

Perfil Químico dos Óleos Essenciais das Folhas e Caules de *Siparuna brasiliensis* (Spreng.) A. DC.

Chemical Profile of Essential Oils from Leaves and Stems of Siparuna brasiliensis (Spreng.) A. DC.

Ana Caroline S. Gonçalves,^a Adriano de P. Sabino,^b Fernando F. de Oliveira,^a Rosilene A. de Oliveira^{a,*}

^a Universidade Estadual de Santa Cruz, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Campus Soane Nazaré, CEP 45662-900, Ilhéus-BA, Brasil.

^b Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brasil.

*E-mail: rosilene@uesc.br

Recebido em: 26 de Agosto de 2022

Aceito em: 2 de Dezembro de 2022

Publicado online: 30 de Janeiro de 2023

Essential oils (EO), due to their wide applicability, arouse the interest of researchers. Phenotypic plasticity and a plant piece are some of the factors that can influence the yield and chemical composition of essential oils (EO). Species of the genus *Siparuna*, generally aromatic and with a characteristic lemon scent, are used in folk medicine. In southern Bahia (Brazil), there is the occurrence of the species *Siparuna brasiliensis* (Spreng.) A. DC. This study aimed to extract and characterize through GC-MS, EO of the leaves and stems of this species as well as to evaluate its biological potential through *in vitro* assay with leukemic cells. The EO contents were 0.53% for stems and 0.46% for leaves. The main components identified were decanoic acid (64.4%), 2-undecanone (8.1%), hexadecanoic acid (8.0%) and *n*-nonanol (7.7%), for the stems; γ -muurelene (9.3%), 2-undecanone (7.8%), himachalol (7.2%), and *cis*- β -guayene (5.6%) for leaves. The EO of the leaves did not show cytotoxicity against K562 and THP-1 cells. EO presented different chemical profiles, being the EO of the stems rich in fatty acids. The chemical profile of the EO of leaves of *S. brasiliensis* from Bahia (Brazil) differs from other cultivars.

Keywords: Sesquiterpenes; fatty acids Siparunaceae; cytotoxicity

1. Introdução

Os óleos essenciais são usados há décadas nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos, além da indústria alimentícia por meio dos aromatizantes, flavorizantes e conservantes naturais.¹ Além disso, recentemente é usado na prática terapêutica de aromaterapia, que utiliza as propriedades dos óleos essenciais para recuperar o equilíbrio e a harmonia do organismo, estimulando a saúde física e mental.²

Os óleos essenciais são constituídos de substâncias voláteis, de odor característico, podendo ser armazenados em várias partes de algumas espécies vegetais (folhas, cascas, galhos, caules, raízes, frutos, flores e sementes). Geralmente, são formados por misturas complexas de compostos pertencentes principalmente às classes dos terpenos e fenilpropanóides.³ Alguns fatores influenciam no rendimento e composição química dos óleos essenciais como a plasticidade fenotípica, localização geográfica, clima, estação da colheita, parte da planta e método usado para a extração.^{4,5}

Para análise dos óleos essenciais, a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas tem sido um poderoso instrumento analítico, de alta seletividade e eficiência de separação, fornecendo informações sobre a estrutura química dos componentes.^{6,7} Para determinar a composição química de um óleo essencial é calculado o Índice Kovats e comparado os padrões de fragmentação, de cada componente, com dados da literatura, ou com amostras de padrões.

Os óleos essenciais apresentam várias atividades biológicas como bactericidas, fungicidas e inseticidas.³ Apresentam também citotoxicidade *in vitro* frente as células cancerígenas, exemplos são os óleos essenciais de *Eremanthus erythropappus*, com células MCF-7 e fibroblastos 3T3, *Siparuna cymosa*, com células de LMA, *Cuminum cyminum*, com células de fibroblastos L929.⁸⁻¹⁰

Algumas espécies vegetais da família Siparunaceae produzem óleos essenciais, muitas vezes, com odor de limão. Essa família é composta por dois gêneros: *Siparuna* e *Glossocalyx*, localizados na América Latina e na África. No Brasil, existem cerca de 32 espécies do gênero *Siparuna* distribuídas por todo território nacional. Plantas desse gênero apresentam folhas sempre verdes, inflorescência em forma de cachos e são geralmente aromáticas.¹¹

Plantas do gênero *Siparuna* são usadas na medicina popular no tratamento de desordem gástrica e problemas respiratórios, flatulência, tosse, bronquite, laringite e feridas.¹² Algumas

espécies pertencentes ao gênero *Siparuna*, devido às características taxonômicas apresentam sinonímia. A *S. brasiliensis* (Spreng.) A. DC. tem como sinonímia *S. apiosyce* (Mart. Ex. Tul.) A. DC..^{12,13} A *S. brasiliensis*, conhecida popularmente como erva-limão, limoeiro-bravo e negra-mida, tem ocorrência no Sul da Bahia, Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo e Distrito Federal.¹³ Existem poucos relatos de estudos químicos sobre essa espécie.

Esse é o primeiro estudo de óleo essencial da espécie, de ocorrência na região Sul da Bahia (Brasil). Nesse contexto, esse trabalho teve como finalidade extrair e caracterizar, usando CG-EM, os óleos essenciais das folhas e caules da espécie *S. Brasiliensis*, e avaliar sua ação biológica por meio do teste de citotoxicidade *in vitro* frente às células leucêmicas mielóide.

2. Experimental

2.1. Material vegetal

A espécie *Siparuna brasiliensis* (Spreng.) A.D.C. foi coletada em junho de 2019 na cidade de Arataca, (coordenadas 15°11'12,9"S e 39°20'52,5"W), município do estado da Bahia. A identificação taxonômica da espécie foi realizada pelo botânico Luiz Alberto Mattos e a exsicata, número 25493, depositada no Herbário da UESC. As folhas foram submetidas à secagem em estufa de ventilação forçada a temperatura média de 40 °C, até a obtenção de massa constante. Os caules foram secos ao ar livre e ao abrigo da luz. Foram coletados indivíduos entre 60 e 100 cm de altura.

A espécie teve seu registro de acesso ao patrimônio genético realizado no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) sob o número AB30DB5.

2.2. Extração dos óleos essenciais

A extração dos óleos essenciais das folhas (11,5 g) e caules (16,5 g) foram realizadas pelo método de hidrodestilação, utilizando o aparelho de Clevenger adaptado por 160 minutos e 120 minutos, respectivamente. O hidrolato foi submetido à extração líquido-líquido utilizando diclorometano. Posteriormente, a fase orgânica foi tratada com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada. Os teores dos óleos essenciais foram expressos em percentuais, massa do óleo por massa de 100g de material vegetal, em triplicatas. Os óleos essenciais foram acondicionados em frascos de vidro e mantidos sob refrigeração à temperatura de -10°C, até o momento das análises.

2.3. Análises cromatográficas

2.3.1. Análise CG-DIC

As análises quantitativas dos óleos essenciais foram obtidas por meio da técnica de cromatografia a gás acoplada

ao detector de ionização de chama (CG-DIC), utilizando o cromatógrafo a gás Varian Saturn 3800 equipado com coluna capilar de sílica fundida VF5-ms (30 m × 0,25 mm) com fase estacionária 5% fenil-95% dimetilpolisiloxano (0,25 µm de espessura de filme), tendo hélio 6,0 como gás arraste e fluxo de 1,2 mL.min⁻¹ (12 psi). As temperaturas do injetor e detector foram de 250 °C e 280 °C, respectivamente. Foi injetado 1,0 µL de solução em CHCl₃ a 10% no modo *split* (1:10). A temperatura da coluna teve início a 60 °C, acrescida de 8 °C por minuto até 260 °C e mantida nessa temperatura por 5 minutos perfazendo o tempo de 30,0 minutos a análise. A quantificação dos componentes foi obtida por integração eletrônica dos picos detectados no DIC por normatização. As injeções foram realizadas em triplicatas.

2.3.2. Análise CG-EM

As análises qualitativas dos óleos essenciais foram feitas por CG-EM utilizando o sistema de cromatografia Shimadzu (QP-2010 SE) equipado com a mesma coluna capilar e nas mesmas condições adotadas para a análise CG-DIC. Hélio 6,0 foi usado como gás de arraste, com fluxo de 1,2 mL.min⁻¹ (12 psi), temperatura do injetor de 250 °C. O modo de ionização foi por impacto eletrônico a 70 eV, e o analisador triplo quadrupolo, sendo a temperatura da fonte de íons de 200 °C e interface a 250 °C. A faixa de massa analisada foi de 60 a 450 u.m.a. A identificação dos componentes dos óleos foi realizada por meio de seus valores de Índices Kovats (IK), calculados para cada componente, por meio dos tempos de retenção obtidos da injeção de uma série de padrões de *n*-alcanos lineares (C₈-C₂₆ Sigma-Aldrich-USA) nas mesmas condições da amostra, e comparadas com os valores descritos na literatura. Os padrões de fragmentação de cada componente, fornecidos pelos espectros de massa, foram comparados com dados da literatura¹⁴ e os bancos de dados: NIST 11.0,¹⁵ Essential date base,¹⁶ e Pherobase.¹⁷

2.4. Atividade citotóxica

A atividade citotóxica do óleo essencial das folhas foi avaliada utilizando o ensaio colorimétrico de brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio (MTT, Sigma-Aldrich), utilizando linhagem celular de Leucemia Mieloide Aguda (ATCC TIB-202, THP-1) e linhagem celular de Leucemia Mieloide Crônica (ATCC CRL-3344, K562).¹⁸ As células foram semeadas e cultivadas em placas de 96 poços (2 × 10⁵ células por poço) e incubadas por 24 horas a 37 °C em atmosfera úmida com 5% de CO₂. Passados 24 h, foram lavados com meio de cultura (RPMI-1640 + soro bovino fetal inativado a 20% + 2 mmol.L⁻¹ L-glutamina) os poços, e em seguida incubados com amostras a concentrações de 0,10 a 100 µg.mL⁻¹. Após 48 h de incubação, as placas foram tratadas com MTT (5 mg.mL⁻¹). As medições colorimétricas foram realizadas a 550 nm utilizando o leitor de microplacas (Spectramax M5e). Todos os experimentos foram realizadas em triplicata e apresentados com seus respectivos desvios

padrões. Os resultados foram expressos pelos valores de CI_{50} (concentração do fármaco que reduziu a viabilidade celular em 50%). Os valores de CI_{50} foram calculados usando o software OriginPro 8.0. O índice de seletividade (IS) corresponde à divisão entre o valor da CI_{50} do material testado frente à linhagem de células normais e o valor da CI_{50} do material testado frente à linhagem de células neoplásicas ($IS = CI_{50} \text{ células normais} / CI_{50} \text{ células neoplásicas}$).¹⁸

3. Resultados e Discussão

3.1. Extração e análise dos óleos essenciais

Os teores dos óleos essenciais foram de $0,46 \pm 0,04\%$ para as folhas e $0,53 \pm 0,04\%$ para os caules, sem diferença significativa entre as partes. Na literatura há relatos de teores de óleos essenciais para essa espécie: frutos, de ocorrência no Espírito Santo/Brasil, apresentaram teor de 0,11%,¹⁹ e para as folhas, de ocorrência em Brasília/Brasil, o teor foi de 0,70%.²⁰ Não há relatos de estudos do óleo essencial dos caules dessa espécie, segundo nossos conhecimentos.

Para a espécie *S. guianensis*, mais estudada da família,¹² há relatos de variação de teores de óleos essenciais extraídos para os galhos (0,04-0,09%) e para as folhas secas (0,13-0,24%).²¹

As análises cromatográficas dos óleos essenciais, Tabela 1, Figuras 1 e 2, permitiram a identificação de 39 componentes para as folhas, representando cerca de 89% do total de voláteis e para os caules, 10 componentes, perfazendo a identificação de cerca de 95% de sua composição.

Os perfis químicos entre os óleos essenciais diferem significativamente, Figura 2, sendo o óleo extraído das folhas de maior complexidade. A 2-undecanona está presente nos dois óleos (7,8% nas folhas e 8,1% nos caules). O óleo das folhas apresenta também os sesquiterpenos γ -muureleno (9,3%), *cis*- β -guaieno (5,6%) e himachalol (7,2%), Figura 1, como componentes majoritários. Diferentemente, o óleo essencial dos caules é rico em ácidos graxos, sendo o ácido decanóico (64,4%), o ácido hexadecanóico (8,0%) e o *n*-nonanol (7,7%) os componentes majoritários.

Para essa mesma espécie, Santos (2019) relatou que o óleo essencial dos frutos apresentou majoritariamente componentes sesquiterpênicos (77,27%).¹⁹ Nesse óleo os componentes majoritários identificados foram espatulenol (18,73%), α -selineno (12,62%) e δ -cadinol (10,20%).¹⁹ Para as folhas, de ocorrência no cerrado o componente majoritário foi o ciclocolorenone (75,5%), além de outros componentes, pertencentes aos esqueletos gurgunanos e guaianos.²⁰

Na Figura 3 é apresentado as classes dos componentes identificados nos óleos essenciais, sendo observado a predominância de sesquiterpenos no óleo das folhas e ácidos graxos alifáticos e *n*-nonanol no caule.

Compostos alifáticos foram relatados para óleos essenciais de *S. guianensis*, sendo os componentes majoritários, nas folhas: ácido decanóico (46,6%) e 2-undecanona (31,7%) e nos frutos a 2-undecanona (32,5%).²²

De acordo com Ferreira (2014) as diferentes partes de uma mesma planta, objeto de extração do óleo essencial, podem apresentar composições distintas.²³ Essas diferenças podem ser atribuídas a existência de uma variabilidade genética, no qual é decisiva no tipo de gene expresso pela planta, levando a alterações no tipo de metabólitos secundários produzidos. Essas variações acontecem por causa da existência de diversas estruturas secretoras, que estão divididas pela planta de forma heterogênea,²⁴ além da influência dos fatores extrínsecos.

3.2. Caracterização por EM dos componentes majoritários

Os métodos de ionização mais empregada em CG-EM são a ionização por elétrons (IE) e a ionização química.⁷ Considerando que os óleos essenciais são, geralmente, formados por misturas de compostos e muitos pertencentes à mesma classe de compostos, a análise química usando a técnica CG-IE-EM é mais atrativa. Essa técnica apresenta a desvantagem, em alguns casos, de não permitir a observação do pico referente ao íon molecular, porém leva a formação de muitos fragmentos; que são fundamentais para interpretação dos dados.²⁵ Os padrões de fragmentações permitem diferenciar as substâncias isoméricas.

Para os óleos essenciais em estudo, os principais íons e fragmentos das substâncias γ -muureleno, himachalol e *cis*- β -guaieno e do *n*-nonanol, 2-undecanona, ácido decanóico e ácido hexadecanóico são apresentados na Tabela 2.

O *n*-nonanol apresenta massa molecular 144 g.mol⁻¹, compatível para a fórmula molecular $C_9H_{20}O$ (Figura 1S), no entanto, o pico do íon molecular não foi detectado. O íon molecular perde água formando o pico em m/z 126. Este, sofre quebras das ligações C-C para produzir os fragmentos em m/z 69 e 97.

A 2-undecanona apresenta pico do íon molecular em m/z 170, compatível para fórmula molecular $C_{11}H_{22}O$ (Figura 1S), e com pico base em m/z 71. Também foi observado fragmento em m/z 86, resultante do rearranjo McLafferty.

O ácido decanóico apresenta pico do íon molecular em m/z 172, compatível com a fórmula molecular $C_{10}H_{20}O_2$ (Figura 1S) e o ácido hexadecanoico em m/z 256, compatível com a fórmula molecular $C_{16}H_{32}O_2$. Esses componentes apresentam pico base em m/z 73. A proposta de fragmentação desses dois compostos são bem semelhantes, sendo o pico em m/z 60 resultante de um rearranjo de McLafferty. Os outros fragmentos são oriundos de quebras sucessivas das ligações C-C.

O componente γ -muureleno apresenta íon molecular em m/z 204, compatível com a fórmula molecular $C_{15}H_{24}$ (Figura 2S) e pico base em m/z 93, formado através da eliminação do grupo etileno a partir do fragmento em m/z 121.

Tabela 1. Composição química dos óleos essenciais de *S. brasiliensis*, folhas e caule

Componentes	IK (exp)	IK (lit)	Área relativa (%)*	
			Folhas	Caules
α -pineno	942	939	-	0,9 $\pm$ 0,1
β -pineno	993	980	1,4 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,4
linalool	1102	1098	4,4 $\pm$ 0,1	-
nonanal	1107	1098	-	0,7 $\pm$ 0,0
<i>n</i> -nonanol	1174	1171	-	7,7 $\pm$ 0,0
α -terpineol	1198	1189	1,3 $\pm$ 0,0	-
acetato de linalila	1259	1257	2,1 $\pm$ 0,0	-
acetato de <i>cis</i> -chrisantenil	1270	1262	0,2 $\pm$ 0,5	-
2-undecanona	1296	1291	7,8 $\pm$ 0,3	8,1 $\pm$ 0,1
ácido decanóico	1372	1366	-	64,4 $\pm$ 2,5
tetradeceno	1386	1388	-	0,2 $\pm$ 0,3
β -bouboneno	1387	1384	0,5 $\pm$ 0,4	-
β -elemeno	1397	1391	1,5 $\pm$ 0,1	-
<i>Z</i> -cariofileno	1401	1404	4,3 $\pm$ 0,1	-
<i>E</i> -cariofileno	1435	1419	3,3 $\pm$ 0,3	-
<i>E</i> - α -ionona	1439	1436	1,8 $\pm$ 0,5	-
diidro- β -ionona	1463	1454	0,5 $\pm$ 0,5	-
γ -muuruleno	1469	1477	9,3 $\pm$ 0,4	-
γ -decalactona	1477	1466	-	0,5 $\pm$ 0,5
<i>cis</i> - β -guaieno	1495	1490	5,6 $\pm$ 0,1	-
cubebol	1508	1514	1,5 $\pm$ 0,0	-
(<i>z</i>)- γ -bisaboleno	1510	1515	1,8 $\pm$ 0,0	-
δ -cadineno	1530	1524	2,3 $\pm$ 0,0	-
hedicariol	1536	1530	0,8 $\pm$ 0,1	-
<i>E</i> -nerolidol	1562	1564	1,5 $\pm$ 0,2	-
<i>n</i> -butirato de geranila	1570	1564	1,4 $\pm$ 0,0	-
germacreno B	1575	1569	3,3 $\pm$ 0,2	-
tujupsan-2- α -ol	1585	1581	1,9 $\pm$ 0,0	-
globulol	1588	1590	1,0 $\pm$ 0,0	-
óxido de cariofileno	1594	1593	2,1 $\pm$ 0,2	-
guaiol	1601	1600	1,3 $\pm$ 0,0	-
<i>n</i> -hexadecano	1602	1600	-	1,0 $\pm$ 0,2
isolongifolan-7- α -ol	1609	1619	0,5 $\pm$ 0,4	-
epi- α -cadinol	1629	1640	2,2 $\pm$ 0,0	-
α -muurolol	1638	1646	1,0 $\pm$ 0,0	-
himalchalol	1645	1647	7,2 $\pm$ 0,4	-
selin-11-en-4- α -ol	1650	1652	1,0 $\pm$ 0,0	-
7-epi- α -eudesmol	1658	1658	1,7 $\pm$ 0,1	-
valerianol	1662	1658	2,4 $\pm$ 0,0	-
14-hidróxi-9-epi- <i>E</i> -cariofileno	1665	1666	0,2 $\pm$ 0,4	-
acetato de longiborneol	1672	1679	1,9 $\pm$ 0,1	-
acetato de elemol	1678	1680	0,9 $\pm$ 0,1	-
eudesma-4-(15),7-dien-1 β -ol	1684	1688	1,4 $\pm$ 0,0	-
γ -(<i>Z</i>)-curcumen-12-ol	1727	1729	1,6 $\pm$ 0,1	-
acetato de cedr-8(15)-en-9- α -ol	1735	1742	1,0 $\pm$ 0,1	-
14-hidróxi- α -muuroleno	1774	1780	1,1 $\pm$ 0,1	-
ácido hexadecanóico	1962	1960	-	8,0 $\pm$ 3,3
Total identificado (%)			88,7	94,8

IK (exp): Índice Kovats experimental, calculado com base nos tempos de retenção da co-injeção de uma solução padrão de *n*-alcanos lineares C8 – C26; IK (lit.) Índice Kovats da literatura: Adams,¹⁴ NIST,¹⁵ EssOilDB: a database,¹⁶ The Pherobase.¹⁷ *Percentual baseado na normalização de áreas dos picos dos cromatogramas, n= 3; -: o pico não detectado

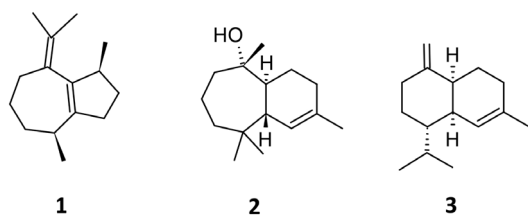


Figura 1. Fórmulas estruturais dos principais sesquiterpenos identificados nos óleos essenciais de *S. brasiliensis*. 1: *cis*-β-guaieno; 2: himachalol; 3: γ-muurelone

O *cis*-β-guaieno apresenta íon molecular em m/z 204, compatível com a fórmula molecular $C_{15}H_{24}$ (Figura 2S) e pico base em m/z 161. O íon molecular perde radical propila formando o íon em m/z 161. Este, sofre a perda de um etileno produzindo o íon em m/z 133.

O himachalol, apresenta massa molecular de 222 g.mol^{-1} , compatível com a fórmula $C_{15}H_{26}O$, no entanto, o pico do íon molecular não foi detectado (Figura 2S). Apresentou pico base em m/z 119. O íon molecular, devido à grande facilidade de perder água, seguida de hidrogênio, produz o íon em m/z 202. Esse fragmento dá origem à maioria dos fragmentos desse composto.

3.3. Análise citotóxica frente a linhagem de células leucêmicas

Na literatura valores de CI_{50} inferior a $30,00 \mu\text{g.mL}^{-1}$ em testes de citotoxicidade *in vitro* indicam atividade citotóxica relevante para o material testado.^{26,27} O óleo essencial das folhas foi testado frente a células leucêmicas, Figura 4. Esse óleo frente às células K562 mostrou-se dentro da faixa indicativa de ação, entretanto, o índice de seletividade (IS) indica elevada toxicidade. Sobre a linhagem THP-1 o óleo não apresenta toxicidade. A comparação entre IS do óleo, comparado aos padrões quimioterápicos, citarabina para testes com THP-1 e imatinibe para K562, mostra valores superiores aos padrões, inviabilizando o uso no combate à leucemia mileoide. Esse óleo essencial pode apresentar ação frente a outros tipos de células cancerígenas. O óleo essencial dos caules não foi testado devido à pouca quantidade disponível no laboratório.

Outros testes de citotoxicidade de óleos essenciais foram relatados para espécies de *Siparuna*: *S. cymosa* Tolm (Bahia/Brasil) foi testado frente as células THP-1 (IC_{50} $25,44 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e K-562 (IC_{50} $30,88 \mu\text{g.mL}^{-1}$)⁹ e a

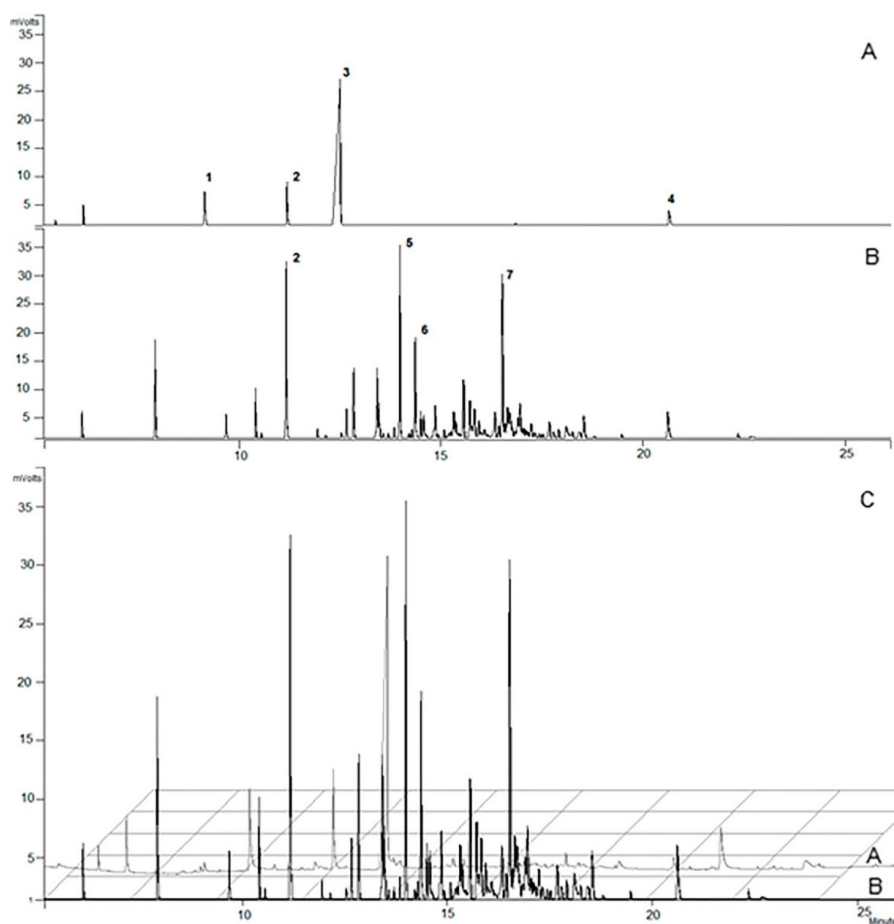


Figura 2. Cromatogramas parciais (CG-DIC) dos óleos essenciais: A – caules; B – folhas; C –sobreposição: deslocamento do eixo y - 10% e deslocamento do eixo x- 5%. A numeração dos componentes seguem a ordem de eluição na coluna cromatográfica: 1: nonanol; 2: 2- undecanona; 3: ácido decanóico; 4: ácido hexadecanóico; 5: γ-muurelone; 6: β-guaieno; 7: himachalol

Tabela 2. Principais íons e fragmentos que são característicos de alguns componentes presentes nos óleos essenciais de *S. brasiliensis*

Compostos	Formula molecular	Íon Molecular (%)	Fragmentos m/z (%)
<i>n</i> -nonanol	$C_9H_{20}O$	144 *	126 (5%, $M^{+}-18$); 97 (47%, m/z 126–29), 69 (100%, m/z 126–57)
2-undecanona	$C_{11}H_{22}O$	170 (22)	86 (34%, $M^{+}-84$), 71 (100%, $M^{+}-99$)
ácido decanóico	$C_{10}H_{20}O_2$	172 (5)	129 (70%, $M^{+}-43$); 73 (98%, $M^{+}-99$); 60 (100%, $M^{+}-112$)
γ -muuroleno	$C_{15}H_{32}$	204 (11)	161 (5%, $M^{+}-43$); 146 (30%, m/z 161–15); 121 (32%, m/z 146–40); 93 (100%, m/z 121–28)
β -guaieno	$C_{15}H_{32}$	204 (28)	161 (100 %, $M^{+}-43$); 133 (30%, m/z 161–28); 118 (40%, m/z 161–43)
himachalol	$C_{15}H_{26}O$	222*	204 (10%, $M^{+}-18$); 202 (15%, m/z 204–2); 187 (13 %, m/z 202–15); 159 (60 %, m/z 187–28); 119 (100%, m/z 159–40); 91 (71%, m/z 119–28)
ácido hexadecanóico	$C_{16}H_{32}O_2$	256 (39)	129 (52%, $M^{+}-127$); 85 (29 %, $M^{+}-171$); 73 (100 %, $M^{+}-183$); 60 ($M^{+}-196$).

* Íon molecular não detectado

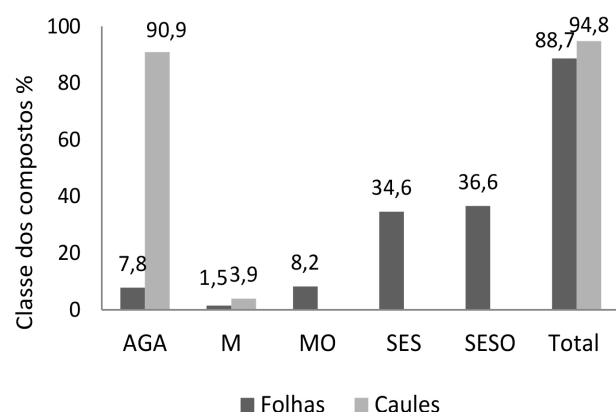


Figura 3. Classes dos compostos presentes óleos essenciais das folhas e caules de *S. Brasiliensis*. AGA: Ácidos graxos+álcool; M: monoterpenos; MO: monoterpenos oxigenados; SES: sesquiterpenos; SESO: sesquiterpenos oxigenados

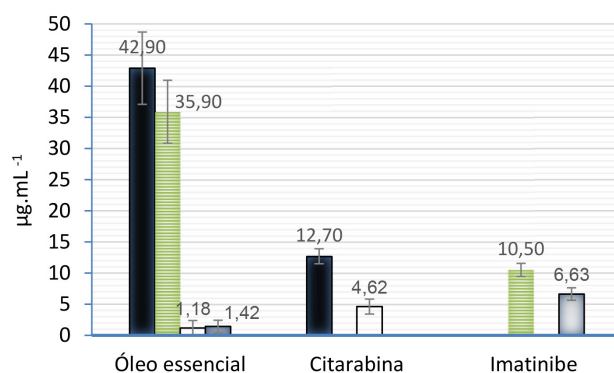


Figura 4. Citotoxicidade do óleo essencial das folhas de *S. brasiliensis* frente às linhagens de células tumorais THP-1 e K562. Desvio padrão, n=3. Citarabina: substância controle para as células THP-1; Imatinibe: substâncias controle para as células K562; IS: índice de seletividade

S. guianensis (Bolívia) apresentou citotoxicidade frente as células PC-3 (30,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$), MCF7 (23,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$), MDA-MB-231 (10,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) e RAW-267 (10,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$).^{12,28}

4. Conclusões

As folhas e caules de *S. Brasiliensis* apresentam óleos essenciais com diferentes perfis cromatográficos. O óleo das folhas é rico em sesquiterpenos e dos caules em ácidos graxos. Normalmente, os óleos essenciais são compostos de terpenos e fenilpropanóides, no entanto, os óleos essenciais dessa espécie de *Siparuna*, são ricos em hidrocarbonetos e ácidos graxos. O óleo das folhas não mostrou ação citotóxica relevante frente às células leucêmicas, no entanto, pode apresentar ação frente a outras células cancerígenas ou outras atividades biológicas.

Esse estudo contribui para o conhecimento químico de espécies de ocorrência no Sul da Bahia, região de Mata Atlântica, ou seja um patrimônio de informações da Química de Produtos Naturais a ser estudado e divulgado.

Informações Suplementares

Espectros de massas de alguns componentes presentes nos óleos essenciais, estão disponíveis gratuitamente em <https://rvq.s bq.org.br/>.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem a Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) pelo o suporte financeiro ao projeto de pesquisa, registro número 073.6766.2019.0018639-77, e ao Laboratório Institucional de Pesquisa em Biomarcadores (LINBIO) pela infraestrutura e suporte.

Referências Bibliográficas

- Costa, D. C.; Costa, H. S.; Albuquerque, T. G.; Ramos, F.; Castilho, M. C.; Sanches-Silva, A.; Advances in phenolic compounds analysis of aromatic plants and their potential applications. *Trends in Food Science & Technology* **2015**, *18*, 336. [Crossref]
- Lavrabre, M.; *Aromaterapia: a cura pelos óleos essenciais*. 2a. ed., Editora Laszlo: Belo Horizonte, 2018.
- Millezzi, A. F.; Rossoni, D. F.; Cano, I. A.; Piccoli, R. H.; Sensibilidade de bactérias patogênicas em alimentos a óleos essenciais de plantas medicinais e condimentares. *Higiene Alimentar* **2016**, *30*, 117. [Link]
- Lima, N. R. W.; Sodré, G. A.; Lima, H. R. R.; Paiva, S. R.; Lobão, A. Q.; Coutinho, A. J.; Plasticidade fenotípica. *Revista de Ciência Elementar* **2017**, *5*, 017. [Link]
- Raita, M. S.; Simona, L. I.; Andreea, G.; Carmen, C.; Gabriel, P.; Liliana, G.; Monica, L. B.; Mariana, C. C.; Luminita, M.; Roxana, T.; Ciprian, F. F.; Claudiu, S. T.; Dorin, V. E.; Daniela, P.; Multifunctional hydroxyapatite Coated with *Artemisia absinthium* Composites. *Molecules* **2020**, *25*, 413. [Crossref]
- Véley, K.; Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. *Journal of Chromatography A* **2001**, *921*, 227. [Crossref] [PubMed]
- Chiaradia, M. C.; Collins, C. H.; Jardim, Isabel C. S. F.; O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Química Nova* **2008**, *31*, 623. [Crossref]
- De Lima Filho, O. C.; Pereira, A. A. M. G.; da Silva, C. A. D. S.; da Silva, A. M.; Valadares, M. C.; Cortez, A. P.; Parise, M. R.; Avaliação da citotoxicidade do óleo essencial de *Eremanthus erythropappus* sobre células de câncer mamário MCF-7. *Brazilian Journal of Health Review* **2020**, *3*, 4699. [Link]
- Da Silva, R.O.; Evangelista, F.C.G.; Sabino, A. de P.; Silva, L.A.M. da; Oliveira, F. F. de; Oliveira, R. A. de; Cytotoxicity assessment of *Siparuna cymosa* essential oil in the presence of myeloid leukemia cells. *Revista Virtual de Química* **2020**, *12*, 1381. [Crossref]
- Vieira, J. N.; Gonçalves, C. L.; Villarreal, J. P. V.; Gonçalves, V. M.; Lund, R. G.; Freitag, R. A.; Nascente, P. S.; Composição química de óleos essenciais da família Apiaceae, citotoxicidade e sua atividade antifúngica in vitro contra espécies de *Candida* da cavidade oral. *Brazilian Journal of Biology* **2019**, *79*, 432. [Crossref]
- Valentini, C. M. A.; Rodrigues-Ortiz, C. E.; Coelho, M. F. B.; *Siparuna guaianensis* Aublet (negramina): uma revisão. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais* **2010**, *12*, 96. [Crossref]
- Silva, I.F.S.; Oliveira, F. F. de; Oliveira, R. A. de.; *Siparuna Aublet* genus (Siparunaceae): from folk medicine to chemical composition and biological activity. *Trends in Phytochemical Research* **2021**, *5*, 168. [Crossref]
- Sítio Flora e Funga do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/>>. Acesso em: 30 março 2022
- Adams, R. P.; *Identification of essential oil componentes by gas chromatography/mass spectrometry*, 4a. ed., Allured Publishing Corporation: Carol Stream, 2007.
- NIST/EPA/NIH: search/Analysis Program and Data (NIST11); Shimadzu Corp.: Japão, 2011.
- Sangita, K.; Sachin, P.; Piyush, P.; Ganga, J.; Ankita, P.; Konika, C.; Zohra, F. J.; Subhashish, M.; Gitanjali, Y.; EssOilDB: a database of essential oils reflecting terpene composition and variability in the plant kingdom, *Database* **2014**, *1*. [Crossref]
- Sítio The Pherobase: Database of Pheromones and Semiochemicals. Disponível em <<http://www.pherobase.com>>. Acesso em: 20 março 2021
- Valadares, M. C.; De Castro, N. C.; Da Cunha, L. C.; *Synadenium umbellatum*: citotoxicidade e danos ao DNA de células da medula óssea de camundongos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2007**, *43*, 631. [Crossref]
- Dos Santos, K. R. R.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2019. [Link]
- Bizzo, H. R.; Santos, M. C. S.; Vieira, R. F.; Alves, R. B.; Gomes, I. S.; Silva, R. F.; Rezende, C. M. Scents from the Brazilian Cerrado: The essential oil from *Siparuna brasiliensis* (Siparunaceae). *Resumo do 49th International Symposium on Essential Oils*, Niš, Serbia, 2018. [Link]
- Castellani, D. C.; Casali, V. W. D.; Souza, A. L.; Cecon, P. R.; Cardoso, C. A.; Marques, V. B.; Produção de óleo essencial em catuaba (*Trichilia catigua* A. Juss) e negramina (*Siparuna guianensis* Aubl.) em função da época de colheita. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais* **2006**, *8*, 62. [Link]
- Fischer, D. C.; Limberger, R. P.; Henriques, A. T.; Moreno, P. R.; Essential oils from fruits and leaves of *Siparuna guianensis* (Aubl.) Tulasne from southeastern Brazil. *Journal of Essential Oil Research* **2005**, *17*, 101. [Crossref]
- Ferreira, A. R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Fernando Pessoa, 2014. [Link]
- Cunha, P. L. R.; Vieira, I. G. P.; Arriaga, A. M. C.; De Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Isolation and characterization of galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. *Food Hydrocolloids* **2009**, *23*, 880. [Crossref]
- Gross, J. H.; *Mass Spectrometry: A Textbook*, 3a ed., Springer: Heidelberg, 2017.
- Tiwary, B. K.; Bihani, S.; Kumar, A.; Chakraborty, R.; Ghosh, R.; The *in vitro* cytotoxic activity of ethno-pharmacological important plants of Darjeeling district of West Bengal against different human cancer cell lines. *BMC Complementary and Alternative Medicine* **2015**, *15*, 22. [Crossref]
- Braga, T. V.; Das Dores, R. G. R.; Ramos, C. S.; Evangelista, F. C. G.; Da Silva Tinoco, L. M.; De Pilla, F. V.; De Paula, A. S.; Antioxidant, antibacterial and antitumor activity of ethanolic extract of the *Psidium guajava* leaves. *American Journal of Plant Sciences* **2014**, *5*, 3492. [Crossref] [PubMed]
- Taylor, P.; Arsenak, M.; Abad, M.; Fernández, Á.; Milano, B.; Gonto, R.; Ruiz, M.; Fraile, S.; Taylor, S.; Estrada, O.; Michelangeli, F. Screening of Venezuelan medicinal plant extracts for cytostatic and cytotoxic activity against tumor cell lines. *Phytother Research* **2012**, *27*, 530. [Crossref]