosum* e *S. torvum* em banho ultrassônico e em aparelho extrator de Soxhlet

Cerca de 300 g de raízes secas e moídas de *S. granulosoleprosum* foram extraídas inicialmente em banho ultrassônico com 2 litros de metanol utilizando quatro ciclos de 25 minutos, com troca do solvente a cada ciclo. Em seguida, o mesmo material foi submetido à extração com metanol em aparelho de Soxhlet, sob aquecimento por 10 horas. O ultrassom, procedimento a frio com temperatura entre 26 e 32⁰C (evita a decomposição de possíveis componentes termolábeis presentes no extrato), foi associado à técnica com Soxhlet como tentativa de aumentar o rendimento da extração. Após reunião dos extratos, evaporação do solvente sob pressão reduzida e pesagem do material, obteve-se 13,57 g de extrato metanólico de *S. granulosoleprosum* (EMSG), representando um rendimento de 4,75%. Observou-se presença de um precipitado composto por cristais esbranquiçados em EMSG obtido por ultrassom. Esse precipitado foi lavado diversas vezes com metanol, sob aquecimento, e filtrado em papel de filtro. Foram obtidos 24 mg de cristais esbranquiçados e seu ponto de fusão foi determinado.

O mesmo procedimento de extração foi repetido para as raízes secas e moídas de *S. torvum* (295 g), *S. paniculatum* (148 g) e *S. mauritianum* (43 g). Foram obtidos 23,6 g de extrato metanólico seco de *S. torvum* (EMST), 15,7 g de extrato metanólico seco de *S. paniculatum* (EMSP) e 4,1 g de extrato metanólico seco de *S. mauritianum* (EMSM), representando um rendimento de 7,98; 10,46 e 10,49%, respectivamente.

I-1.1.1. Fracionamento do extrato metanólico

Os extratos obtidos das quatro espécies foram solubilizados em uma mistura de metanol/água (4:1) e particionados, sucessivamente, entre hexano e diclorometano, como mostrado a seguir.

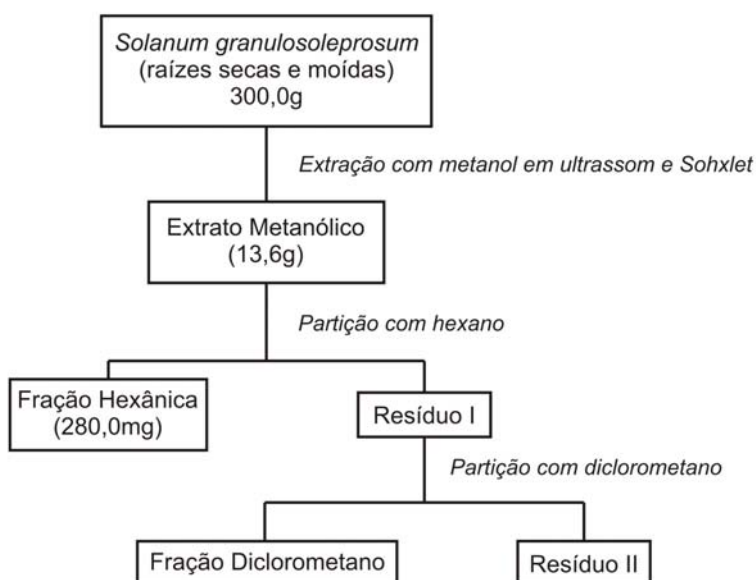


Figura 22 – Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de *S. granulosoleprosum*.

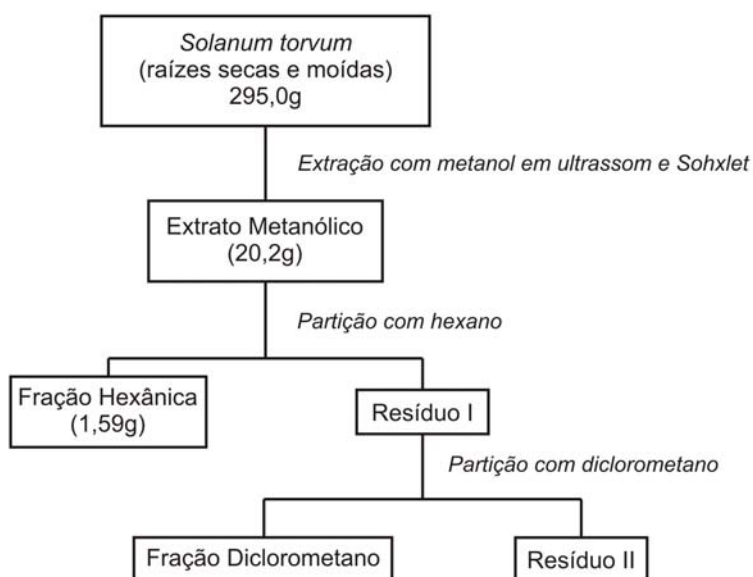


Figura 23 - Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de *S. torvum*.

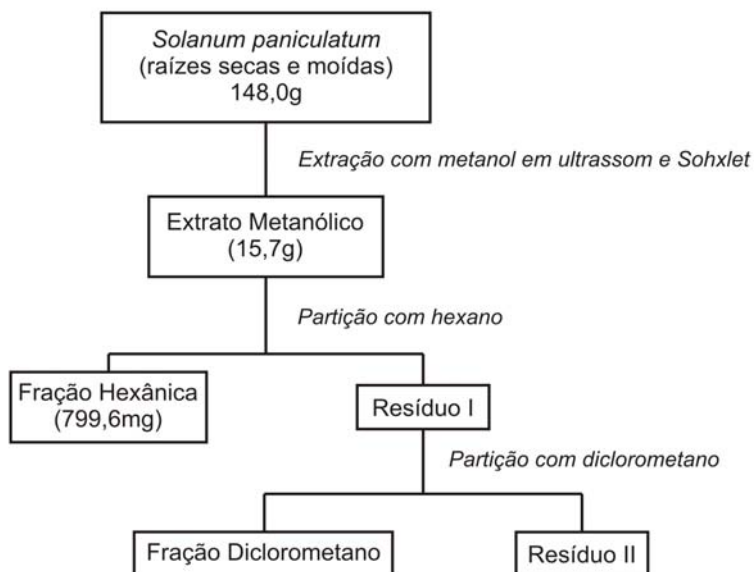


Figura 24 - Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de *S. paniculatum*.

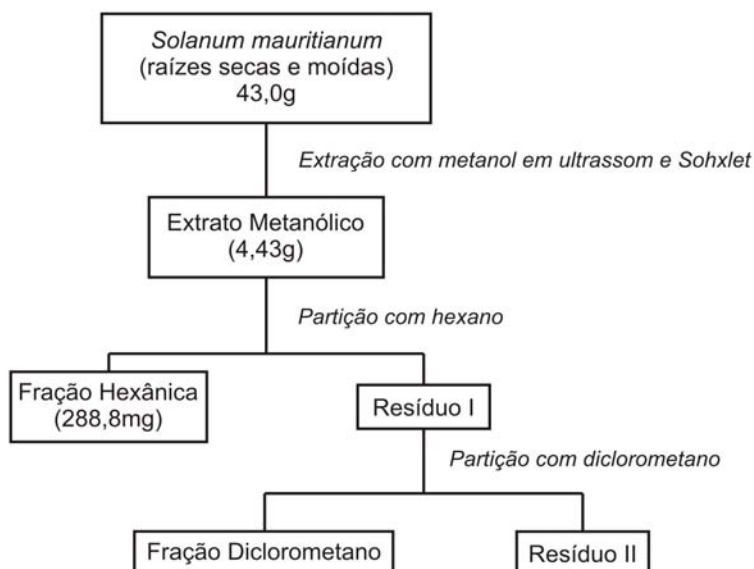


Figura 25 - Fluxograma da preparação do extrato metanólico e as respectivas partições em hexano e diclorometano das raízes de *S. mauritianum*.

I-1.1.2. Fracionamento da fração hexânica de *S. granulosoleprosum*

A fração hexânica de *S. granulosoleprosum* obtida por partição foi denominada SGFH (280,0 mg). SGFH foi submetida à coluna aberta empacotada com gel de sílica utilizando os eluentes hexano, diclorometano e

metanol nos seguintes gradientes: hexano 100%, hexano/diclorometano 10%, 30%, 50%, 70%, diclorometano 100%, diclorometano/metanol 0,3%, 0,5%, 1% e 2%. Foram coletadas 24 frações. Todas as frações coletadas de SGFH foram analisadas em cromatografia em camada delgada, utilizando como eluentes: hexano, diclorometano e metanol. A visualização dos metabólitos presentes foi realizada por inspeção sob lâmpada de luz UV em 254 e 365nm ou por reações cromogênicas com o reagente de Marquis e anisaldeído sulfúrico. Aquelas frações que apresentavam perfis semelhantes foram reunidas (Figura 26).

As frações SGFH(8), SGFH(12-13) e SGFH(16-17), em maiores quantidades do que as demais, após metiladas com diazometano, foram analisadas por CG/EM. A identificação das substâncias foi realizada com base nos seus perfis de fragmentação em comparação com dados da literatura e da biblioteca de espectros do aparelho.

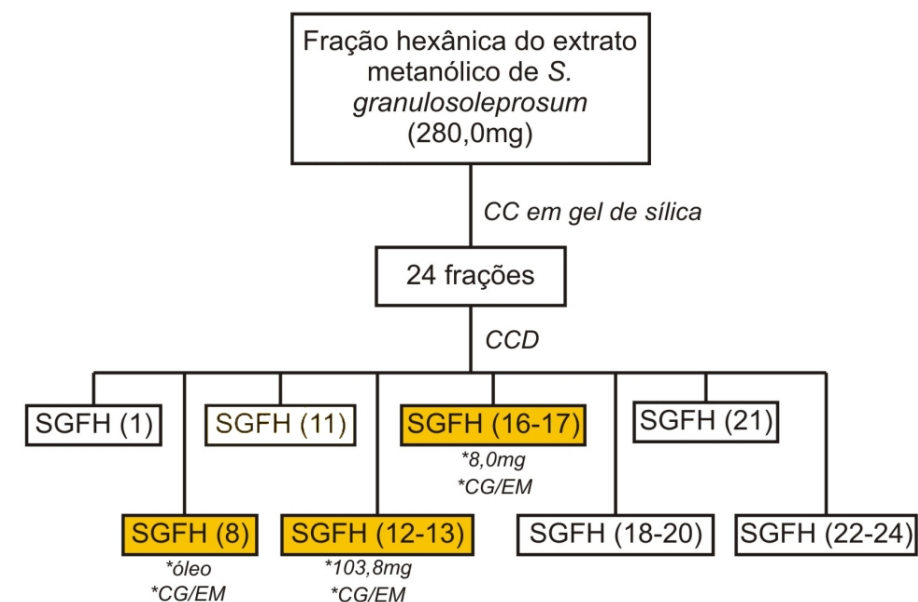


Figura 26 – Representação esquemática do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de *S. granulosoleprosum*.

I-1.1.3. Fracionamento da fração hexânica de *S. torvum*

A fração hexânica de *S. torvum* obtida por partição foi denominada STFH (1,59 g). STFH foi submetida à coluna aberta empacotada com gel de sílica utilizando misturas binárias de hexano, diclorometano e metanol nos seguintes gradientes: hexano 100%, hexano/diclorometano 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 35%, 50%, 70%, diclorometano 100%, diclorometano/metanol 1%, 2%, 5%, 10%, 15% e 20%. Foram coletadas 142 frações. Todas as frações coletadas de STFH foram analisadas por cromatografia em camada delgada, utilizando como eluentes: hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol. A visualização dos metabólitos presentes foi realizada por reações cromogênicas com o reagente de Dragendorff, Liebermann-Burchard e anisaldeído sulfúrico. As frações que apresentaram perfis semelhantes foram reunidas (Figura 27).

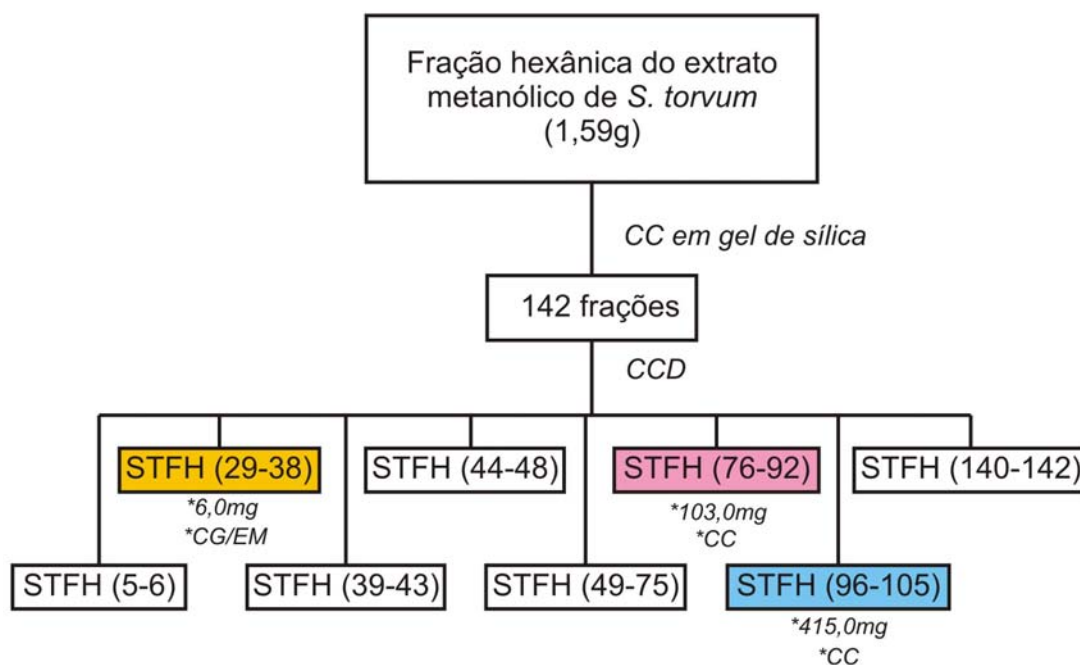


Figura 27 – Fluxograma do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de *S. torvum*.

A fração STFH(29-38 - 6,0 mg), eluída da coluna com diclorometano 100%, foi metilada com diazometano e analisada por CG/EM.

O material eluído com diclorometano/MeOH 1% e diclorometano/MeOH 2% (fração reunida STFH(76-92) – 103,0 mg) mostrou cristais na forma agulha de cor esbranquiçada e foi recromatografada em uma coluna aberta empacotada com gel de sílica utilizando misturas binárias de hexano, diclorometano e metanol em gradientes de polaridades crescentes intercalados com solventes puros, obtendo-se 47 frações (Figura 28). A fração STF(9-14), obtida em maior quantidade (73,0 mg) e eluída com hexano/diclorometano 60%, foi fracionada em uma terceira coluna empacotada com gel de sílica obtendo-se 7 frações. A fração STL(2,) quando analisada em CCD, apresentou perfil cromatográfico mais simples e foi submetida à cromatografia preparativa em placa analítica. Esta foi desenvolvida com hexano/acetato de etila 20%, obtendo-se 3 faixas distintas. As faixas foram raspadas da placa e as substâncias extraídas com diclorometano 100%, acetato de etila 100% e acetato de etila/metanol 1%. Após evaporação do solvente a fração STLP(1), por apresentar-se na forma de cristais de agulha esbranquiçados e odor adocicado, foi analisada por CG/EM. As frações STLP(2) e STLP(3), correspondentes às faixas 2 e 3, respectivamente, não foram obtidas em quantidades suficientes para serem analisadas (Figura 28).

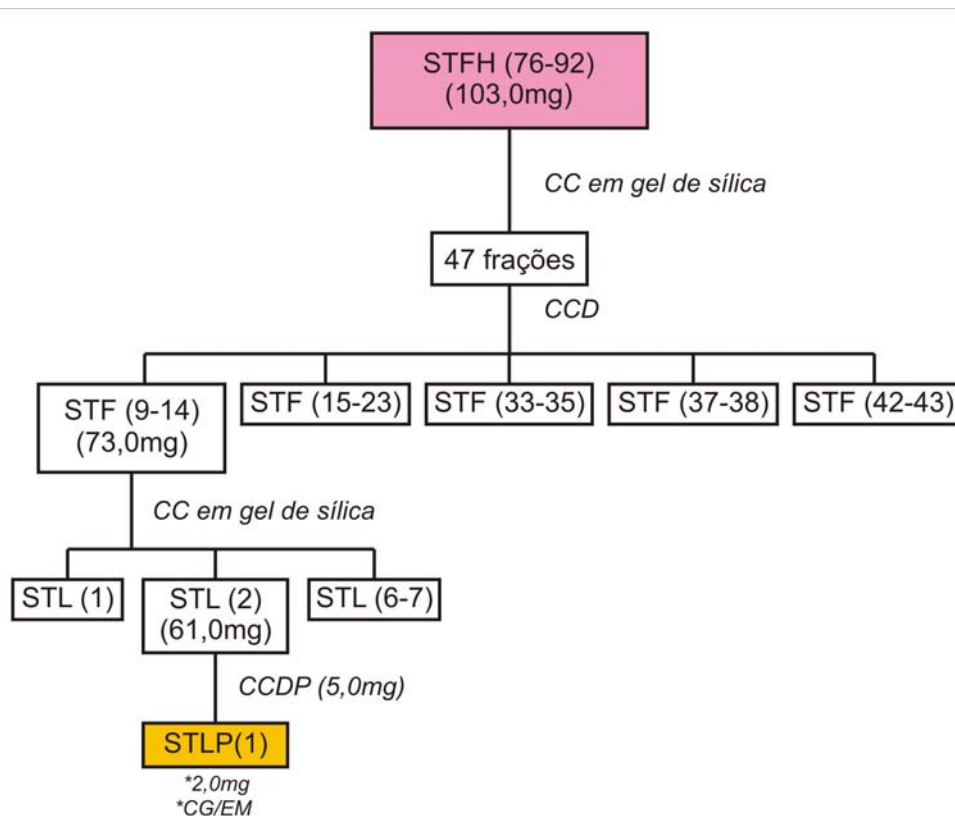


Figura 28 - Representação esquemática do fracionamento de STFH(76-92).

A fração STFH(96-105 – 415 mg), obtida em alto rendimento, foi recromatografada em uma coluna aberta empacotada com gel de sílica utilizando eluentes com polaridade crescente: hexano, diclorometano e metanol. Foram coletadas 24 frações, conforme pode ser visto na Figura 29. Igualmente ao fracionamento descrito anteriormente, todas as frações coletadas foram analisadas em cromatografia em camada delgada. A visualização dos metabólitos presentes foi realizada por inspeção sob lâmpada de luz UV em 254 e 365nm e por reações cromogênicas com o reagente de Liebermann-Burchard e anisaldeído sulfúrico. As frações que apresentaram perfis semelhantes foram reunidas.

A fração STS(14-15), obtida em maior quantidade (239,0 mg) e por apresentar reação positiva com o reagente de Liebermann-Burchard, foi analisada por CG/EM (Figura 29).

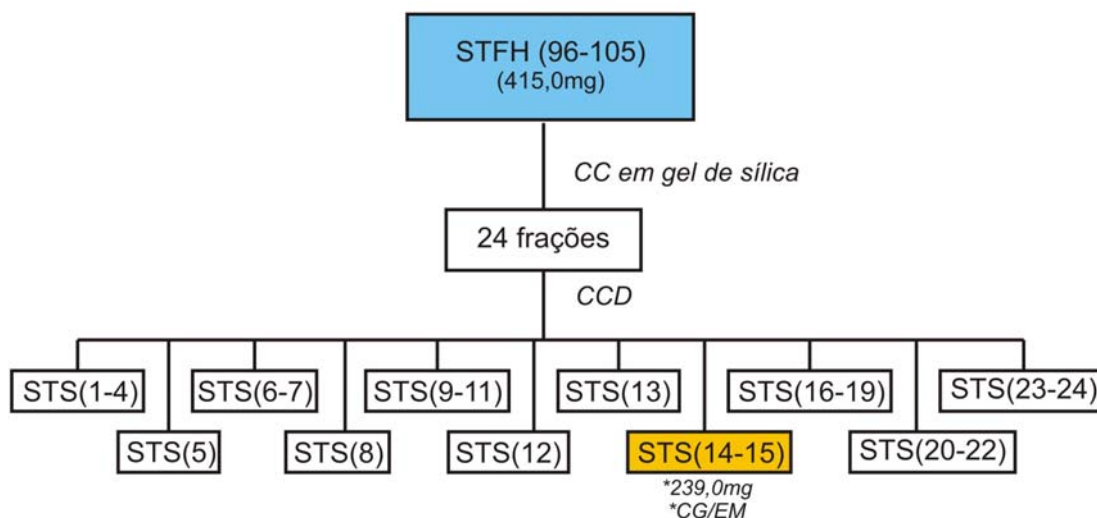


Figura 29 – Representação esquemática do fracionamento de STFH(96-105).

I-1.1.4. Fracionamento da fração hexânica de *S. paniculatum*

A fração hexânica de *S. paniculatum* obtida por partição foi denominada SPFH (799,6 mg). SPFH foi submetida à coluna aberta empacotada com gel de sílica utilizando misturas binárias de hexano, diclorometano e metanol nos seguintes gradientes: hexano 100%, hexano/diclorometano 50%, 70%, diclorometano 100%, diclorometano/metanol 1%, 3% e 5%. Foram coletadas 18 frações. Todas as frações coletadas de SPFH foram analisadas por cromatografia em camada delgada, utilizando como eluentes: hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol. A visualização dos metabólitos presentes foi realizada por reações cromogênicas com o reagente de Liebermann-Burchard e anisaldeído sulfúrico. As frações que apresentaram perfis semelhantes foram reunidas.

As frações SPFH(7), de aspecto oleoso e odor adocicado, e SPFH(14) com aspecto cristalino e coloração alaranjada, foram analisadas por CG/EM. A identificação das substâncias foi realizada com base nos seus perfis de fragmentação em comparação com dados da literatura e da biblioteca de espectros do aparelho (Figura 30). Estas frações mostraram baixa complexidade quando analisadas por CCD.

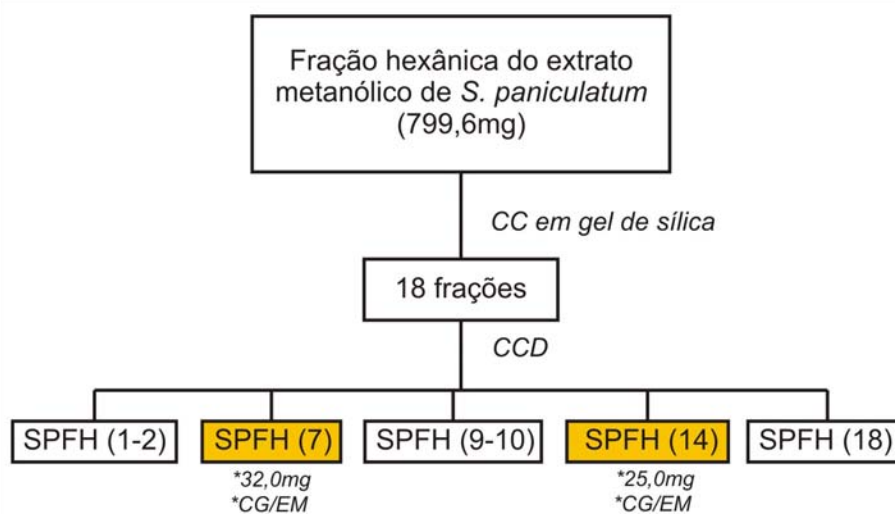


Figura 30 - Fluxograma do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de *S. paniculatum*.

I-1.1.5. Fracionamento da fração hexânica de *S. mauritianum*

A fração hexânica de *S. mauritianum* obtida por partição foi denominada SMFH (288,0 mg). SMFH foi submetida à coluna aberta empacotada com gel de sílica utilizando misturas binárias de hexano, diclorometano e metanol nos seguintes gradientes: hexano 100%, hexano/diclorometano 25%, 50%, 75%, diclorometano 100%, diclorometano/metanol 1%, 5% e 10%. Foram coletadas 16 frações. Todas as frações coletadas de SMFH foram analisadas por cromatografia em camada delgada, utilizando como eluentes: hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol. A visualização dos metabólitos presentes foi realizada por reações

cromogênicas com o reagente de Liebermann-Burchard e anisaldeído sulfúrico. As frações que apresentaram perfis semelhantes foram reunidas.

As frações SMFH(13) e SMFH(15) foram analisadas por CG/EM. A identificação das substâncias foi realizada com base nos seus perfis de fragmentação em comparação com dados da literatura e da biblioteca de espectros do aparelho (Figura 31).

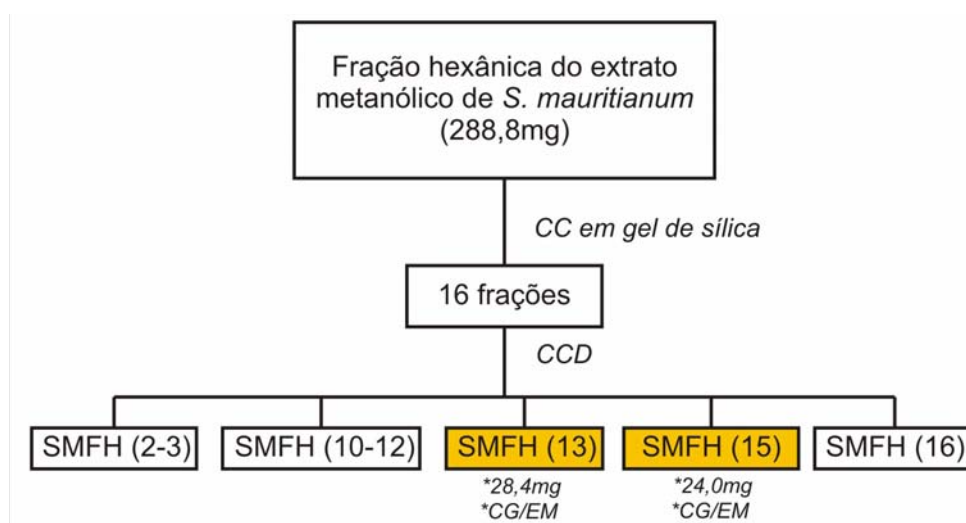


Figura 31 - Fluxograma do fracionamento da partição em hexano do extrato metanólico das raízes de *S. mauritianum*.

I-2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cristais obtidos por lavagem na extração por ultrassom da fração EMSG não fundiram até 320°C. Esses cristais foram solúveis apenas em água e, provavelmente, se trata de material inorgânico.

I-2.1. Fracionamento do extrato metanólico de *S. granuloseprosum*

I-2.1.1. Análise por CG/EM da fração SGFH(8)

A fração SGFH(8), eluída com hexano/diclorometano 30% da coluna, apresentou aspecto oleoso e foi analisada por CG/EM após metilação com diazometano. A Figura 32 mostra o cromatograma obtido mediante essa análise.

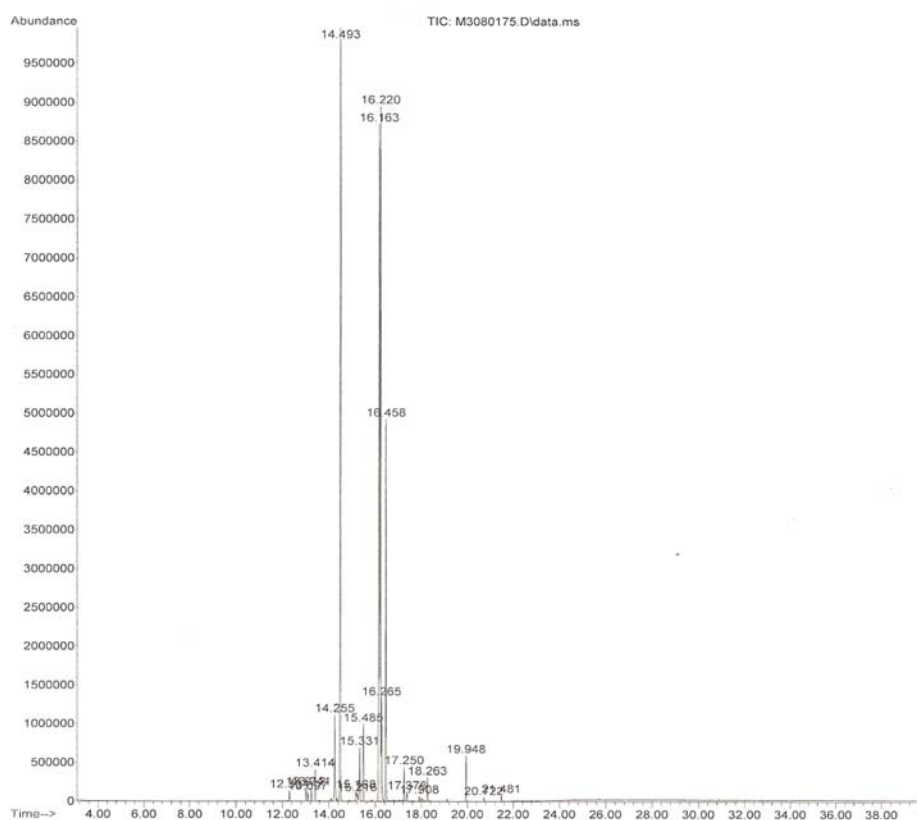


Figura 32 - Cromatograma obtido na análise da fração SGFH(8).

A fração SGFH(8) mostrou ser rica em ácidos graxos, evidenciada através de seus ésteres metílicos, já que se tratava da fração hexânica obtida por partição com o extrato metanólico. Foi possível identificar as substâncias listadas no Quadro 2.

As substâncias majoritárias na amostra foram identificadas como sendo os ésteres metílicos dos ácidos octadienóico (26,56%), hexadecanóico (26,39%) e octadecatrienóico (21,53%).

Quadro 2 - Substâncias identificadas na fração SGFH(8).

PM	TR (min)	Substância	Conc. (%)
242	12,3	Éster metílico do ácido tetradecanóico	0,26
256	13,0	Não identificada	0,33
256	13,1	Éster metílico do ácido 12-metil-tetradecanóico	0,26
256	13,2	Não identificada	0,33
256	13,4	Éster metílico do ácido pentadecanóico	0,79
268	14,2	Éster metílico do ácido 9-hexadecenóico	2,79
280	14,4	Éster metílico do ácido hexadecanóico	26,39
280	15,1	Não identificada	0,28
280	15,2	Não identificada	0,35
282	15,3	Éster metílico do ácido heptadecenóico	1,68
284	15,4	Éster metílico do ácido heptadecanóico	2,00
294	16,1	Éster metílico do ácido octadienóico	26,56
292	16,2	Éster metílico do ácido 9, 12, 15-octadecatrienóico	21,53
296	16,3	Éster metílico do ácido octadecenóico	2,86
298	16,4	Éster metílico do ácido octadecanóico	9,95
310	17,2	Éster metílico do ácido nonadecenóico	0,88
312	17,4	Éster metílico do ácido nonadecanóico	0,24
308	17,9	Não identificada	0,13
326	18,3	Éster metílico do ácido eicosanóico	0,66
368	20,7	Éster metílico do ácido tricosanóico	0,10
382	21,4	Éster metílico do ácido tetracosanóico	0,17

PM: peso molecular; TR (min): tempo de retenção em minutos; Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM.

A seguir encontramos os espectros de massas de algumas das substâncias identificadas: ácidos graxos lineares saturados e não saturados, ácidos graxos ramificados saturados e não saturados.

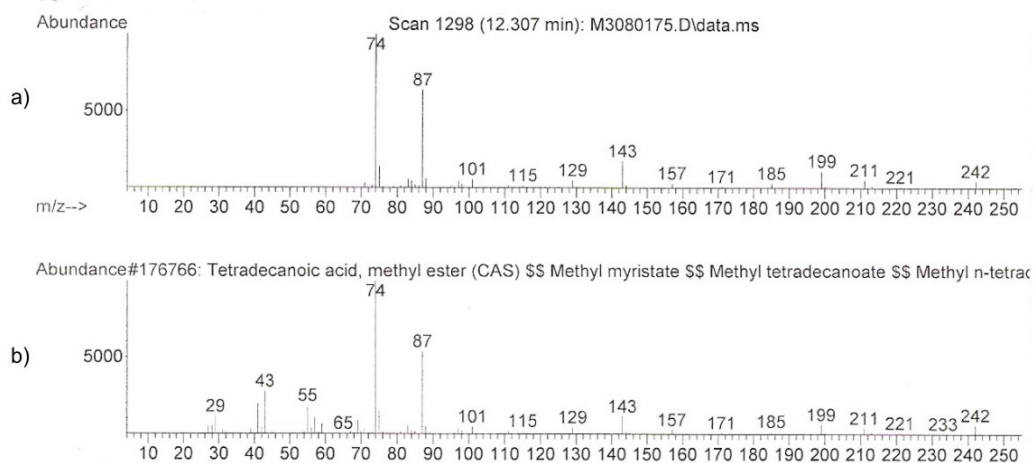


Figura 33 - Espectro de massas do éster metílico do ácido tetradecanóico. a) espectro obtido da amostra SGFH(8) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

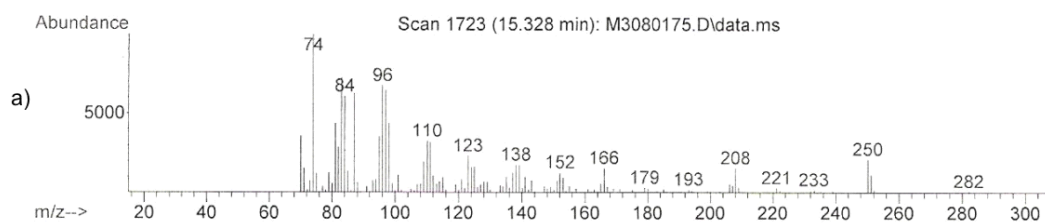


Figura 34 - Espectro de massas do éster metílico do ácido heptadecenóico.

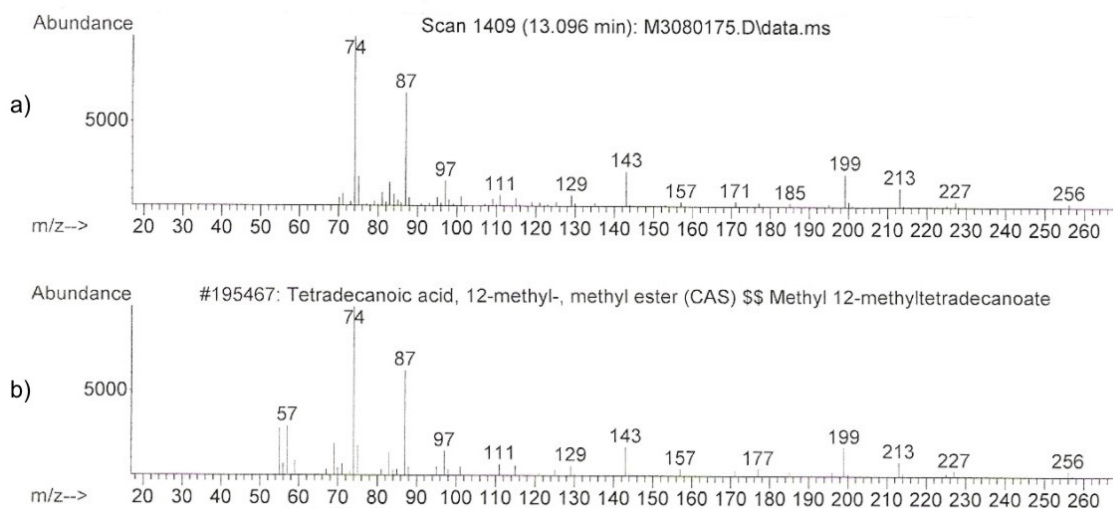


Figura 35 - Espectro de massas do éster metílico do ácido 12-metil-tetradecanóico. a) espectro obtido da amostra SGFH(8) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

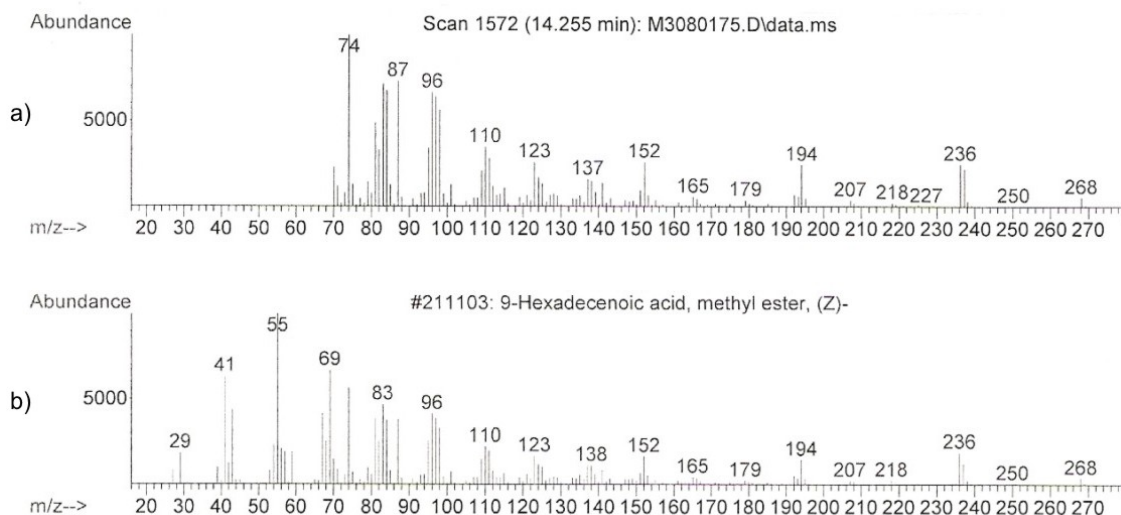


Figura 36 - Espectro de massas do éster metílico do ácido 9-hexadecênico.
a) espectro obtido da amostra SGFH(8) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

O pico base m/z 74, característico de ésteres metílicos de ácidos graxos com mais de cinco carbonos, refere-se ao fragmento $[\text{CH}_3\text{O} - \text{COH} = \text{CH}_2]^+$, provavelmente de um rearranjo do tipo McLafferty (SILVERSTEIN, BASSLER & MORRIL, 1998).

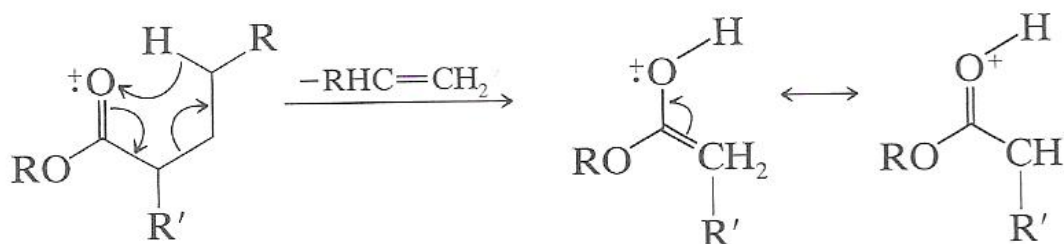


Figura 37 – Representação do rearranjo do tipo McLafferty.

I-2.1.2. Análise por CG/EM da fração SGFH(12-13)

A fração SGFH(12-13), eluída da coluna com diclorometano/metanol 0,5%, foi metilada com diazometano e analisada por CG/EM. A Figura 38 mostra o cromatograma obtido nessa análise.

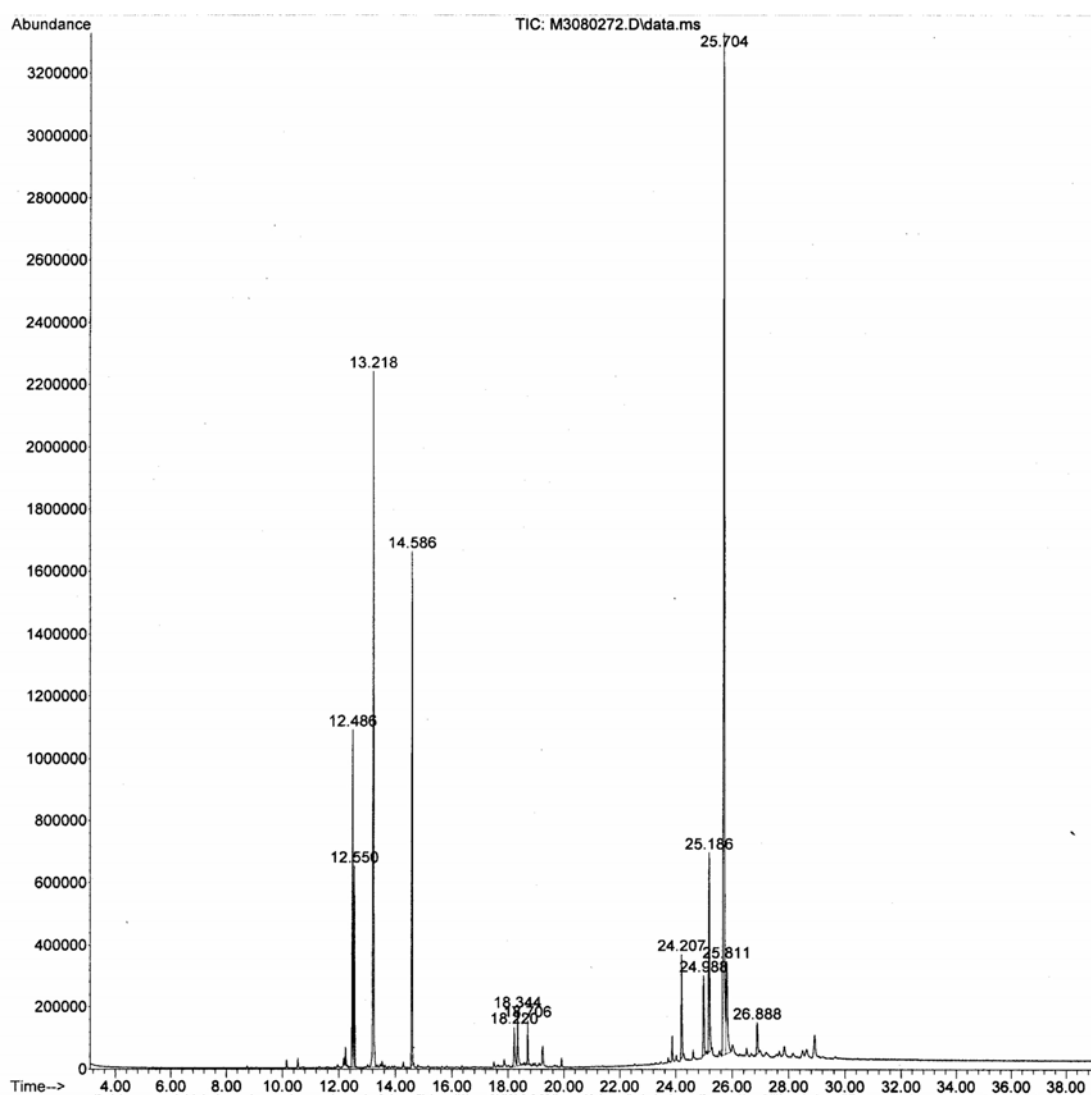


Figura 38 - Cromatograma obtido na análise da fração SGFH(12-13).

A fração SGFH(12-13) apresentou três grupos de substâncias distintos, conforme pode ser observado no cromatograma. O grupo apresentando substâncias com tempo de retenção acima de 24 minutos, mostrou espectros de massas concordantes com esqueletos esteroídicos, como pode ser observado no quadro a seguir.

Quadro 3 - Substâncias identificadas na fração SGFH(12-13).

TR(min)	Substância	Conc. (%)
12,4	Ftalato	7,73
12,5	Não identificada	4,47
13,2	Solavetivona	17,63
14,5	Éster metílico do ácido octadecatrienóico*	12,44
18,2	Éster metílico do ácido octadecatrienóico*	1,38
18,7	Não identificada	1,04
24,2	Lanol	2,89
24,9	Campesterol	2,70
25,2	Estigmasterol	6,59
25,7	β -sitosterol	35,75
25,8	Esteróide não identificado	4,54
26,8	Sitostenona	1,22

TR (min): tempo de retenção em minutos, Conc.(%): concentrações calculadas em porcentagem de área da análise por CG/EM. *Isômeros

A substância que eluiu com tempo de retenção de 13,2 minutos, apresentou perfil de fragmentação semelhante ao do sesquiterpeno solavetivona ($C_{15}H_{22}O$, m/z 218 (M^+), (Figura 39). Esta substância é a segunda em maior concentração na amostra, de acordo com o cromatograma mostrado anteriormente. A indicação da presença desta substância foi dada através da análise do espectro de massas em comparação com aquele fornecido pela biblioteca do equipamento. A busca na literatura mostrou perfil de fragmentação semelhante com o da substância presente na amostra (SILVA, 2002).

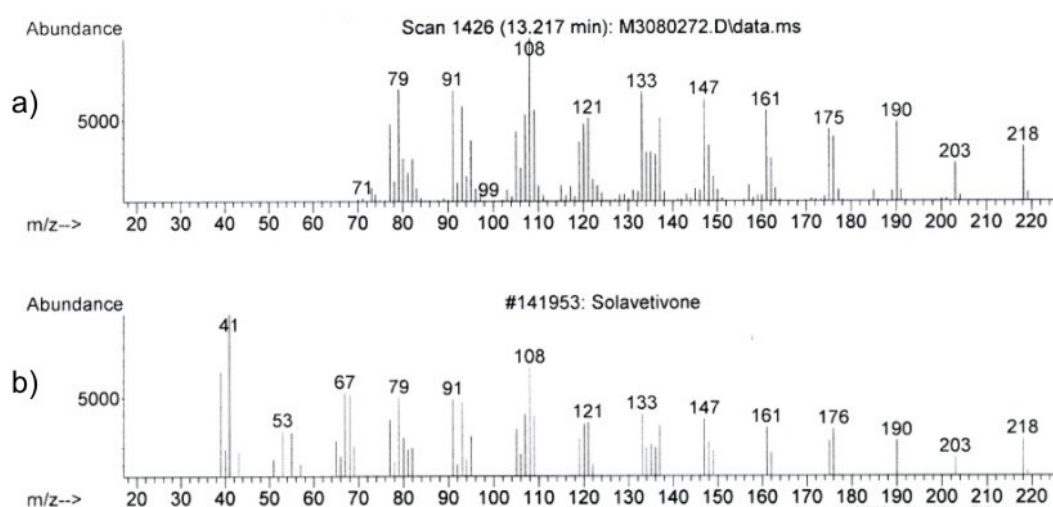


Figura 39 -Espectro de massas da solavetivona.

a) espectro obtido da amostra SGFH(12-13) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

A Figura 40 mostra as razões massa/carga (m/z) observadas no espectro através do perfil de fragmentação da solavetivona:

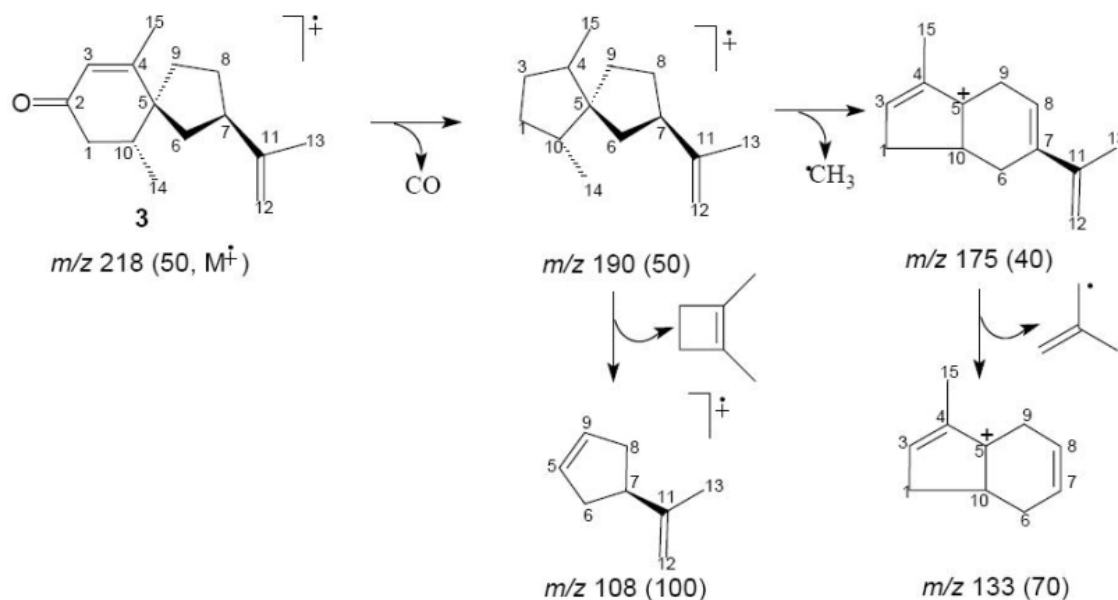


Figura 40 - Interpretação do espectro de massas da solavetivona através das razões massa/carga (m/z) observadas no espectro.

Os sesquiterpenos são derivados do difosfato de farnesila e encontrados em plantas, microrganismos e insetos, onde são conhecidos por mediar interações entre os organismos produtores e seus respectivos ambientes. A solavetivona é uma fitoalexina sintetizada a partir do difosfato de farnesila, formada após reação de hidroxilação e rearranjo com perda de uma molécula de água (Figura 41). Muitas plantas da família Solanaceae respondem às situações de estresse através da síntese e secreção de sesquiterpenos que possuem atividade antimicrobiana. Vários estudos mostram que a solavetivona aumenta suas concentrações no vegetal quando este está sujeito ao ataque de parasitas. (KUSSLER & BALDWIN, 2001; STEVENS & MERRIL, 1985; STOESSL, STOTHERS & WARD, 1976 *apud* GREENHAGEN *et al.*, 2003).

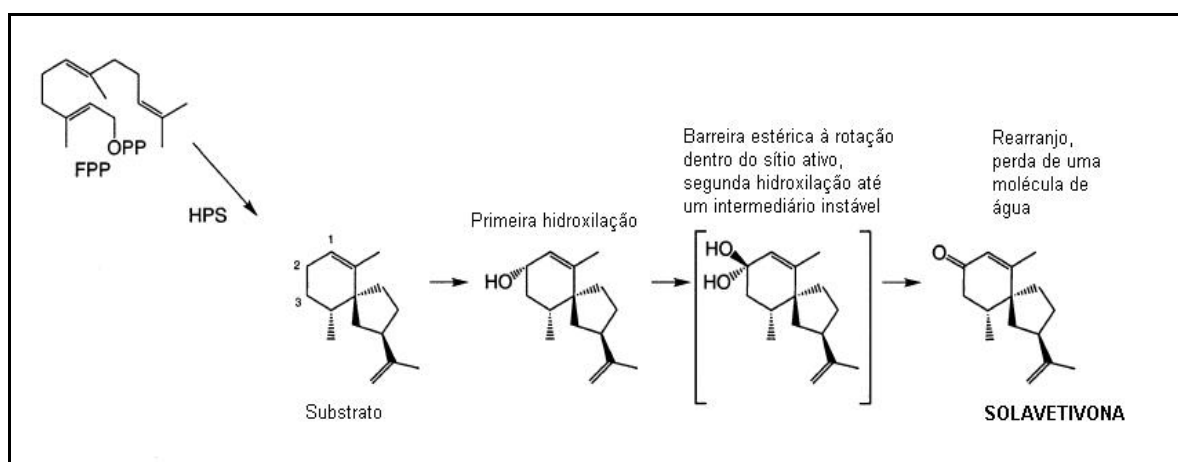


Figura 41 – Biossíntese da solavetivona.

A solavetivona foi isolada das raízes de *Solanum indicum*, uma planta bastante popular na China e usada tradicionalmente contra câncer de mama, mas também usada como agente anti-inflamatório e detoxificante (YODER, 2005). Este sesquiterpeno apresentou citotoxicidade em células OVCAR-3 (células do carcinoma de ovário humano), com $CE_{50} = 0,1\text{mM}$ (SYU *et al.*, 2001), justificando seu uso naquele país. Esse sesquiterpeno também apresentou efeito espasmolítico em íleo isolado de cobaia (CAVALCANTE, 2001 *apud* SILVA *et al.*, 2002).

A solavetivona já foi isolada de outras espécies de *Solanum*, como: *S. jabrense* (partes aéreas), *S. aethiopicum* (raízes), *S. melongena* (raízes) e *S. tuberosum* (tubérculos) (SILVA *et al.*, 2002; SYU *et al.*, 2001; YOKOSE *et al.*, 2004). Silva e colaboradores (2002) destacam o significado quimiotaxonômico da solavetivona para a família Solanaceae e em especial no gênero *Solanum*. Desta forma, o presente trabalho que descreve pela primeira vez a presença deste sesquiterpeno na espécie *Solanum granuloseprosum* e contribui para a quimiosistemática do gênero.

Foram ainda identificados os esteróides campesterol (Figura 42), estigmasterol (Figura 43), sitosterol e sitostenona (Figura 44).

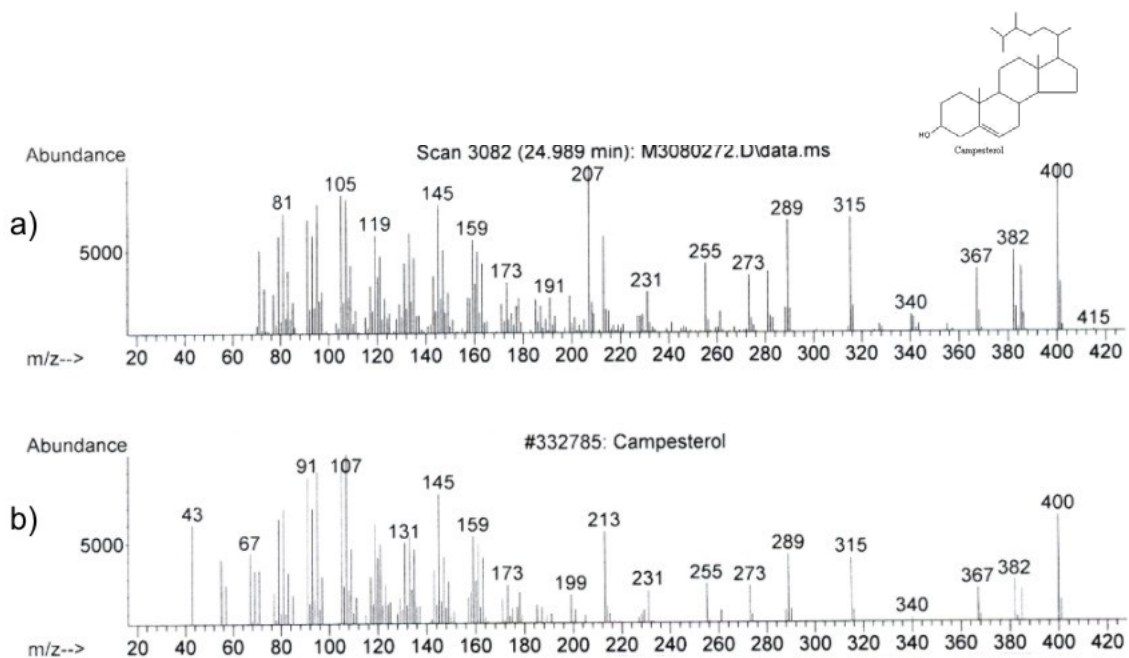


Figura 42 -Espectro de massas do campesterol.

a) espectro obtido da amostra SGFH(12-13) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

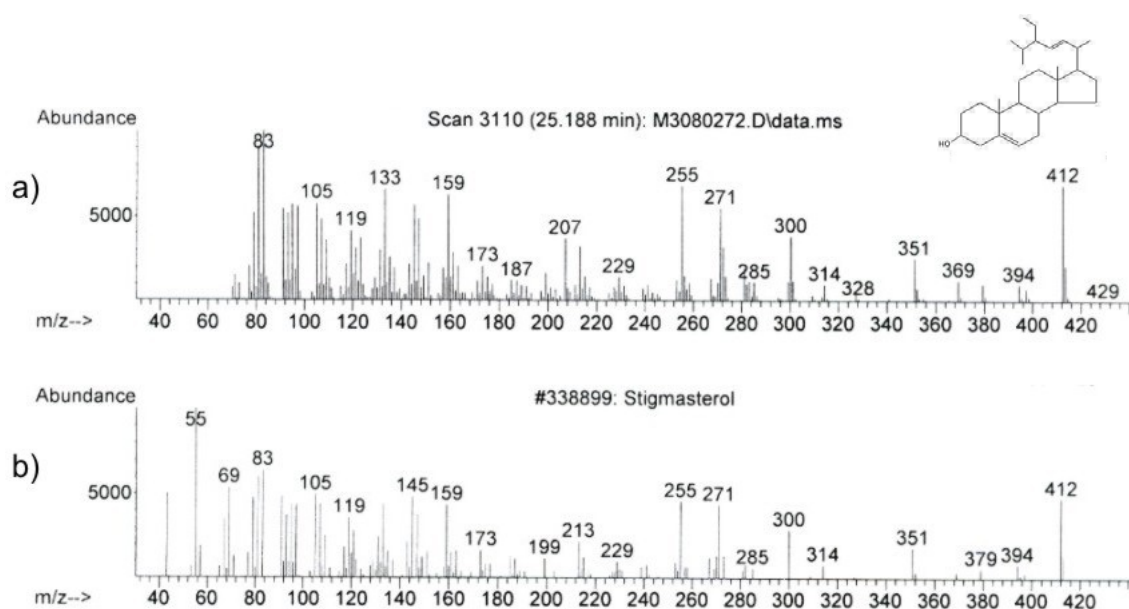


Figura 43 - Espectro de massas do estigmasterol.

a) espectro obtido da amostra SGFH(12-13) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

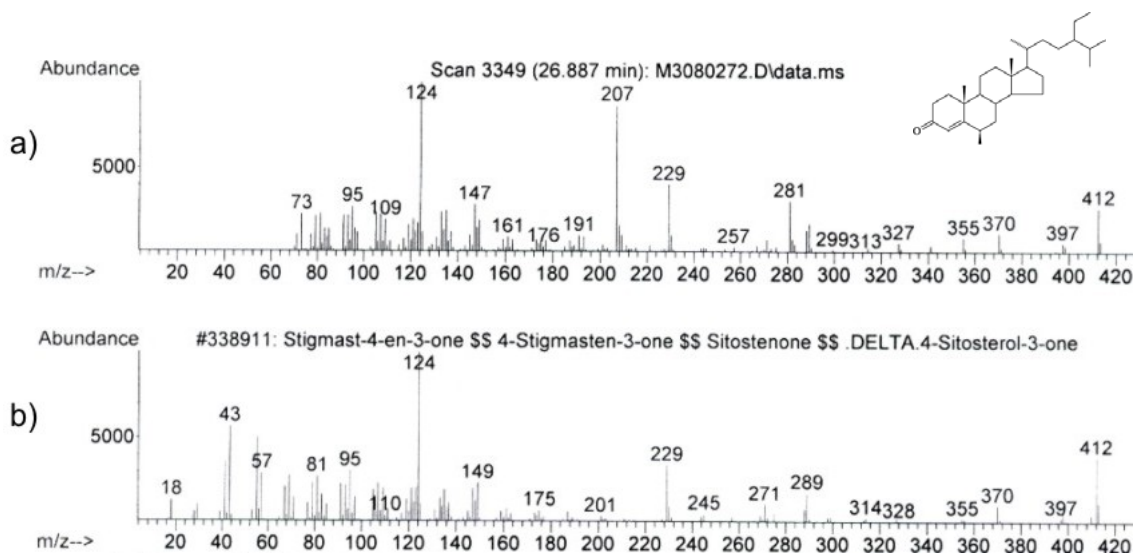


Figura 44 - Espectro de massas do sitostenona.
a) espectro obtido da amostra SGFH(12-13) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

I-2.1.3. Análise por CG/EM da fração SGFH(16-17)

A fração SGFH(16-17), eluída com diclorometano/metanol 1% da coluna, foi analisada por CG/EM após metilação com diazometano. A Figura 45 mostra o cromatograma obtido nessa análise.

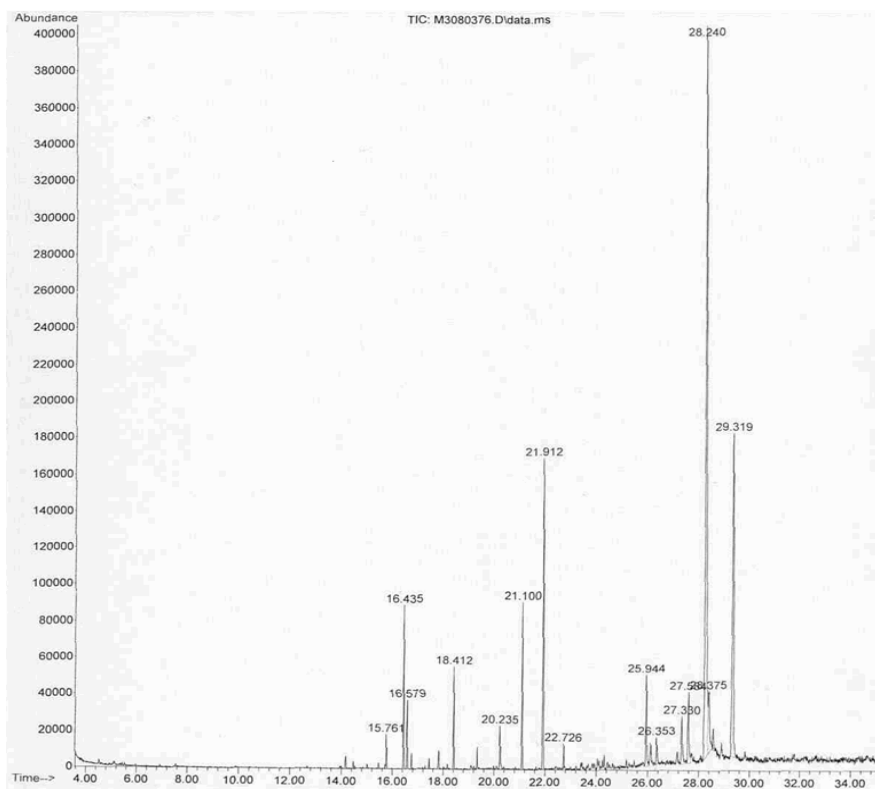


Figura 45 - Cromatograma obtido na análise da fração SGFH(16-17).

A substância majoritária da fração SGFH(16-17) foi o sitosterol, sendo outros esteróides identificados: estigmastenol, lanol e tremulona (Quadro 4).

Quadro 4 – Substâncias identificadas na fração SGFH(16-17).

TR (min)	Substância	Conc. (%)
15,8	Ftalato	0,80
16,4	Ácido hexadecanóico	3,79
16,6	Não identificado	1,84
18,4	Ácido heptadecanóico	2,35
20,2	Tetradecanal	1,36
21,1	Docosadieno	3,80
21,9	Ftalato	9,56
22,7	Não identificado	0,54
25,9	Não identificado	3,56
26,3	Lanol	1,23
27,3	Campesterol	2,43
27,5	Estigmasterol	3,36
28,2	Sitosterol	42,05
28,4	Estigmastenol	4,61
29,3	Tremulona	18,72

TR (min): tempo de retenção em minutos; Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM.

I-2.2. Fracionamento do extrato metanólico de *S. torvum*

Objetivando identificar o mesmo sesquiterpeno encontrado em *S. granuloseprosum*, denominado solavetivona, procedeu-se de forma semelhante ao fracionamento do extrato metanólico das raízes de *S. torvum*. Conforme já mencionado anteriormente (item I – 2.1.2), essa substância já foi encontrada em outras espécies do gênero e não foi descrita ainda para as plantas em estudo.

I-2.2.1. Análise por CG/EM da fração STFH(29-38)

A fração STFH(29-38), de aspecto oleoso, quando analisada por CCD, apresentou características de uma mistura de alto caráter lipofílico. Esta amostra, após metilação com diazometano, foi analisada por CG/EM e o cromatograma obtido encontra-se apresentado na Figura 46.

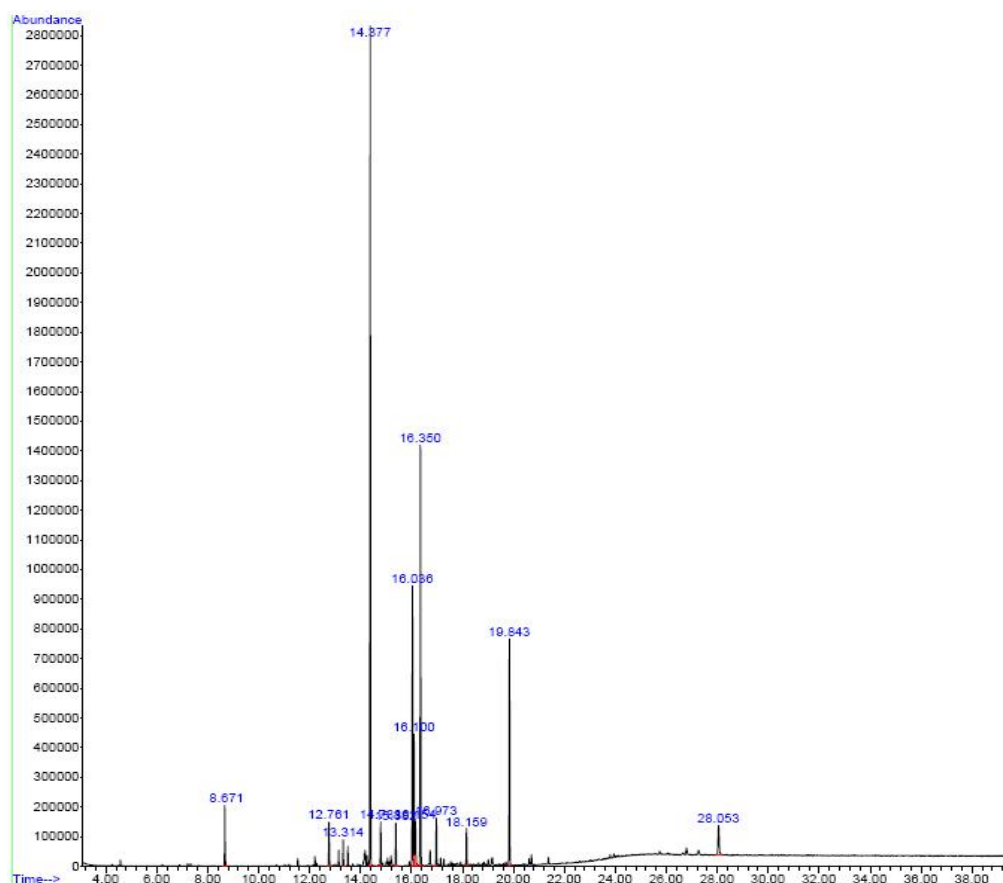


Figura 46 - Cromatograma obtido na análise da fração STFH(29-38).

A fração STFH(29-38) mostrou ser rica em ácidos graxos. A partir do perfil de fragmentação e comparação com dados da literatura e biblioteca de espectros, foi possível identificar as substâncias listadas no Quadro 5.

Quadro 5 - Substâncias identificadas na fração STFH(29-38).

TR (min)	Substância	Conc. (%)
8,67	Éster metílico do ácido 9-oxo -nonanóico	2,36
12,8	Benzoato de benzila	2,02
13,3	Éster metílico do ácido pentadecanóico	1,12
14,4	Éster metílico do ácido hexadecanóico	36,41
14,8	Não identificada	2,03
15,4	Éster metílico do ácido heptadecenóico	1,80
16,0	Éster metílico do ácido octadecadienóico	11,58
16,1	Éster metílico do ácido octadecenóico*	5,87
16,2	Éster metílico do ácido octadecenóico*	2,13
16,3	Éster metílico do ácido octadecanóico	18,27
16,9	Acetato de octadecadienol	1,95
18,1	Éster metílico do ácido eicosanóico	1,59
19,8	Ftalato	10,26
28,0	Não identificada	2,61

TR (min): tempo de retenção em minutos, Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM. * Isômeros.

Dentre os ácidos graxos identificados, foi observada a presença do ácido 9-oxo-nonanoico, evidenciado através de seu éster metílico. A análise do cromatograma mostrou predominância da substância que eluiu com tempo de retenção (TR) de 14,4 minutos, identificada como ácido palmítico (ácido hexadecanoico), seguida pelo ácido esteárico (ácido octadecanoico - TR 16,3 minutos). O benzoato de benzila, um potente acaricida, foi identificado em STFH(29-38), como pode ser observado através do seu perfil de fragmentação (Figura 47).

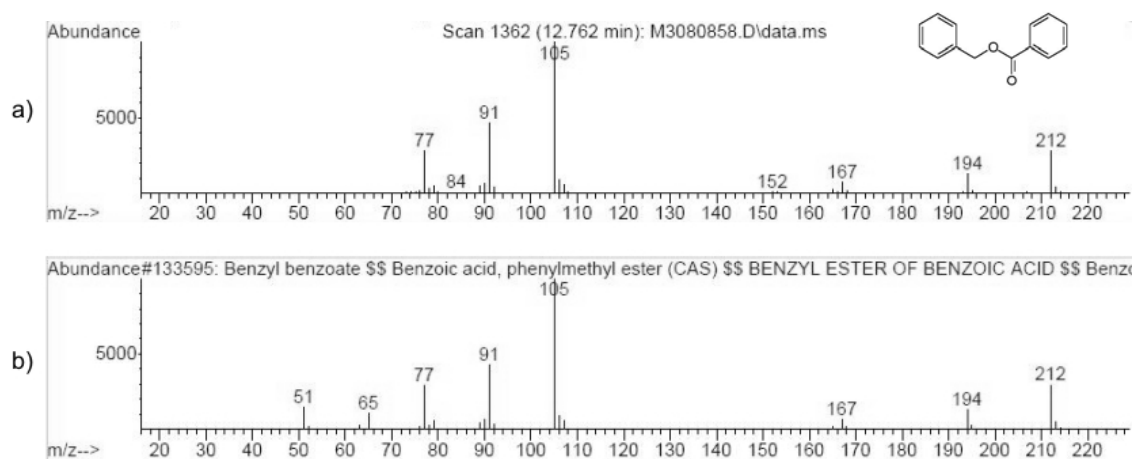


Figura 47 - Espectro de massas do benzoato de benzila.

a) espectro obtido da amostra STFH(29-38) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

I-2.2.2. Análise por CG/EM da fração STLP(1)

A fração STLP(1), após análise por CCD (hexano/acetato de etila 30%) e revelação com o reagente anisaldeído sulfúrico apresentou uma única mancha de coloração rosa intensa. Esse reagente é indicador da presença de esteróides, terpenos e saponinas (WAGNER & BLADT, 1995). A Figura 48 mostra o cromatograma obtido na análise por CG/EM de STLP(1).

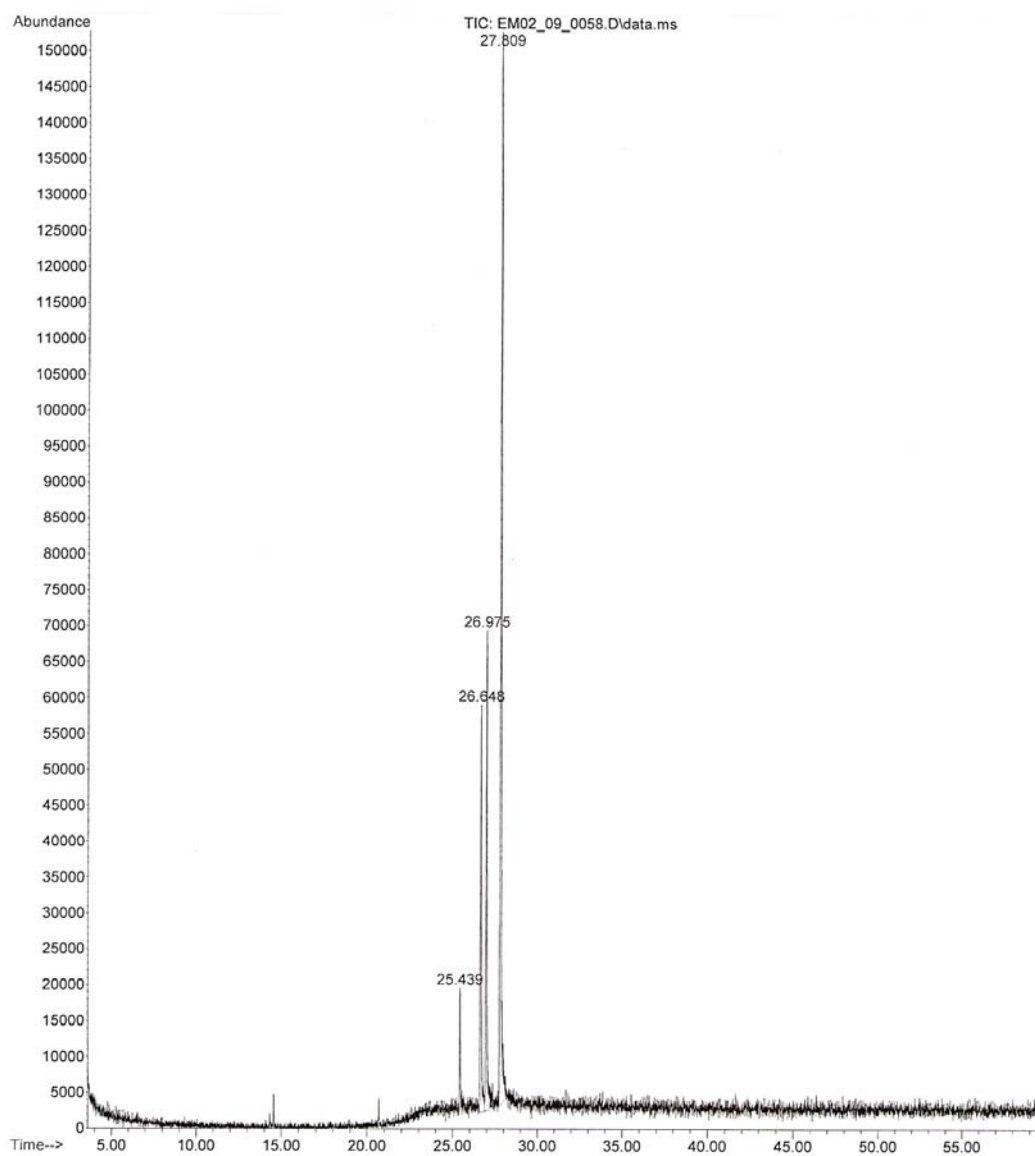


Figura 48 – Cromatograma obtido na análise da fração STLP(1).

A análise por CG/EM resultou na identificação de uma mistura de esteróides (Quadro 6), sendo o sitosterol a substância predominante na amostra.

Quadro 6 - Substâncias identificadas na fração STLP(1).

TR (min)	Substância	Conc. (%)
25,4	Lanol	4,10
26,7	Campesterol	19,28
26,9	Estigmasterol	22,08
27,8	Sitosterol	54,54

TR (min): tempo de retenção em minutos, Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM.

I-2.2.3. Análise por CG/EM da fração STS (14-15)

A fração STS(14-15), que eluiu da coluna em mistura de diclorometano/metanol a 1%, quando analisada por CCD, desenvolveu coloração laranja ao ser revelada com o reagente Liebermann-Burchard, sob aquecimento, seguida de inspeção sob lâmpada de luz UV em 254nm. Este mesmo comportamento foi observado para a fração SGFH(12-13), em *S. granulosoleprosum*, onde foi identificado o sesquiterpeno solavetivona.

Silva (2002), na investigação da presença de solavetivona nas espécies *Solanum jabrense*, *S. paludosum* e *S. crinitum*, usou este mesmo reagente para visualizar a solavetivona nas análises das frações por CCD. A solavetivona é uma substância oleosa e de coloração amarelada (SILVA, 2002). Assim, o aspecto oleoso e a cor amarelada da amostra em associação com o comportamento na coloração laranja ao ser revelada com o reagente Liebermann-Burchard ajudou na suposição da presença deste sesquiterpeno na fração STS(14-15). Deste modo, a mesma foi analisada por CG/EM. O perfil cromatográfico desta fração se encontra representado no cromatograma mostrado na Figura 49.

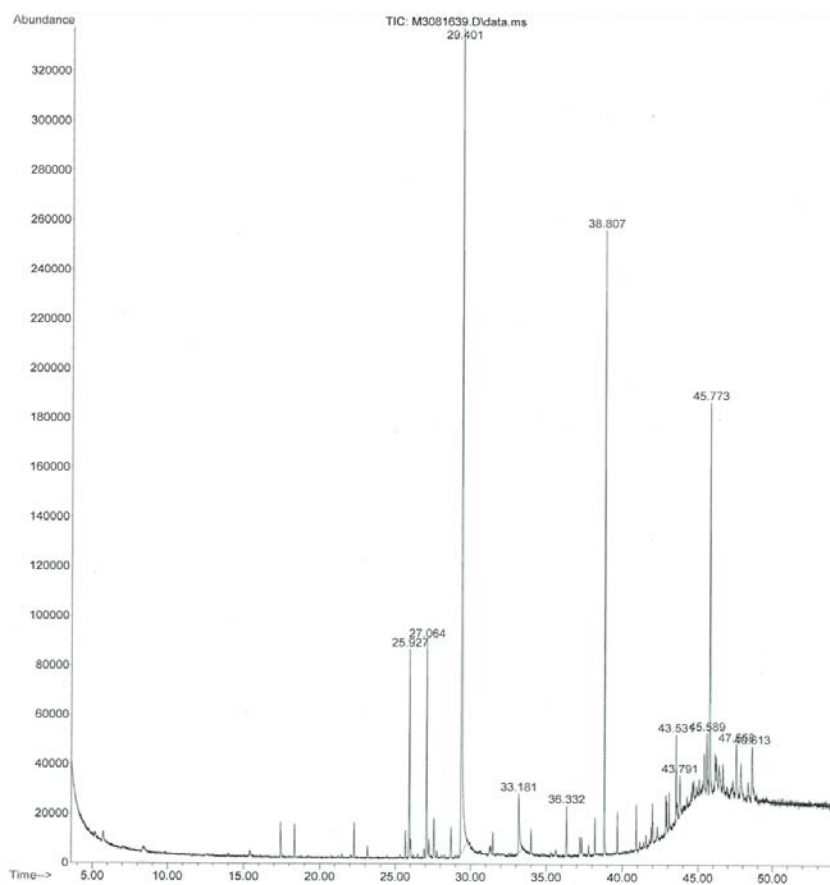


Figura 49 - Cromatograma obtido na análise da fração STS (14-15)

A análise do cromatograma e dos espectros de massas possibilitou verificar que o ácido palmítico é a substância majoritária na amostra (41,71%). O Quadro 7 mostra os tempos de retenção e as concentrações relativas das substâncias identificadas nessa amostra.

Quadro 7 - Substâncias identificadas na fração STS(14-15).

TR (min)	Substâncias	Conc. (%)
25,9	Solavetivona	5,83
27,1	Não identificada	7,11
29,4	Ácido hexadecanóico	41,71
33,2	Ácido octadecanóico	3,47
36,3	Não identificada	1,43
38,8	Ftalato	15,52
43,5	Não identificada	2,14
43,8	Não identificada	1,47
45,6	Não identificada	2,31
45,8	Tigogenona	12,65
47,6	Não identificada	3,25

TR (min): tempo de retenção em minutos; Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM.

Os fragmentos obtidos para a substância com TR igual a 25,9 minutos indicaram a presença do sesquiterpeno solavetivona, conforme pode ser observado no espectro de massas da Figura 50. Esta substância é descrita neste trabalho pela primeira vez para a espécie *S. torvum*. Assim, ressalta-se mais uma vez sua importância quimiotaxonômica no gênero *Solanum*, corroborando com o trabalho de Silva e colaboradores (2002).

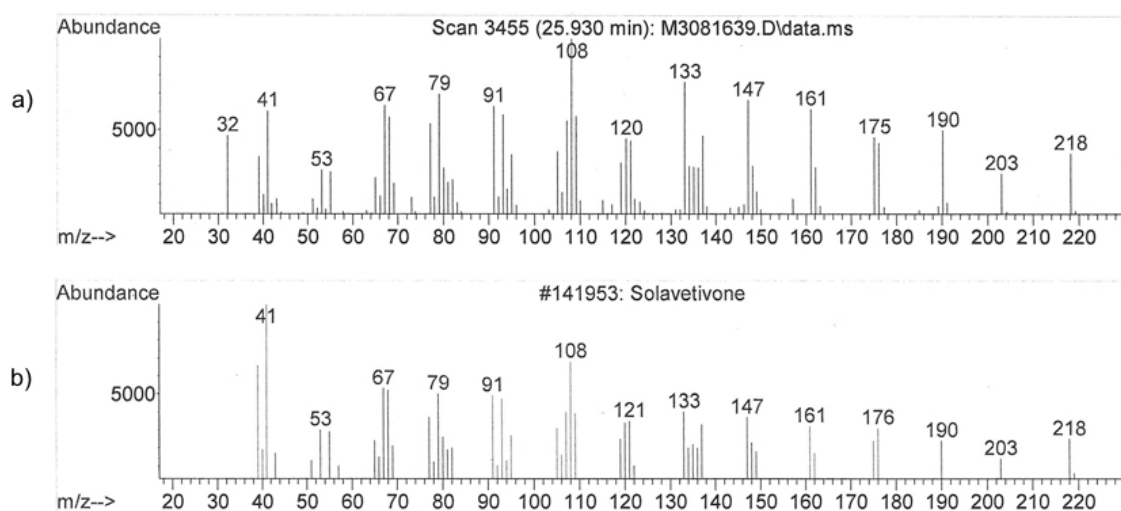


Figura 50 – Perfil de fragmentação da solavetivona presente em STS(14-15).
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

O espectro de massas da substância com TR de 45,8 minutos (Figura 51) apresentou fragmentos que sugerem a presença de uma substância com estrutura semelhante à de uma sapogenina esteróidica. O espectro de massas apresenta pico intenso com m/z 139, descrito por Djerassi (1970) como característico na fragmentação por impacto de elétrons de sapogeninas esteróidicas. O mecanismo proposto pelo autor para a formação desse fragmento encontra-se mostrado na Figura 52.

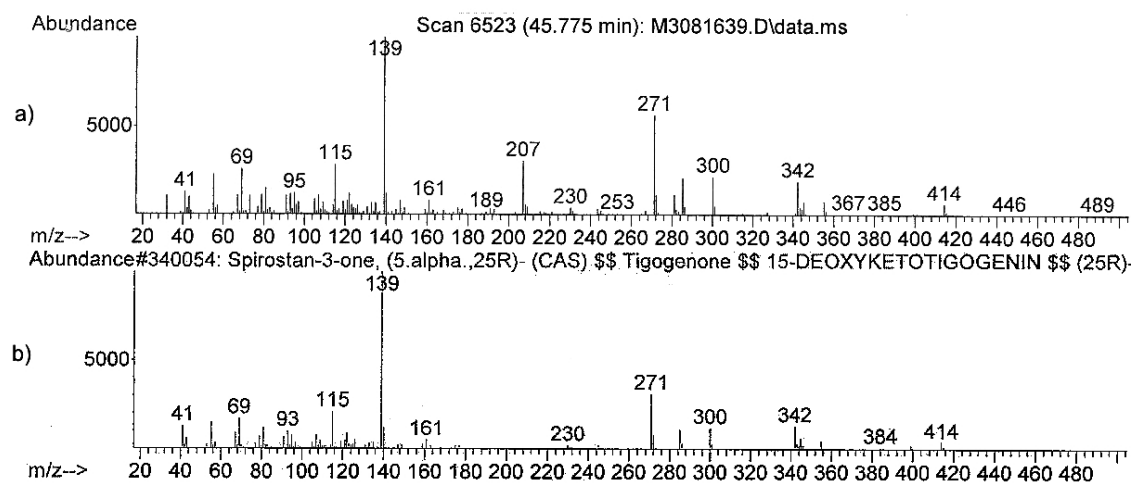


Figura 51 - Perfil de fragmentação da tigogenona.
a) espectro obtido da amostra STS(14-15) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

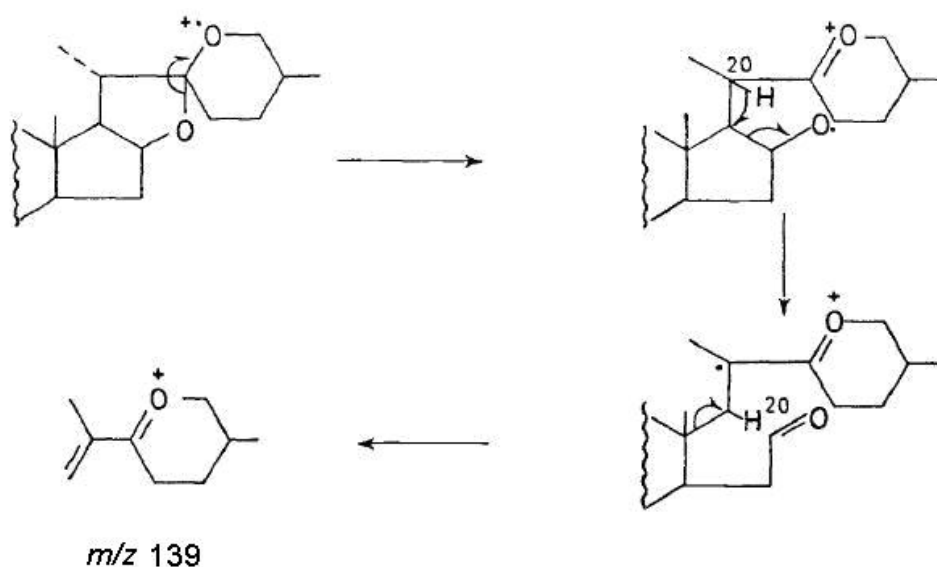


Figura 52 - Proposta de fragmentação para o íon m/z 139 para sapogeninas esteroidais.
(Djerassi, 1970)

A presença de um fragmento com m/z 300 no espectro de massas, também é indicativa da provável presença de uma sapogenina esteróidica, de acordo com Djerassi (1970), que propôs o seguinte esquema de fragmentação para este íon, quando o radical R é substituído por um oxigênio (Figura 53).

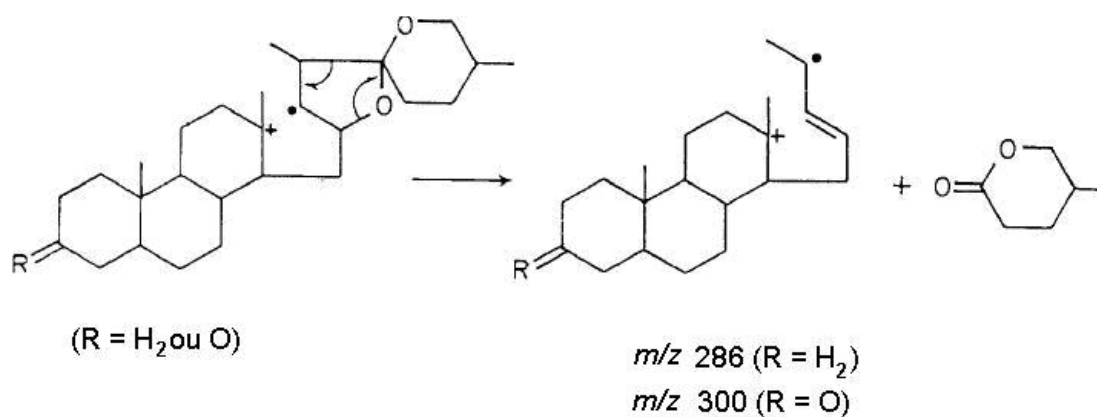


Figura 53 - Proposta de fragmentação para o íon m/z 300 para sapogeninas esteroidais. (Djerassi, 1970)

A presença do fragmento m/z 271 reforça a suposição do grupo químico proposto e da presença de um oxigênio na posição 3 da molécula, conforme pode ser visto no esquema de fragmentação apresentado na Figura 54.

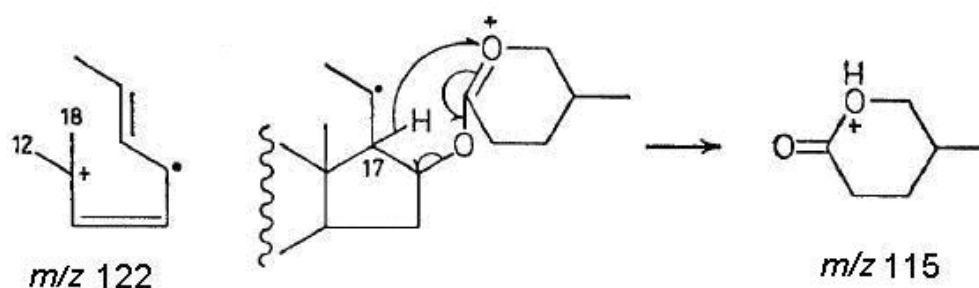


Figura 54 - Proposta de fragmentação para os íons m/z 122 e m/z 115 para sapogeninas esteroidais (Djerassi, 1970).

Um outro fragmento encontrado na literatura (Djerassi, 1970) para o esqueleto proposto é o que apresenta massa 342, conforme demonstrado na Figura 55, a seguir.

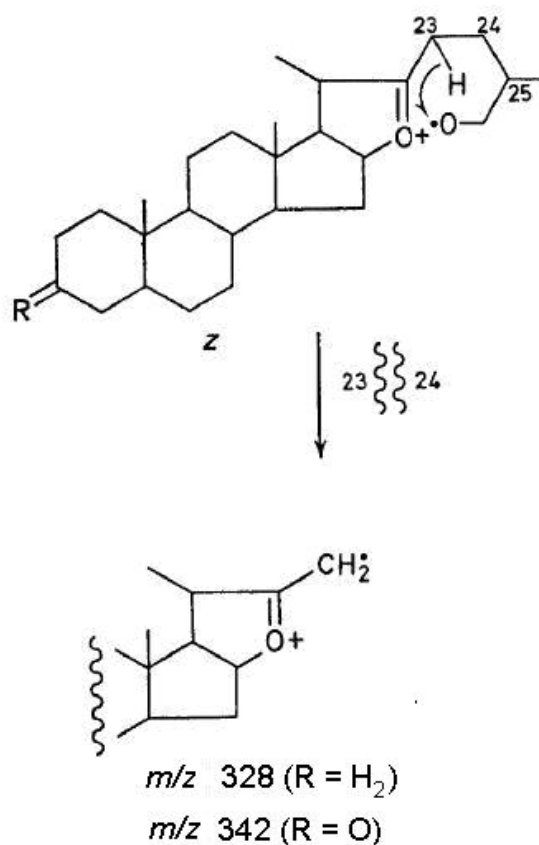


Figura 55 - Proposta de fragmentação para os ion m/z 342 para sapogeninas esteroidais. (Djerassi, 1970)

Assim, considerando o perfil de fragmentação da substância eluída em 45,8 minutos e em comparação com dados da literatura (Djerassi, 1970) e da biblioteca de espectros, pode-se sugerir a presença de uma sapogenina esteróidica, compatível com a tigogenona (Figura 56).

Essa substância está sendo descrita pela primeira vez neste trabalho para a espécie *Solanum torvum*.

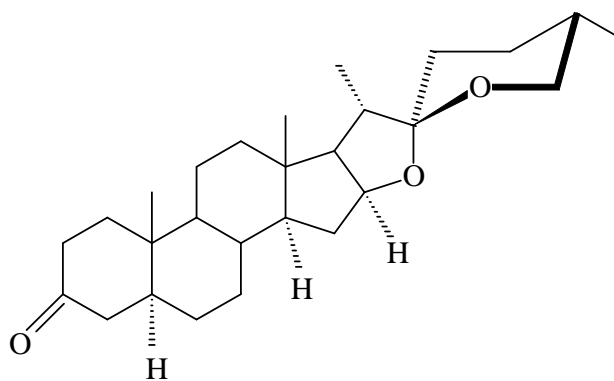


Figura 56 – Estrutura química da tigogenona.

Observando a estrutura química da tigogenona, percebe-se uma semelhança no esqueleto básico desta com duas substâncias citadas nos itens 1.2.3. e 1.3.3., a neoclorogenina e a paniculogenina, já descritas em outras espécies de *Solanum*, como *Solanum paniculatum* e *S. torvum* (pág. 14).

I-2.3. Fracionamento do extrato metanólico de *S. paniculatum*

I-2.3.1. Análise por CG/EM da fração SPFH(7)

A fração SPFH(7), eluída com diclorometano 100% da coluna, apresentou aspecto oleoso e foi analisada por CG/EM. O cromatograma obtido pode ser observado na Figura 57.

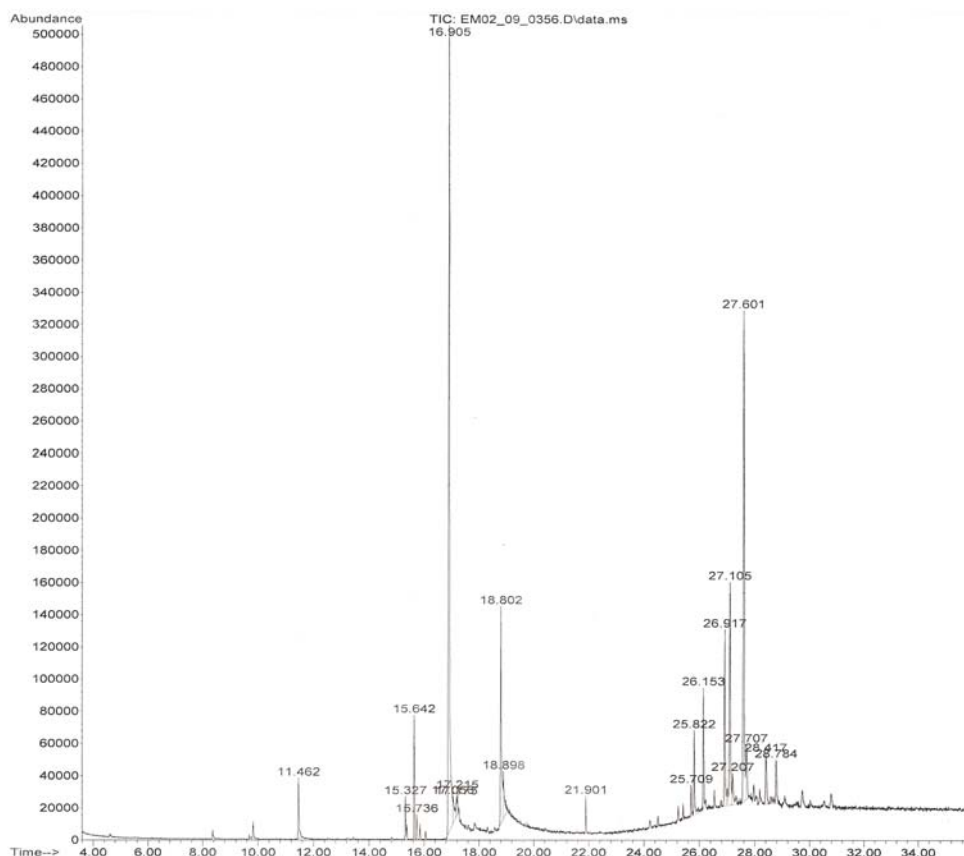


Figura 57 - Cromatograma obtido na análise da fração SPFH(7).

A fração SPFH(7) mostrou seu caráter lipolífico através da presença predominante de ácidos graxos e esteróides, no qual o ácido hexadecanóico (33,01%) mostrou ser a substância majoritária na amostra (Quadro 8).

Quadro 8 - Substâncias identificadas na fração SPFH(7)

TR (min)	Substâncias	Conc. (%)
11,5	Não identificada	1,94
15,3	4,4a,5,6,7,8-hexaidro-4,4a-dimetil-2(3H)-naftalenona	0,86
15,4	Não identificada	3,03
16,9	Ácido hexadecanóico	33,01
18,8	Ácido octadecanóico	7,42
21,9	Ftalato	0,92
25,8	Não identificada	2,66
26,1	Lanol	3,18
26,9	Campesterol	5,91
27,1	Estigmasterol	8,48
27,6	Sitosterol	18,02
28,4	Tremulona	2,32
28,8	Esteróide não identificado	1,96

TR (min): tempo de retenção em minutos; Conc.(%): concentrações calculadas em porcentagem de área da análise por CG/EM.

Apesar de resultados não conclusivos, a substância eluída com TR de 15,3 minutos (Figura 58) apresenta um perfil de fragmentação semelhante à substância 4,4a,5,6,7,8-hexaidro-4,4a-dimetil-2(3H)-naftalenona, conhecida como nootkatone. Esta substância já foi encontrada em outra Solanaceae, *Nicotiana tabacum* (KAWASAKI *et al.*, 1998), e mostrou ter propriedades antiúlcera e inseticida contra *Drosophila melangaster* (XIE *et al.*, 2009).

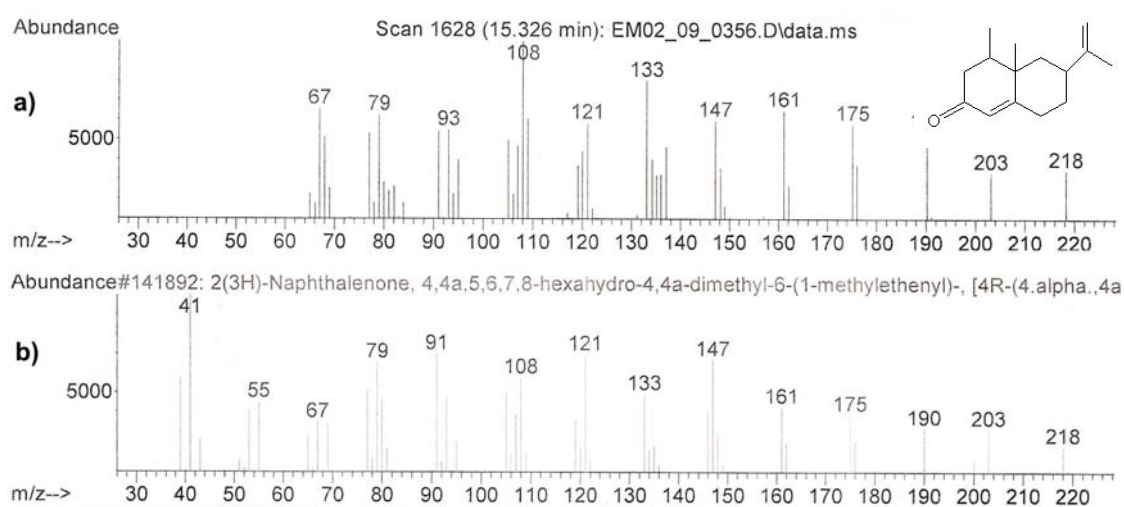


Figura 58 - Perfil de fragmentação da 4,4a,5,6,7,8-hexaidro-4,4a-dimetil-2(3H)-naftalenona.
a) espectro obtido da amostra SPFH(7) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

I-2.3.2. Análise por CG/EM da fração SPFH(14)

A fração SPFH(14), eluída da coluna com diclorometano/metanol 1%, apresentou aspecto cristalino e coloração laranja. O cromatograma obtido na análise dessa fração por CG/EM está apresentado na Figura 59.

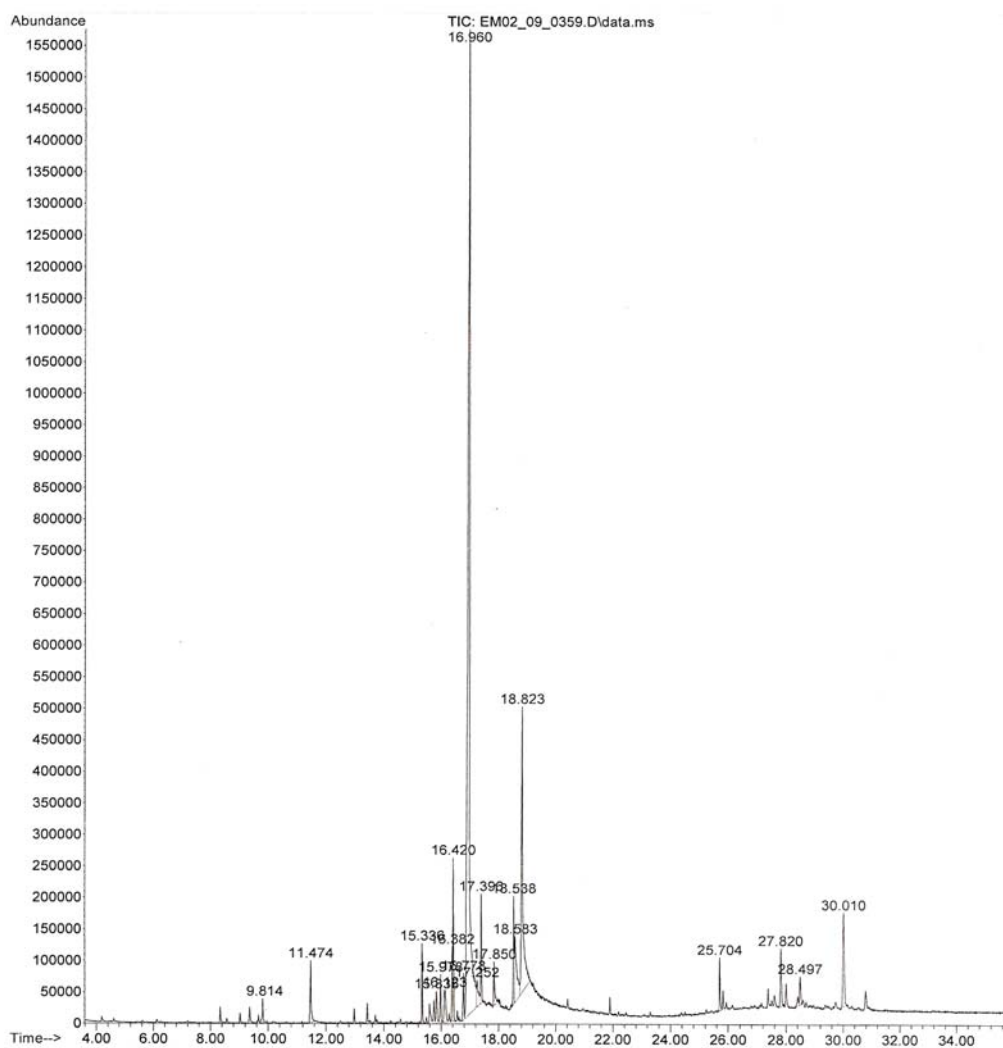


Figura 59 – Cromatograma obtido na análise de SPFH(14).

A fração SPFH(14) apresentou três grupos de substâncias distintos, conforme pode ser observado no cromatograma. Foi possível identificar aldeído, álcool, sesquiterpeno, ácidos graxos e sapogeninas, sendo o ácido hexadecanóico a substância majoritária na amostra (54,17%), como mostrado no Quadro 9.

Quadro 9 - Substâncias identificadas na fração SPFH(14)

TR (min)	Substâncias	Conc. (%)
11,5	Nonenal	1,90
15,3	Sesquiterpeno não identificado	1,54
15,9	Jasmololona	1,12
16,1	Sesquiterpeno não identificado	1,74
16,3	9,10-diidrocapsenona	1,52
16,4	Não identificada	3,23
16,9	Ácido hexadecanóico	54,17
17,8	Ácido heptadecanóico	1,35
18,5	Ácido Octadecadienóico*	2,78
18,6	Ácido Octadecadienóico*	3,84
18,8	Ácido octadecanóico	12,44
25,7	Não identificada	1,25
27,8	Tigogenona	1,83
28,5	Sapogenina não identificada	0,87
30,0	Diosgenona	3,85

TR (min): tempo de retenção em minutos, Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM. * Isômeros.

A substância que eluiu com TR de 15,9 minutos apresentou um perfil de fragmentação indicativo do sesquiterpeno jasmololona, como pode ser observado na Figura 60. A jasmololona é um álcool envolvido na formação das piretrinas, substâncias com forte atividade inseticida encontrada naturalmente em plantas do gênero *Chrysanthemum*, família Asteraceae (KUMAR, SINGH & BHAKUNI, 2005; ODINGA & ANGEDU, 2003). A jasmololona já foi encontrada no gênero *Bidens*, da mesma família (Li *et al.*, 2008). Considerando que, até onde se sabe, esta substância não foi encontrada ainda em Solanaceae, seria necessário o isolamento e uso de outras técnicas, além da CG/EM, para a confirmação da sua estrutura química.

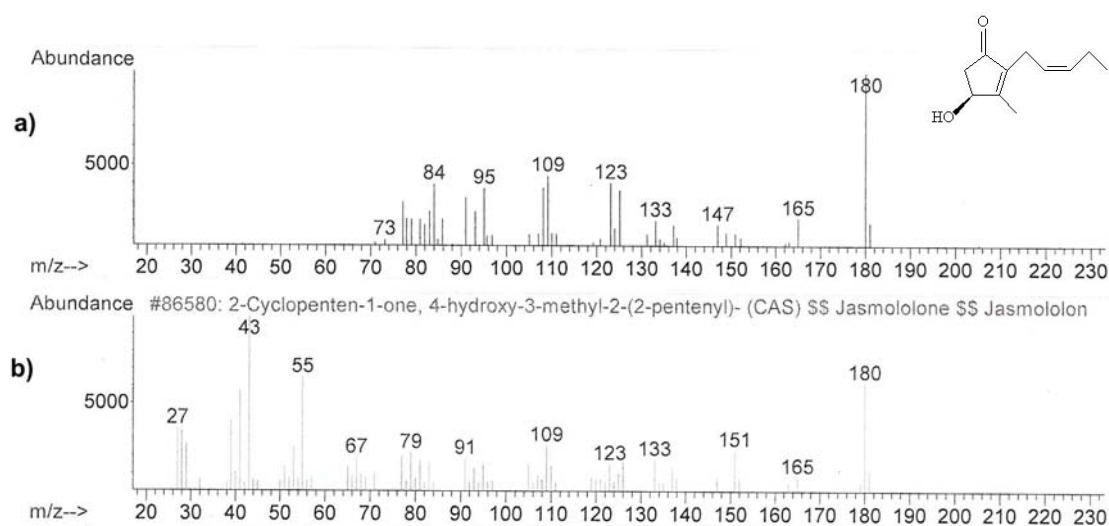


Figura 60 - Perfil de fragmentação da jasmololona.
a) espectro obtido da amostra SPFH(14) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

O perfil de fragmentação da substância eluída em 16,3 minutos indica a presença do sesquiterpeno 9,10-diidrocapsenona, já isolada de outra Solanaceae, a espécie *Capsicum annuum*. A 9,10-diidrocapsenona é uma fitoalexina e é apontada como possível catabólito do capsidiol em culturas de *Capsicum annuum* (WHITEHEAD, THREFALL & EWING, 1987). O espectro de massas da substância com TR de 16,1 minutos sugere um esqueleto básico comum com a 9,10-diidrocapsenona, apresentando perfil de fragmentação compatível com sesquiterpenos.

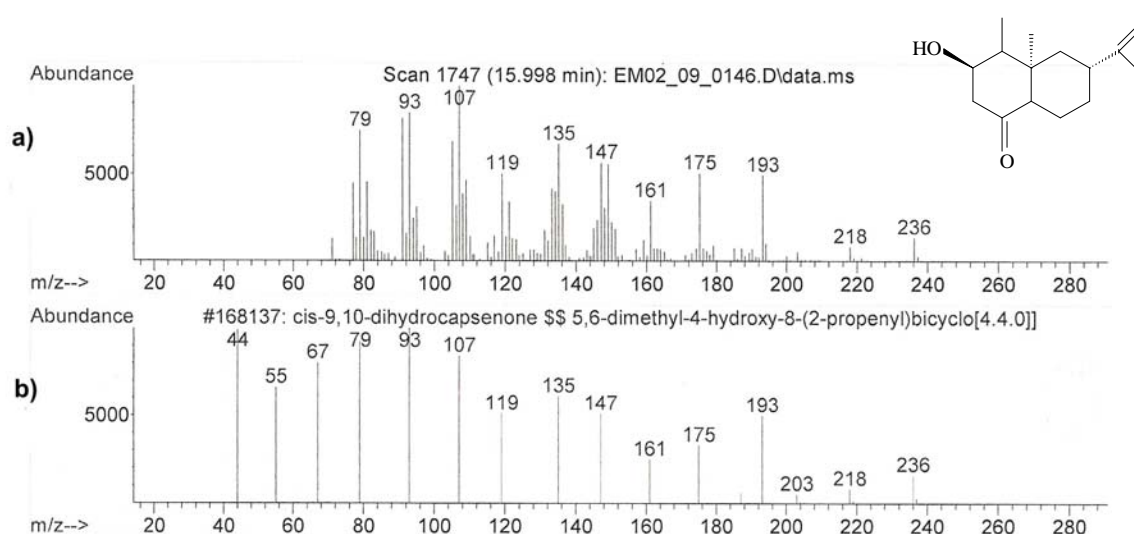


Figura 61 - Perfil de fragmentação da 9,10-diidrocapsenona.
a) espectro obtido da amostra SPFH(14) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

O grupo apresentando substâncias com tempo de retenção após 27 minutos mostrou espectros de massas concordantes com esqueletos de sapogeninas esteróidicas. O perfil de fragmentação da substância eluída com TR de 27,8 minutos é compatível com a sapogenina tigogenona (Figura 62).

Essa substância foi identificada em *Solanum torvum* e também está sendo descrita pela primeira vez neste trabalho para a espécie *S. paniculatum*.

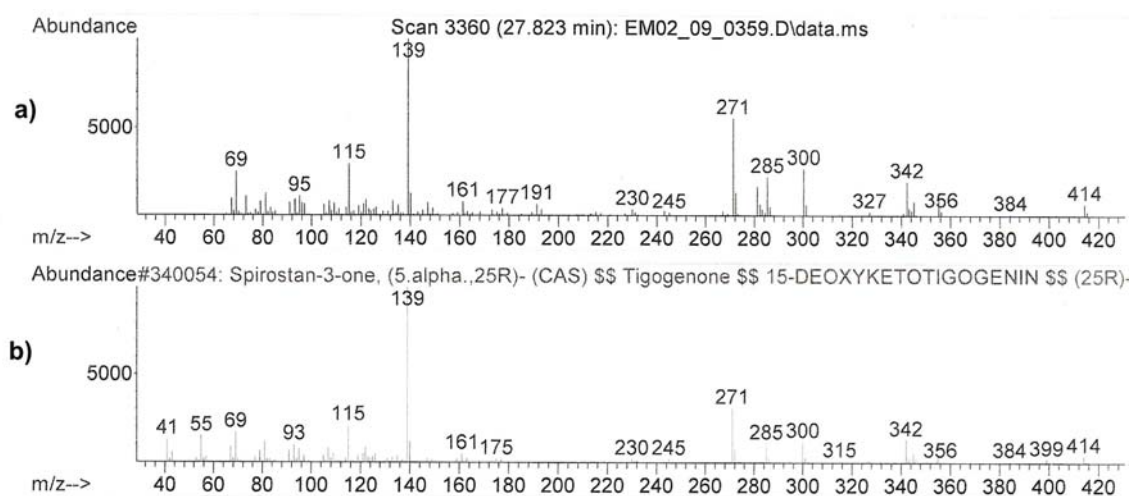


Figura 62 - Perfil de fragmentação da tigogenona.

a) espectro obtido da amostra SPFH(14) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

A substância com TR de 30,0 minutos apresentou perfil de fragmentação que sugere ser de uma outra sapogenina, a diosgenona (Figura 63). O espectro de massas apresenta pico intenso com m/z 139, descrito por Djerassi (1970) como característico na fragmentação por impacto de elétrons de sapogeninas esteróidicas, conforme já discutido no item I- 2.2.3.

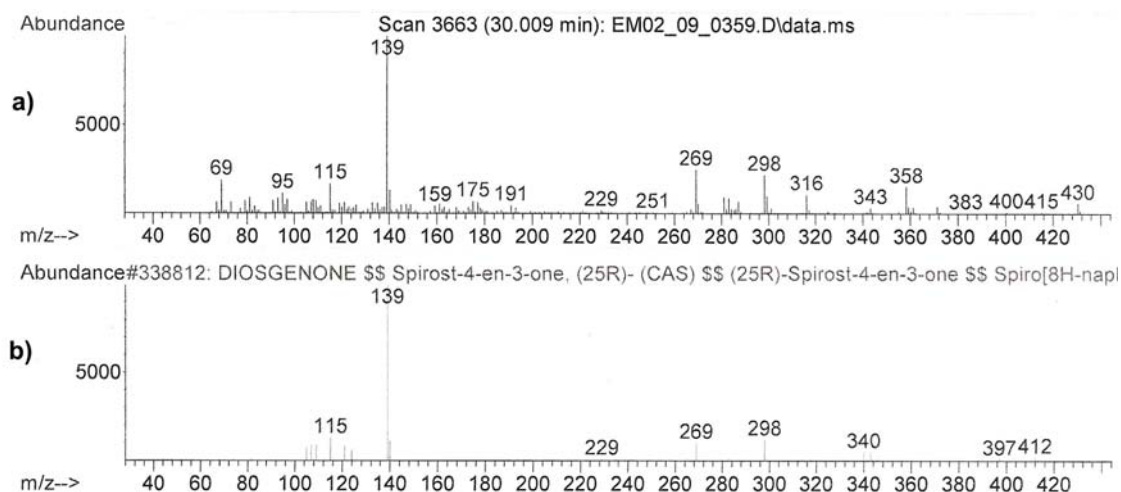


Figura 63 - Perfil de fragmentação da diosgenona.
a) espectro obtido da amostra SPFH(14) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

A diosgenona já foi isolada das partes aéreas de *S. nudum* (SAEZ *et al.*, 1998) e é formada a partir da diosgenina. Esta, por sua vez, também está envolvida na formação da tigogenona e também da progesterona, tendo grande significância na síntese de anticoncepcionais a partir de produtos naturais (Figura 64).

A diosgenona está sendo descrita pela primeira vez neste trabalho para a espécie *S. paniculatum*.

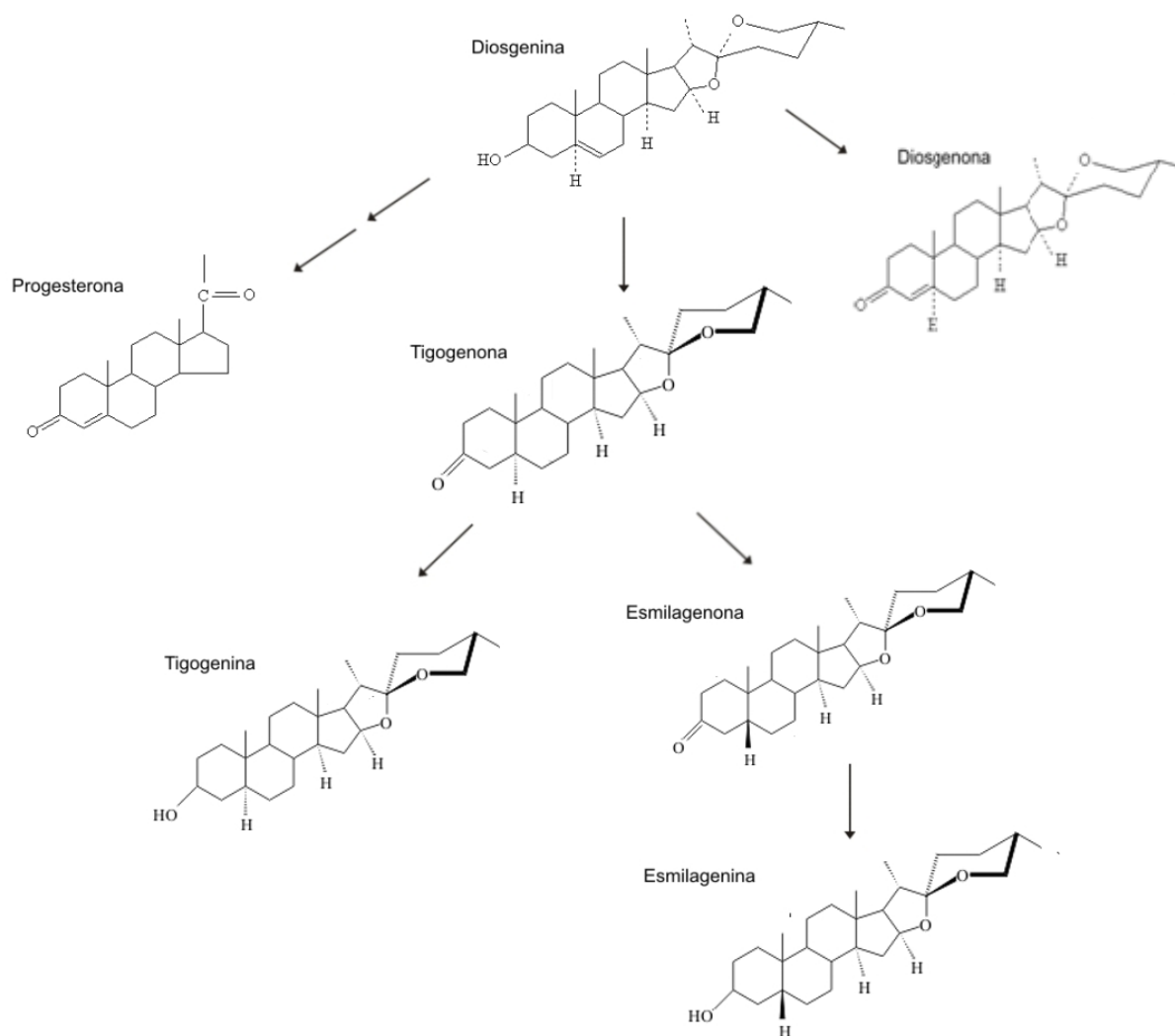


Figura 64 – Rota biossintética de algumas sapogeninas esteróidicas.
(Adaptado de MARKER, TSUKAMOTO & TURNER, 1940).

I-2.4. Fracionamento do extrato metanólico de *S. mauritianum*

I-2.4.1. Análise por CG/EM da fração SMFH(13)

A fração SMFH(13), eluída com diclorometano/metanol 1% da coluna, apresentou aspecto oleoso e foi analisada por CG/EM. O cromatograma obtido na análise por CG/EM está apresentado na Figura 65.

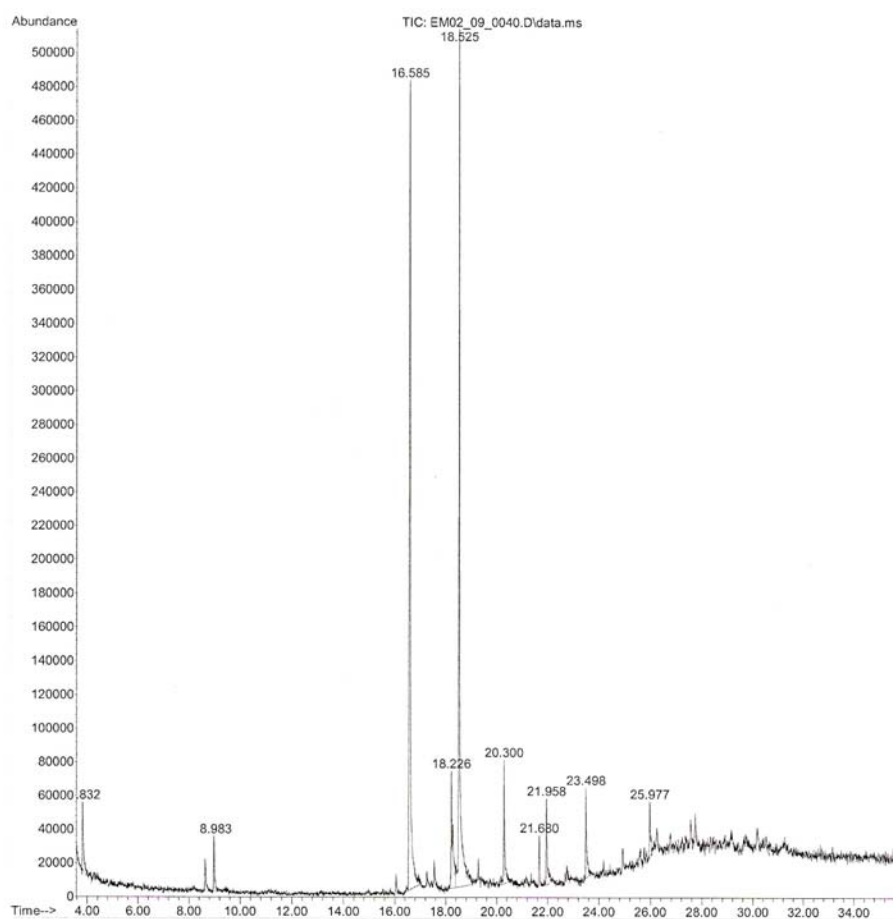


Figura 65 – Cromatograma obtido na análise de SMFH(13).

Essa fração mostrou ser rica em ácidos graxos, sendo o ácido octadecanóico (37,21%) e o ácido hexadecanóico (34,83%) os componentes predominantes na amostra. Além de ácidos graxos também foram identificadas outras substâncias que encontram-se apresentadas no Quadro 10.

Quadro 10 - Substâncias identificadas na fração SMFH(13)

TR (min)	Substâncias	Conc. (%)
3,83	Heptenal	2,87
8,98	Decadienal	1,97
16,6	Ácido hexadecanóico	34,83
18,2	Ácido octadecadienóico	7,29
18,5	Ácido octadecanóico	37,21
20,1	Ácido eicosanóico	5,06
21,7	Ftalato	1,31
21,9	Ácido docosanóico	3,79
23,5	Não identificada	3,50
25,9	Acetato de tocoferol	2,16

TR (min): tempo de retenção em minutos, Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM.

A substância que eluiu com TR de 25,9 minutos foi identificada como acetato de tocoferol através de seu perfil de fragmentação, conforme mostrado na Figura 66.

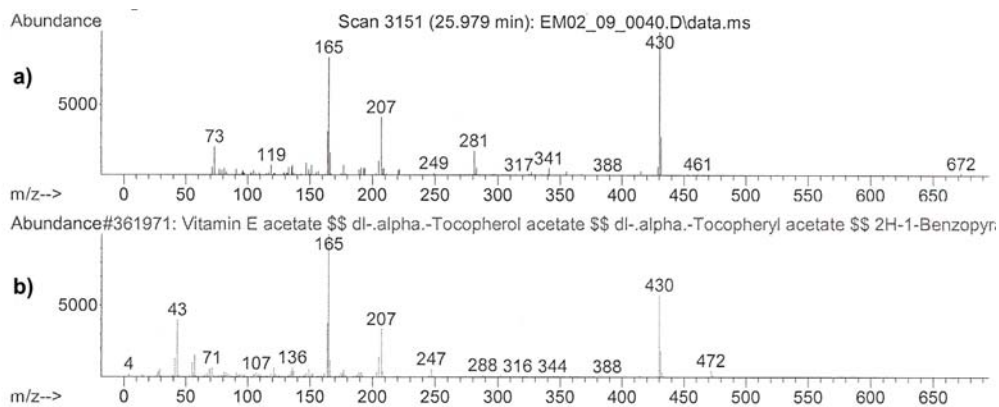


Figura 66 - Perfil de fragmentação do acetato de tocoferol.
a) espectro obtido da amostra SMFH(13) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

I-2.4.2. Análise por CG/EM da fração SMFH(15)

A fração SMFH(15), eluída da coluna com diclorometano/metanol 5%, foi a segunda obtida em maior quantidade (24,0 mg). A Figura 46 mostra o cromatograma obtido mediante essa análise.

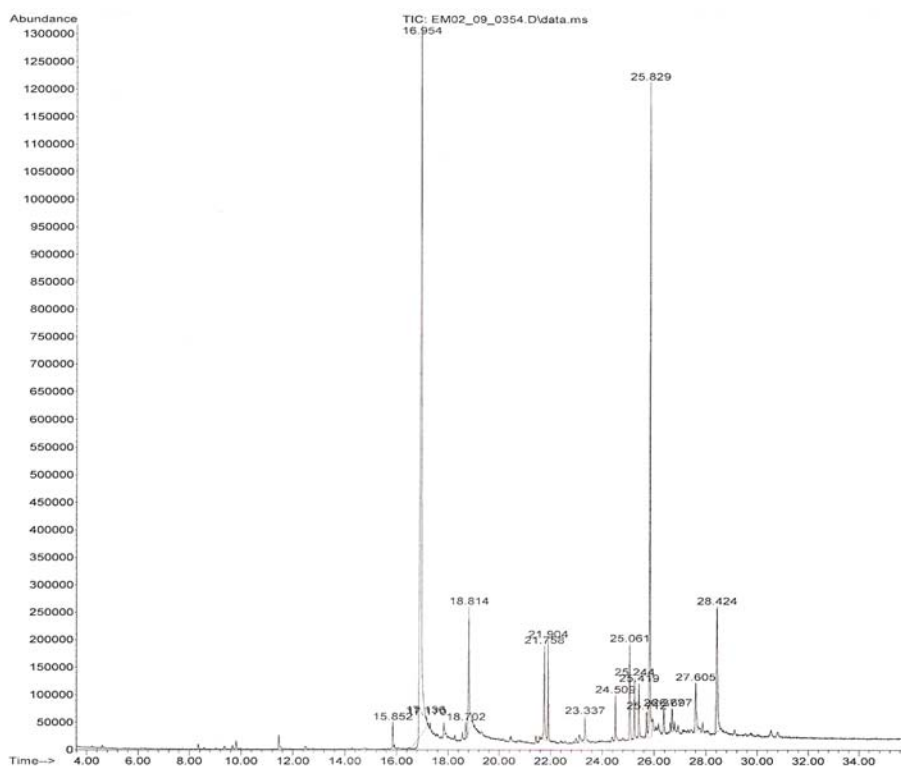


Figura 67 – Cromatograma obtido na análise de SMFH(15).

A análise do cromatograma e dos espectros de massas possibilitou verificar que o ácido hexadecanóico é a substância majoritária na amostra (42,80%). O Quadro 11 mostra os tempos de retenção e as concentrações relativas das substâncias identificadas nessa amostra.

Quadro 11 – Substâncias identificadas em SMFH(15).

TR (min)	Substâncias	Conc. (%)
15,8	Ftalato	0,60
16,9	Ácido hexadecanóico	42,80
18,7	Ácido heptadecanóico	0,45
18,8	Ácido octadecanóico	5,18
21,7	Éster etílico 2-hidróxi-1-(hidróxi-metil) do ácido hexadecanóico	3,64
21,9	Ftalato	2,76
23,3	Não identificado	1,35
24,5	4,6-colestadien-3 β -ol	1,50
25,0	Esteróide não identificado	3,53
25,8	Não identificada	20,75
27,6	Beta-sitosterol	2,73
28,4	Tremulona	28,4

TR (min): tempo de retenção em minutos, Conc.(%): concentrações calculadas em percentagem de área da análise por CG/EM.

Dentre os esteróides encontrados, a tremulona está presente em maior concentração na amostra (28,4%). Outro esteróide eluído em 24,5 minutos foi identificada como 4,6-colestadien-3 β -ol através de seu perfil de fragmentação, conforme mostrado na Figura 68.

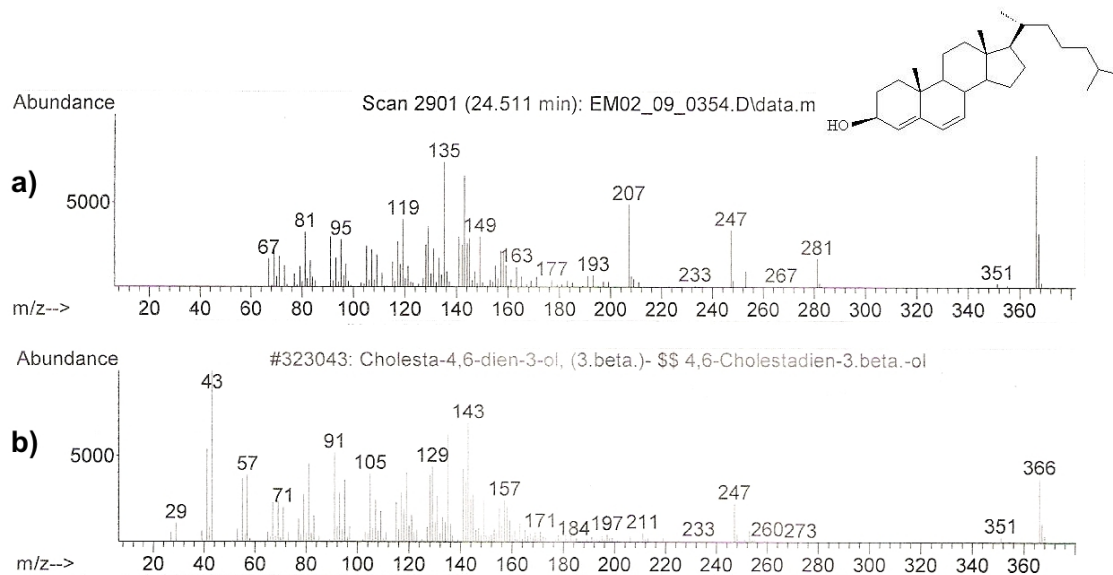


Figura 68 - Perfil de fragmentação do 4,6-colestadien-3 β -ol.
a) espectro obtido da amostra SMFH(15) b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

CAPÍTULO II: Análise da fração volátil das folhas e frutos de *Solanum mauritianum* Scop., *Solanum torvum* Sw., *Solanum paniculatum* L. e *Solanum granulosoleprosum* Dun.

II-1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

II-1.1. Obtenção e análise da fração volátil das folhas e frutos

Cerca de 150 g das folhas frescas de *S. mauritianum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e 190g das folhas frescas de *S. granulosoleprosum* foram submetidas à destilação por hidrodestilação em aparelho de Clevenger modificado durante duas horas. Antes do primeiro refluxo foram coletados 13 ml do líquido condensado e mantidos sob refrigeração até o final da extração, quando foram coletados mais 23 ml. Após reunião das amostras e partição com diclorometano obteve-se a fração volátil das folhas de cada uma das espécies que foram codificadas como SMFV, STFV, SPFV e SGFV, respectivamente. O mesmo procedimento foi repetido para a obtenção de voláteis dos frutos de *S. mauritianum* (215 g), *S. torvum* (500 g), *S. paniculatum* (200 g) e *S. granulosoleprosum* (400 g). A fração volátil obtida dos frutos das quatro espécies foram denominadas SMFrV, STFrV, SPFrV e SGFrV, respectivamente. Todas as frações foram mantidas sob refrigeração até o momento da análise que foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

II-2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não foi encontrado, até o momento, nenhum estudo sobre a composição volátil das quatro espécies em estudo, logo o perfil volátil de suas folhas e frutos foram avaliados com o intuito de contribuir com o conhecimento químico da espécie.

II-2.1. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de *S. mauritianum* (SMFV)

A Figura 69 mostra o cromatograma de SMFV obtido por CG/EM:

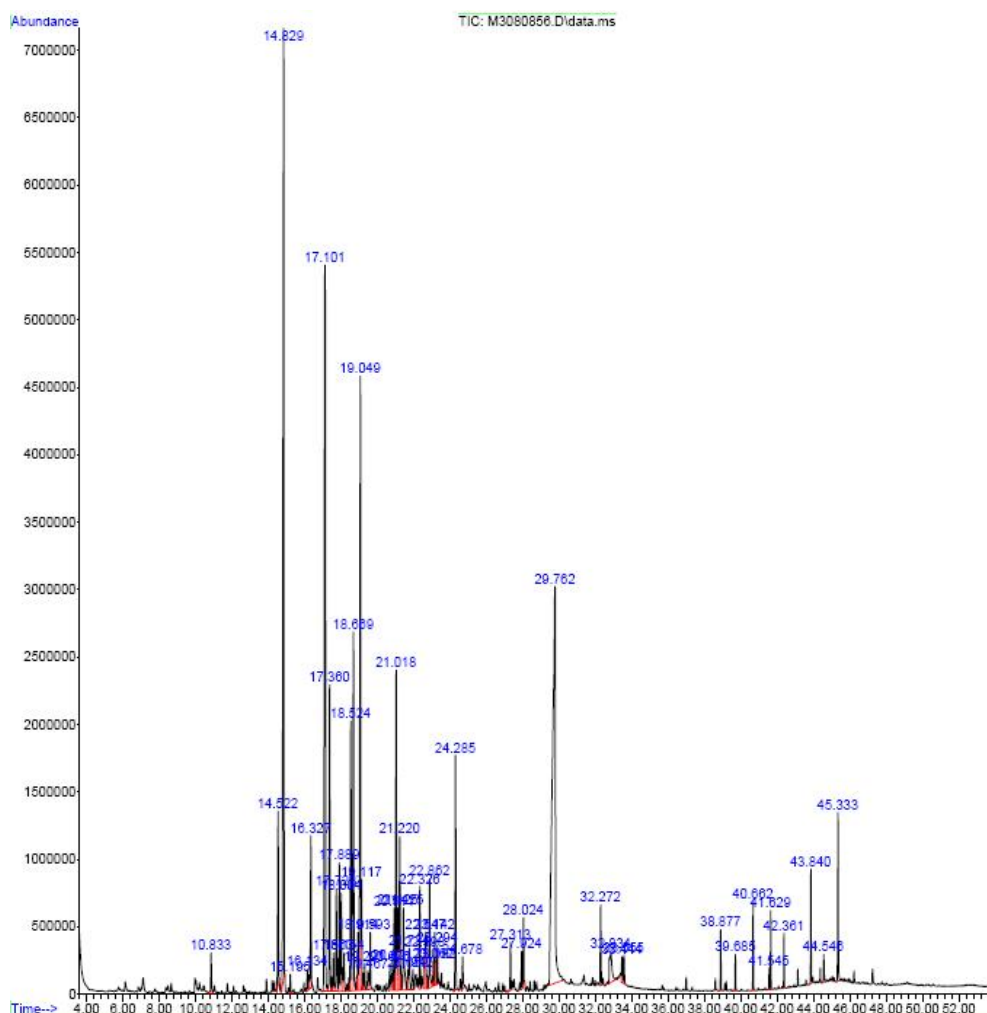


Figura 69 – Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de *S. mauritianum* (SMFV).

A análise do óleo essencial das folhas obtido por hidrodestilação permitiu identificar várias substâncias, sendo ácido palmítico (17,47%), bicicloelemeno (12,24%), *trans*-cariofileno (12,08%) e biciclogermacreno (7,43%) os componentes majoritários. O Quadro 12 mostra as substâncias identificadas, os tempos de retenção em que foram eluídas da coluna, os

índices de Kóvats e os encontrados na literatura (ADAMS, 1995) e a concentração percentual das substâncias na amostra.

Quadro 12 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de *S. mauritianum* (SMFV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
Butanoato de cis-3-hexenila	10,83	1182	1186	0,47
2,4 decadienal	14,52	1315	1314	1,86
Delta-elemeno	14,82	1327	1339	12,24
α -cubebeno	15,19	1341	1351	0,19
β -bourboneno	16,13	1376	1384	0,25
β -elemeno	16,33	1383	1391	1,62
<i>Trans</i> -cariofileno	17,10	1411	1418	12,08
β -gurjuneno	17,36	1422	1432	3,26
Aromadendreno	17,56	1430	1439	0,46
α -guaiano	17,72	1437	1439	1,25
Diidroaromadendrano	17,89	1445	1459	1,44
α -humuleno	18,00	1448	1454	1,17
Muurolo-4(14),5-dieno	18,15	1454	1460	0,51
gama-gurjuneno	18,52	1468	1473	3,00
gama-muurolo	18,66	1473	1477	4,54
β -guaiano	18,91	1482	1490	0,74
Biciclogermacreno	19,04	1487	1494	7,43
Epizonareno	19,11	1490	1497	1,03
Farneseno	19,29	1496	1508	0,25
gama-cadineno	19,46	1503	1513	0,60
Cubebol	19,59	1509	1514	0,60
Nerolidol	20,67	1555	1564	0,37
Ledol	20,81	1560	1565	0,39
Benzoato de hexenila	20,91	1564	1570	0,86
Espatuleno	21,01	1568	1576	3,70
Óxido de cariofileno	21,12	1573	1581	1,08
Globulol	21,29	1577	1583	2,09
Viridiflorol	21,42	1585	1590	1,27
β -biotol	21,65	1594	1609	0,21
Isolongifolanona	21,73	1597	1618	0,64
Não identificado	21,94	1606	NI	0,30
<i>Trans</i> -isolongifolanona	22,32	1626	1618	1,10
Tau-muurolo	22,59	1635	1641	0,59
Iso-thujopsanona	22,64	1637	1637	0,69
α -cadinol	22,86	1646	1653	1,29
14-hidróxi-9-epi- β -cariofileno	23,06	1655	1664	0,24
Salicilato de hexila	23,14	1658	1675	0,59
Khusinol	23,19	1660	1674	0,20
14-hidróxi- α -humuleno	23,29	1665	1709	0,37
heptadecano	24,28	1706	1700	2,40
Não identificado	24,67	1722	NI	0,39
Ftalato	27,31	1853	-	0,48
Ácido palmítico (hexadecanóico)	29,76	1967	-	17,47
Não identificado	32,27	2098	NI	0,83
Total quantificado				92,54

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI - não identificado.

Os espectros de massas de algumas substâncias identificadas são mostrados a seguir.

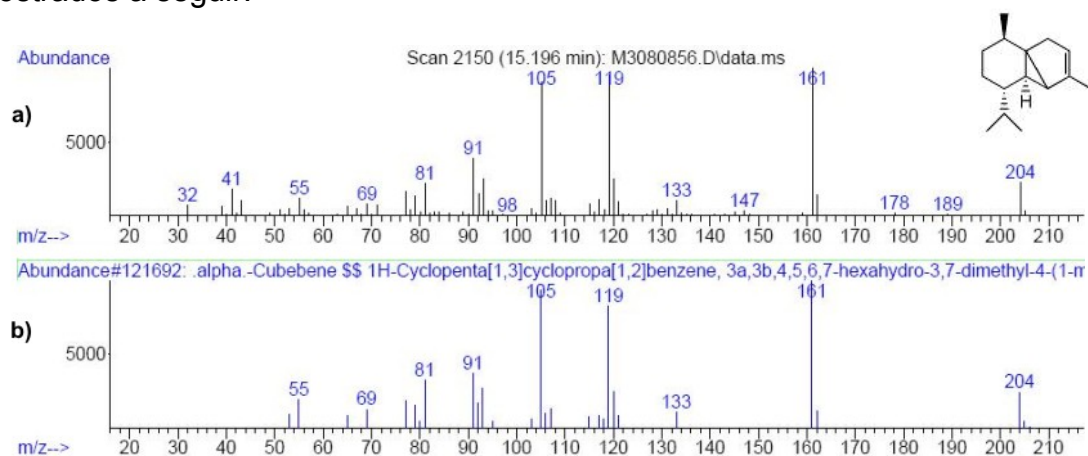


Figura 70 - Espectro de massas do α -cubebeno.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

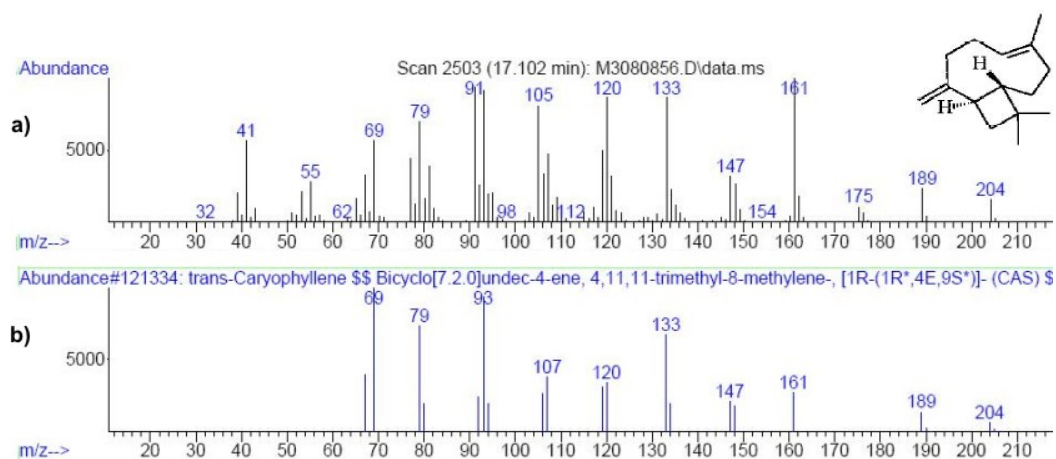


Figura 71 - Espectro de massas do *trans*-cariofileno.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

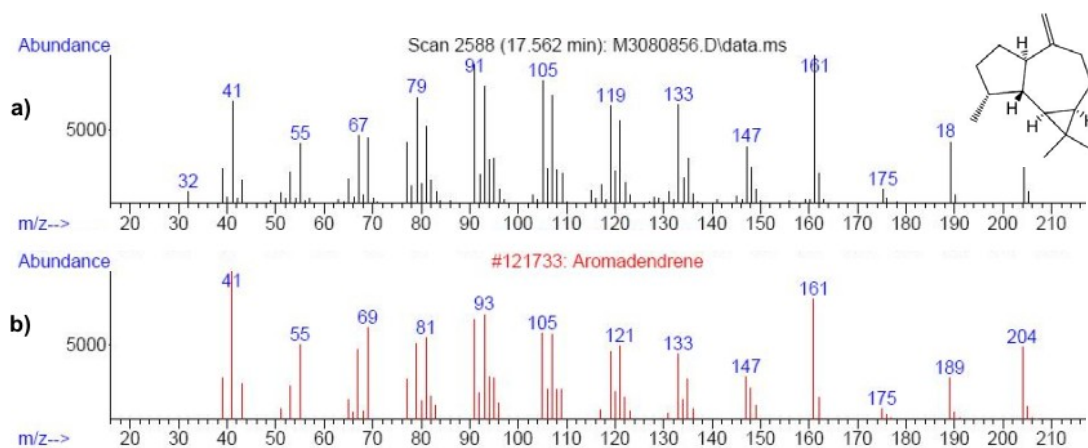
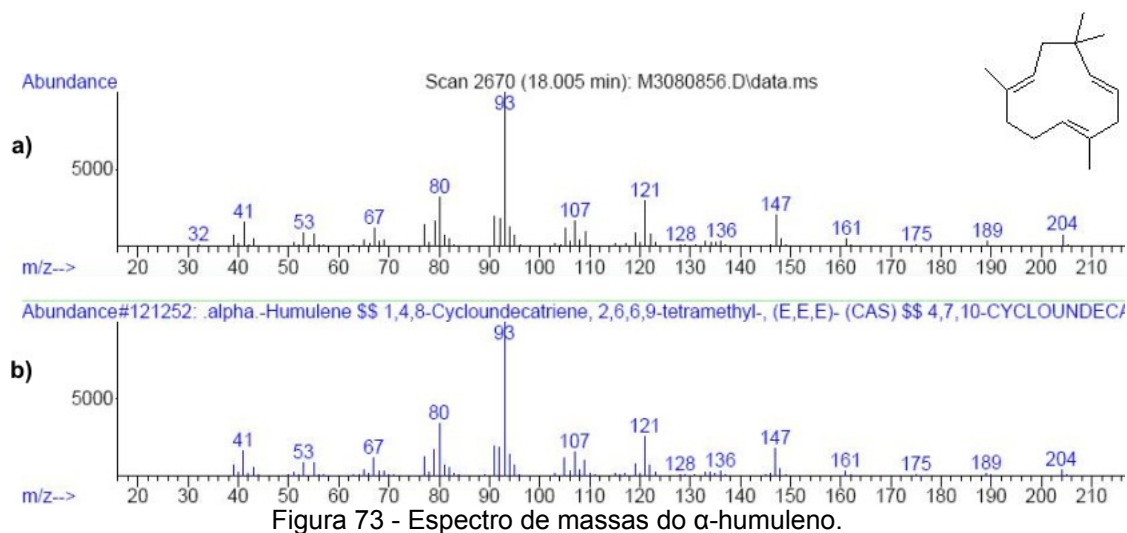
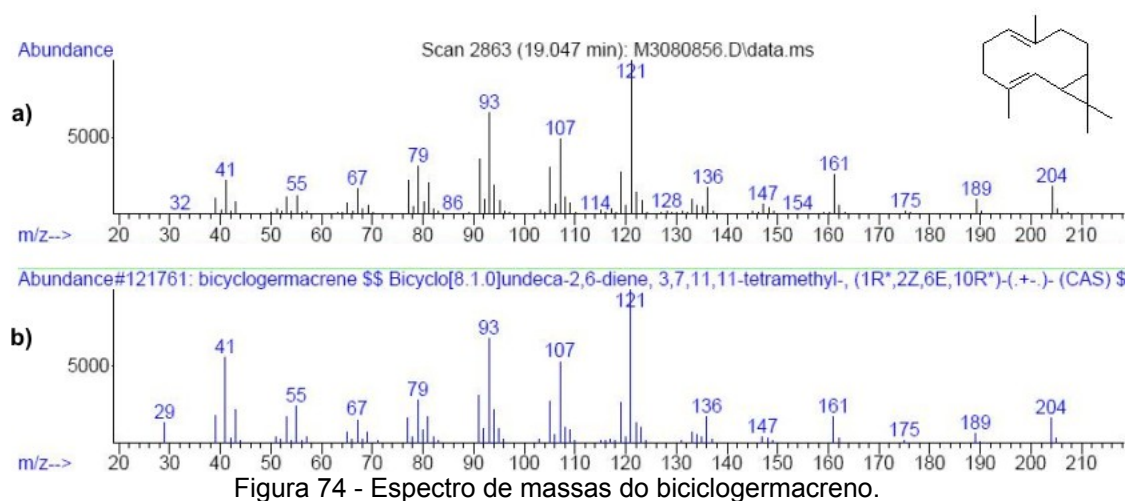


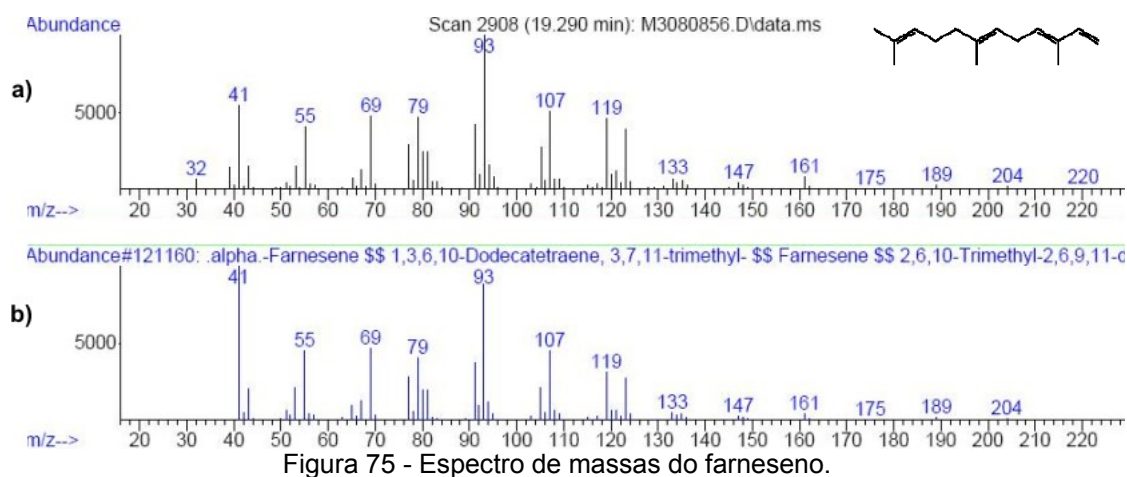
Figura 72 - Espectro de massas do aromadendreno.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.



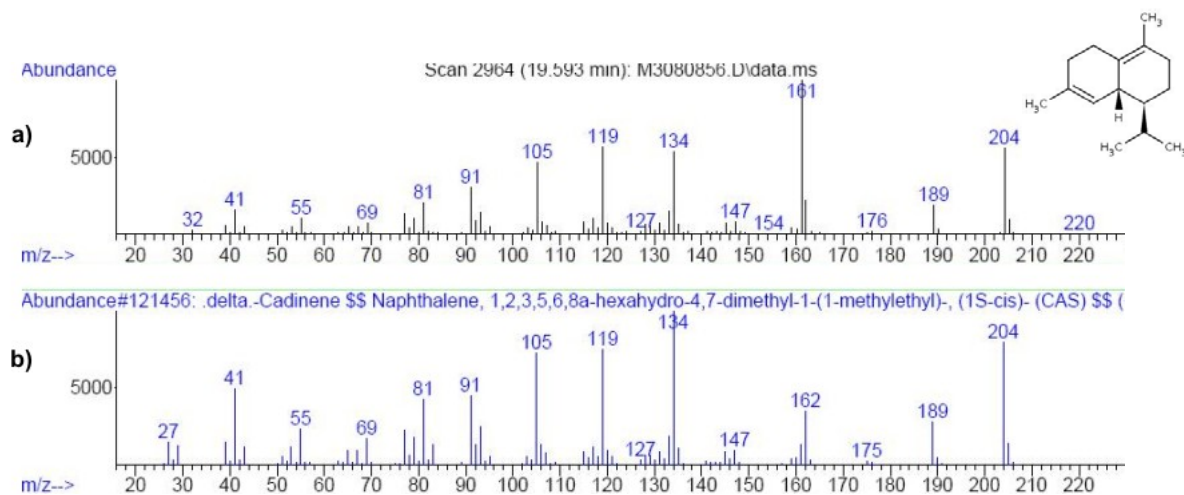
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.



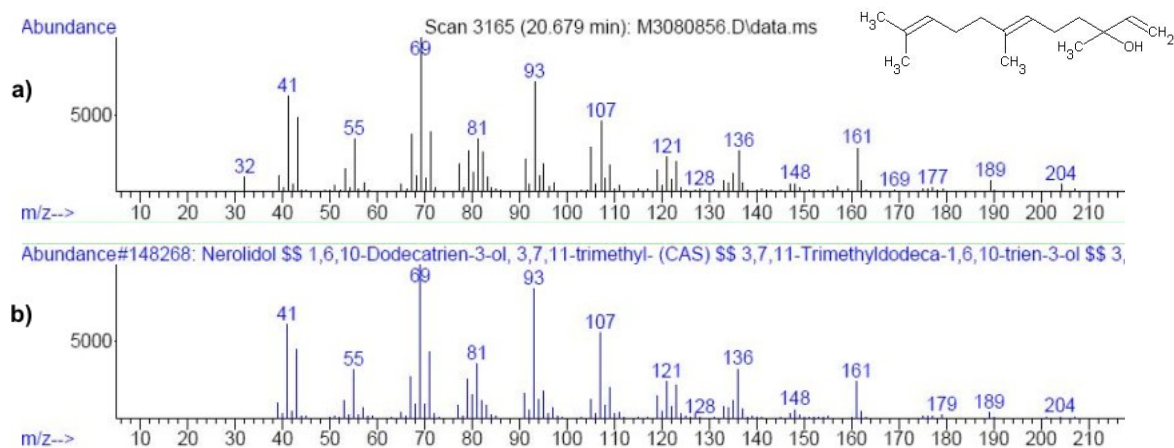
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.



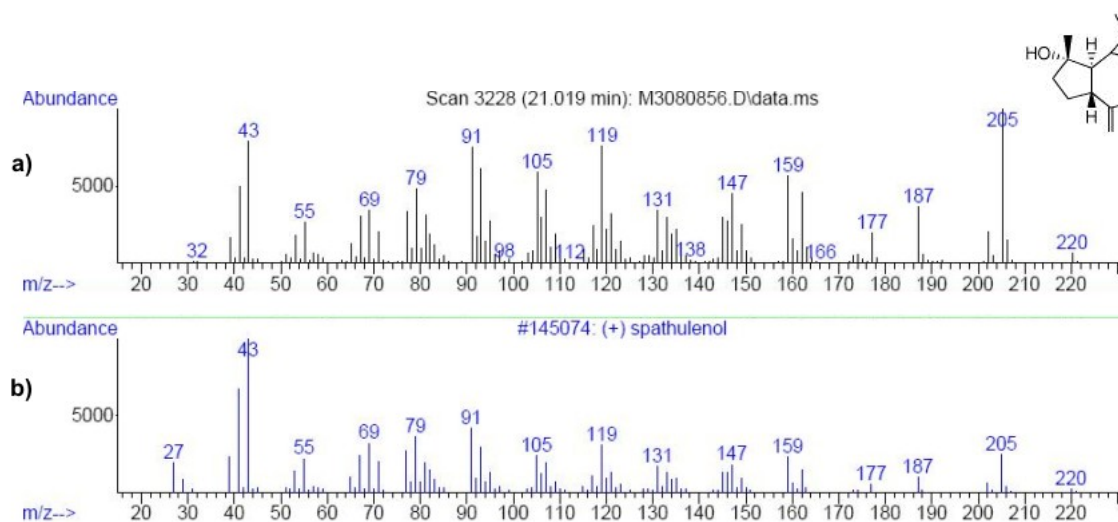
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.



a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.



a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.



a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

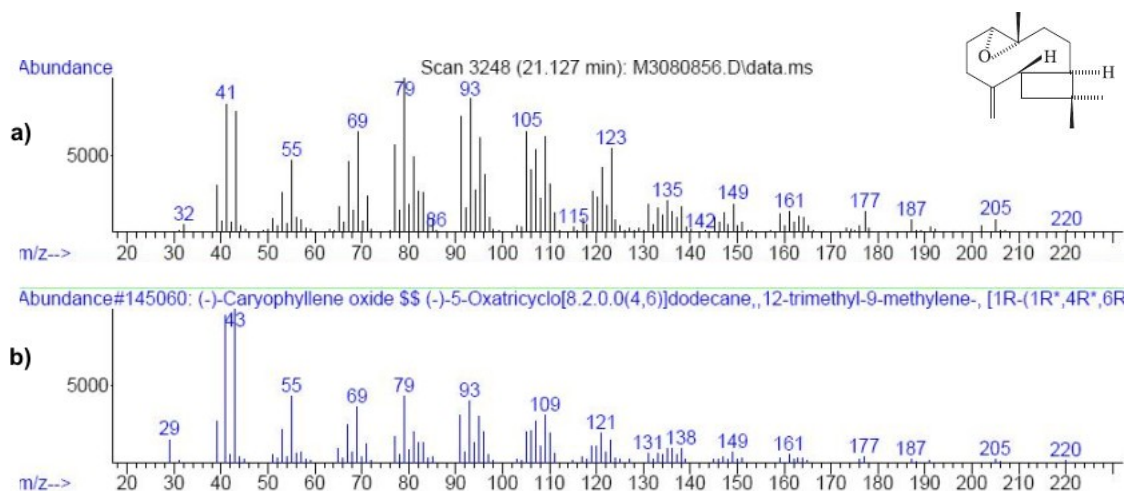


Figura 79 - Espectro de massas do óxido de cariofileno.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

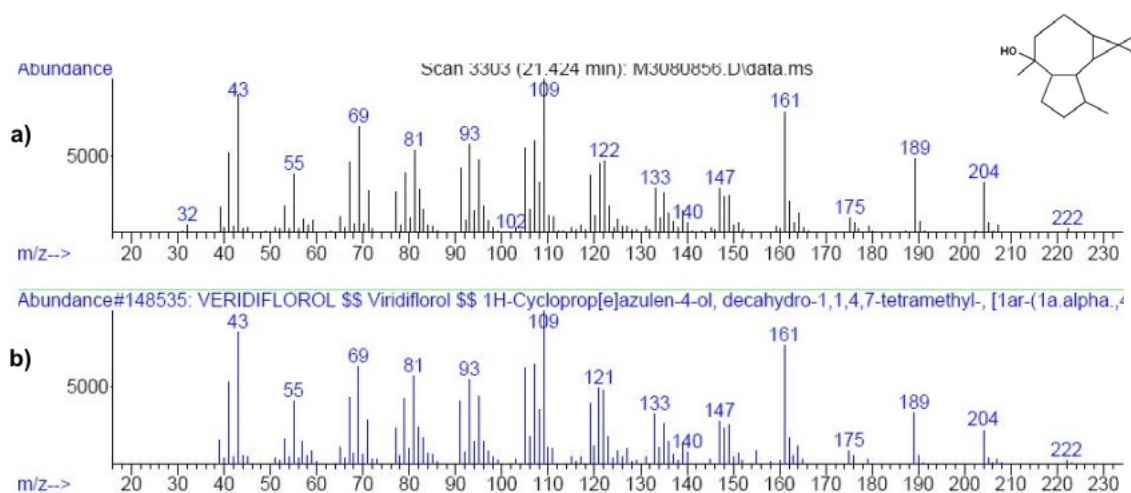


Figura 80 - Espectro de massas do veridiflorol.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

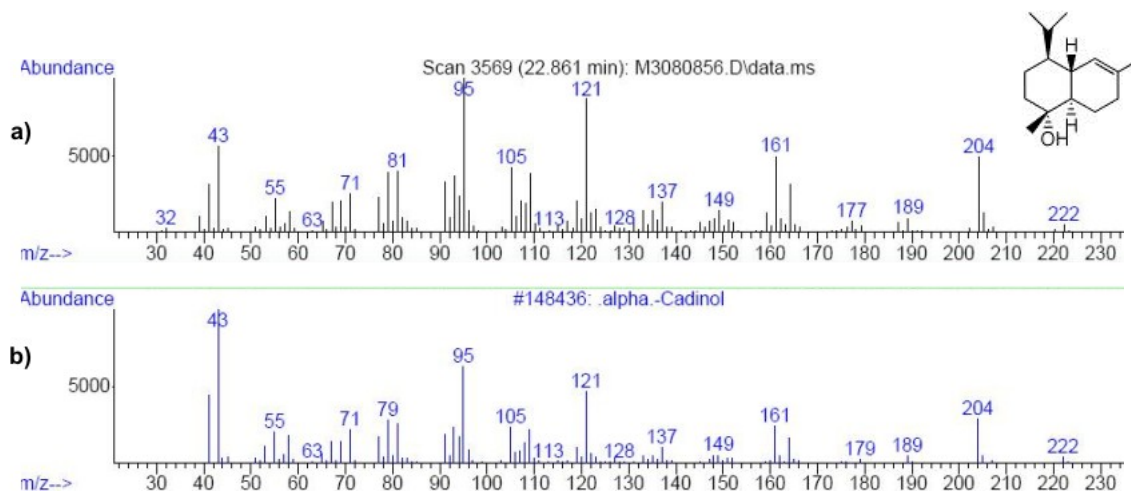


Figura 81 - Espectro de massas do α -cadinol.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

Como pode ser observado, a maioria das substâncias identificadas na fração volátil das folhas de *S. mauritianum* são sesquiterpenos. A Figura 82 mostra a via de formação dos sesquiterpenos a partir do difosfato de farnesila:

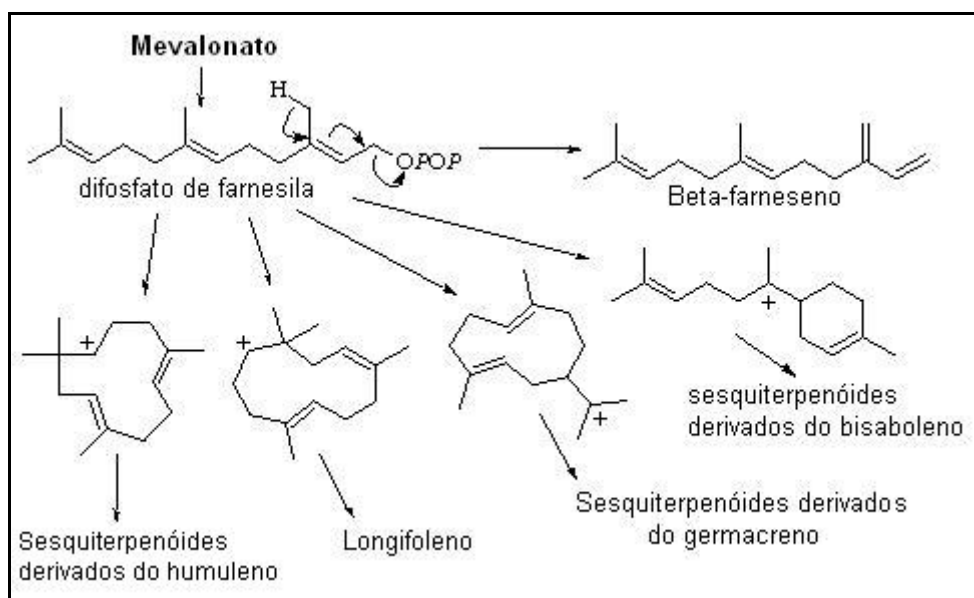


Figura 82 - Biogênese dos sesquiterpenos

No caso dos constituintes voláteis das folhas de *S. mauritianum*, é possível verificar que predomina a formação de substâncias a partir de derivados do humuleno e germacreno.

II-2.2. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de *S. mauritianum* (SMFrV)

A Figura 83 mostra o cromatograma obtido na análise de SMFrV por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

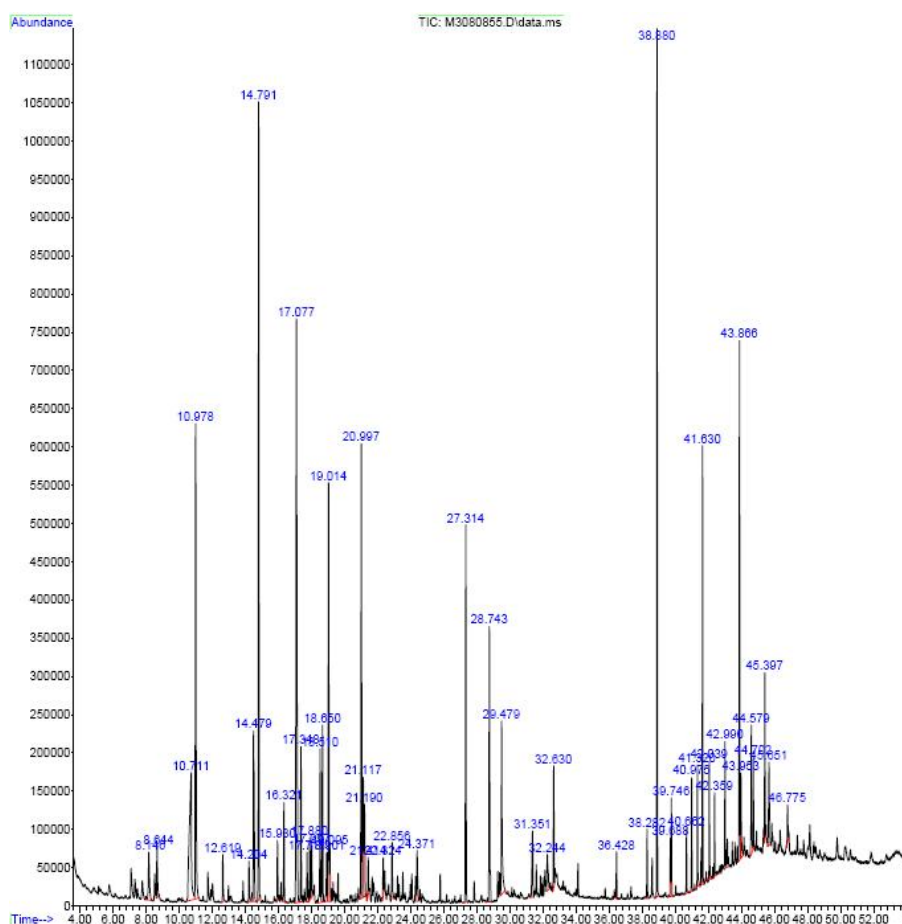


Figura 83 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de *S. mauritanium* (SMFrV).

Os componentes majoritários identificados no óleo essencial dos frutos obtido por hidrodestilação foram o *trans*-cariofileno (9,47%), o delta-elemeno (8,45%) e salicilato de metila (6,22%). A maioria das substâncias identificadas nos frutos também está presente nas folhas, como o β -elemeno, espatulenol, veridiflorol, *trans*-cariofileno, α -humuleno, biciclogermacreno, óxido de cariofileno, ácido palmítico, dentre outros. O Quadro 13 mostra as substâncias identificadas, os tempos de retenção em que foram eluídas, os índices de Kóvats calculados e os encontrados na literatura (ADAMS, 1995) e a concentração percentual.

Quadro 13 – Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de *S mauritianum* (SMFrV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
Óxido de <i>trans</i> -linalool	8,14	1085	1088	0,89
Nonanal	8,64	1102	1102	0,68
Ácido octanóico	10,71	1178	-	4,65
Salicilato de metila	10,97	1187	1190	6,22
Geraniol	12,61	1247	1255	0,52
3-metóxi-acetofenona	14,20	1302	1297	0,46
2,4- <i>trans</i> -decadienal	14,47	1313	1314	2,81
Delta-elemeno	14,79	1325	1339	8,45
Não identificado	15,93	1368	NI	0,65
β -elemeno	16,31	1382	1391	1,04
<i>Trans</i> -cariofileno	17,07	1410	1418	9,47
β -gurjuneno	17,35	1422	1432	1,63
α -guaiano	17,71	1436	1439	0,59
Diidroaromadendrano	17,88	1447	1459	0,68
α -humuleno	17,99	1448	1454	0,56
Gama-gurjuneno	18,50	1467	1473	1,78
Gama-muuroloeno	18,65	1473	1477	1,95
β -guaiano	18,90	1482	1490	0,62
Biciclogermacreno	19,01	1486	1494	4,55
Epizonareno	19,06	1489	1497	0,61
Espatuleno	20,99	1568	1576	5,07
Óxido de cariofileno	21,11	1572	1581	1,34
Globulol	21,19	1575	1583	1,33
Viridiflorol	21,41	1584	1590	0,38
<i>Trans</i> -isolongifolanona	22,32	1623	1618	0,46
α -cadinol	22,85	1646	1653	0,66
14-hidróxi-alfa-humuleno	24,37	1711	1709	0,74
Ftalato	27,31	1853	-	3,93
Éster metílico do ác.hexadecanóico	28,74	1915	-	3,17
Ácido palmítico	29,47	1963	-	2,38
Ftalato	31,35	1988	-	0,99
Octadecenoato de metila	32,24	2096	-	0,68
Octadecanoato de metila	32,62	2127	2128	1,28
Não identificado	36,42	-	NI	0,45
Ftalato	38,87	2209	-	7,36
Não identificado	40,66	-	-	0,53
Total quantificado				79,56

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI – não identificado.

Além de sesquiterpenos, preponderante em SMFrV (50,36%), também foram identificados aldeídos, ésteres e hidrocarbonetos. Como na fração volátil das folhas, em SMFrV também predomina a formação de substâncias a partir de derivados do humuleno e germacreno.

Os espectros de massas de algumas das substâncias existentes apenas nos frutos são mostrados a seguir.

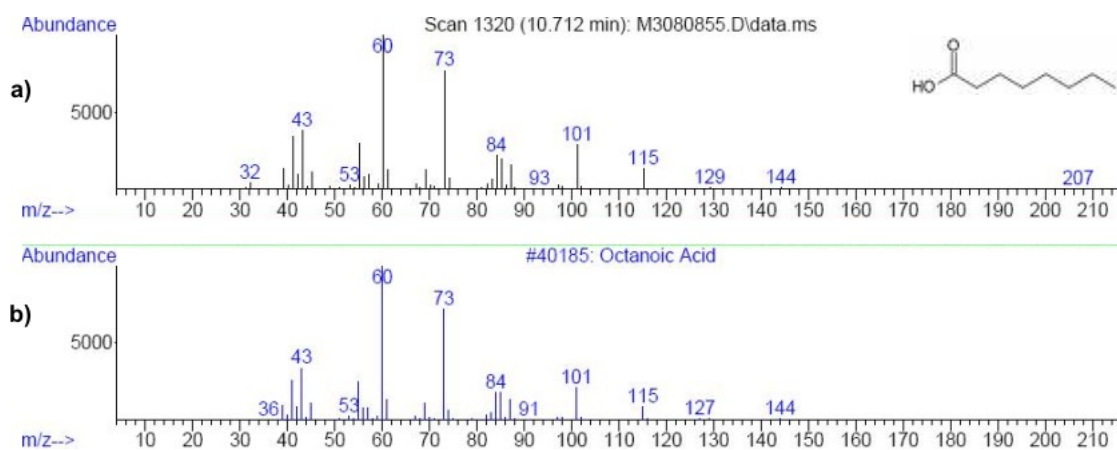


Figura 84 - Espectro de massas do ácido octanóico.

a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

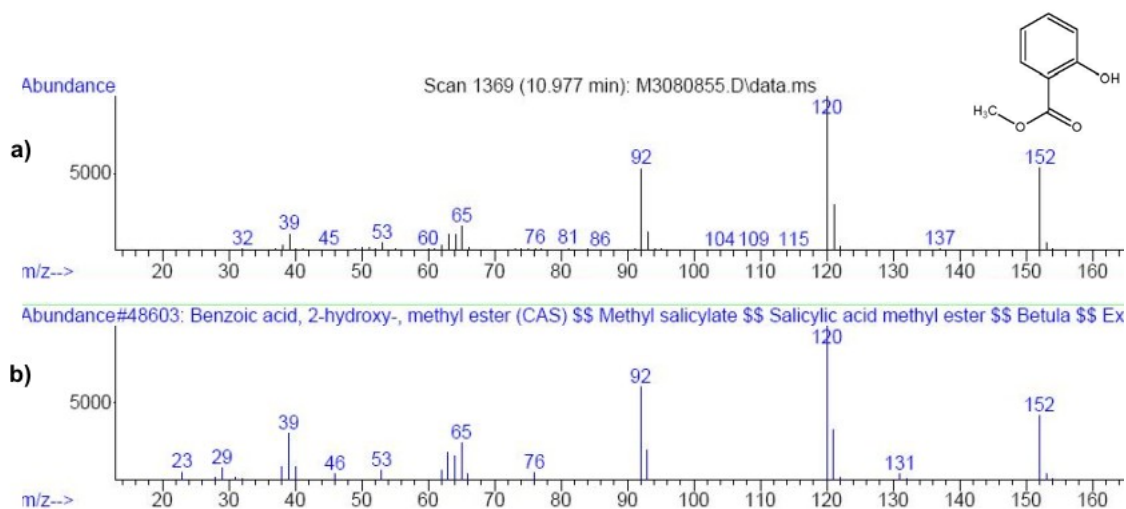


Figura 85 - Espectro de massas do salicilato de metila.

a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

II-2.3. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de *S. torvum* (STFV)

A Figura 86 mostra o cromatograma de STFV obtido por CG/EM.

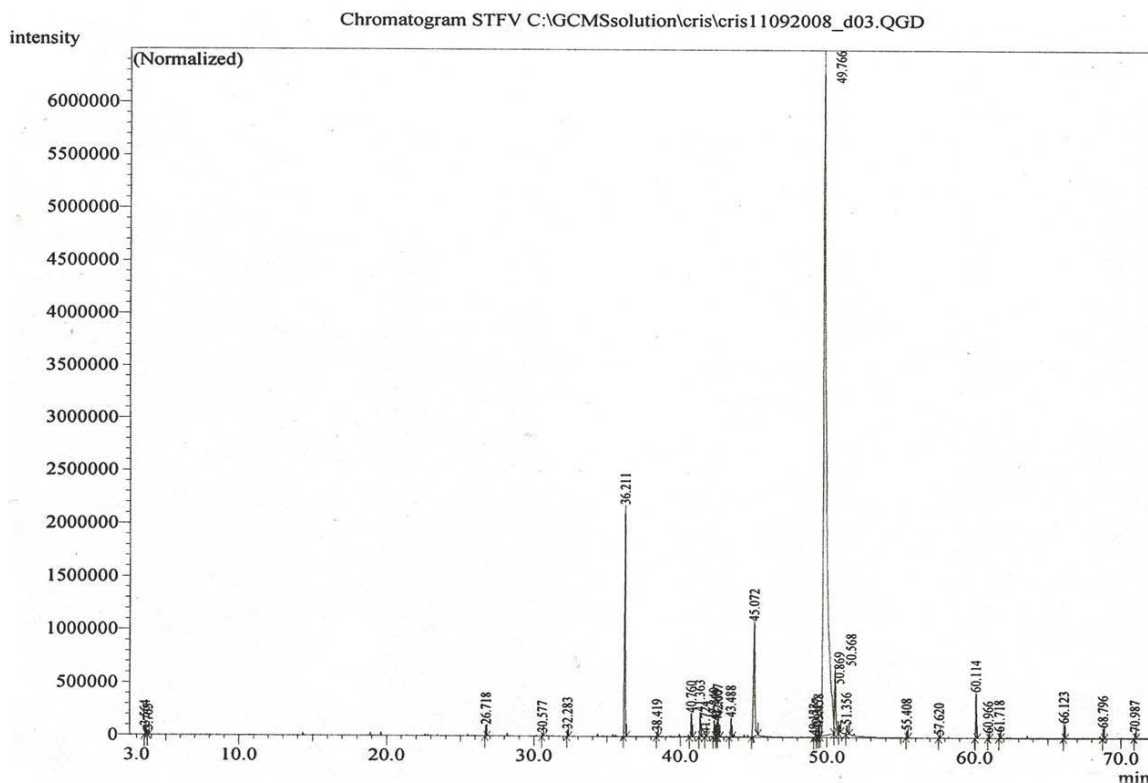


Figura 86 - Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de *S. torvum* (STFV).

Podemos perceber uma menor quantidade de substâncias voláteis produzidas por essa espécie em relação à *S. mauritanum*. Foi possível identificar alcoóis, aldeídos, hidrocarbonetos, dentre outros, como mostrado no Quadro 14. Nos primeiros 26 minutos foram detectados apenas dois álcoois e em baixas concentrações.

Quadro 14 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de *S. torvum* (STFV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
2-hexenol	3,56	851	857	0,18
n-hexanol	3,76	866	867	0,10
β -ionona	26,71	1477	1479	0,30
Espatulenol	30,57	1576	1576	0,09
Hexadecano	32,28	1601	1600	0,46
Pentadecanal	36,21	1722	1800	7,38
Octadecano	38,41	1792	1800	0,13
Hexaidrofarnesil acetona	40,76	1822	-	0,70
Não identificado	41,36	1856	NI	0,79
Não identificado	41,72	1860	NI	0,09
9,17-octadecadienal	42,34	1879	1879	0,49
hexadecanol	42,51	1883	1879	0,47
9,12,15-octadecatrienal	42,60	1898	-	0,63
Nonadecano	43,48	1910	1900	0,63

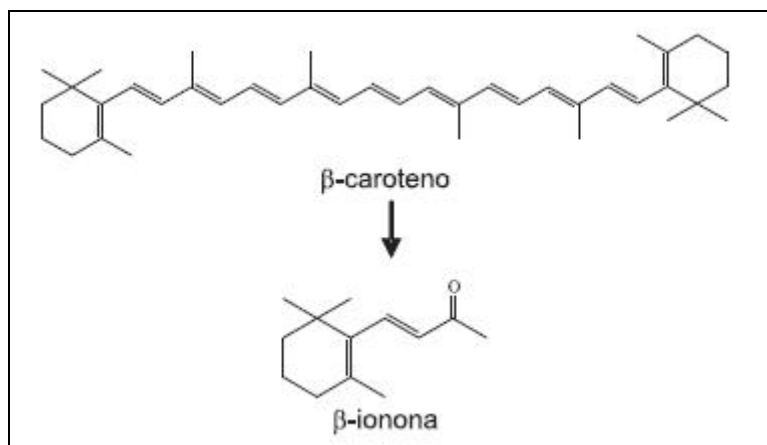
Continua →

Quadro 14 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de *S. torvum* (STFV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
Ácido hexadecanóico	45,07	1966	-	6,29
Eicosano	49,13	2004	2000	0,19
Não identificado	49,31	2092	NI	0,32
Eneicosano	49,54	2108	2100	73,92
Octadecanoato de metila	50,56	2128	2128	0,27
Octadecanoato de etila	51,35	2180	2194	0,34
Tricosano	55,40	2306	2300	0,20
Total quantificado				93,97

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI – não identificado.

Apesar de serem identificados vários aldeídos, o eneicosano mostrou ser a substância majoritária compondo quase 74% dessa fração. A substância que eluiu com tempo de retenção 26,7min, a β -ionona, é um derivado de carotenóides (Figura 87), citado por Uenojo, Maróstica Júnior e Pastore (2007) como um dos responsáveis pelo aroma de alguns óleos voláteis, frutas, produtos folhosos, vegetais, condimentos e outras fontes.

Figura 87 – Formação de β -ionona a partir de β -caroteno.

II-2.4. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de *S. torvum* (STFrV)

A mostra o cromatograma obtido na análise por CG/EM de STFrV.

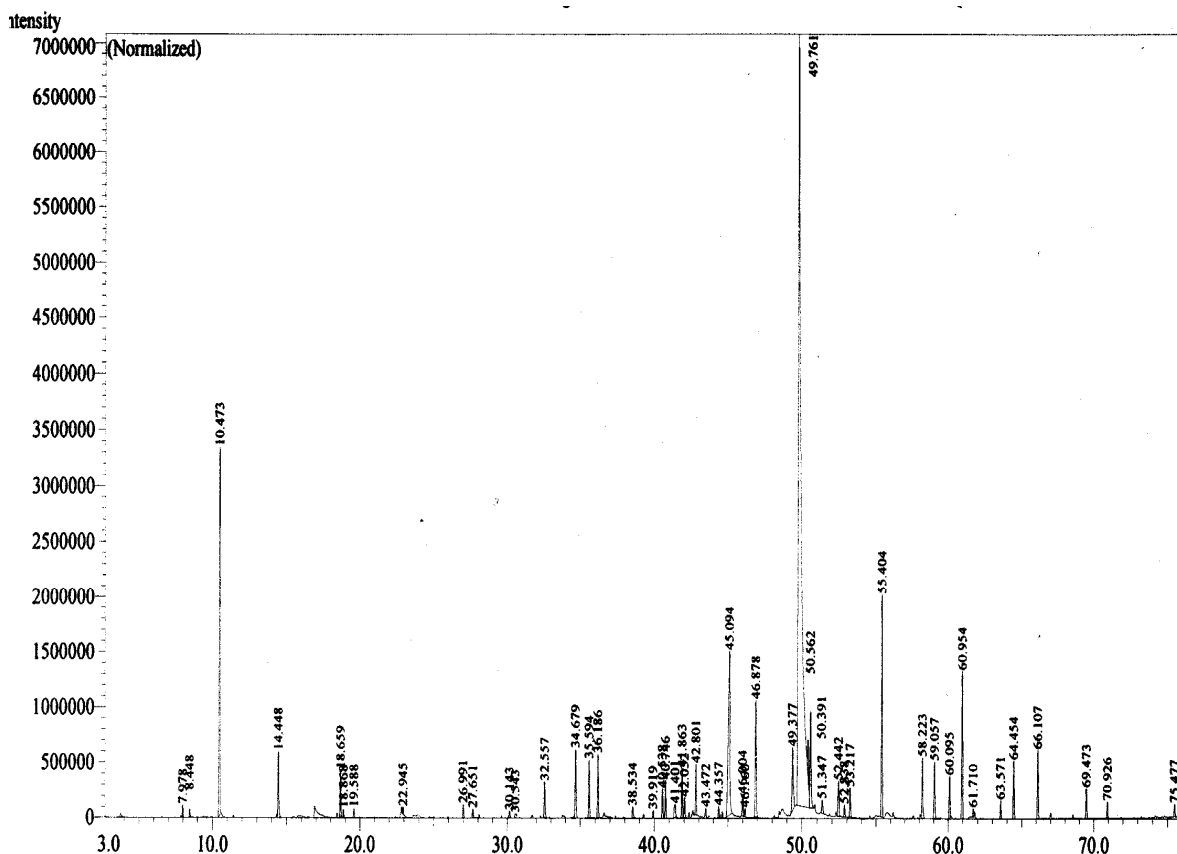


Figura 88 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de *S. torvum* (STFrV).

Como pode ser visto no cromatograma e no Quadro 15, a composição da fração volátil dos frutos de *S. torvum* mostrou uma riqueza bem maior de substâncias, em relação à fração volátil obtida das folhas, que eluíram com tempo de retenção menor do que 40 minutos. Conforme pode ser observado, foram identificados alcóois alifáticos, hidrocarbonetos lineares e vários derivados terpenoídicos.

Quadro 15 - Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de *S. torvum* (STFrV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
1,8 cineol	7,97	1035	1033	0,16
Benzoacetaldéido	8,44	1048	1043	0,13
Linalol	10,47	1100	1098	6,00
α -terpineol	14,44	1195	1189	1,26
Não identificado	18,66	1291	NI	0,86
Acetato de mentol	18,87	1295	1294	0,14
Sesamol	19,58	1312	1312	0,17

Continua →

Quadro 15 – Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de *S. torvum* (STFrV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
Não identificado	22,94	1388	-	0,14
β -guaieno	26,98	1493	1490	0,26
Pentadecano	27,65	1498	1500	0,16
n-butirato de geranyl	30,14	1561	1562	0,12
Não identificado	30,54	1570	-	0,17
10-epi-gama-eudesmol	32,55	1620	1619	0,84
Tetradecanol	34,67	1676	1676	1,46
heptadecano	35,59	1698	1700	1,08
Farnesol	36,18	1714	1713	1,23
14-oxi-α-muuroloeno	38,53	1778	1764	0,25
Isso-acetato de longifolol	40,53	1818	1814	0,56
Ciclopentadecanolido	40,74	1821	1828	0,73
Ftalato	41,40	1856	-	0,41
Hexadecanol	41,86	1860	1879	0,95
Não identificado	42,02	1870	NI	0,39
Nonadecano	42,80	1896	1900	0,99
Não identificado	43,47	1910	NI	0,13
Fitol	44,35	1950	1949	0,24
Ác. hexadecanóico	45,09	1966	-	6,29
Eicoseno	46,00	1998	1994	0,45
Não identificado	46,87	2029	NI	2,78
Octadecanol	49,37	2092	2082	1,73
Eneicosano	49,76	2108	2100	49,29
Octadecanoato de etila	51,34	2189	2194	0,31
Docosano	52,44	2209	2200	0,89
Acetato de fitol	53,22	2230	2221	0,59
Tricosano	55,40	2306	2300	4,58
Tetracosano	58,22	2403	2400	1,26
Não identificado	59,05	2450	NI	1,18
Não identificado	60,09	2550	NI	0,84
Não identificado	68,66	2568	NI	2,98
Total quantificado				92,00

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI – não identificado.

De forma semelhante ao resultado encontrado para STFV, o eneicosano foi o componente preponderante na mistura (49,29%). O ácido hexadecanóico (6,29%), o linalol (6,0%) e o tricosano (4,58%) também foram encontrados em concentrações relevantes na mistura. A Figura 89 mostra o perfil de fragmentação do monoterpeneo α-terpineol e a Figura 90, do sesquiterpeneo 10-epi-gama-eudesmol.

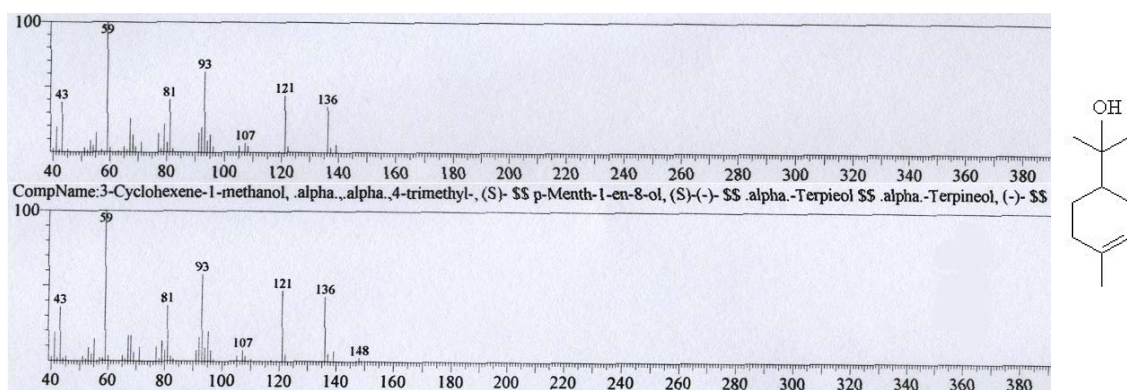


Figura 89 - Espectro de massas do α -terpineol.

a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

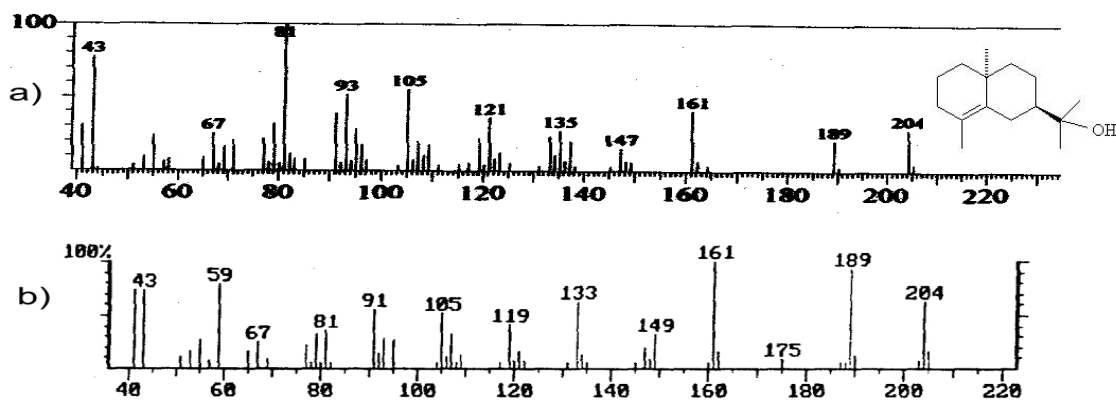


Figura 90 - Espectro de massas do 10-epi-gama-eudesmol.

a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da literatura (ADAMS, 1995).

Um grupo de substâncias que eluiu após 55,40 min é basicamente constituído por uma série de hidrocarbonetos de cadeia linear até 30 átomos de hidrogênio. De um modo geral, os hidrocarbonetos são marcantes na amostra.

II-2.5. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de *S. paniculatum* (SPFV)

A Figura 91 mostra o cromatograma obtido a partir da análise por CG/EM da fração SPFV.

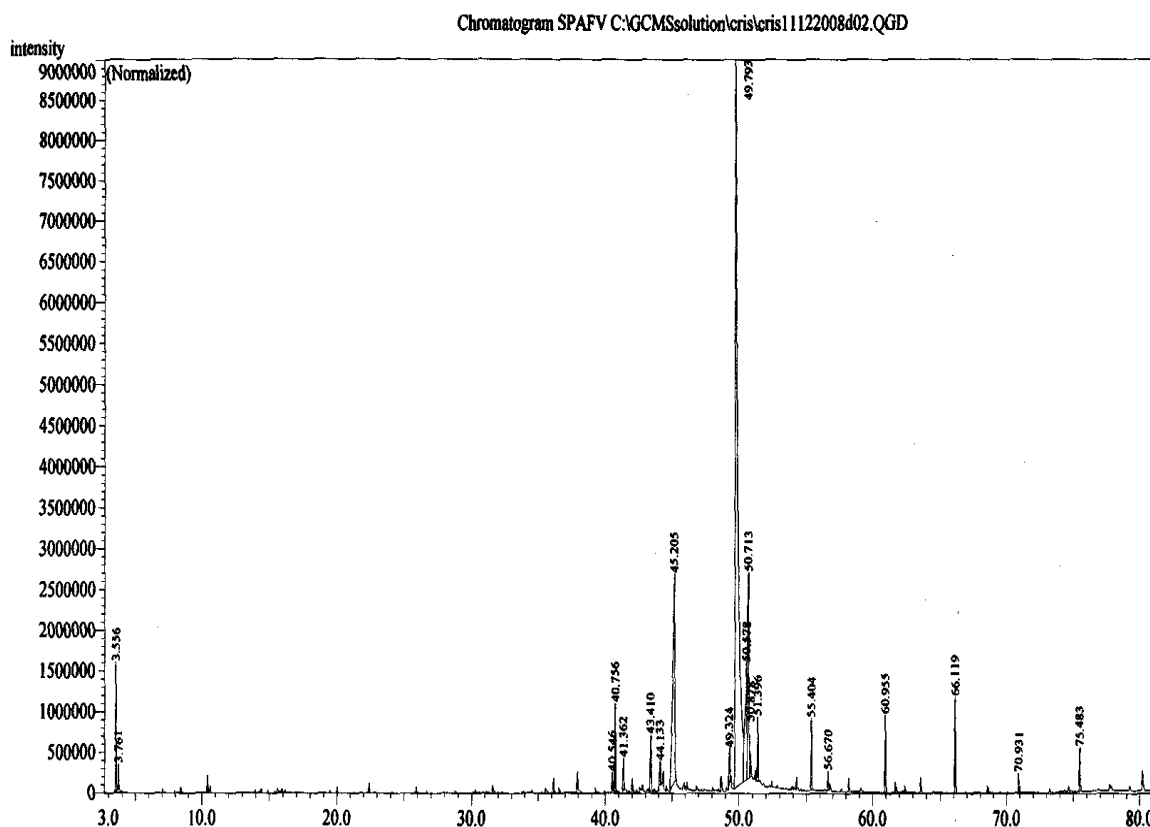


Figura 91 - Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de *S.paniculatum* (SPFV).

Na composição da fração volátil das folhas de *S.paniculatum*, de forma similar ao que foi encontrado para a espécie *S. torvum*, foram identificadas poucas substâncias. As duas espécies apresentaram um perfil cromatográfico semelhante, onde os mesmos dois álcoois eluem logo no início da corrida, o 2-hexenol e o n-hexanol, O hidrocarboneto eneicosano (53,26%), é a substância preponderante nas duas espécies. Fitol (12,90%) e hexadecanoato de etila (12,81%) estão também presentes em altas concentrações, como pode ser observado no Quadro 16. Foram encontrados quantidades-traço de linalol.

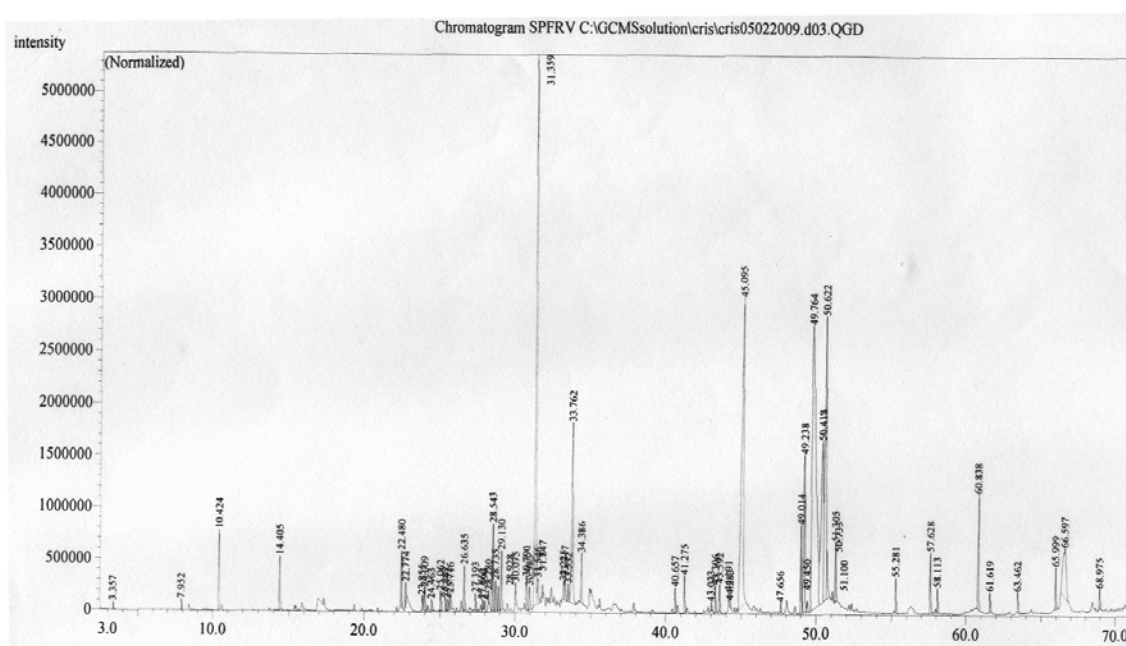
Quadro 16 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de *S. paniculatum* (SPFV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
2-hexenol	3,55	856	857	1,71
n-hexanol	3,76	868	867	0,41
Linalol	10,46	1100	1098	traços
Ác. tetradecanóico	37,97	1763	-	traços
Acetato de farnesil	40,54	1818	1818	0,38
Não identificado	40,75	1821	NI	2,07
Hexadecanoato de metila	43,41	1920	1927	1,60
Não identificado	44,13	1941	NI	0,66
Fitol	44,37	1950	1949	12,90
Hexadecanoato de etila	45,20	1990	1993	12,81
Não identificado	49,32	2092	NI	1,12
Eneicosano	49,79	2108	2100	53,26
Linolenato de etila	51,39	2178	2194	1,61
Tricosano	55,40	2309	2300	1,67
Não identificado	56,67	2330	NI	0,42
Não identificado	60,95	2568	NI	1,79
Heptacosano	66,11	2719	-	2,17
Total quantificado				94,58

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI – não identificado.

II-2.6. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de *S. paniculatum* (SPFrV)

A Figura 92 mostra o cromatograma obtido a partir da análise por CG/EM da fração SPFrV.

Figura 92 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de *S. paniculatum* (SPFrV).

Como pode ser visto no cromatograma e no Quadro 17, a composição da fração volátil dos frutos de *S. paniculatum* mostrou uma riqueza bem maior de substâncias, em relação à fração volátil obtida das folhas, que eluíram com tempo de retenção menor do que 35 minutos. Conforme pode ser observado, foram identificados um álcool dicetônico, ésteres alifáticos, hidrocarbonetos e vários derivados terpenoídicos. Novamente, observa-se um padrão semelhante entre *S. paniculatum* e *S. torvum*.

Quadro 17 - Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de *S. paniculatum* (SPFrV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
4-OH-4metil-2-pentanona	3,35	843	843	0,06
Para-cineol	7,95	1035	1033	0,11
Benzoacetaldeído	8,43	1045	1043	traços
linalol	10,42	1100	1098	1,00
α -terpineol	14,40	1196	1189	0,84
β -bourboneno	22,48	1380	1384	0,86
β -elemeno	22,77	1387	1391	0,34
α -cedreno	23,85	1411	1409	0,21
<i>Trans</i> -cariofileno	24,00	1415	1418	0,47
β -gurjuneno	24,46	1426	1432	0,16
2-butanoato de fenil-etila	25,06	1441	1439	0,36
<i>Trans</i> -geraniol acetona	25,38	1448	1453	0,17
α -humuleno	25,55	1452	1454	0,18
β -santaleno	25,71	1456	1462	0,32
Gama-muuroleno	26,63	1477	1477	0,75
α -muuroleno	27,39	1494	1494	0,26
Não identificado	27,86	1505	NI	0,12
Gama-cadineno	27,99	1509	1513	0,12
Não identificado	28,28	1516	NI	0,17
6,11-óxido de acor-4-eno	28,54	1523	1531	1,48
Não identificado	28,73	1528	NI	0,57
Ligulóxido	28,92	1533	1531	0,71
α -cadineno	29,13	1538	1538	1,08
Óxido de cariofileno	30,79	1578	1581	0,55
globulol	30,98	1583	1583	0,43
Viridiflorol	31,35	1591	1590	12,36
Não identificado	33,31	1642	NI	0,46
Não identificado	33,53	1648	NI	0,45
α -cadinol	33,76	1654	1653	4,62
Cadaleno	34,38	1670	1674	0,84
Não identificado	40,65	1836	NI	0,39
ftalato	41,27	1852	-	0,62
nonadecano	43,02	1896	1900	0,10
Não identificado	43,30	1904	NI	0,41
Hexadecanoato de metila	43,59	1915	1929	0,41
Linoleato de metila	49,01	20,86	2092	1,41

Continua →

Quadro 17 – Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de *S. paniculatum* (SPFrV)

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
Ác. 9,12,15-octadecatrienóico	49,23	2092	-	4,23
Não identificado	49,45	2099	NI	0,23
Eneicosano	49,76	2108	2100	21,19
Octadecanoato de metila	50,41	2127	2128	7,32
Linoleato de etila	51,10	2170	-	0,08
Octadecanoato de etila	51,30	2178	2194	1,16
Tricosano	55,28	2301	2301	0,58
Total quantificado				68,18

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI – não identificado.

Semelhantemente ao resultado encontrado para SPFrV e para as frações voláteis das folhas e frutos de *S. torvum*, o eneicosano foi o componente majoritário na mistura (21,19%). Viridiflorol foi a substância em segunda maior concentração (12,36%), seguido do octadecanoato de metila (7,32%), α -cadinol (4,62%) e ácido 9,12,15-octadecatrienóico (4,23%).

A Figura 93 mostra as estruturas de algumas substâncias identificadas em SPFrV.

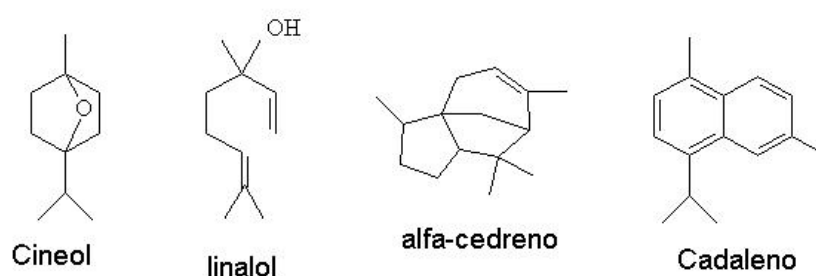


Figura 93 – Estrutura química de algumas substâncias identificadas em SPFrV.

II-2.7. Obtenção e análise da fração volátil das folhas de *S. granulosoleprosum* (SGFV)

A Figura 94 mostra o cromatograma obtido a partir da análise por CG/EM da fração SGFV.

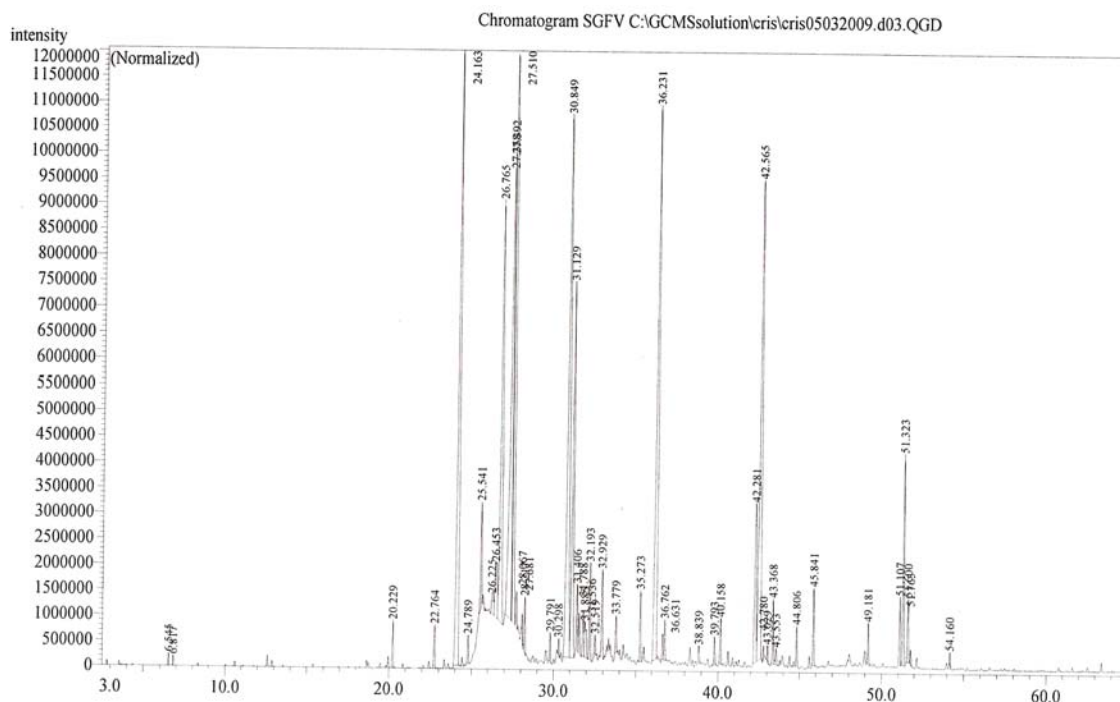


Figura 94 - Cromatograma obtido da fração volátil das folhas de *S. granuloseprosum* (SGFV).

A análise do óleo essencial das folhas obtido por hidrodestilação permitiu identificar várias substâncias, sendo o biciclogermacreno (27,40%), o espatulenol (11,53%), e o *trans*-cariofileno (11,31%) os componentes majoritários. Pentadecanal (9,71%), β -guaieno (9,18%), 9,12,15-octadecatrienal (9,17%) e germacreno D (8,19%) também foram encontrados em concentrações relevantes na amostra. O Quadro 18 mostra as substâncias identificadas, os tempos de retenção em que foram eluídas, os índices de Kóvats calculados e os encontrados na literatura e a concentração percentual das substâncias na amostra.

Quadro 18 - Substâncias identificadas na fração volátil das folhas de *S. granulosoleprosum* (SGFV)

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
3-p-menteno	6,54	991	986	0,07
Meta-menta-1(7),8-dieno	6,82	1000	999	0,05
Delta-elemeno	20,23	1331	1339	0,42
β -elemeno	22,76	1388	1391	0,41
Trans-cariofileno	24,16	1420	1418	11,31
Aromadendreno	24,79	1436	1439	0,27
α -humuleno	25,54	1453	1454	1,10
Gama-gurjuneno	26,22	1469	1473	0,44
Gama-muuruleno	26,45	1474	1477	1,30
Germacreno D	26,76	1482	1480	8,19
Biciclogermacreno	27,36	1495	1494	27,40
β -guaieno	27,51	1498	1500	9,18
Cupareno	27,68	1502	1502	0,40
Não identificada	28,07	1512	NI	0,12
Gama-cadineno	28,22	1516	1513	0,48
Germacreno B	29,79	1556	1556	0,28
Ledol	30,29	1568	1565	0,14
Espatuleno	30,85	1581	1581	11,53
Globulol	31,13	1588	1583	6,13
Não identificada	31,41	1594	NI	0,76
Não identificada	31,54	1597	NI	0,42
Hexadecano	31,79	1603	1600	0,58
Não identificada	31,88	1606	NI	0,67
Não identificada	32,19	1614	NI	1,04
Não identificada	32,52	1623	NI	0,20
Cedro-8(15)-en-9-α-ol	32,93	1634	1644	1,04
Não identificada	33,78	1656	NI	0,36
Heptadecano	35,27	1693	1700	0,67
Pentadecanal	36,23	1720	-	9,71
Não identificada	36,63	1731	NI	0,25
Não identificada	36,76	1734	NI	0,42
Octadecano	38,84	1790	1800	0,16
Não identificada	39,79	1813	NI	0,25
Não identificada	40,16	1821	NI	0,47
9,17-octadecadienal	42,28	1866	-	2,63
9,12,15-octadecatrienal	42,56	1872	-	9,17
Não identificada	42,78	1876	NI	0,11
Nonadecano	43,03	1881	1900	0,12
Não identificada	43,37	1888	NI	0,63
Hexadecanoato de metila	43,55	1891	1927	0,18
Ftalato	44,81	1939	-	0,36
Hexadecanoato de etila	45,84	1987	1993	0,73
Eneicosano	49,18	2106	2100	0,39
Linoleato de etila	51,11	2171	-	0,68
Linolenato de etila	51,32	2178	2172	2,31
Octadecanoato de etila	51,60	2187	2194	0,69
Docosano	51,76	2192	2200	0,12
Não identificada	54,16	2272	NI	0,09
Total quantificado				100,00

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI – não identificado.

Conforme pode ser observado no Quadro 18, a fração volátil das folhas de *S. granuloseprosum* é fortemente caracterizada pela presença de derivados terpenoídicos, principalmente sesquiterpenos, que representam 65,57% da amostra. A predominância de sesquiterpenos na fração volátil de folhas também foi observado em SMFV, nos quais muitos sesquiterpenos em comum foram identificados, como por exemplo o delta-elemeno, *trans*-cariofileno, aromadendreno, α -humuleno, gama-muuroleno, biciclogermacreno e gama-cadineno, dentre outros. A Figura 95 mostra o perfil de fragmentação do germacreno D, presente somente em SGFV dentre as frações voláteis analisadas.

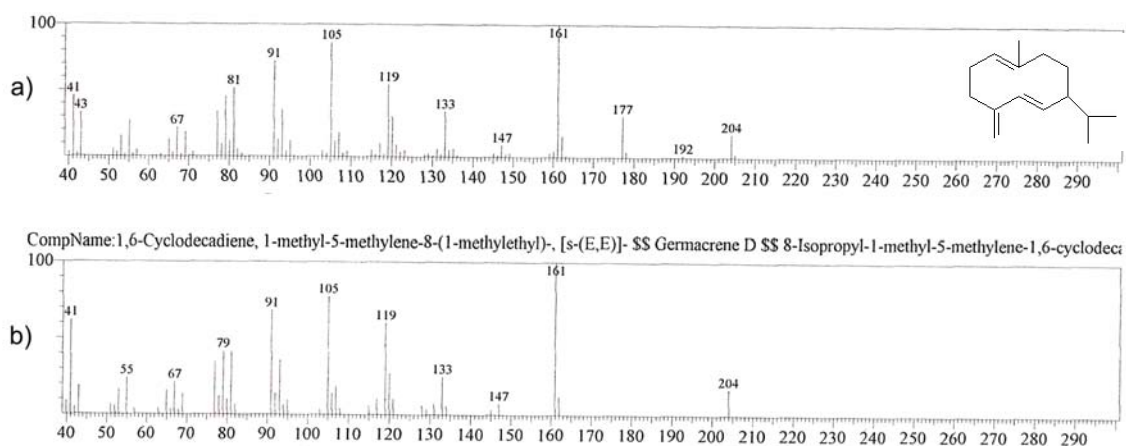


Figura 95 - Espectro de massas do germacreno D.

a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

Em seguida também é mostrada as estruturas químicas de dois sesquiterpenos, o cupareno e o cedro-8(15)-en-9- α -ol, encontradas somente na fração volátil das folhas de *S. granuloseprosum*.

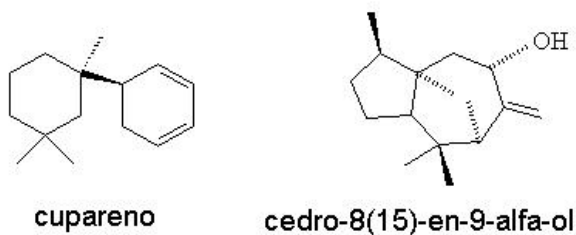


Figura 96 – Estruturas químicas do cupareno e Cedro-8(15)-en-9- α -ol.

Os aldeídos representam 9,17% e também foram identificados ésteres metílicos e etílicos, além de hidrocarbonetos alifáticos.

II-2.8. Obtenção e análise da fração volátil dos frutos de *S. granulosoleprosum* (SGFrV).

A mostra o cromatograma obtido a partir da análise por CG/EM da fração SGFrV.

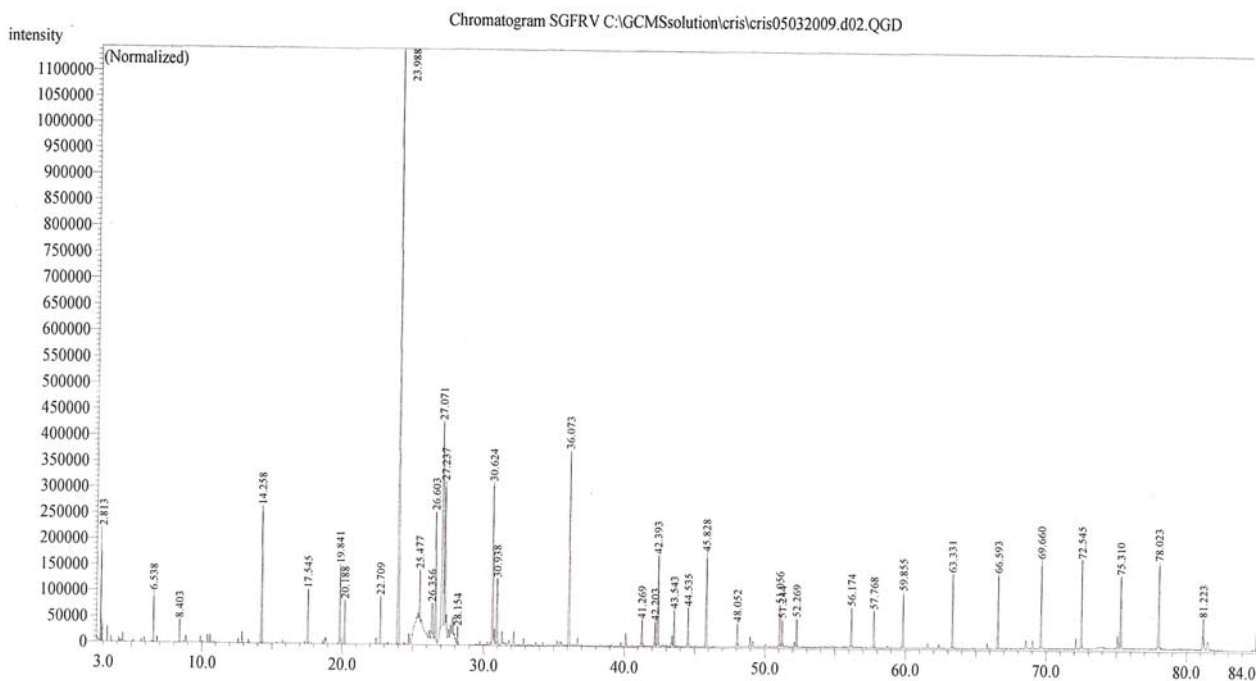


Figura 97 - Cromatograma obtido da fração volátil dos frutos de *S. granulosoleprosum* (SGFrV).

Como pode ser visto no cromatograma e no Quadro 19, há uma menor quantidade de substâncias na composição da fração volátil dos frutos de *S. granulosoleprosum* em relação à fração volátil obtida de suas folhas.

Quadro 19 - Substâncias identificadas na fração volátil dos frutos de *S. granulosoleprosum* (SGFrV).

Substância	TR (min)	IR _{calc}	IR _{lit}	Conc. (%)
Hexanal	2,81	804	800	1,67
p-menteno	6,54	991	986	0,94
Benzoacetaldéido	8,40	1050	1043	0,51
Salicilato de metila	14,26	1194	1140	3,84
Salicilato de etila	17,48	1269	1267	1,56
(E,E)-2,4-decadienal	19,84	1322	1314	2,15
Acetato de diidrocarveol	20,19	1330	1325	1,23
β -elemeno	22,71	1386	1391	1,30
β -cariofileno	23,99	1416	1418	19,25
α -humuleno	25,48	1452	1454	1,50
Gama-gurjuneno	26,36	1472	1473	1,08
Gama-muuruleno	26,60	1478	1477	4,51
β -guaiano	27,07	1488	1490	11,28
Biciclogermacreno	27,24	1492	1494	4,90
Gama-cadineno	28,15	1514	1513	0,46
Espatulanol	30,62	1576	1576	5,22
Óxido de cariofileno	30,94	1583	1581	2,38
Pentadecanal	36,07	1715	-	6,04
Não identificada	41,27	1855	NI	0,75
9,12,15-octadecatrienal	42,20	1879	-	0,58
Não identificada	42,39	1884	NI	2,76
Hexadecanoato de metila	43,54	1917	1927	1,06
Ftalato	44,53	1950	-	1,09
Hexadecanoato de etila	45,83	1991	1993	2,74
Não identificada	48,05	2067	NI	0,58
Não identificada	51,06	2169	NI	1,12
Não identificada	51,24	2175	NI	0,67
Docosano	52,27	2209	2200	0,74
Total quantificado				81,91

TR – tempo de retenção em minutos; IR_{calc} – índice de retenção calculado a partir dos tempo de retenção das substâncias eluídas por CG/EM e de uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos saturados (C8 a C28); IR_{lit} – índice de retenção da literatura (ADAMS, 1995); Conc. (%) - Concentrações calculadas em % de área da análise por CG/EM; (-) – índice de retenção não descrito na literatura de referência (ADAMS, 1995); NI – não identificado.

De forma semelhante ao resultado encontrado para SGFrV, há uma presença marcante de sesquiterpenos, representando 53,11% da composição de SGFrV, onde o β -cariofileno (19,25%) e o β -guaiano (11,28%) foram as substâncias preponderantes na amostra. Pentadecanal (6,04%),

biciclogermacreno (4,90%), o espatulenol (5,22%) e gama-muuruleno (4,51%) também tiveram altas concentrações em SGFrV.

Muitas das substâncias identificadas nos frutos também estão presente nas folhas, como os sesquiterpenos β -elemeno, α -humuleno, gama-gurjuneno, β -guaieno, os aldeídos pentadecanal e 9,12,15-octadecatrienal, e os ésteres hexadecanoato de metila e de etila, dentre outros.

A seguir, são mostrados os espectros de massas de duas substâncias identificadas em SGFrV, o benzoacetaldéido (Figura 98) e o salicilato de metila (Figura 99), também identificado em SMFrV.

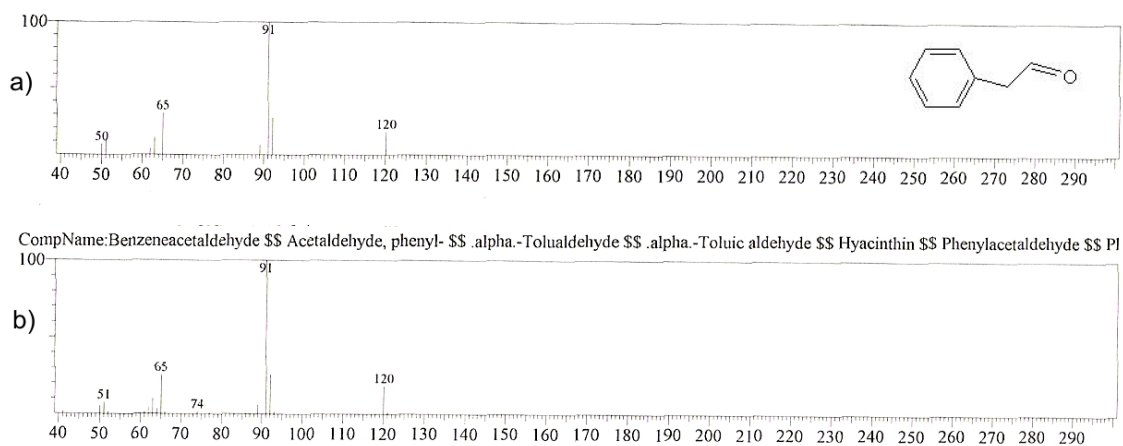


Figura 98 - Espectro de massas do benzoacetaldéido.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

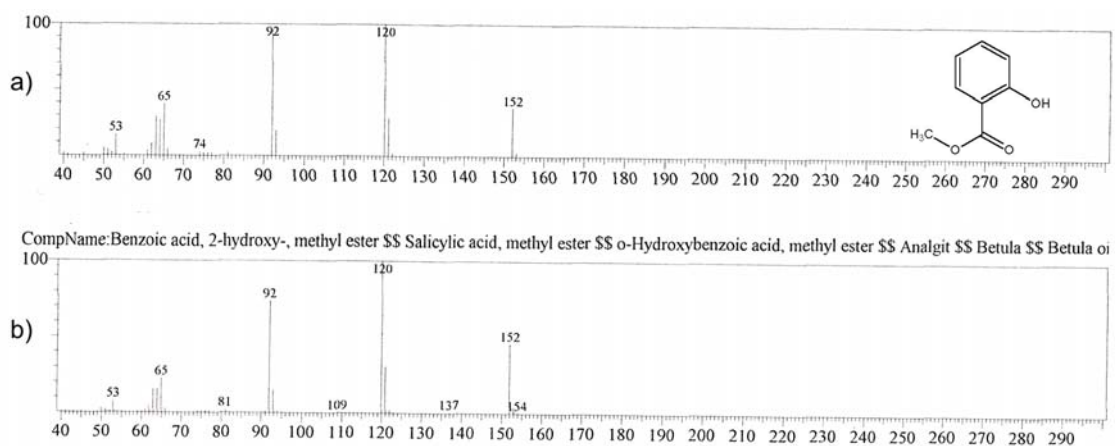


Figura 99 - Espectro de massas do salicilato de etila.
a) espectro obtido da amostra b) espectro obtido da biblioteca do aparelho.

Conforme pode ser visto, através da análise das frações voláteis das quatro espécies em estudo, *S. paniculatum* e *S. torvum* apresentaram perfis cromatográficos que mostram uma composição pobre em derivados terpenoídicos para as folhas, enquanto *S. mauritianum* e *S. granulosoleprosum* mostraram uma maior riqueza no conteúdo destes metabólitos. É interessante mencionar que os pares das espécies apresentam também padrões botânicos, ou seja, características morfológicas (aspecto macroscópico das folhas) semelhantes.

**CAPÍTULO III: Atividade antioxidante e
determinação do conteúdo de fenóis totais em
Solanum granulosoleprosum Dun., *Solanum
torvum* Sw., *Solanum paniculatum* L. e *Solanum
mauritianum* Scop.**

III-1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

III-1.1. Avaliação da atividade antioxidante dos extratos metanólicos das raízes de *S. granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum*.

As atividades antioxidantes dos extratos metanólicos das raízes foram analisadas pelo método de seqüestro de radicais, conforme a metodologia descrita por Mensor *et al.* (2001), com algumas modificações.

Soluções estoque dos extratos metanólicos e do extrato de *Ginkgo biloba* padronizado EGb 761 (Tebonin[®]) foram feitas em metanol a 1,0 mg/ ml para posteriores diluições. As amostras foram diluídas a concentrações finais de 250; 125; 50; 25; 10; 5; 2,5 e 0,5 µg/ ml em metanol. Em seguida, foi adicionado 1,0 ml de solução DPPH 0,1mM em metanol a 2,5 ml de solução das amostras (A). As reações transcorreram à temperatura ambiente e no escuro, por 60 minutos. A seguir foram feitas as leituras das absorvâncias a 518nm. A solução contendo metanol (1,0 ml) e 2,5 ml de solução-amostra, foi usada como branco (B). A solução de DPPH (1,0 ml; 0,1mM) mais metanol (2,5 ml), foi usada como controle (C). Os valores de absorvância foram convertidos em atividade antioxidante percentual (AA%) usando a seguinte fórmula:

$$AA\% = 100 - \{ [(ABS_A - ABS_B) \times 100] / ABS_C \}$$

Onde AA% representa a atividade antioxidante em percentual, ABS_A a absorvância da amostra, ABS_B a absorvância do branco e ABS_C a absorvância do controle.

Foram utilizados os mesmos procedimentos de diluições seriadas para o padrão Tebonin[®], com concentrações iguais às amostras provenientes dos extratos. Todas as leituras foram feitas em triplicatas.

III-1.2. Determinação do conteúdo de substâncias fenólicas no extrato metanólico das raízes de *S. granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum*.

Para determinação do conteúdo de fenóis totais, os extratos metanólicos das raízes foram analisados pelo método colorimétrico utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu, com algumas modificações (ANDRADE *et al.*, 2007): o volume de cada reagente foi dobrado e as amostras permaneceram em banho ultrassônico por 10min após adição de carbonato de sódio a 10%. O ácido gálico foi usado para elaboração da curva de concentração padrão. O teor de fenóis totais foi determinado por interpolação da absorvância das amostras contra uma curva de calibração construída com o ácido gálico e expressos como equivalentes de ácido gálico (mg de ácido gálico/g de amostra).

A partir de uma solução-estoque do padrão ácido gálico em água destilada (1,0 mg/ ml) foram realizadas diluições obtendo-se soluções com concentrações finais de 12,5; 10; 7,5; 5 e 2,5 µg/ ml em água destilada. As amostras foram diluídas à concentrações finais de 800; 400; 200; 100; 50 e 25 µg/ ml em água destilada, partindo-se de uma solução estoque à 1,0 mg/ ml. Para a análise, à 1,0 ml de cada amostra foi adicionado 1,0 ml do reagente de Folin-Ciocalteu 2N e 2,0 ml de água. Após um período de 2 a 5 minutos, foi acrescentado aos tubos 1,0 ml de carbonato de sódio (Na₂CO₃) a 10%, sob

agitação. Após 2 horas de incubação à temperatura ambiente, a absorvância foi mensurada em espectrofotômetro a 760nm, usando água destilada como branco. Todas as leituras foram feitas em triplicata.

III-2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III-2.1. Avaliação da atividade antioxidante dos extratos metanólicos das raízes de *S. granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum*.

A atividade antioxidante foi analisada pelo método de sequestro de radicais, que mede a capacidade de uma substância potencialmente antioxidante de sequestrar o radical livre DPPH• (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) que, em solução, apresenta coloração violeta característica e absorve na região do visível a 518nm, conforme a metodologia descrita por Mensor e colaboradores (2001), com algumas modificações. À solução do reagente foi adicionada uma solução do extrato vegetal em metanol, em diversas concentrações. Quando o radical estável é sequestrado pelo antioxidante ou uma espécie radicalar ($R\cdot$), a solução sofre descoloração. Substâncias antioxidantes presentes no extrato doam um radical hidrogênio à estrutura do DPPH (Figura 100), reduzindo-a formando o derivado difenil-picril-hidrazina (DPPH-H), de coloração amarela. O descoloramento da solução pode ser monitorado pelo decréscimo da absorvância, sendo esta proporcional à concentração de substâncias antioxidantes presentes na amostra (BRAND-WILLIAMS, CUVELIER & BERSET, 1995; BONDET, BRAND-WILLIAMS & BERSET, 1997; YAMAGUCHI *et al.*, 1998; LIM, LIM & TEE, 2007).

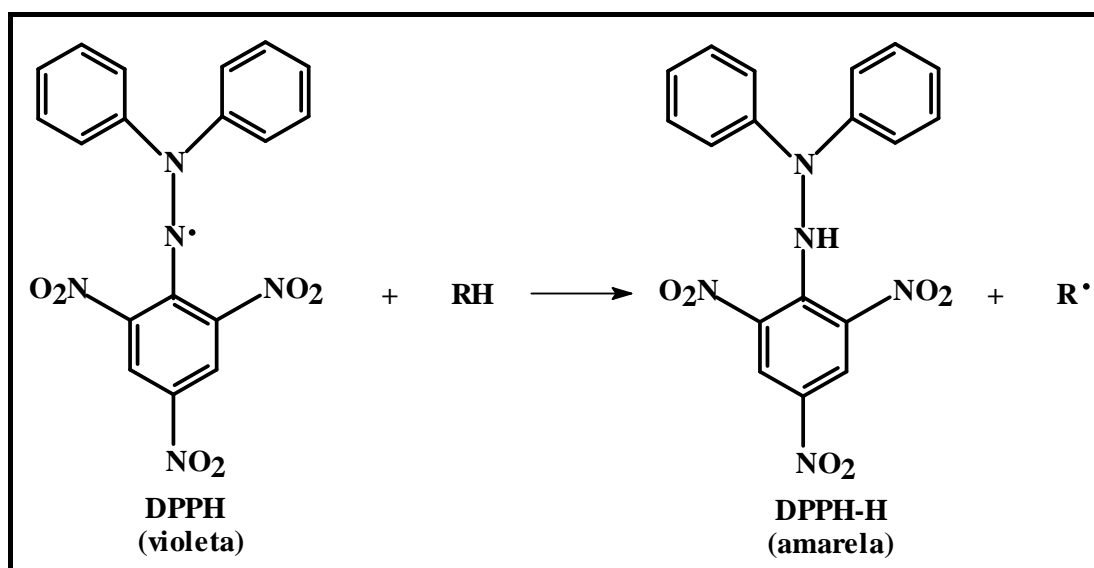


Figura 100 - Esquema do sequestro do radical estável DPPH• por um antioxidante (RH).

A Tabela 1 mostra os valores de atividade antioxidante (%) obtidos para cada concentração testada do extrato metanólico de *S. granuloseprosum* (EMSG) e do padrão. A porcentagem de atividade antioxidante (%) corresponde à quantidade de DPPH consumida pelo antioxidante, e os valores de CE₅₀ correspondem à concentração necessária para se obter metade do efeito máximo estimado em 100% para os extratos metanólicos e o padrão. Quanto maior o consumo de DPPH por uma amostra, menor será a sua CE₅₀ e maior a sua atividade antioxidante (SOUSA *et al.*, 2007).

Tabela 1 – Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações do EMSG.

Concentração extrato ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)	Concentração padrão ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)
0,5	5,31 \pm 0,07	0,5	7,53 \pm 0,77
2,5	13,58 \pm 1,54	2,5	21,36 \pm 1,54
5	23,95 \pm 0,57	5	38,52 \pm 2,57
10	43,83 \pm 0,21	10	68,40 \pm 1,83
25	86,79 \pm 0,21	25	90,74 \pm 0,37
50	89,38 \pm 0,21	50	91,98 \pm 0,21
125	90,00 \pm 0,37	125	94,07 \pm 0,00
250	91,60 \pm 0,21	250	95,19 \pm 0,00
*CE₅₀	12,16 \pm 0,07	*CE₅₀	6,92 \pm 0,38

*CE₅₀= concentração suficiente para se obter metade do efeito máximo estimado em 100% (média \pm erro padrão); AA%= média e desvio padrão da média para 3 leituras de atividade antioxidante.

A Figura 101 mostra a relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para o extrato metanólico das raízes de *Solanum granulosoleprosum* e para o padrão *Ginkgo biloba*.

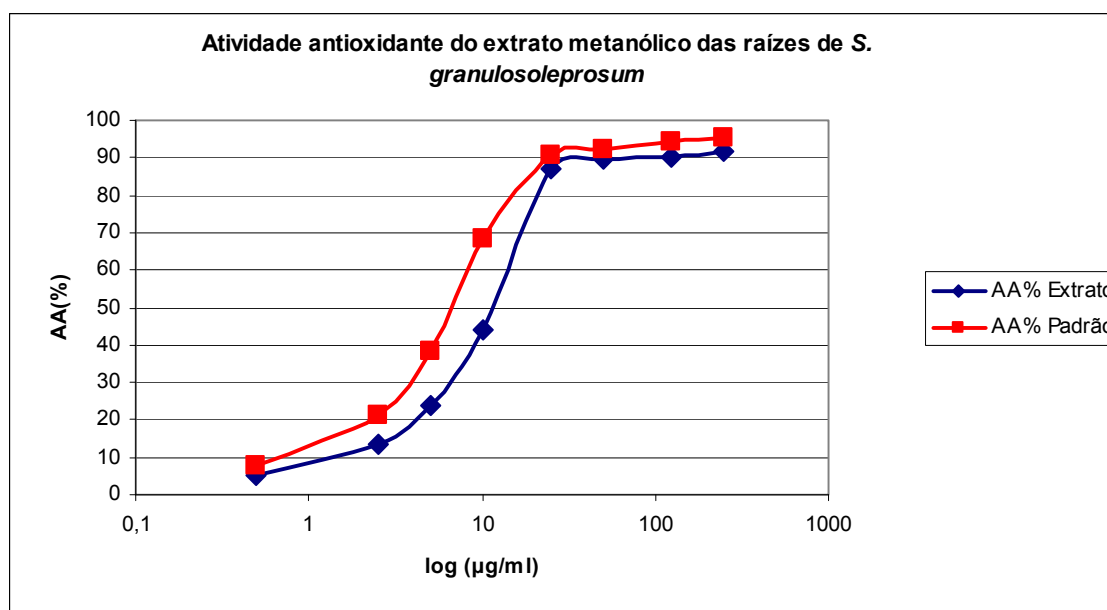


Figura 101 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para EMSG e para o padrão *Ginkgo biloba*.

Para o extrato metanólico de *S. torvum* (EMST) foram obtidos os valores de atividade antioxidante (%), mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações de EMST.

Concentração extrato ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)	Concentração padrão ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)
0,5	4,10 \pm 1,80	0,5	10,55 \pm 3,79
2,5	20,40 \pm 0,73	2,5	19,58 \pm 0,89
5	38,34 \pm 1,94	5	37,28 \pm 0,41
10	63,07 \pm 0,35	10	64,95 \pm 1,42
25	90,50 \pm 0,35	25	91,91 \pm 0,35
50	89,92 \pm 0,20	50	93,43 \pm 0,54
125	90,04 \pm 0,41	125	95,90 \pm 0,20
250	90,86 \pm 0,35	250	96,95 \pm 0,54
*CE₅₀	7,36 \pm 0,17	*CE₅₀	7,30 \pm 0,15

*CE₅₀= concentração suficiente para se obter metade do efeito máximo estimado em 100% (média \pm erro padrão); AA%= média e desvio padrão da média para 3 leituras de atividade antioxidante.

A Figura 102 mostra a relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para o extrato metanólico das raízes de *Solanum torvum* e para o padrão *Ginkgo biloba*.

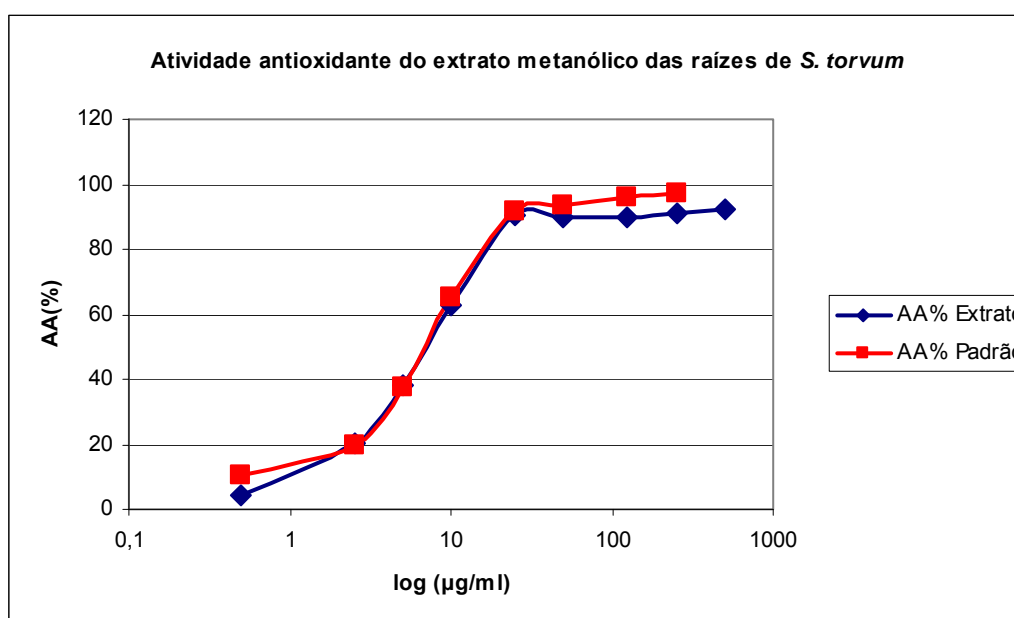


Figura 102 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para EMST e para o padrão *Ginkgo biloba*.

Para o extrato metanólico de *S. paniculatum* (EMSP) foram obtidos os valores de atividade antioxidante (%), mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações de EMSP.

Concentração extrato ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)	Concentração padrão ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)
0,5	4,83 \pm 3,95	0,5	4,97 \pm 1,26
2,5	5,66 \pm 2,19	2,5	21,66 \pm 0,86
5	20,83 \pm 1,04	5	34,21 \pm 0,00
10	53,24 \pm 1,43	10	77,66 \pm 0,41
25	76,97 \pm 0,24	25	81,52 \pm 1,26
50	78,07 \pm 0,41	50	84,97 \pm 0,24
125	80,69 \pm 0,63	125	86,48 \pm 0,63
250	83,72 \pm 0,48	250	92,55 \pm 0,41
*CE₅₀	9,51 \pm 0,20	*CE₅₀	6,82 \pm 0,02

*CE₅₀= concentração suficiente para se obter metade do efeito máximo estimado em 100% (média \pm erro padrão); AA%= média e desvio padrão da média para 3 leituras de atividade antioxidante.

A Figura 103 mostra a relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para o extrato metanólico das raízes de *Solanum paniculatum* e para o padrão *Ginkgo biloba*.

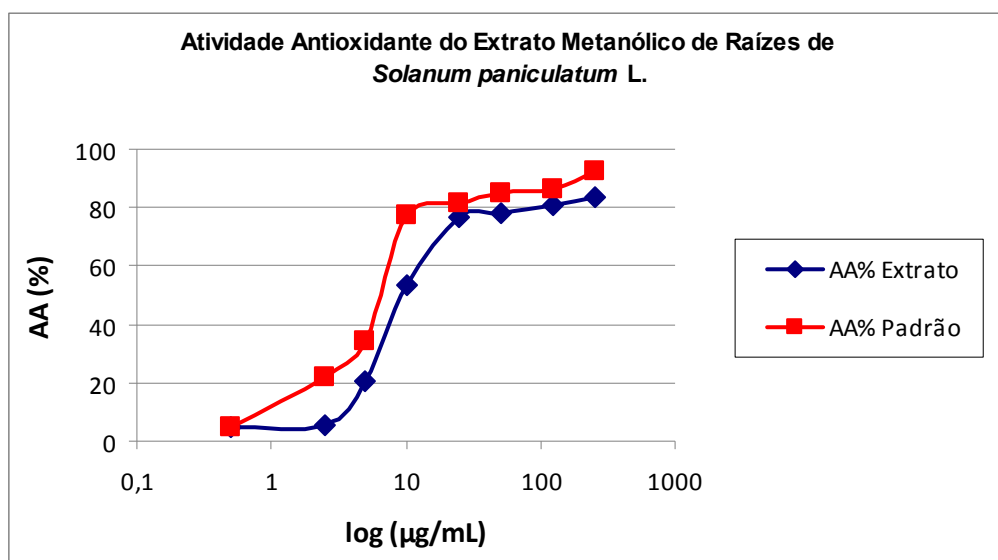


Figura 103 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para EMSP e para o padrão *Ginkgo biloba*.

Para o extrato metanólico de *S. mauritianum* (EMSM) foram obtidos os valores de atividade antioxidante (%), mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de atividade antioxidante para as diferentes concentrações de EMSM.

Concentração extrato ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)	Concentração padrão ($\mu\text{g/ml}$)	AA% (média \pm dp)
0,5	-	0,5	4,97 \pm 1,26
2,5	-	2,5	21,66 \pm 0,86
5	5,10 \pm 1,19	5	34,21 \pm 0,00
10	9,10 \pm 2,12	10	77,66 \pm 0,41
25	27,72 \pm 1,26	25	81,52 \pm 1,26
50	48,83 \pm 2,99	50	84,97 \pm 0,24
125	82,07 \pm 0,63	125	86,48 \pm 0,63
250	85,66 \pm 0,24	250	92,55 \pm 0,41
*CE₅₀	52,65 \pm 5,73	*CE₅₀	6,82 \pm 0,02

*CE₅₀= concentração suficiente para se obter metade do efeito máximo estimado em 100% (média \pm erro padrão); AA%= média e desvio padrão da média para 3 leituras de atividade antioxidante.

A Figura 104 mostra a relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para o extrato metanólico das raízes de *Solanum mauritianum* e para o padrão *Ginkgo biloba*.

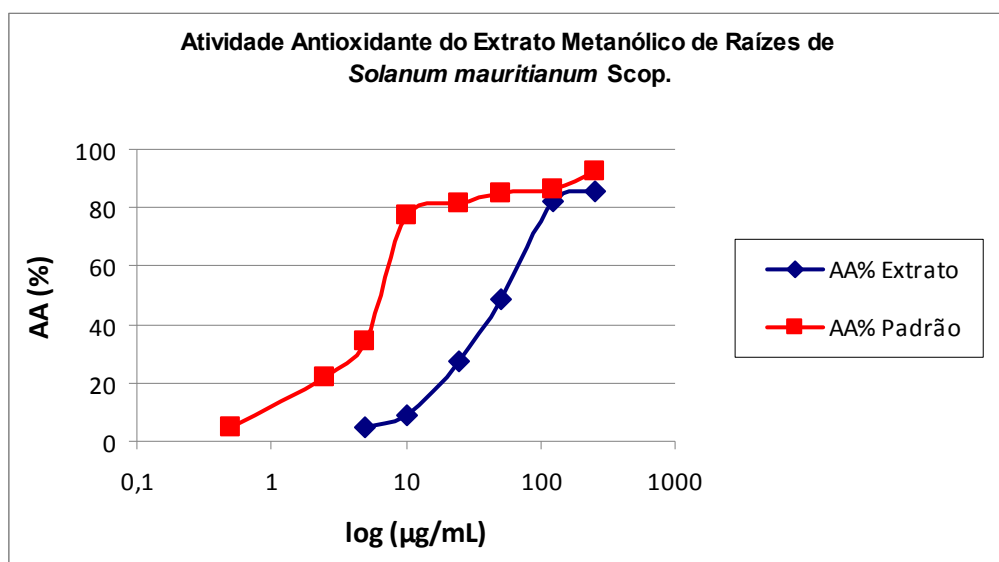


Figura 104 - Gráfico da relação entre atividade antioxidante (AA%) e log da concentração ($\mu\text{g/ml}$) para EMSM e para o padrão *Ginkgo biloba*.

Como se pode observar, o extrato metanólico de *S. torvum* (EMST) mostrou atividade antioxidante maior que os demais extratos, enquanto o extrato metanólico de *S. mauritianum* (EMSM) mostrou atividade antioxidante menor, com CE_{50} muito superior ($CE_{50} = 52,65 \mu\text{g/ml}$) se comparada aos valores encontrados nas outras espécies. O extrato metanólico de *Solanum paniculatum* (EMSP) mostrou a segunda maior atividade antioxidante ($CE_{50} = 9,51 \mu\text{g/ml}$) seguida do extrato metanólico de *S. granulosoleprosum* (EMSG), com $CE_{50} = 12,16 \mu\text{g/ml}$.

O valor de CE_{50} de EMST ($7,36 \mu\text{g/ml}$) foi um pouco maior que o do padrão de *Ginkgo biloba* ($7,30 \mu\text{g/ml}$), porém análises estatísticas pelo teste t de Student mostraram que não houve diferença significativa entre os valores de CE_{50} de EMST e o padrão de *Ginkgo biloba* ($p = 0,39$). Dados com $p < 0,05$ foram considerados significativos. Todos os outros extratos, quando comparados com o padrão *Ginkgo biloba*, apresentaram diferenças significativas de CE_{50} .

Apesar da boa atividade antioxidante demonstrada pelo extrato metanólico das raízes de *S. torvum*, conforme pode ser visto na Tabela 2, o mesmo não foi observado para o extrato metanólico de suas partes aéreas (folhas e frutos), em estudo realizado por Abas e colaboradores (2006). De acordo com os autores, o extrato metanólico das partes aéreas de *S. torvum* foram inativos na inibição de oxidação lipídica pelo método do ferrotiocianato e do ácido tiobarbitúrico, enquanto apresentou $CE_{50} = 125,0 \pm 0,5 \mu\text{g/ml}$ para atividade antioxidante pelo método de DPPH ($300\mu\text{M}$). Normalmente as fortes atividades antioxidantes estão relacionadas à presença de flavonóides e substâncias fenólicas, entretanto uma outra classe de substância, uma proteína

com peso molecular de aproximadamente 28kDa, isolada do extrato aquoso das sementes de *S. torvum*, inibiu em 90% a degradação da desoxirribose induzida pela geração de radicais hidróxi, apresentando atividade antioxidante de 76% pelo método de sequestro de radicais livres de DPPH (0,5mM) (Sivapriya e Srinivas, 2007).

O estudo sobre a atividade antioxidante de outras espécies de *Solanum* tem sido alvo de alguns pesquisadores. Os extratos metanólicos dos frutos de *Solanum nigrum* e *S. incanum* apresentaram atividade antioxidante de magnitude comparável ao ácido ascórbico. Al-Fatimi e colaboradores (2007) relacionam a atividade antioxidante aos flavonóides e ácidos clorogênicos presentes nessas espécies. Diversas substâncias fenólicas foram identificadas em solanáceas, tais como rutina, naringenina, ácido clorogênico e ácido caféico, aos quais tem sido atribuída, parcialmente, a atividade antioxidante (HELMJA *et al.*, 2007 *apud* RIBEIRO *et al.*, 2007). Além dessas substâncias, alguns alcalóides esteroídicos, como a tomatidina e a solasodina, também apresentaram atividade antioxidante pelo método de DPPH (0,135 mM) utilizando catequina como padrão. A tomatidina apresentou $CE_{50} = 5,39 \mu\text{g/ml}$, a solasodina apresentou $CE_{50} = 0,99 \mu\text{g/ml}$ e o padrão catequina, $CE_{50} = 0,58 \mu\text{g/ml}$. O valor de CE_{50} das duas substâncias combinadas (0,90 $\mu\text{g/ml}$), tomatidina e solasodina (1:1), foi menor que o das substâncias separadas. Esse resultado sugere o efeito sinérgico da tomatidina e solasodina no aumento da atividade antioxidante (KODURU *et al.*, 2007).

Não foram encontrados trabalhos sobre a atividade antioxidante das espécies *Solanum granuloseprosum* e *S. mauritanum*, sendo descritos pela primeira vez neste trabalho.

III-2.2. Determinação da composição de substâncias fenólicas no extrato metanólico das raízes de *S. granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum*.

A determinação do conteúdo de substâncias fenólicas foi realizada por espectrofotometria na região do visível utilizando o método de Folin-Ciocalteu. O reagente de Folin-Ciocalteu consiste de mistura dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungstico. Ao oxidar as substâncias fenólicas, o reagente de Folin-Ciocalteu se reduz formando o complexo azul de molibdênio. As amostras aquosas são combinadas com o reagente e, após 3 a 5 minutos, o meio é alcalinizado com carbonato de sódio para o adequado desenvolvimento de cor, cuja coloração permite a determinação da concentração das substâncias redutoras, que não necessariamente precisam ter natureza fenólica (GENOVESE *et al.*, 2003; SOUSA *et al.*, 2007).

O teor de substâncias fenólicas foi determinado por interpolação da absorvância das amostras em uma curva de calibração do ácido gálico.

A equação da curva de calibração do ácido gálico foi $y = 0,0367x + 0,0388$, onde “y” representa a concentração do ácido gálico, “x” é a absorvância a 760nm e o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9938$. Todas as leituras foram feitas em triplicata.

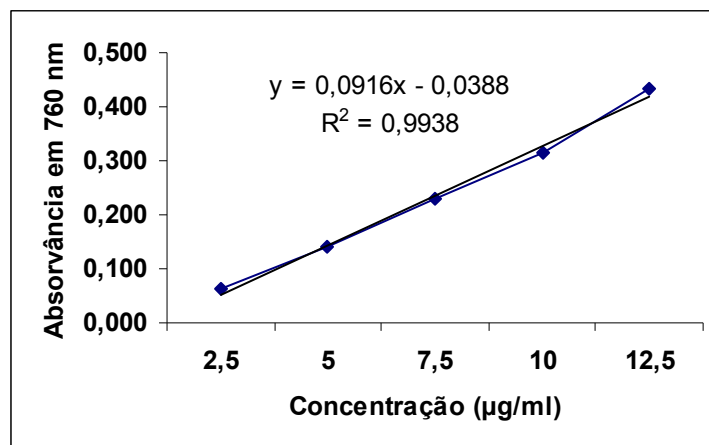


Figura 105 - Curva padrão do ácido gálico.

Os resultados obtidos na determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu foram expressos em equivalentes de ácido gálico (mg de ácido gálico/g de extrato bruto) e são apresentados na Tabela 5 :

Tabela 5 - Conteúdo de substâncias fenólicas presentes nos extratos metanólicos das raízes de *S. granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum*.

Amostra	Conteúdo de fenóis totais (mg de ácido gálico/g de extrato)
Extrato metanólico das raízes de <i>S. granulosoleprosum</i> (EMSG)	27,46 ± 0,91
Extrato metanólico das raízes de <i>S. torvum</i> (EMST)	38,37 ± 0,47
Extrato metanólico das raízes de <i>S. paniculatum</i> (EMSP)	21,02 ± 0,16
Extrato metanólico das raízes de <i>S. mauritianum</i> (EMSM)	10,01 ± 0,21

O conteúdo de fenóis totais apresentados para EMSG (27,46 ± 0,91 mg/g de ácido gálico), EMST (38,37 ± 0,47 mg/g de ácido gálico), EMSP (21,02 ± 0,16 mg/g de ácido gálico) e EMSM (10,01 ± 0,21 mg/g de ácido gálico) estão em concordância com os resultados de atividade antioxidante pelo método de DPPH descrito anteriormente, no qual EMST apresentou maior atividade antioxidante ($CE_{50} = 7,36 \pm 0,17 \mu\text{g/ml}$) e um teor fenólico maior que EMSG, EMST e EMSM. Este último apresentou menor atividade antioxidante e também menor conteúdo fenólico.

Analisando os valores de atividade antioxidante de EMSG ($CE_{50} = 12,16 \pm 0,07 \mu\text{g/ml}$) e EMSP ($CE_{50} = 9,51 \pm 0,20 \mu\text{g/ml}$) pode-se observar que apesar de EMSP apresentar menor CE_{50} , EMSG mostrou ter maior conteúdo fenólico. É possível se especular sobre a presença de outras substâncias que não as de natureza fenólica que também possuam atividade antioxidante, como por exemplo, os alcalóides esteroidicos já identificados em *S. paniculatum* (COSTA, 1940; SCHREIBER & RIPPERGER, 1966; SCHREIBER, RIPPERGER & BUDZIKIEWICZ, 1965). A presença dessas substâncias no gênero *Solanum* está bem documentada e apresentou atividade antioxidante como citado no item III- 2.1..

Silva e colaboradores (2003) destacaram a excepcional capacidade de espécies do gênero *Solanum* em produzir 3-O-glicosilflavonóis e teores expressivos de kaempferol, quercetina e miricetina metilados na posição 8, muitos dos quais apresentam 8-hidroxilação/glicosilação. Neste trabalho os autores citam 86 flavonóides, flavonas e flavonóis já isolados ou identificados em espécies de *Solanum* constituindo, assim, um grupo de substâncias bastante frequente no gênero.

As substâncias fenólicas encontrados nas plantas são conhecidos por possuírem atividade antioxidante devido, principalmente, às suas propriedades redutoras (SOUSA *et al.*, 2007; YESILYURT, 2008).

CAPÍTULO IV: Caracterização anatômica dos caules e folhas de *Solanum granulosoleprosum*, *Solanum torvum*, *Solanum paniculatum* e *Solanum mauritianum*

IV-1. Caracterização anatômica de *S. granulosoleprosum*, *S. torvum*, *S. paniculatum* e *S. mauritianum*

A caracterização anatômica das drogas foi desenvolvida a partir de amostras coletadas frescas e conservadas em etanol 70% (JENSEN,1962). As amostras foram seccionadas à mão livre, em sentido transversal, com auxílio de lâmina de barbear e suporte, clarificados por hipoclorito de sódio, coradas por mistura de azul de astra e safranina (BUKATSCH, 1972) e montadas em glicerina 50%, de acordo com a metodologia de Kraus e Arduin (1997).

As descrições foram feitas com base nas observações ao microscópio óptico e o material foi documentado em microscópio óptico com câmera fotográfica acoplada.

IV-2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De um modo geral, a família Solanaceae caracteriza-se pelas folhas alternas, simples, inteiras ou variadamente partidas e com presença de estípulas. Usualmente são dorsiventrais e frequentemente são observados cristais de oxalato de cálcio. Bolsas de areias cristalina são comuns no gênero *Solanum* L., podendo ocorrer em outros gêneros como por exemplo *Atropa* L. Drusas e cristais prismáticos também ocorrem com regularidade (FURLAN, 1999).

O gênero *Solanum* L. apresenta, com freqüência, epiderme provida de pêlos tectores em forma de candelabro, podendo conter pequenas glândulas capitadas. Os pêlos glandulares são comumente claviformes. Nas folhas observa-se, na maioria das vezes, mesofilo dorsiventral; o caule é do tipo eustélico e os feixes vasculares são bicolaterais abertos. O súber desenvolve-

se a partir de felogênio superficial, sendo comum a presença de espinhos (METCALFE & CHALK, 1950 *apud* FURLAN, 1999).

O corte transversal dos caules revelou estrutura similar entre as espécies estudadas (Figura 106). O sistema de revestimento é constituído por epiderme uniestratificada. Em *Solanum granulosoleprosum*, *S. mauritianum* e *S. paniculatum* foram observados tricomas tectores entre as células comuns da epiderme. Os tricomas das três espécies apresentam diferenças quanto à estrutura e ramificações. *Solanum torvum* apresenta epiderme glabra. A região cortical apresenta estrutura similar com a presença de colênquima e parênquima em todas as espécies. Entretanto, *S. mauritianum* apresenta menor número de camadas de colênquima. *Solanum paniculatum* e *S. torvum* exibem esclereides isoladas ou em grupos situadas na região entre as últimas camadas de colênquima e as primeiras do parênquima. A região vascular das quatro espécies apresenta-se com estrutura em desenvolvimento secundário. No floema das quatro espécies (Figura 107) pode ser observada a presença de idioblastos drusíferos. Na camada periférica da região medular das quatro espécies observam-se esclereides isoladas ou em grupos. As células de parênquima medular são ricas em substâncias fenólicas.

O corte transversal das folhas na região mediana da nervura central (Figura 108) demonstra que *S. granulosoleprosum* apresenta nervura central maior e mais espessa que as demais espécies estudadas. Todas apresentaram a parte inferior da nervura central com formato amplamente ovado. No entanto, a região apical mostra diferenças nas quatro espécies, sendo bastante proeminente em *S. torvum*, onde assume contorno obovado. Nas quatro espécies, a epiderme na região da nervura central apresenta-se

uniestratificada, com numerosos tricomas tectores estrelados entre as células comuns. Abaixo da epiderme foi observada a presença de colênquima, em todo o contorno da nervura central, exceto em *S. granulosoleprosum* que apresenta colênquima apenas na região apical. Nas quatro espécies observa-se a região cortical constituída por parênquima de preenchimento e em *Solanum mauritianum* e *S. torvum*, ocorrem idioblastos cristalíferos entre as células do parênquima. O sistema vascular nas quatro espécies apresenta formato em arco, com estrutura secundária. Em *S. torvum*, o sistema vascular é contornado por células conspícuas, incolores após o uso do corante, provavelmente fibras floemáticas.

A região da lâmina foliar (Figura 109) apresenta epiderme uniestratificada em ambas as faces. Nas quatro espécies a epiderme adaxial apresenta células comuns quadrangulares, sendo maiores em *S. paniculatum*. Os estômatos situam-se entre as células epidérmicas da face abaxial. Tricomas tectores e secretores estão presentes na epiderme de ambas as faces (Figura 110). O mesofilo apresenta simetria dorsiventral e é constituído por uma camada de parênquima paliçádico em *S. granulosoleprosum*, *S. mauritianum* e *S. paniculatum*. *Solanum torvum* apresenta duas camadas de parênquima paliçádico. O parênquima esponjoso apresenta número variável de camadas, com idioblastos contendo substâncias fenólicas em todas as espécies. Em *S. torvum* foram observados idioblastos com drusas de oxalato de cálcio.

Fedde chamou a atenção para a importância dos tricomas na taxonomia dos representantes da família Solanaceae, onde a maioria das espécies de *Solanum* tem tricomas nos caules, folhas e inflorescências. Tricomas simples, unisseriados, têm uma distribuição ampla no gênero

Solanum; tricomas dendríticos ocorrem no subgênero *Solanum*, enquanto que tricomas estrelados estão presentes em quase todas as seções do subgênero *Leptostemonum* (Dunal), ao qual *Solanum torvum* e *S. paniculatum* pertencem, e em três seções do subgênero *Solanum* (FEDDE, 1896; MENTZ & STEHMANN, 1990 *apud* MENTZ, OLIVEIRA & DA SILVA, 2000).

Mentz (1999) sugere uma nova terminologia para tricomas para uma classificação taxonômica do gênero *Solanum* baseado nos tipos de tricomas. Mentz, Oliveira e da Silva (2000) citam que muitos problemas de identificação de espécies derivam da falta de informação ou da descrição imprecisa dos tipos de tricomas. Um só termo não pode caracterizá-los porque, geralmente, eles são compostos por mais células organizadas de formas variáveis.

Não só pelo tipo de tricoma, mas a anatomia vegetal mostrou ser uma ótima ferramenta para a resolução de confusões das diferentes espécies em estudo denominadas popularmente “jurubeba”, mostrando características peculiares de cada espécie. Os resultados alcançados servem de norteio para estudos mais aprofundados futuramente.

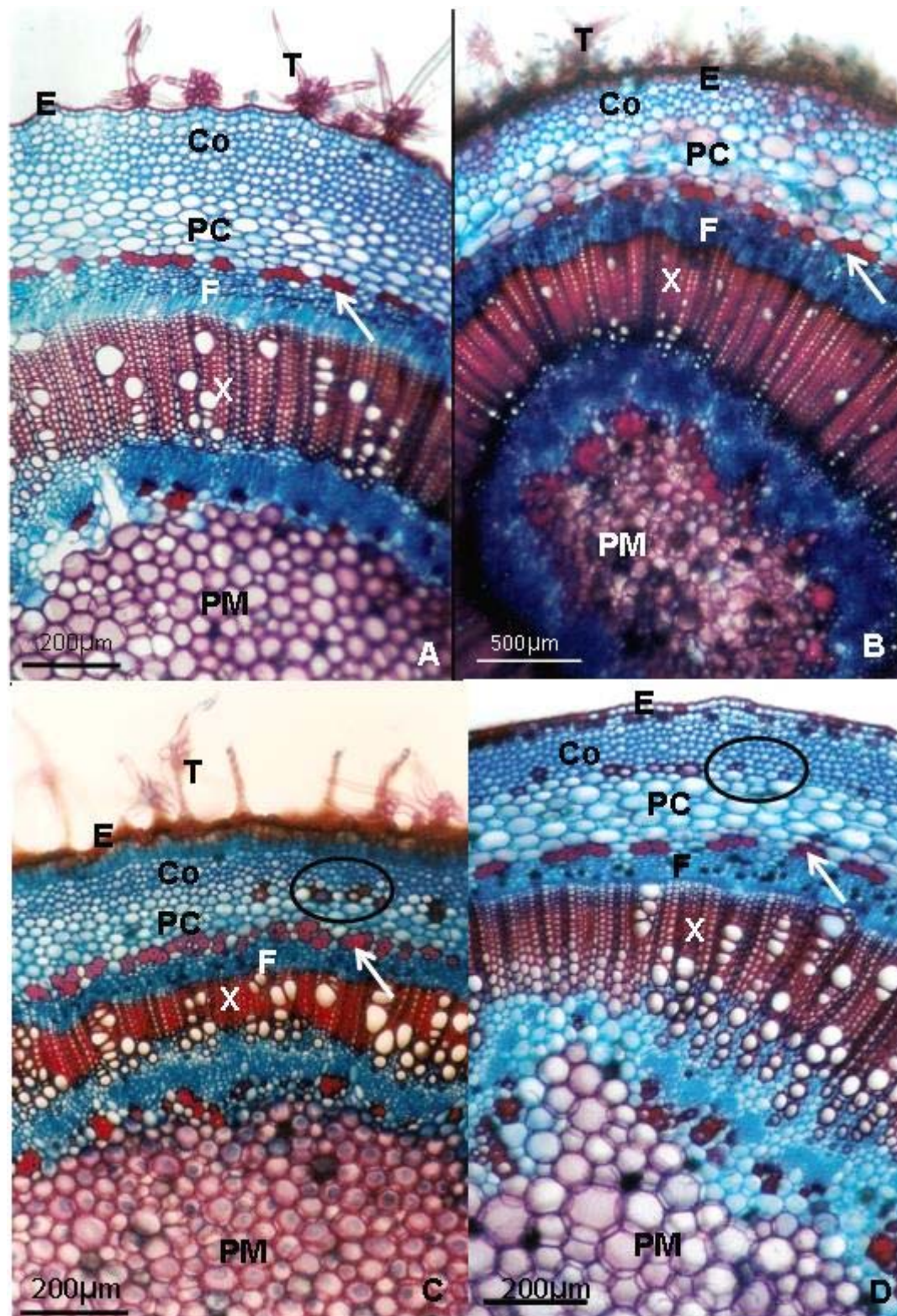


Figura 106 - Corte transversal do caule de *Solanum granulosoleprosum* (A), *Solanum mauritianum* (B), *Solanum paniculatum* (C) e *Solanum torvum* (D).
 Tricoma (T), Epiderme (E), Colênquima (Co), Parênquima Cortical (PC), Floema (F), Xilema (X), Parênquima Medular (PM), Fibras (seta), Esclereídes (elipse).

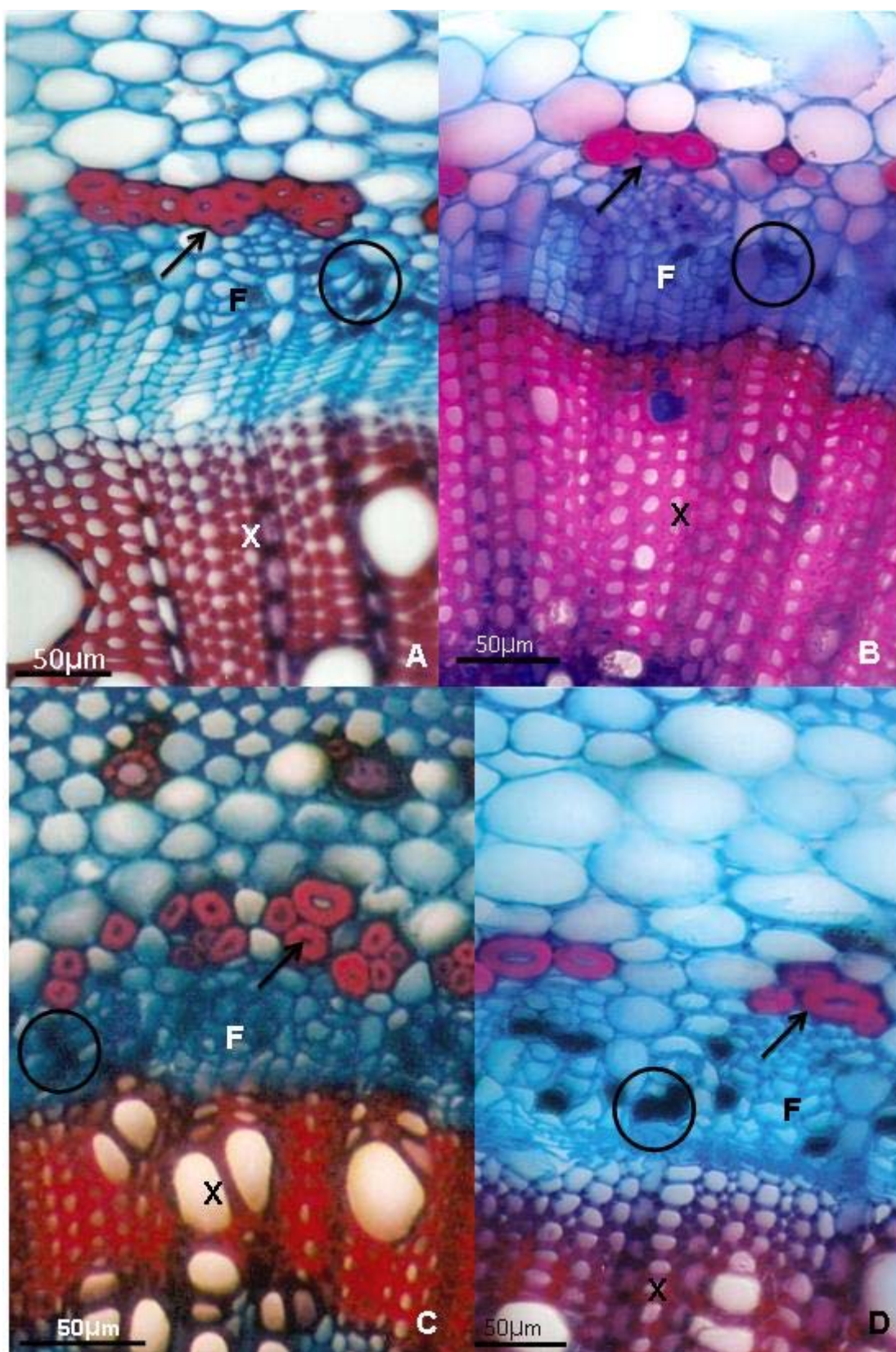


Figura 107 - Detalhe de corte transversal do caule de *Solanum granulosoleprosum* (A), *Solanum mauritianum* (B), *Solanum paniculatum* (C) e *Solanum torvum* (D). Floema (F), Xilema (X), Fibras (seta), Idioblastos cristalíferos (círculo).

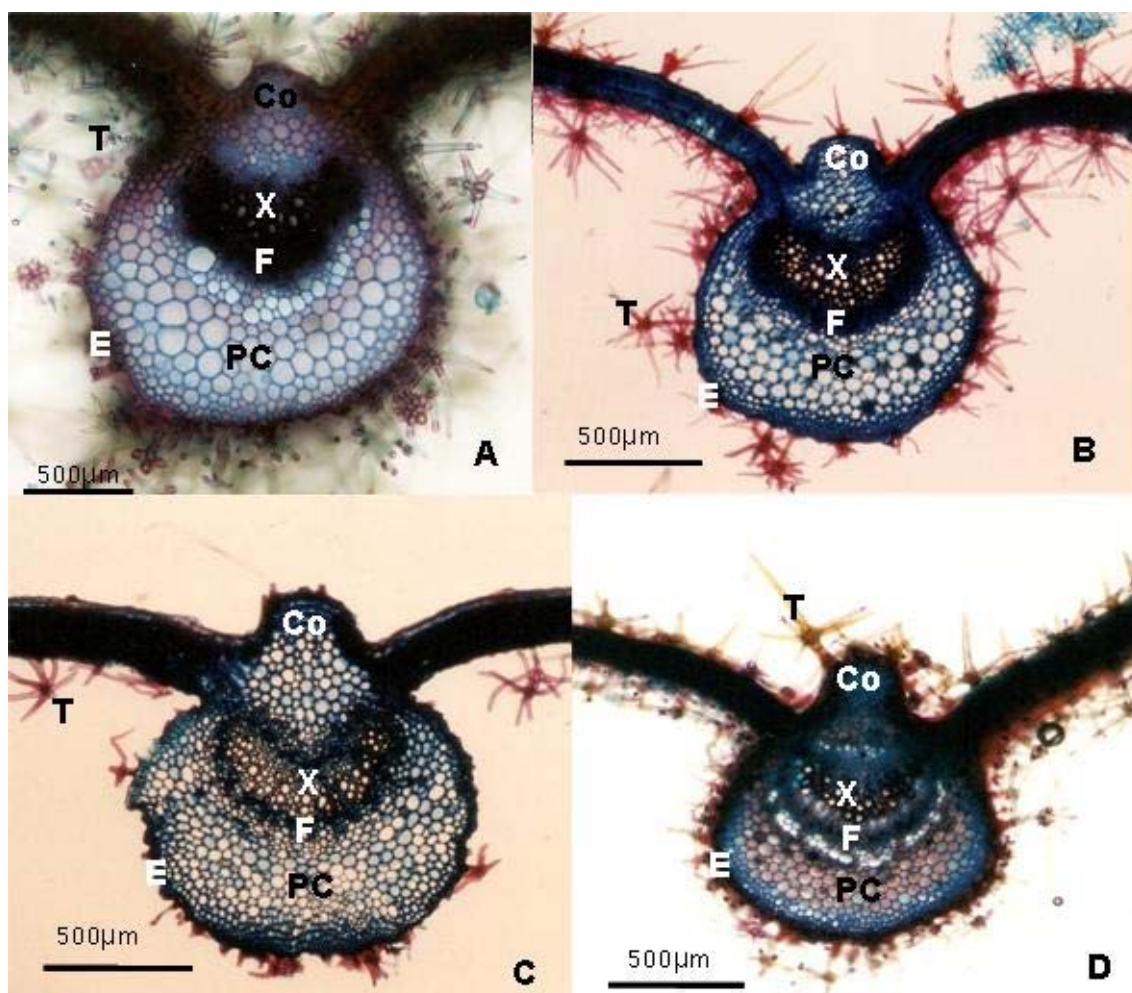


Figura 108 - Corte transversal na região mediana da nervura central de folhas de *Solanum granulosoleprosum* (A), *Solanum mauritianum* (B), *Solanum paniculatum* (C) e *Solanum torvum* (D). Tricoma (T), Epiderme (E), Colênquima (Co), Parênquima Cortical (PC), Floema (F), Xilema(X).

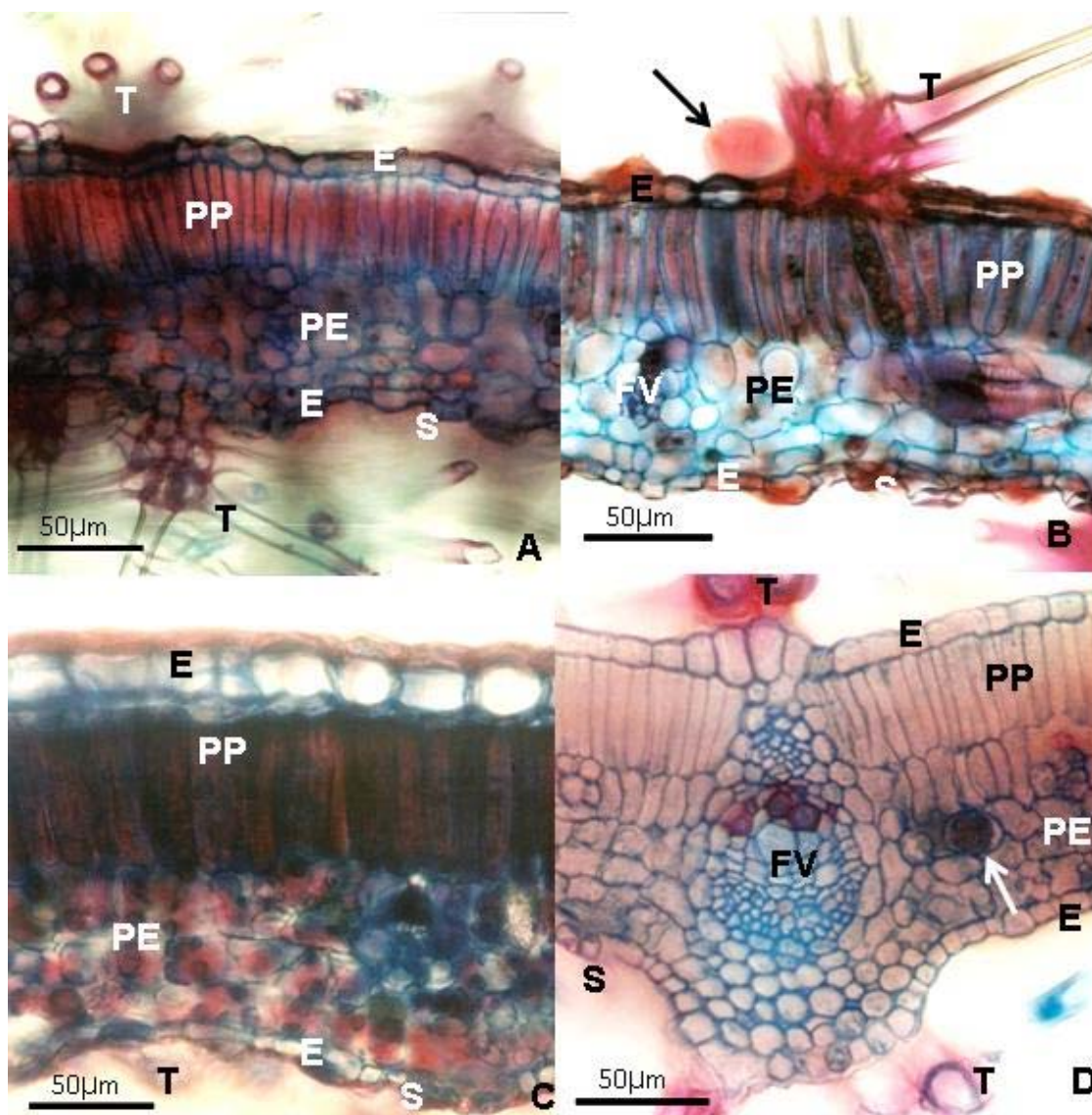


Figura 109 - Corte transversal na região do limbo de *Solanum granulosoleprosum* (A), *Solanum mauritianum* (B), *Solanum paniculatum* (C) e *Solanum torvum* (D).
 Tricoma (T), Epiderme (E), Parênquima Paliçádico (PP), Parênquima Esponjoso (PE), Feixe Vascular (FV), Estômato (S), Tricomas secretores (seta preta), Idioblasto cristalífero (seta branca).

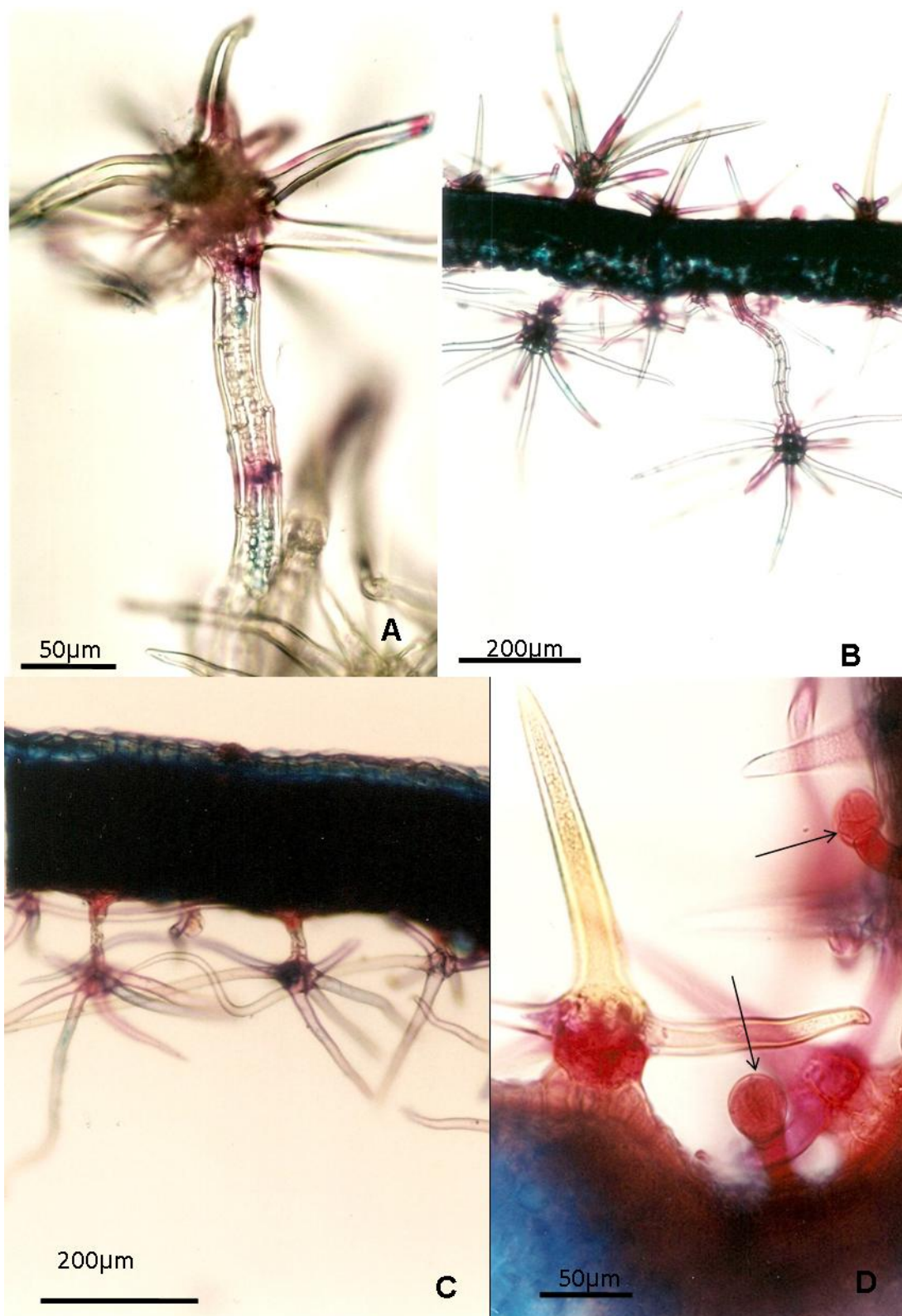


Figura 110- Variação nas formas dos tricomas de *Solanum granulosoleprosum* (A), *Solanum mauritianum* (B), *Solanum paniculatum* (C) e *Solanum torvum* (D). Tricomas secretores (setas).

CONCLUSÕES

- ✓ O estudo químico da fração hexânica do extrato metanólico de *Solanum granulosoleprosum* resultou na identificação de ácidos graxos e esteróides como o lanol, campesterol, estigmasterol, estigmastenol, sistosterol e tremulona, além da solavetivona, um sesquiterpeno isolado de outras espécies de *Solanum* e descrito pela primeira vez neste trabalho para essa espécie;

- ✓ Na fração hexânica obtida a partir do extrato metanólico de *Solanum torvum* foram identificados ácidos graxos, esteróides (lanol, campesterol, estigmasterol e sitosterol) e benzoato de benzila. Também foi identificada pela primeira vez na espécie a sapogenina esteroídica tigogenona e o sesquiterpeno solavetivona, contribuindo para a quimiosistemática do gênero *Solanum*.

- ✓ O estudo químico da fração hexânica do extrato metanólico de *Solanum paniculatum* resultou na identificação de ácidos graxos e esteróides (lanol, campesterol, estigmasterol, sitosterol e tremulona), além de indicar a presença de nootkatone e jasmololona. As sapogeninas esteroídicas tigogenona e diosgenona e o sesquiterpeno 9,10-diidrocapsenona foram identificados pela primeira vez nessa espécie;

- ✓ Na fração hexânica obtida a partir do extrato metanólico de *Solanum mauritianum* foram identificados ácidos graxos, esteróides (sitosterol, tremulona e 4,6-colestadien-3 β -ol), aldeídos (heptenal e decadienal) e acetato de tocoferol;

- ✓ Com relação à análise das frações voláteis, *S. paniculatum* e *S. torvum* apresentaram perfis cromatográficos que mostram uma composição pobre em derivados terpenoídicos para as folhas, enquanto *S. mauritianum* e *S. granulosoleprosum* mostraram uma maior riqueza no conteúdo destes metabólitos. Por outro lado, as quatro espécies apresentaram uma riqueza maior no conteúdo de terpenos para as frações voláteis obtidas dos frutos.

- ✓ Na avaliação da atividade antioxidante pelo método do DPPH, o extrato metanólico de *S. torvum* mostrou ser mais potente do que os demais extratos, não apresentando diferença significativa ($p < 0,05$) com o valor de CE₅₀ do padrão Tebonin®, enquanto o extrato metanólico de *S. mauritianum* mostrou ser o menos potente;

- ✓ Com relação ao conteúdo de substâncias fenólicas, os valores encontrados para os extratos de *Solanum paniculatum*, *S. torvum*, *S. granulosoleprosum* e *S. mauritianum* foram compatíveis com os resultados de atividade antioxidante pelo método de DPPH, no qual o extrato metanólico de *S. torvum* apresentou maior atividade antioxidante;

✓ A caracterização anatômica das espécies em estudo, embora preliminar, permitiu a diferenciação das quatro espécies através de cortes transversais dos caules e folhas, mostrando ser uma ferramenta promissora para o controle de qualidade das “jurubebas” em questão.

REFERÊNCIAS

ABAS, F.; LAJIS, N. H.; ISRAF, D. A. ; KHOZIRAH, S. ; KALSOM, Y. U. Antioxidant and nitric oxide inhibition activities of selected Malay traditional vegetables. **Food Chemistry** 95(4): 566 – 573, 2006.

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**, Allured Pub. Co., Carol Stream, Illinois, USA, 1995.

AJAIYEoba, E.O. Comparative phytochemical and antimicrobial studies of *Solanum macrocarpum* and *S. torvum* leaves. **Fitoterapia** 70: 184 – 186, 1999.

AL-FATIMI, M., WURSTER, M.; SCHRÖDER, G.; LINDEQUIST, U. Antioxidant, antimicrobial and cytotoxic activities of selected medicinal plants from Yemen. **Journal of Ethnopharmacology** 111: 657 – 666, 2007.

ALICE, C.B.; SIQUEIRA, N.C.S.; SILVA, G.A.A.B.; MENTZ, L.A. Avaliação do teor de solasodina em frutos de *Solanum granuloso-leprosum* Dun. **Revista Brasileira de Farmácia** 70(3): 61-63, 1989.

ANDRADE, C.A.; COSTA, C. K.; BORA, K.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G.; KERBER, V. A.. Determinação do conteúdo fenólico e avaliação da atividade antioxidante de *Acacia podalyriifolia* A. Cunn. ex G. Don, Leguminosae-mimosoideae. **Revista Brasileira de Farmacognosia** 17(2): 231 – 235, 2007.

ANTONIO, J.M, GRACIOSO, J.S., TOMA, W., LOPEZ, L.C., OLIVEIRA, F., SOUZA BRITO, A.R.M. Antiulcerogenic activity of ethanol extract of *Solanum variable* (false "jurubeba"). **Journal of Ethnopharmacology** 93: 83 - 88, 2004.

ARTHAN, D.; SVASTI, J.; KITTAKOOP, P.; PITTAYAKHACHONWUT, D.; TANTICHAROEN, M.; THEBTARANONTH, Y. Antiviral isoflavonoid sulfate and steroidal glycosides from the fruits of *Solanum torvum*. **Phytochemistry** 59: 459 – 463, 2002.

ARTHAN, D.; KITTAKOOP, P.; ESEN, A.; SVASTI, J. Furostanol glycoside 26-O- β -glucosidase from the leaves of *Solanum torvum*. **Phytochemistry** 67: 27 – 33, 2006.

BARBOSA-FILHO, J.M.; PIUVEZAM, M.R.; MOURA, M.D.; SILVA, M.S.; LIMA, V.B.; DA CUNHA, E.V.L.; FECHINE, I.M.; TAKEMURA, O.S. Anti-inflammatory activity of alkaloids: A twenty-century review. **Revista Brasileira de Farmacognosia** 16(1):109 – 139, 2006.

BARBOSA, R.B., RIBEIRO FILHO, M.R., DA SILVA, I.P. E SOTO-BLANCO, B. Plantas tóxicas de interesse pecuário: importância e formas de estudo. **Acta Veterinaria Brasileira** 1(1): 1 – 7, 2007.

BARROS, G.S.G., VIEIRA, J.E.V., SOUZA, M.P.; MATOS, F.J.A. Pharmacological screening of some Brazilian northeastern plants. **Revista Brasileira de Farmácia** 48:195 - 204, 1967.

BONDET, V; BRAND-WILLIAMS, W.; BERSET, C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH Free Radical Method. **Technol.**, 30: 609-615, 1997.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Technol.**, 28: 25-30, 1995.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC n. 48, de 16 de março de 2004. Dispõe sobre o registro de medicamentos fitoterápicos. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public>>. Acesso em: 20/01/07.

BUKATSCH, F. Bemerkugen zur Doppelfärrbung Astrablau-Safranin. **Mikrokosmos**, v. 61, p. 255. 1972.

CÁCERES, N.C.; MOURA, M.O. Fruit removal of a wild tomato, *Solanum granuloseprosum* Dunal (Solanaceae), by birds, bats and non-flying mammals in an urban Brazilian environment. **Revista Brasileira de Zoologia** 20 (3): 519–522, 2003.

CAMBIAGHI, S.; DRADI, E.; LONGO, R. Structure and absolute configuration of new alkaloids from *Solanum paniculatum*. **Annales de Chimie** 61(1): 99 - 111, 1971.

CHAH, K.F.; MUKO, K.N.; OBOEGBULEM, S.I. Antimicrobial activity of methanolic extract of *Solanum torvum* fruit. **Fitoterapia** 71: 187 – 189, 2000.

CORRÊA, M.P. **Dicionário de Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas**. Vol.2, Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, completado por Leonandia Azeredo, (1926-1975). 271 p.

COSTA, O.A. Jurubeba. **Revista Brasileira de Farmácia** 21 (12): 404 – 416, 1940.

CRUZ, G.L. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil**. 5a ed. São Paulo: Editora Bertrand Ltda, 1995. 432 p.

DALE, M. Disponível em: <http://lh5.ggpht.com/_CRmtC5uAyy4/SCeROBflnwl/AAAAAAAAADc/BUw8w0KdPhg/Solanum+torvum+flowers+fruit+%5B640x480%5D.JPG.JPG>. Acesso em: 17/11/2008.

DAYANG, F.B.; RAZINAH, S.; PADEN, M. Antimicrobial activities of ethanol and ethyl acetate extracts from the fruits of *Solanum torvum*. **Malaysian Applied Biology** 34(1): 31 – 36, 2005.

DIRETÓRIO ACADÊMICO DE CIÊNCIAS NATURAIS – DACN. **FACED, UFBA**. Salvador, disponível em: <<http://www.faced.ufba.br/~dacn/planta.htm>>. Acesso em: 20/01/07.

DJERASSI, C. Applications of mass spectrometry in steroid fiels. **Pure and Applied Chemistry** 21(2): 205 – 225, 1970.

EVANS, W. C. **Trease and Evans' Pharmacognosy**. 14th ed. London: Editora Saunders, 1996.

FARMACOPÉIA Brasileira. 2.ed. São Paulo: Indústria Gráfica Siqueira, 1959.

FERRO, E.A.; ALVARENGA, N. L.; IBARROLA, D. A; HLLIÓN-IBARROLA, M. C.; RAVELO, A. G. A new steroidal saponin from *Solanum sisymbriifolium* roots. **Fitoterapia** 76: 577 – 579, 2005.

FORNI-MARTINS, E.R.; MARQUES, M.C.M.; LEMES, M.R. Biologia floral e reprodução de *Solanum paniculatum* L. (Solanaceae) no Estado de São Paulo, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica** 21(2): 117 – 124, 1998.

FURLAN, C.M. Caracterização farmacognóstica da droga e do extrato fluido de 3 espécies de jurubeba: *Solanum paniculatum* L., *S. robustum* Wendl. e *S. variable* Mart. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1999.

GALLOTTE, D.C.; RIBEIRO, L.F. Levantamento etnobotânico das plantas medicinais do horto da Escola Superior São Francisco de Assis – ESFA, Santa Teresa, ES. **Natureza on line** 3(1): 19 – 24, 2005.

GENOVESE, M.I.; SANTOS, R.J.; HASSIMOTTO, N.M.A.; LAJOLO, F.M. Determinação do conteúdo de fenólicos totais em frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 39(3): 167-169, 2003.

GREENHAGEN, B.T.; GRIGGS, P.; TAKAHASHI, S.; RALSTON, L.; CHAPPELL, J. Probing sesquiterpene hydroxylase activities in a coupled assay with terpene synthases. **Archives of Biochemistry and Biophysics** 409: 385 – 394, 2003.

HARBONE, J. B. **Phytochemical methods – a guide to modern techniques of plants analysis**. 2nd. Ed. London / New York: Chapman and Hall Ltd., 1984.

IBARROLA, D.A.; IBARROLA, M. H.; VERA, C.; MONTALBETTI, Y.; FERRO, E. A. Hypotensive effect of crude root extract of *Solanum sisymbriifolium* (Solanaceae) in normo- and hypertensive rats. **Journal of Ethnopharmacology** 54: 7 – 12, 1996.

IIDA, Y.; MEHTA, N.C.; MANI, I.; MANI, U.V. Three Unusual 22- β -O-23-hydroxy-(5 α)-spirostanol Glycosides from the Fruits of *Solanum torvum*. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin** 53(9): 1122 – 1125, 2005.

ISRAF, D.A.; LAJIS, N.H.; SOMCHIT, M.N.; SULAIMAN, M.R. Enhancement of ovalbumin-specific IgA responses via oral boosting with antigen co-administered with an aqueous *Solanum torvum* extract. **Life Sciences** 75: 397 – 406, 2004.

IYER, U.M.; MEHTA, N. C.; MANI, I.; MANI, U. V. Studies on the effect of dry Sundakai (*Solanum torvum*) powder supplementation on lipid profile, glycated proteins and amino acids in non-insulin dependent diabetic patients. **Plant Foods for Human Nutrition** 42: 175 – 182, 1992.

JÄGER, A.K.; HUTCHINGS, A.; STADEN, J.V. Screening of Zulu medicinal plants for prostaglandin-synthesis inhibitors. **Journal of Ethnopharmacology** 52: 95 – 100, 1996.

JENSEN, W.A. **Botanical histochemistry**. San Francisco : H. H. Freeman and Co., 408 p., 1962.

KAWASAKI, W.; MATSUI, K.; AKAKABE, Y.; ITAI, N.; KAJIWARA, T. Long-chain aldehyde-forming activity in tobacco leaves. **Phytochemistry** 49(6): 1565-1568, 1998.

KNAPP, S.; BOHS, L.; NEE, M.; SPOONER, D.M. Solanaceae – a model for linking genomics with biodiversity. **Comparative and Functional Genomics** 5: 285 – 291, 2004.

KRAUS, J.E.; ARDUIN, M. **Manual Básico de Métodos em Morfologia Vegetal**. Seropédica, Rio de Janeiro: Editora EDUR, 198p., 1997.

KODURU, S.; JIMOH, F. O.; GRIERSON, D. S.; AFOLAYAN, A. J. Antioxidant activity of two steroidal alkaloids extracted from *Solanum aculeastrum*. **Journal of Pharmacology and Toxicology** 2(2): 160 – 167, 2007.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; BHAKUNI, R. S. Secondary metabolites of *Chrysanthemum* genus and their biological activities. **Current Science** 89(9): 1489 – 1501, 2005.

LIM, Y.Y.; LIM, T.T.; TEE, J.J. Antioxidant properties of several tropical fruits: a comparative study. **Food Chemistry**, 103: 1003-1008, 2007.

LINDSEY, K.; JÄGER, A.K.; RAIDOO, D.M.; VAN STADEN, J. Screening of plants used by Southern African traditional healer in the treatment of dysmenorrhoea for prostaglandin-synthesis inhibitors and uterine relaxing activity. **Journal of Ethnopharmacology** 64: 9 – 14, 1999.

LU, Y.; LUO, J.; HUANG, X.; KONG, L. Four new steroidal glycosides from *Solanum torvum* and their cytotoxic activities. **Steroids** 74: 95 – 101, 2009.

MAHMOOD, U.; THAKUR, R.S.; BLUNDEN, G. Neochlorogenicin, neosolaspigenin and solaspigenin from *Solanum torvum* leaves. **Journal of Natural Products** 46 (3): 427 – 428, 1983.

MARKER, R. E.; TSUKAMOTO, T.; TURNER, D. L. Sterols. C. Diosgenin. **Journal of the American Chemical Society** 62(9): 2525 – 2532, 1940.

MARUO, V.M.; BERNARDI, M.M.; SPINOSA, H.S. Toxicological evaluations of long-term consumption of *Solanum lycocarpum* St. Hill fruits in male and female adult rats. **Phytomedicine** 10: 48 – 52, 2003.

MATTOS FILHO, T.R.; ARAUJO, C.E.P.; PEREIRA, J.A.; ARAUJO, L.C.L.; OLIVEIRA, F. Efeito do pós-tratamento com o extrato bruto hidroalcoólico desidratado de *Solanum paniculatum* L. em lesões hepáticas induzidas por tetracloreto de carbono. **Lecta-USF** 15 (1/2): 143 – 175, 1997.

MENDES, M.C.S. **Estudo Químico do *Solanum granuloseprosum* Dun.** Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1980.

MENSOR, L.L.; MENEZES, F.S.; LEITÃO, G.G.; REIS, A.S.; SANTOS, T.C.; COUBE, C.S.; LEITÃO, S.G. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research**, 15: 127-130, 2001.

MENTZ, L.A. **O gênero *Solanum* (Solanaceae) na Região Sul do Brasil.** Tese de Doutorado em Botânica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

MENTZ, L.A., LUTZEMBERGER, L.C.; SCHENKEL, E.P. Da Flora Medicinal do Rio Grande do Sul: Notas sobre a Obra de D'ávila (1910). **Caderno de Farmácia** 13(1): 25 – 48, 1997.

MENTZ, L.A.; OLIVEIRA, P.L.; DA SILVA, M.V. Tipologia dos tricomas das espécies do gênero *Solanum* (Solanaceae) na Região Sul do Brasil. **Iheringia Série Botânica** 54: 75 – 106, 2000.

MESIA-VELA, S., SANTOS, M.T., SOUCCAR, C., LIMA-LANDMAN M.T.R., LAPA, A.J. *Solanum paniculatum* L. (jurubeba): potent inhibitor of gastric acid secretion in mice. **Phytomedicine** 9(6): 508 - 14, 2002.

MEYER, K.; BERNOULLI, F. Basic constituents of *Solanum paniculatum*. **Pharmaceutica Acta Helvetiae** 36: 80 – 96, 1961.

MORS, W.B.; RIZZINI, C.T.; PEREIRA, N.A. **Medicinal Plants of Brazil.** Ed. Robert A. DeFilipps, reference Publications Inc., 2000.

NDEBIA, E.J.; KAMGANG, R.; NKEH-CHUNGAGANYE, N. Analgesic and anti-inflammatory properties of aqueous extract from leaves of *Solanum torvum* (Solanaceae). **African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines** 4(2): 240 – 244, 2007.

NGUELEFACK, T.B.; MEKHFI, H.; DIMO, T.; AFKIR, S.; NGUELEFACK-MBUYO, E.P.; LEGSSYER, A.; ZIYYAT, A. Cardiovascular and Anti-Platelet Aggregation Activities of Extracts from *Solanum torvum* (Solanaceae) Fruits in Rat. **Journal of Complementary and Integrative Medicine** 5(1), 7, 2008a.

NGUELEFACK, T.B.; FEUMEBO, C.B.; ATEUFACK, G.; WATCHO, P.; TATSIMO, S.; ATSAMO, A.D.; TANE, P.; KAMANYI, A. Anti-ulcerogenic properties of the aqueous and methanol extracts from the leaves of *Solanum torvum* Swartz (Solanaceae) in rats. **Journal of Ethnopharmacology** 119:135 – 140, 2008b.

NOHARA, T.; IKEDA, T.; FUJIWARA, Y.; MATSUSHITA, S.; NOGUCHI, E.; YOSHIMITSU, H.; ONO, M. Physiological functions of solanaceous and tomato steroidal glycosides. **Journal of Natural Medicines** 61: 1 – 13, 2007.

ODINGA, W. A.; ANGEDU, C. A. The relationship between pyrethrins and the yellow pigmentation in pyrethrum flowers. **African Journal of Science and Technology** 4(2): 116 – 123, 2003.

PEREZ, A.C.; FRANCA, V.; DALDEGAN JUNIOR, V. M.; DUARTE, I. D. G. Effect of *Solanum lycocarpum* St. Hill. on various haematological parameters in diabetic rats. **Journal of Ethnopharmacology** 106: 442 – 444, 2006.

PETERS, V. M.; PINHEIRO, N. L.; REIS, J. E.; GUERRA, M. O. Absence of interceptive effect in rats treated with *Solanum lycocarpum* St. Hil. **Contraception** 63: 53 – 55, 2001.

PHARMACOPOEIA dos Estados Unidos do Brasil. 1^a ed. São Paulo: Nacional. 1926.

RIPPERGER, H. Steroid alkaloid glycosides from *Solanum robustum*. **Phytochemistry** 39 (6): 1475 – 1477, 1995.

RIPPERGER, H.; BUDZIKIEWICZ, H.; SCHREIBER, K. Jurubin, a nitrogen-containing steroid saponin with a new type of structure from *Solanum paniculatum*. Structure of paniculidine. **Chemische Berichte** 100(5): 1725 – 1740, 1967a.

RIPPERGER, H.; SCHREIBER, K.; BUDZIKIEWICZ, H. Isolation of neochlorogenin and paniculogenin from *Solanum paniculatum*. **Chemische Berichte** 100(5): 1741 – 1752, 1967b.

RIPPERGER, H.; SCHREIBER, K. Structure of paniculonin A and B, two new spirostan glycosides from *Solanum paniculatum*. **Chemische Berichte** 101(7): 2450 – 2458, 1968.

SAEZ, J.; CARDONA, W.; ESPINAL, D.; BLAIR, S.; MESA, J.; BOCAR, M.; JOSSANG, A. Five new steroids from *Solanum nudum*. **Tetrahedron** 54: 10771 – 10778, 1998.

SCHREIBER, K.; RIPPERGER, H. Jurubin, a novel type of steroidal saponin with (25S)-3 β -amino-5 α -furostane-22 α ,26-diol-O-(26)- β -D-glucopyranoside structure from *Solanum paniculatum*. **Tetrahedron Letters** 48: 5997 – 6002, 1966.

SCHREIBER, K.; RIPPERGER, H.; BUDZIKIEWICZ, H. (22R,25S)-3 β -amino-5 α -spirostan, a steroid alkaloid of new structure type from *Solanum paniculatum*. **Tetrahedron Letters** 45: 3999 – 4002, 1965.

SENS, S. L. Alternativas para a auto-sustentabilidade dos Xokleng da terra indígena Ibirama. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SILVA, T. M. S. **Estudo químico de espécies de *Solanum***. Tese de doutorado – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, T.M.S.; NASCIMENTO, R.J.B.; MATISTA, M.M.; AGRA, M.F.; CAMARA, C.A. Brine shrimp bioassay of some species of *Solanum* from Northeastern Brazil. **Brazilian Journal of Pharmacognosy** 17 (1): 35 – 38, 2007.

SILVA, T.M.S.; COSTA, R.A.; OLIVEIRA, E.J.; BARBOSA-FILHO, J.M.; AGRA, M.F.; CAMARA, C.A. Complete ¹H and ¹³C NMR assignments of Isojurupidine from *Solanum asterophorum* Mart. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 16(6B): 1467 – 1471, 2005.

SILVA, T.M.S.; CARVALHO, M.G.; BRAZ-FILHO, R.; AGRA, M.F. Ocorrência de flavonas, flavonóis e seus glicosídeos em espécies do gênero *Solanum* (Solanaceae). **Química Nova** 26 (4): 517 – 522, 2003.

SILVA, T.M.S.; BRAZ-FILHO, R.; CARVALHO, M. G.; AGRA, M. F. 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl- β -carboline and solavetivone from *Solanum jabrense*. **Biochemical Systematics and Ecology** 30(11): 1083-1085, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; BESSLER, C. G.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6^a ed. John Wiley & Sons, 1998.

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. (Orgs.). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 2ª ed. rev. ampl. Porto Alegre / Florianópolis: Editora da UFRGS / UFSC, 2004.

SIQUEIRA, N.S.; MACAN, A. The Chromatography of alkaloids of *Solanum paniculatum* L. **Tribuna Farmacêutica** 44(1-2): 101-104, 1976.

SIVAPRIYA, M.; SRINIVAS, L. Isolation and purification of a novel antioxidant protein from the water extract of Sundakai (*Solanum torvum*) seeds. **Food Chemistry** 104: 510 – 517, 2007.

SOUSA, C.M.M.; SILVA, H.R.; VIEIRA-JR., G.M.; AYRES, M.C.C.; COSTA, C.L.S.; ARAÚJO, D.S.; CAVALCANTE, L.C.D.; BARROS, E.D.S.; ARAÚJO, P.B.M.; BRANDÃO, M.S.; CHAVES, M.H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, 30(2): 351-355, 2007.

SYU, W.; DON, M.; LEE, G. SUN, C. Cytotoxic and Novel Compounds from *Solanum indicum*. **Journal of Natural Products** 64(9): 1232-1233, 2001.

UENOJO, M.; MARÓSTICA JÚNIOR, M.R.; PASTORE, G.M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação de compostos de aroma. **Química Nova** 30(3): 616-622, 2007.

VÄÄNÄNEN, T. Glycoalkaloid Content and Starch Structure in *Solanum* Species and Interspecific Somatic Potato Hybrids. Dissertação - Department of Applied Chemistry and Microbiology, University of Helsinki, Helsinki, 2007.

VEIGA JUNIOR, V.F., PINTO, A.C.; MACIEL, M.A.M. Plantas medicinais: cura segura? **Química Nova** 28(3): 519 – 528, 2005.

VIEIRA, R.F. Avaliação do teor de solasodina em frutos verdes de *Solanum mauritianum* Scop. sob dois solos no Estado do Paraná. Dissertação de Mestrado em Botânica – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1989.

VIEIRA, R.F.; CARVALHO, L.D.A. Espécies do gênero *Solanum* produtoras de alcalóides esteroídicos. **Revista Brasileira de Farmácia** 74 (4): 97 - 111, 1993.

WAGNER, H.; BLADT, S. **Plant Drug Analysis – A thin layer chromatography atlas**. 2ª ed., Alemanha. Editora Springer, 1995.

WHITEHEAD, I. M.; THRELFALL, D. R.; EWING, D. F. Cis-9,10-dihydrocapsenone: A possible catabolite of capsidiol from cell suspension cultures of *Capsicum annuum*. **Phytochemistry** 26(5): 1367 – 1369, 1987.

WWW.METAFFRO.BE/PRELUDE/VIEW_PLANT?PI=11695. Acesso em: 14/05/2008.

WWW.RAIN-TREE.COM/PLANT-IMAGES. Acesso em: 09/12/2008.

XIE, J.; SUN, B.; WANG, S.; ITO, Y. Isolation and purification of nootkatone from the essential oil of fruits of *Alpinia oxyphylla* Miquel by high-speed counter-current chromatography. **Food Chemistry**, China, 2009. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T6R-4W26GFM-1/2/c34dd3656580680d1ebc23fe7194bcad> >. Acesso em: 01/01/2009.

YAHARA, S.; YAMASHITA, T.; NOZAWA, N.; NOHARA, T. Steroidal glycosides from *Solanum torvum*. **Phytochemistry** 43(5): 1069 – 1074, 1996.

YAMAGUCHI, T.; TAKAMURA, H.; MATOBA, T.; TERAOKA, J. HPLC method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry** 62(6): 1201 - 1204, 1998.

YESILYURT, V.; HALFON, B.; ÖZTÜRK, M.; TOPÇU, G. Antioxidant potential and phenolic constituents of *Salvia cedronella*. **Food Chemistry** 108: 31-39, 2008.

YODER, B.J. Isolation and structure elucidation of cytotoxic natural products from the rainforests of Madagascar and Suriname. Tese de Doutorado - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, 2005.

YOKOSE, T.; KATAMOTO, K.; PARK, S.; MATSUURA, H.; YOSHIHARA, T. Anti-fungal sesquiterpenoid from the root exudate of *Solanum abutiloides*. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry** 68(2): 2640 – 2642, 2004.