

TANINOS E FLAVONOÍDES DAS FLORES DE *Eugenia uniflora* (MYRTACEAE)

Patricia Santana Oliveira de Souza<sup>a</sup>, Micheline Thais dos Santos<sup>a</sup>, Rejane Gonçalves Monteiro<sup>a</sup>, Maria Tamires Alves Espindola<sup>a</sup>, Helter José Silva de Souza<sup>a</sup>, Amanda Lins Bispo Monteiro<sup>a</sup>, Celso de Amorim Camara<sup>a</sup> e Tania Maria Sarmento Silva<sup>a,\*</sup>, 

<sup>a</sup>Laboratório de Bioprospecção Fitoquímica, Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife – PE, Brasil

Recebido em 20/11/2021; aceito em 25/05/2022; publicado na web em 01/07/2022

TANNINS AND FLAVONOIDS FROM THE FLOWERS OF *EUGENIA UNIFLORA* (MYRTACEAE). *Eugenia uniflora*, popularly known as pitanga, is a native species of the Brazilian flora, widely used in folk medicine for the treatment of various diseases and which has several bioactive chemical constituents. The aim of this work was to analyze the chemical composition of flowers visited by bees from *Eugenia uniflora* by Ultra-Performance Liquid Chromatography coupled with a Diode Array Detector and quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry (UPLC-DAD-qTOF-MS/MS). Forty-four compounds were tentatively identified, including quinic acid, seven tannins and thirty-six flavonoids.

Keywords: *Eugenia uniflora*; flavonoids; tannins; UPLC-DAD-qTOF-MS/MS.

## INTRODUÇÃO

A família Myrtaceae apresenta cerca de 6000 espécies, distribuídas em mais de 140 gêneros,<sup>1</sup> sendo o taxon *Eugenia* o mais representativo, com aproximadamente 1000 espécies. No Brasil são encontradas cerca de 400 espécies.<sup>2</sup>

*Eugenia uniflora* (Myrtaceae), comumente conhecida como pitanga ou cereja vermelha, é nativa da flora brasileira e atualmente é cultivada em todo o mundo.<sup>3</sup> As folhas são utilizadas na medicina popular para o tratamento de várias doenças como febre, inflamação,<sup>4</sup> e hipertensão.<sup>5</sup> Devido às diversas atividades que a espécie apresenta, está incluída na lista de plantas medicinais de interesse ao SUS (Rénisus) do Brasil com a finalidade de orientar estudos e pesquisas que possam subsidiar a elaboração da relação de fitoterápicos disponíveis para uso da população, com segurança e eficácia.<sup>6</sup> Várias atividades biológicas foram relatadas para esta espécie como antioxidante, anti-inflamatória,<sup>7,8</sup> analgésica, anti-diabética,<sup>7</sup> antihipertensiva,<sup>5</sup> antibacteriana,<sup>8,9</sup> tripanomicida,<sup>10</sup> antifúngico,<sup>11</sup> e inibição da absorção de gorduras e carboidratos no intestino.<sup>12</sup>

Os principais metabólitos identificados em *Eugenia uniflora* foram terpenoides,<sup>13</sup> taninos e flavonoides.<sup>14-17</sup> A análise dos óleos essenciais nas folhas de *E. uniflora* permitiu identificar os compostos atracilona e furanoeudesmano como os dois principais furanosesquiterpenos bioativos.<sup>13</sup> Das folhas também foram isolados compostos fenólicos,<sup>14,15</sup> os taninos eugeniflorinas D1, D2,<sup>14</sup> gemina D, camptotina A, oenoteína B,<sup>15</sup> além dos flavonoides afzelina, quercitrina, miricitrina, desmantina-1,<sup>15</sup> quercetina,<sup>16,17</sup> canferol, miricetina,<sup>16</sup> e miricetina 3-*O*-(4'',6''-digalolil) glicopiranosídeo.<sup>17</sup>

A ausência de estudos químicos com as flores de *E. uniflora* aliada ao fato da importância do registro químico de flores visitadas pelas abelhas<sup>18-21</sup> motivaram o presente trabalho que descreve o perfil químico através da análise por Cromatografia a Líquido de Ultra-eficiência acoplada com detectores de Arranjo de Diodo e Espectrômetro de Massas quadrupolo e Tempo de Voo (UPLC-DAD-qTOF-MS/MS). As flores de *E. uniflora* são fontes de pólen para abelhas exóticas e nativas e, portanto, contribui para a conservação dessas espécies de abelhas em fragmentos de florestas auxiliando na

manutenção da biodiversidade nestes locais. Ao mesmo tempo, as abelhas atuam na preservação dessa planta nativa e contribuem para a regeneração principalmente da Mata Atlântica que é altamente fragmentada.<sup>22</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

### Coleta, extração e preparo da amostra

As flores de *Eugenia uniflora* foram coletadas no Parque da Jaqueira na cidade do Recife -Pernambuco, no mês de outubro de 2019 e uma exsiccata número 55630 está depositada no Herbário Professor Vasconcelos Sobrinho (PEUFR-UFRPE) da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

As flores (11,1 g) foram extraídas exaustivamente com etanol (EtOH). As soluções extrativas foram evaporadas em rotaevaporador, fornecendo 6,0 g de extrato etanólico bruto. Esse extrato foi submetido à Extração em Fase Sólida (SPE) com cartucho C18 (Sep-Pak plus C<sub>18</sub> (Waters, Manchester, UK), condicionado sequencialmente com 10 mL de metanol (MeOH), 10 mL de água destilada e 10 mL de água acidificada com ácido clorídrico (pH 2). A SPE foi escolhida para pré-concentrar e limpar o extrato para a melhor purificação dos fenólicos e remoção dos compostos indesejáveis solúveis em água.<sup>18</sup> O extrato etanólico (60,0 mg) foi solubilizado em 500 µL de água destilada e 1 mL de MeOH em ultrassom. A amostra foi inserida no cartucho previamente condicionado, em seguida foi adicionada água destilada, sendo a fração retida no cartucho eluída com MeOH e acetato de etila (AcOEt). Os solventes foram evaporados, sendo obtidas as frações SPE MeOH (51,0 mg) e AcOEt (5,05 mg).

### Análise por UPLC-DAD-QTOF-MS/MS

As análises por UPLC-DAD-qTOF-MS/MS foram realizadas utilizando espectrômetro de massas XEVO-G2XSQTOF (Waters, Manchester, UK) conectado ao sistema ACQUITYUPLC (Waters, Milford, MA, USA) via ionização por eletrospray (ESI) e detector DAD (Waters Acquity), comprimento de onda 200-400 nm. As condições para as análises estão de acordo com Souza *et al.* e Santisteban *et al.*<sup>18,23</sup>

\*e-mail: sarmentosilva@gmail.com

Os compostos presentes nas flores de *Eugenia uniflora* foram tentativamente identificados através das análises dos espectros obtidos por Cromatografia Líquida de Ultra-eficiência acoplada com Detectores de Arranjo de Diodo e Espectrômetro de Massas tipo quadrupolo e Tempo de Voo (UPLC-DAD-qTOF-MS/MS). A identificação estrutural foi realizada pelas análises dos espectros no ultravioleta e massas de alta resolução (espectros MS<sup>E</sup> em baixa e alta energia) e comparação com os registros da literatura. Dezesete compostos: ácido elágico (**12**), miricetrina (**14**), hiperina (**15**), isoquercetina (**16**), canferol-3-*O*-β-D-glicosídeo (**19**), quercitrina (**21**), cinarosídeo (**22**), afzelina (**26**), luteolina (**29**), canferol-3-*O*-β-*D*-(6-*O*-*p*-coumaroil)-galactopiranosídeo (**30**), tilirosídeo (**31**), quercetina (**35**), naringenina (**36**), apigenina (**37**), 7-metoxi-aromadendrina (**38**), canferol (**39**) e 7-metoxi-naringenina (**44**) foram utilizados como amostras de padrões autênticos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

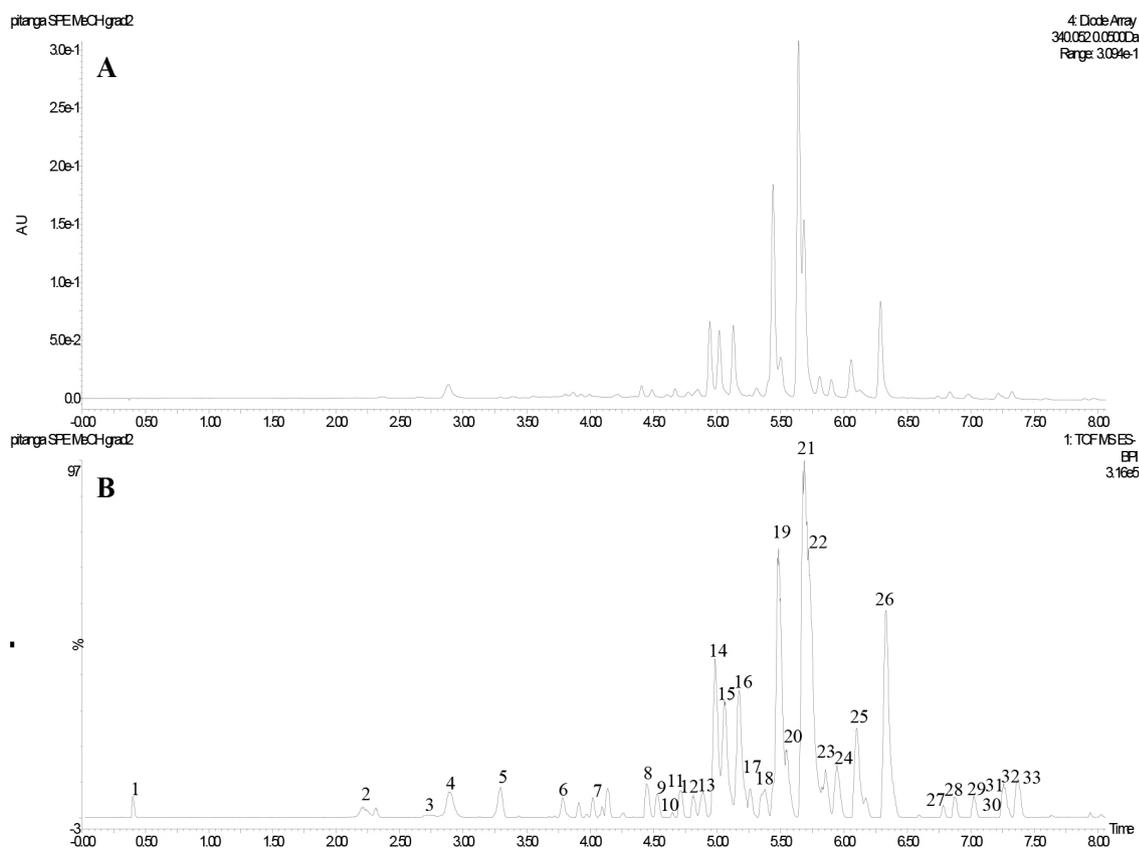
### Análises por UPLC-PDA-qTOF-MS/MS

A análise de flavonoides utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada com detectores de Arranjo de Diodo e espectrometria de massa com ionização por electrospray (HPLC-DAD-ESI-MS / MS) é amplamente relatada na literatura.<sup>24-26</sup> O método de aquisição de dados utilizando LC/MS, chamado aquisição de dados MS<sup>E</sup> (onde E representa a energia de colisão), emprega duas varreduras alternadas com aquisição paralela em ambos os experimentos, colisão de baixa energia (para obter informações de íons moleculares) seguidos por experimentos de colisão de alta energia (para obter os fragmentos de massas de alta resolução, fragmentos precursores e dados de perda de fragmentos neutros).

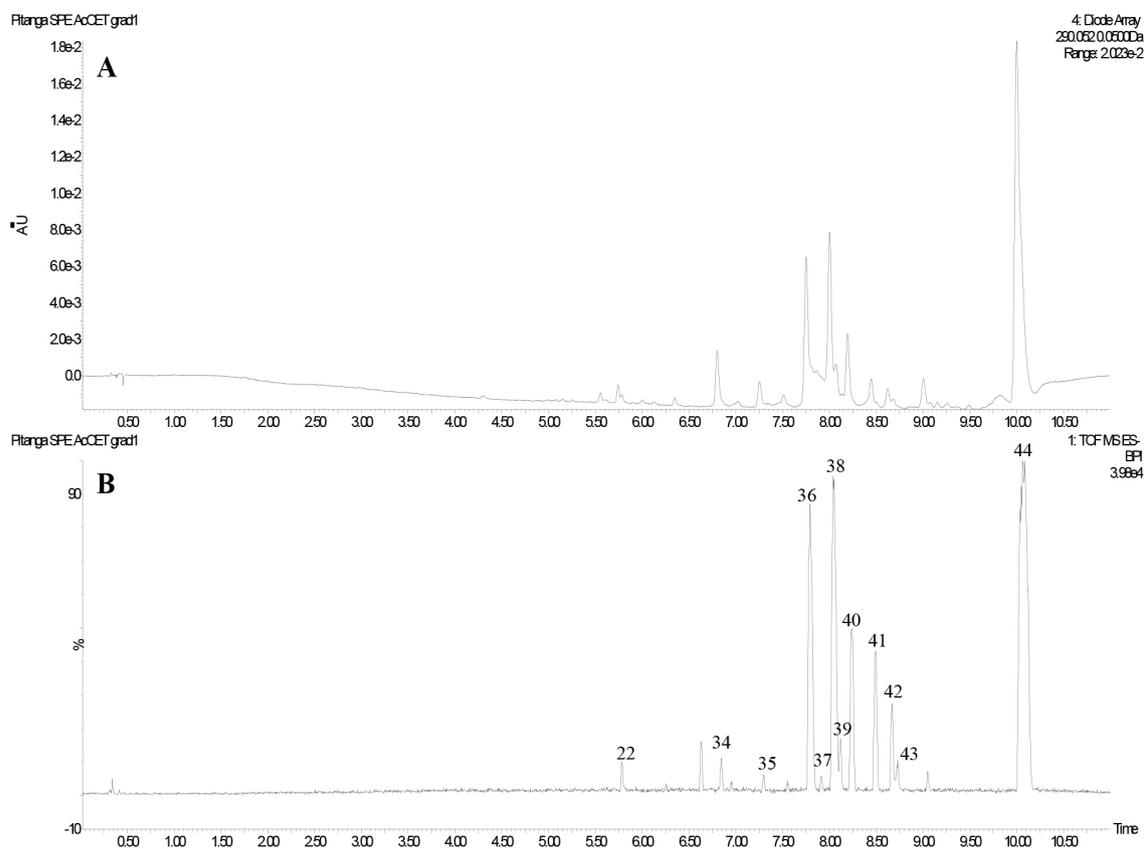
Utilizando o método MS<sup>E</sup>, os parâmetros de detecção no modo de ionização negativa foram ajustados com uma energia mais alta para aumentar a fragmentação dos íons. Como resultado, são convertidos em íons fragmentos de uma maneira dependente da energia de colisão após a eliminação de pequenas fragmentos neutros.

O método UPLC-QTOF-MS<sup>E</sup>, no entanto, oferece alta resolução cromatográfica com caracterização estrutural facilitada pela análise de massa exata nos modos MS e MS/MS em uma única corrida analítica resolvendo problemas complexos de análise de mistura,<sup>27,28</sup> com análise rápida de extratos e frações vegetais, como nas amostras contendo taninos e flavonoides de *E. uniflora*.

Um total de quarenta e quatro compostos foram identificados ou tentativamente caracterizados (anotação) por UPLC-ESI-qTOF-MS<sup>E</sup>, sendo o ácido quínico (**1**), sete taninos (**2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** e **12**) e trinta e seis flavonoides (**8-11**, **13-44**). As Figuras 1 e 2 mostram os cromatogramas UV e pico íon base (BPI) das frações SPE MeOH e AcOEt de *E. uniflora*, respectivamente. Os compostos não conhecidos foram caracterizados pela análise dos seus espectros de MS/MS (espectros MS<sup>E</sup>) e pelos espectros no UV, além da comparação com registros na literatura. Os compostos **12**, **14**, **15**, **16**, **21**, **22**, **26**, **29**, **30**, **31**, **35**, **36**, **37**, **38**, **39** e **44** foram comparados com padrões autênticos. Os valores dos tempos de retenção, dados obtidos no UV, massas de alta resolução em modo negativo, fórmula molecular, erros e os principais fragmentos observados no espectro MS/MS para todos os compostos estão resumidos nas Tabelas 1 e 2. Os taninos identificados correspondem aos derivados dos ácidos gálico e elágico. Os flavonoides correspondem as classes flavanona, flavona e flavonol. Os flavonoides glicosilados apresentam o esqueleto básico da miricetrina, quercetina, canferol e luteolina. Os flavonoides agliconas apresentaram o núcleo do tipo flavanona e flavona/flavonol hidroxilados e metoxilados. Através da utilização da SPE com dois



**Figura 1.** A: UPLC-DAD (340 nm). B: Cromatograma do íon pico base obtido por MS<sup>E</sup> (UPLC-qTOF/MS<sup>E</sup>) em modo negativo da fração SPE metanólica das flores de *Eugenia uniflora*



**Figura 2.** A: UPLC-DAD (290 nm). B: Cromatograma do íon pico base obtido por MS<sup>E</sup> (UPLC-qTOF/MS<sup>E</sup>) em modo negativo da fração SPE AcOEt das flores de *Eugenia uniflora*

solventes diferentes, foi possível a separação dos compostos mais polares, incluindo os compostos glicosilados, na fração MeOH e os mais apolares na fração AcOEt.

### Derivados dos ácidos gálico e elágico

Quatro compostos foram identificados como derivados do ácido elágico (**2**, **3**, **4** e **6**) e dois como derivados do ácido gálico (**5** e **7**). Os compostos derivados do ácido elágico são pares de isômeros, sendo ésteres do ácido hexahidroxidifenílico (HHDP: 6,6'-dicarbonil-2,2',3,3',4,4'-hexahidroxibifenil) e um poliol que pode ser a glicose, além do ácido gálico. Esses compostos apresentam absorções características nos espectros no UV em torno de  $\lambda_{\max}$  270 e ombro em 360 nm e nos espectros de massas apresentam fragmentos com perdas de fragmentos referentes aos grupos galoil ( $m/z$  152), galato ( $m/z$  170), glicose ( $m/z$  162) e resíduos HHDP ( $m/z$  301). Nos espectros de MS/MS, os isômeros **2** e **6** produziram o fragmento em  $m/z$  785,0833 [M-H]<sup>-</sup> e forneceu os fragmentos em  $m/z$  633 [M-H-galoil]<sup>-</sup>,  $m/z$  463 [M-H-galoil-galato]<sup>-</sup>, devido as perdas dos grupos galoil e galato-galato, respectivamente. O fragmento em  $m/z$  300 [M-2H-galoil-galato-glicose]<sup>-</sup> corresponde ao resíduo HHDP e em  $m/z$  169 [M-H-galato-glicose-HHDP]<sup>-</sup> ao ácido gálico. De acordo com as evidências, os compostos **2** e **6** podem ser identificados como isômeros digaloil-HHDP-glicosídeo (Tabela 1). De maneira semelhante, os isômeros **3** e **4**  $m/z$  783,0687 [M-H]<sup>-</sup> foram identificados como oenoteína C<sup>29</sup> e/ou seus isômeros. O fragmento em  $m/z$  765 [M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> foi devido a perda de uma molécula de água. Os subsequentes fragmentos em  $m/z$  613 [M-H-H<sub>2</sub>O-galoil]<sup>-</sup> e  $m/z$  444 [M-H-H<sub>2</sub>O-galoil-galato]<sup>-</sup>, correspondem as perdas dos grupos galoil e galoil-galato, respectivamente. O pico em  $m/z$  300 [M-H-H<sub>2</sub>O-galoil-galato-glicose]<sup>-</sup> é referente ao resíduo

ácido elágico e em  $m/z$  169 [M-H-H<sub>2</sub>O-galoil-glicose-HHDP]<sup>-</sup> ao ácido gálico.

Os dois derivados do ácido gálico **5**  $m/z$  483,0780 e **7**  $m/z$  635,0889 [M-H]<sup>-</sup> foram identificados como 2,3-di-*O*-galoil-*D*-glicosídeo<sup>15,23</sup> e trigaloil-glicosídeo.<sup>23</sup> Os espectros no UV mostraram absorção em  $\lambda_{\max}$  271 nm. Os espectros de massas apresentaram fragmentos típicos referentes às perdas do grupo galoil e galato (Tabela 1).

### Identificação dos flavonoides glicosilados (compostos 8-11, 13-33)

Vinte e quatro flavonoides glicosilados foram identificados na fração metanólica SPE das flores de *Eugenia uniflora* (Tabela 1). Os espectros no UV destes flavonoides mostraram absorção em torno de  $\lambda_{\max}$  346-360 nm. Os flavonoides **30-32** apresentaram absorção em  $\lambda_{\max}$  309 nm, característico da presença do grupo coumaroil na molécula.

Nos espectros MS<sup>E</sup> de alta energia foi possível obter as informações para os flavonoides *O*-glicosídeos. As eliminações de 162 Da, 146 Da e 132 Da indicam a presença dos resíduos de hexose, deoxihexose e pentose, respectivamente. Os flavonoides **14**, **15**, **16**, **21**, **22**, **26**, **30** e **31** foram comparados com padrões autênticos e totalmente identificados. Para os flavonoides glicosilados **8**, **9**, **10**, **13**, **18**, **19** e **20** foi utilizada anotação, uma vez que esses compostos já foram identificados em outras partes de *Eugenia uniflora*.<sup>7,30</sup> Os outros flavonoides, embora não seja possível identificar a posição certa em que os açúcares estão ligados na molécula, estão sendo relatados pela primeira vez na espécie em estudo.

Os principais núcleos identificados foram das agliconas miricetina (**8**, **9**, **10**, **13** e **14**), quercetina (**11**, **16**, **17**, **20**, **21** e **27**, **28**), canferol (**19**, **26**, **30**, **31**, **32** e **33**) e luteolina (**22**). Os flavonoides glicosilados

**23, 24 e 25** podem ser uma aglicona luteolina ou canferol, uma vez que estes dois núcleos apresentam o mesmo fragmento em  $m/z$  284 após a perda da pentose (132 Da). Como exemplo para cada núcleo (flavonoides **14, 16 e 26**), são propostos mecanismos de fragmentação obtidos nos espectros de massas MS<sup>E</sup> em alta energia (Figuras 3, 4 e 5). O mecanismo pode ser estendido para outros flavonoides com o mesmo núcleo. O flavonoide que representa o núcleo miricetina (**14**, miricetrina) apresentou o fragmento em  $m/z$  463,0880 [M-H]<sup>-</sup> com subsequente perda de ramnose em  $m/z$  316 [M-2H-ramnose]<sup>-</sup> e CO em  $m/z$  287 [M-2H-ramnose-CO]<sup>-</sup>. Adicionalmente, a fragmentação devido a clivagem do anel C Retro-Diels-Alder (RDA) forneceu o fragmento em  $m/z$  151 referente ao e<sup>1,3</sup>A<sup>-</sup> (Figura 3). A isoquercetina (**16**), representante da aglicona quercetina (Figura 4), apresentou o pico do íon desprotonado em  $m/z$  463 [M-H]<sup>-</sup>. Os principais fragmentos formados foram  $m/z$  300 [M-2H-glicose]<sup>-</sup>,  $m/z$  287 [M-2H-CO]<sup>-</sup>, além do íon referente a clivagem RDA em  $m/z$  151 [e<sup>1,3</sup>A]<sup>-</sup>. O mesmo padrão de perdas de fragmentos foi observado para a afzelina (**26**), sendo observado os principais fragmentos em  $m/z$  284 [M-2H-ramnose]<sup>-</sup>,  $m/z$  255 [M-2H-ramnose-CO]<sup>-</sup> e  $m/z$  151 [e<sup>1,3</sup>A]<sup>-</sup> (Figura 5). Os flavonoides com essas principais agliconas apresentaram perfil de ionização similares (Tabela 1).

### Identificação dos flavonoides agliconas

Onze flavonoides agliconas foram identificados na fração SPE AcOEt, destes, seis compostos (**35, 36, 37, 38, 39 e 44**) foram comparados com padrões autênticos. As flavanonas/flavanonols apresentaram comprimentos de onda nos espectros no UV em torno de  $\lambda_{\text{max}}$  286 nm. Os flavonoides metoxilados podem apresentar fragmentos característicos [M + H - n x 15]<sup>+</sup>. Esses grupos metilas são clivados como radicais independentemente da posição que se

encontram nos flavonoides. Outros fragmentos neutros também foram perdidos como H<sub>2</sub>O (18) e CO (28).<sup>24</sup> Os fragmentos mais comuns resultantes da clivagem RDA apresentaram o grupo metoxila no anel A, mas com baixa intensidade (Figura 6, Tabela 2).

Considerando 7-metoxi naringenina (**44**) como exemplo para os flavonoides agliconas, primeiro, o íon molecular desprotonado em  $m/z$  285,0767 foi observado no espectro de massas de alta resolução no modo de baixa energia (Figura 6). A clivagem RDA no anel C forneceu os fragmentos em  $m/z$  165 [e<sup>1,3</sup>A]<sup>-</sup>,  $m/z$  151 [e<sup>0,2</sup>A-CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> e  $m/z$  119 [e<sup>0,2</sup>A-CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. O fragmento resultante da clivagem RDA em  $m/z$  165 [e<sup>1,3</sup>A]<sup>-</sup> confirma a presença da metoxila na posição 7 do flavonoide.

Como as flores de *Eugenia uniflora* são frequentemente visitadas por abelhas com ferrão e principalmente pelas abelhas sem ferrão, novos estudos serão necessários para determinar se existe relação entre a presença dos flavonoides e a atração pelas abelhas, uma vez que já se apresentam como fonte de pólen. Essa interação é importante para preservação desta planta nativa e regeneração da Mata Atlântica fragmentada.

### CONCLUSÕES

A análise de UPLC-DAD-qTOF-MS/MS permitiu verificar a presença de quarenta e quatro compostos, sendo o ácido quínico, sete taninos e trinta e seis flavonoides. Os flavonoides apresentaram os núcleos principais da miricetina, quercetina, canferol e luteolina.

### AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (425493/2018-0 e 301935/2018-1), à Fundação de

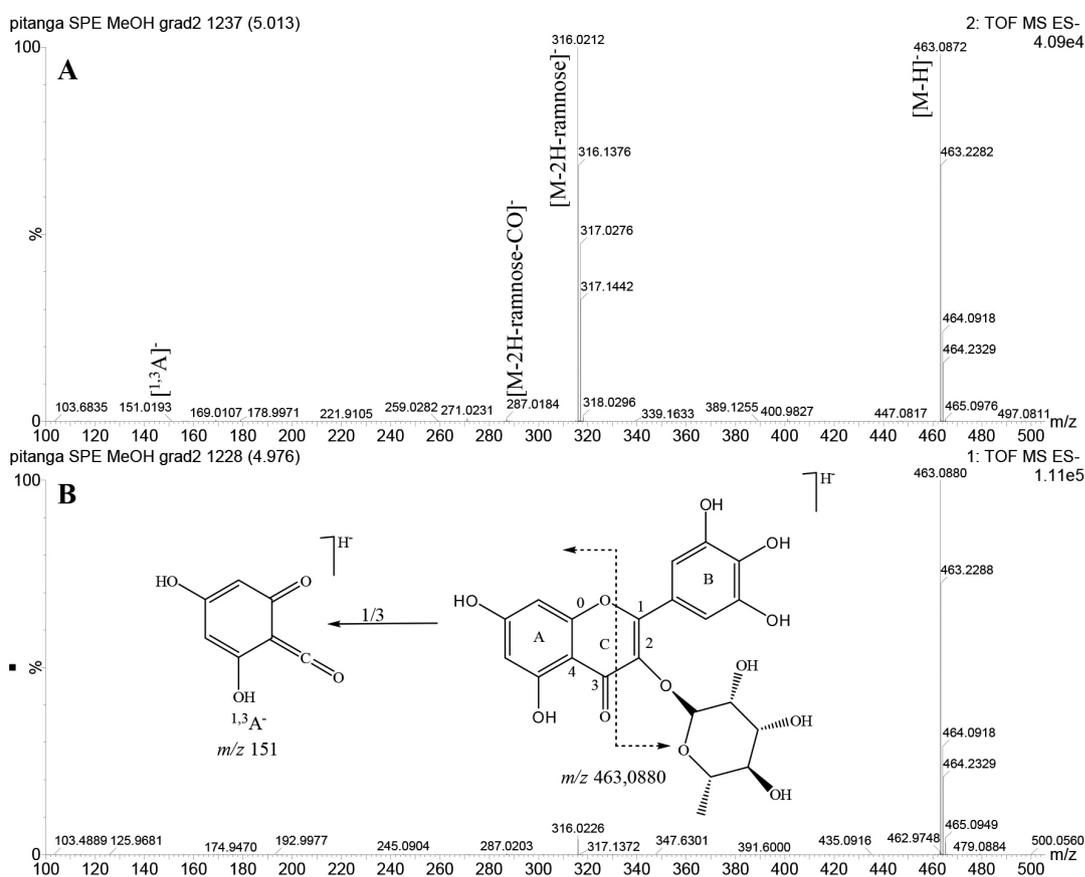


Figura 3. Espectro de MS<sup>E</sup> de miricetrina (**14**): (A) baixa energia; (B) alta energia

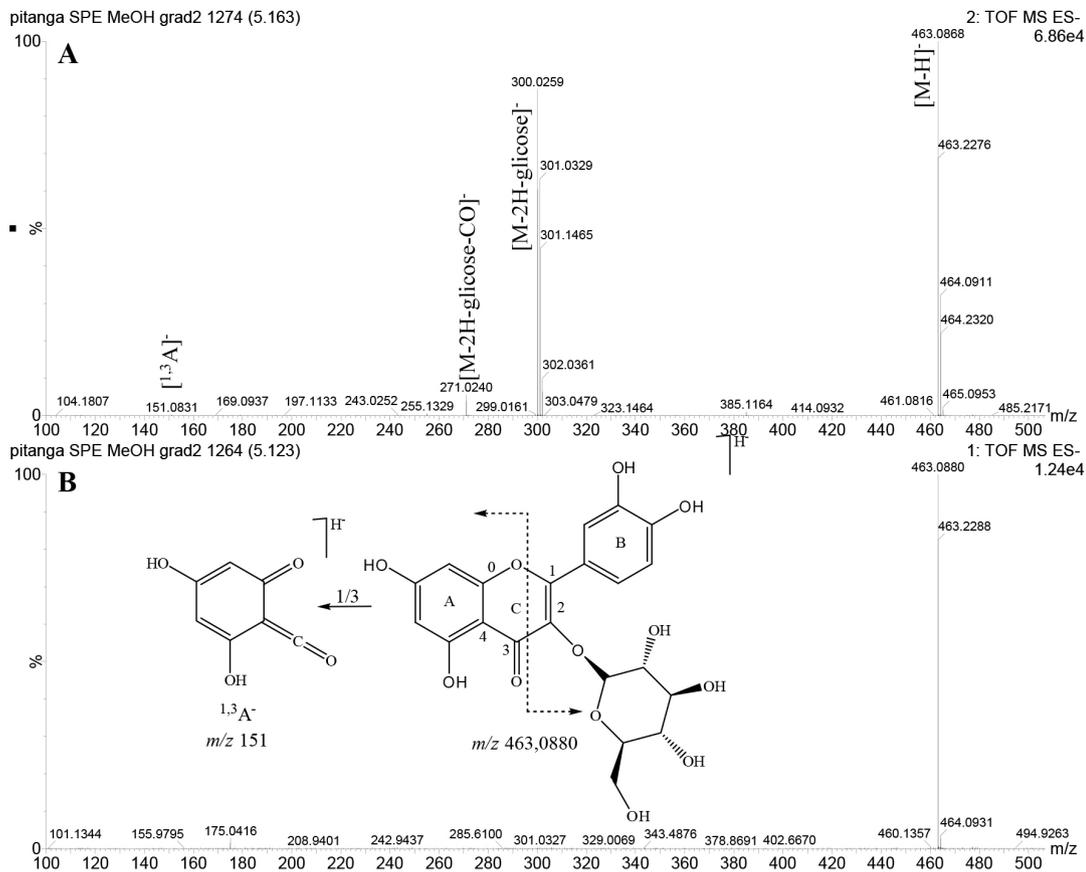


Figura 4. Espectro de  $MS^E$  de isoquercetina (16): (A) baixa energia; (B) alta energia

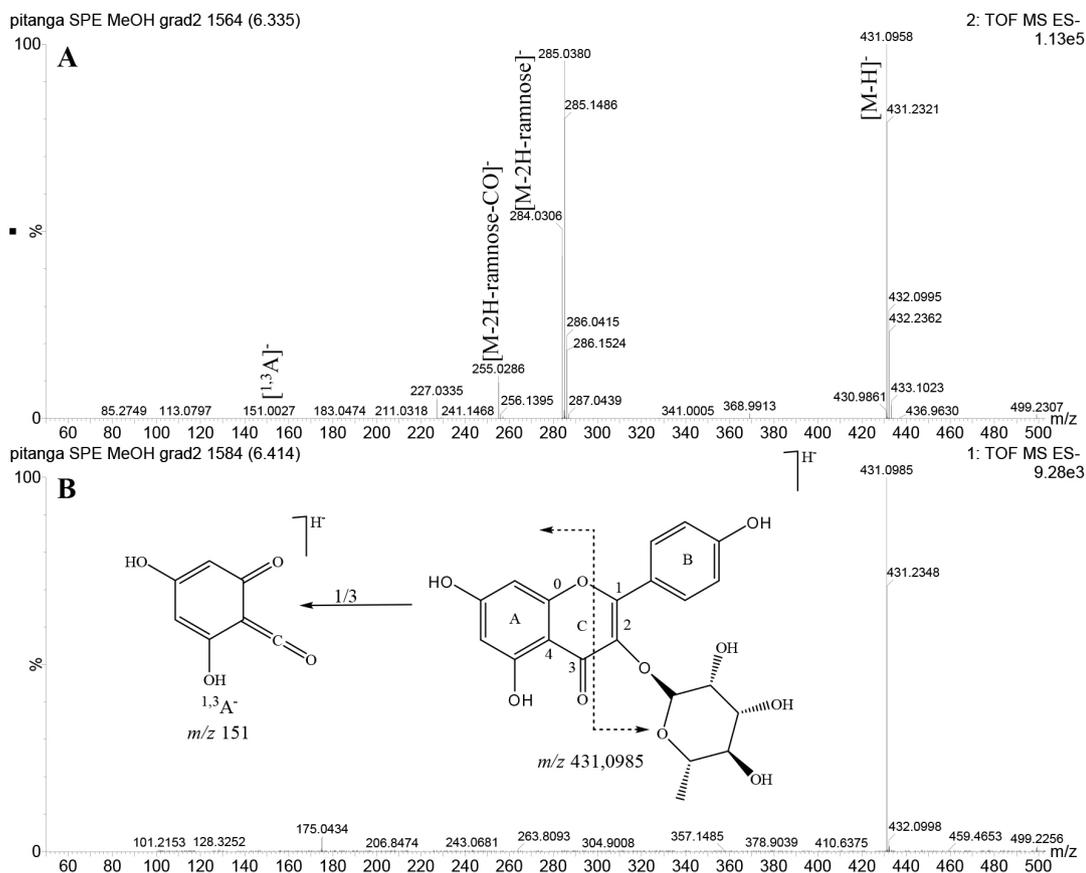


Figura 5. Espectro de  $MS^E$  de afzelina (26): (A) baixa energia; (B) alta energia

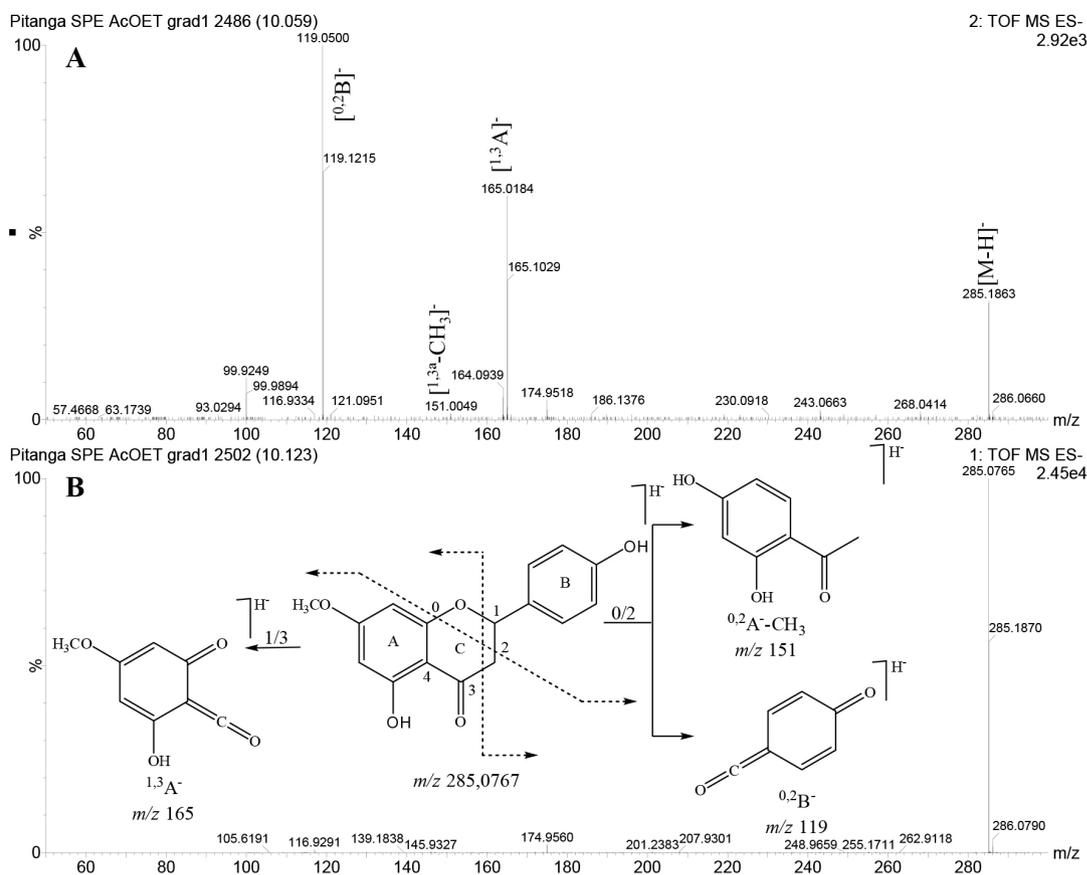


Figura 6. Espectro de  $MS^E$  de 7-metoxinarigenina (44): (A) baixa energia; (B) alta energia

Tabela 1. Identificação dos compostos na fração SPE metanólica das flores de *Eugenia uniflora* por UPLC-DAD-qTOF-MS-MS

| Composto | TR (min) | $\lambda_{max}$ | [M-H] <sup>-</sup> | Massa exata | Erro (ppm) | Formula Molecular                               | MS/MS  | Nome                             | Referência |
|----------|----------|-----------------|--------------------|-------------|------------|---|--|----------------------------------|------------|
| 1        | 0,40     | 215             | 191,0561           | 191,0561    | 0,00       | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>   | 173 [M-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>  | Ácido quínico*                   | 33         |
| 2        | 2,21     | 269             | 785,0833           | 785,0842    | -1,14      | C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>22</sub> | 633 [M-H-galoil],<br>463 [M-H-galoil-galato],<br>300 [M-2H-galoil-galato-glicose],<br>169 [M-H-galato-glicose-HHDP] <sup>1</sup>   | Digaloil-HHDP-glicosídeo*        |            |
| 3        | 2,71     | 262, 356        | 783,0687           | 783,0686    | 0,12       | C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> O <sub>22</sub> | 765 [M-H-H <sub>2</sub> O],<br>300 [M-H-H <sub>2</sub> O-galoil-galato-glicose],<br>169 [M-H-H <sub>2</sub> O-galoil-glicose-HHDP] <sup>1</sup>  | Oenoteina C ou isomero           | 30         |
| 4        | 2,89     | 270, 356        | 783,0687           | 783,0686    | 0,12       | C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> O <sub>22</sub> | 765 [M-H-H <sub>2</sub> O],<br>613 [M-H-H <sub>2</sub> O-galoil],<br>444 [M-H-H <sub>2</sub> O-galoil-galato],<br>300 [M-H-H <sub>2</sub> O-galoil-galato-glicose],<br>169 [M-H-H <sub>2</sub> O-galoil-glicose-HHDP] <sup>1</sup> | Oenoteina C ou isomero           | 30         |
| 5        | 3,30     | 272             | 483,0780           | 483,0780    | 0,00       | C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> | 331 [M-H-galoil],<br>313 [M-H-galoil-H <sub>2</sub> O],<br>271 [M-H-galoil-H <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub> O],<br>169 [M-H-galoil-glicose]  | 2,3-di-O-galoil-D-glicosídeo*    | 31,32      |
| 6        | 3,79     | 272             | 785,0844           | 785,0842    | 0,25       | C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>22</sub> | 483 [M-H-HHDP],<br>300 [M-H-2xgaloil-glicose]  | Digaloil-HHDP-glicosídeo         |            |
| 7        | 4,02     | 271             | 635,0889           | 635,0890    | 0,15       | C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>18</sub> | 465 [M-H-galato],<br>447 [M-H-galato-H <sub>2</sub> O],<br>169 [M-H-3xgaloil-glicose]  | Trigaloil-glicosídeo             |            |
| 8        | 4,44     | 356             | 479,0836           | 479,0831    | 1,04       | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> | 316 [M-2H-galactose], 169 [0,2A] <sup>-</sup>  | Miricetina-3-O-β-D-galactosídeo* | 13,14      |
| 9        | 4,54     | 347             | 479,0836           | 479,0831    | 1,04       | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> | 316 [M-2H-glicose], [0,2A] <sup>-</sup>  | Miricetina-3-O-β-D-glicosídeo*   | 13,14      |

**Tabela 1.** Identificação dos compostos na fração SPE metanólica das flores de *Eugenia uniflora* por UPLC-DAD-qTOF-MS-MS (cont.)

|    |      |          |          |          |       |   |   |   |       |
|----|------|----------|----------|----------|-------|---|---|---|-------|
| 10 | 4,65 | 346      | 449,0742 | 449,0725 | 3,78  | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>12</sub> | 316 [M-2H-pentose]  | Miricetina-pentosídeo*                                  | 13,14 |
| 11 | 4,71 | 347      | 595,1304 | 595,1306 | -0,33 | C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>16</sub> | 300 [M-pentose-hexose], 169 [0.2A]  | Quercetina-pentose-hexosídeo                            |       |
| 12 | 4,81 | 523, 366 | 300,9980 | 300,9989 | -2,99 | C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>   | 229 [M-H-CO <sub>2</sub> -CO]   | Ácido elágico**   | 15    |
| 13 | 4,89 | 347      | 449,0723 | 449,0725 | -0,44 | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>12</sub> | 316 [M-H-pentose], 169 [0.2A], 151 [1.3A]   | Miricetina-pentosídeo*                                  | 13    |
| 14 | 4,98 | 262, 348 | 463,0880 | 463,0882 | -0,43 | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub> | 316 [M-2H-ramnose], 271 [M-H-ramnose-CO-H <sub>2</sub> O], 169 [0.2A], 151 [1.3A]                               | Miricetrina*,**   | 13    |
| 15 | 5,06 | 255, 353 | 463,0883 | 463,0882 | 0,21  | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub> | 300 [M-2H-galactose], 271 [M-H-galactose-CO-H <sub>2</sub> O], 169 [0.2A], 151 [1.3A]                           | Hiperina**  | 34    |
| 16 | 5,18 | 255, 353 | 463,0880 | 463,0882 | -0,43 | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub> | 300 [M-2H-glicose], 271 [M-H-glicose-CO], 169 [0.2A], 151 [1.3A]  | Isoquercetina**   | 34    |
| 17 | 5,38 | 347      | 433,0776 | 433,0776 | 0,00  | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub> | 300 [M-2H-glicose], 169 [0.2A]  | Quercetina-pentosídeo*                                  | 13    |
| 18 | 5,44 | 346      | 433,0776 | 433,0776 | 0,00  | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub> | 300 [M-2H-glicose], 271 [M-2H-glicose-CO], 169 [0.2A]   | Quercetina-pentosídeo*                                  | 13    |
| 19 | 5,48 | 265, 347 | 447,0938 | 447,0932 | 1,34  | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> | 284 [M-2H-glicose], 255 [M-2H-glicose-CO], 151 [1.3A]   | Canferol-3-O-β-D-glicosídeo**                           |       |
| 20 | 5,54 | 257, 350 | 433,0770 | 433,0776 | -1,38 | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub> | 271 [M-2H-pentose-CO], 255 [M-2H-pentose-CO], 151 [1.3A]  | Quercetina-pentosídeo*                                  | 13    |
| 21 | 5,69 | 258, 346 | 447,0932 | 447,0932 | 0,00  | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> | 301 [M-H-ramnose], 271 [M-H-ramnose-CO], 255 [M-H-ramnose-CO-H <sub>2</sub> O], 151,0033 [1.3A]                 | Quercitrin**  | 34    |
| 22 | 5,72 | 258, 348 | 447,0930 | 447,0932 | -0,44 | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> | 284 [M-2H-glicose], 255 [M-2H-glicose-CO-H <sub>2</sub> O], 227 [M-2H-glicose-2CO-H <sub>2</sub> O], 151 [1.3A] | Cinarosídeo**   | 13    |
| 23 | 5,85 | 265,347  | 417,0826 | 417,0827 | -0,23 | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> | 284 [M-2H-pentose], 255 [M-2H-pentose-CO], 227 [M-2H-pentose-2CO-H <sub>2</sub> O], 151 [1.3A]                  | Canferol/luteolina-pentosídeo                           |       |
| 24 | 5,95 | 265, 346 | 417,0828 | 417,0827 | 0,23  | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> | 284 [M-2H-pentose], 255 [M-2H-pentose-CO], 227 [M-2H-pentose-2CO-H <sub>2</sub> O], 169 [0.2A]                  | Canferol/luteolina-pentosídeo                           |       |
| 25 | 6,10 | 264, 346 | 417,0820 | 417,0827 | -1,67 | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> | 284 [M-2H-pentose], 255 [M-2H-pentose-CO], 227 [M-2H-pentose-2CO-H <sub>2</sub> O], 169 [0.2A], 151 [1.3A]      | Canferol/luteolina-pentosídeo                           |       |
| 26 | 6,33 | 263, 340 | 431,0985 | 431,0983 | 0,46  | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> | 284 [M-2H-ramnose], 255 [M-2H-ramnose-CO], 151 [1.3A]   | Afzelina**  | 34    |
| 27 | 6,78 | 346      | 609,1247 | 609,1249 | -0,32 | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>14</sub> | 463 [M-H-coumaroil], 301 [M-H-glicose], 169 [0.2A]  | Quercetina-coumaroil-glicose                            |       |
| 28 | 6,87 | 346      | 599,1040 | 599,1042 | -0,33 | C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>15</sub> | 301 [M-H-galoil-ramnose], 169 [0.2A], 151 [1.3A]  | Quercetina-galoil-ramnose                               |       |
| 29 | 7,02 | 346      | 285,0405 | 285,0404 | 0,35  | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>  | 239 [M-H-H <sub>2</sub> O], 169 [0.2A], 151 [1.3A]  | Luteolina**   |       |
| 30 | 7,26 | 309      | 593,1300 | 593,1300 | 0,00  | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>13</sub> | 447 [M-H-coumaroil], 285 [M-H-coumaroil-galactose]  | Canferol-3-O-β-D-(6-O-p-coumaroil)-galactopiranosídeo** | 34    |
| 31 | 7,37 | 309      | 593,1300 | 593,1300 | 0,00  | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>13</sub> | 285 [M-H-coumaroil-glicose]   | Tilirosídeo**   | 34    |
| 32 | 7,64 | 309      | 593,1300 | 593,1300 | 0,00  | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>13</sub> | 285 [M-H-coumaroil-glicose]   | Tilirosídeo isomero                                     |       |
| 33 |      | 309      | 593,1300 | 593,1300 | 0,00  | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>13</sub> | 285 [M-H-coumaroil-glicose]   | Tilirosídeo isomero                                     |       |

\*Identificados em outras partes da espécie *Eugenia uniflora*. \*\*Comparado com padrão autêntico.

**Tabela 2.** Identificação dos compostos na fração SPE AcOEt das flores de *Eugenia uniflora* por UPLC-DAD-QTOF-MS-MS

| Composto | TR (min) | $\lambda_{\max}$ | m/z      | Massa exata | Erro (ppm) | Formula Molecular                               | MS/MS   | Nome                        | Referência |
|----------|----------|------------------|----------|-------------|------------|---|---|-----------------------------|------------|
| 22       | 5,78     | 258, 348         | 447,0930 | 447,0932    | -0,44      | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> | 284 [M-2H-glicose],<br>255 [M-2H-glicose-CO-H <sub>2</sub> O],<br>227 [M-2H-glicose-2CO-H <sub>2</sub> O] | Cinarosídeo**               | 13         |
| 34       | 6,84     | 286              | 287,0561 | 287,0561    | 0,00       | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>  | 151 [ <sup>1,3</sup> A], 135 [ <sup>1,2</sup> B]  | Eriodictiol                 |            |
| 35       | 7,30     | 346              | 301,0345 | 301,0353    | -2,65      | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>  | 151 [ <sup>1,3</sup> A]   | Quercetina**                | 32         |
| 36       | 7,79     | 287              | 271,0617 | 271,0611    | 2,21       | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>  | 151 [ <sup>1,3</sup> A], 119 [ <sup>0,2</sup> B]  | Naringenina**               | 32         |
| 37       | 7,91     | 377              | 269,0454 | 269,0455    | -0,37      | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>  |   | Apigenina**                 |            |
| 38       | 8,04     | 286              | 301,0717 | 301,0717    | 0,00       | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>  | 285 [M-2H-CH <sub>3</sub> ],<br>257 [M-2H-CH <sub>3</sub> -CO], 151 [ <sup>1,3</sup> A]                   | 7-metoxi-aromadendrina**    | 32         |
| 39       | 8,12     | 365              | 285,0405 | 285,0404    | 0,35       | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>  | 257 [M-H-CO]  | Canferol**                  |            |
| 40       | 8,24     | 287              | 301,0707 | 301,0717    | -3,32      | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>  | 286 [M-H-CH <sub>3</sub> ], 151 [ <sup>1,3</sup> A]   | Trihidroxi-metoxi-flavonona |            |
| 41       | 8,50     | 364              | 299,0565 | 299,0561    | 1,33       | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>  | 284 [M-H-CH <sub>3</sub> ], 255 [M-H-CH <sub>3</sub> -CO],<br>227,0347 [M-H-CH <sub>3</sub> -2CO]         | Trihidroxi-metoxi-flavona   |            |
| 42       | 8,67     | 346              | 329,0665 | 329,0666    | -0,30      | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>  | 314 [M-H-CH <sub>3</sub> ], 299 [M-H-2CH <sub>3</sub> ],<br>271 [M-H-2CH <sub>3</sub> -CO]                | Dimetoxi-quercetina         |            |
| 43       | 8,73     | 270              | 329,0665 | 329,0666    | -0,30      | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>  | 314 [M-H-CH <sub>3</sub> ],<br>271 [M-H-2CH <sub>3</sub> -CO]   | Dimetoxi-quercetina         |            |
| 44       | 10,07    | 286              | 285,0767 | 285,0768    | -0,35      | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>  | 165 [ <sup>1,3</sup> A], 151 [ <sup>0,2</sup> A-CH <sub>3</sub> ],<br>119,0500 [ <sup>0,2</sup> B]        | 7-metoxinarin-<br>genina**  | 32         |

\*Identificados em outras partes da espécie *Eugenia uniflora*. \*\*Comparado com padrão autêntico.

Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE-PRONEM número 0741.1.06/14), ao Centro de Apoio à Pesquisa-Universidade Federal Rural de Pernambuco (CENAPESQ-UFRPE) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## REFERÊNCIAS

- Proença, C. E. B.; Amorim, B. S.; Antonicelli, M. C.; Bünger, M.; Burton, G. P.; Caldas, D. K. D.; Costa, I. R.; Faria, J. E. Q.; Fernandes, T.; Gaem, P. H.; Giaretta, A.; Lima, D. F.; Lourenço, A. R. L.; Lucas, E. J.; Mazine, F. F.; Meireles, L. D.; Oliveira, M. I. U.; Pizzardo, R. C.; Rosa, P. O.; Santana, K. C.; Santos, L. L. D.; Santos, M. F.; Souza, M. C.; Souza, M. A. D.; Stadnik, A.; Staggemeier, V. G.; Tuler, A. C.; Valdemarin, K. S.; Vasconcelos, T. N. C.; Vieira, F. C. S.; Walter, B. M. T.; Sobral, M. Em *Flora do Brasil*, Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB171>, acessada em: Junho 2022.
- Mazine, F. F.; Valdemarin, K. S.; Bünger, M.; Faria, J. E. Q.; Fernandes, T.; Giaretta, A.; Santana, K. C.; Sobral, M.; Souza, M. A. D. Em *Flora do Brasil*, Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB10338>, acessada em: Junho 2022.
- Lim, T. K. In *Edible Medicinal and Non Medicinal Plants*, Springer: Dordrecht, 2012, pp. 620-630. [Crossref]
- Auricchio, M. T.; Bacchi, E. M.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **2003**, *62*, 55. [Crossref]
- Consolini, A. E.; Baldini, O. A. N.; Amat, A. G.; *J. Ethnopharmacol.* **1999**, *66*, 33. [Crossref]
- Brasil, Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos, *Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS*, 2009. Disponível em: <https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2014/maio/07/renisus.pdf>, acessada em Julho 2022.
- Sobeh, M.; El-Raey, M.; Rezaq, S.; Abdelfattah, M.A.O.; Petruk, G.; Osman, S.; El-Shazly, A.M.; El-Beshbishy, H.A.; Mahmoud, M.F.; Wink, M.; *J. Ethnopharmacol.* **2019**, *240*, 111939. [Crossref]
- Falcão, T. R.; de Araújo, A. A.; Soares, L. A. L.; Ramos, R. T. M.; Bezerra, I. C. F.; Ferreira, M. R. A.; Neto, M. A. S.; Melo, M. C. N.; de Araújo Jr., R. F.; Guerra, A. C. V. A.; de Medeiros, J. S.; Guerra, G. C. B.; *BMC Complementary and Alternative Medicine* 2018, *18*, art. 84. [Crossref]
- Oliveira, M. D. L.; Andrade, C. A. S.; Santos-Magalhães, N. S.; Coelho, L. C. B. B.; Teixeira, J. A.; Carneiro-da-Cunha, M. G.; Correia, M. T. S.; *Let. Appl. Microbiol.* **2008**, *46*, 371. [Crossref]
- Adewunmi, C. O.; Agbedahunsi, J. M.; Adebajo, A. C.; Aladesanmi, A. J.; Murphy, N.; Wando, J.; *J. Ethnopharmacol.* **2001**, *77*, 19. [Crossref]
- Ferreira, M. R. A.; Santiago, R. R.; Langassner, S. M. Z.; de Mello, J. C.; Svidzinski, T. I. S.; Soares, L. A. L.; *J. Med. Plants Res.* **2013**, *7*, 3008. [Crossref]
- Arai, I.; Amagaya, S.; Komatsu, Y.; Okada, M.; Hayashi, T.; Kasai, M.; Arisawa, M.; Momose, Y.; *J. Ethnopharmacol.* **1999**, *68*, 307. [Crossref]
- Amorim, A. C. L.; Lima, C. K. F.; Hovell, A. M. C.; Miranda, A. L. P.; Rezende, C. M.; *Phytomedicine* **2009**, *16*, 923. [Crossref]
- Lee, M.-H.; Nishimoto, S.; Yang, L.-L.; Yen, K.-Y.; Hatano, T.; Yoshida, T.; Okuda, T.; *Phytochemistry* **1997**, *44*, 1343. [Crossref]
- Fortes, G. A. C.; Carvalho, A. G.; Ramalho, R. R. F.; da Silva, A. J.; Ferri, P. H.; Santos, S. C.; *Rec. Nat. Prod.* **2015**, *9*, 251, disponível em <https://www.acgpubs.org/RNP/2015/Volume9/Issue%201/29-RNP-1404-059.pdf>, acessada em Julho 2022.
- Oliveira, F. M. G.; Romão, W.; Kuster, R. M.; *Anal. Methods* **2018**, *10*, 1647. [Crossref]
- Bakr, R. O.; Mohamed, S. A.; Waly, N. E.; *J. Pharmacognosy Phytother.* **2017**, *9*, 57. [Crossref]
- Santisteban, R., M.; Cabrera, S. P.; Fernandes Neto, J.; Silva, E. M. S.; Correia, R. C.; Alves, R. F.; dos Santos, F. A. R.; Camara, C. A.; Silva, T. M. S.; *Quim. Nova* **2019**, *42*, 874. [Crossref]
- Cabrera, S. P.; Camara, C. A.; Silva, T. M. S.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2020**, *88*, 103965. [Crossref]

20. Cabrera, S. P.; da Silva, T. M. G.; Monteiro, A. L. B.; Camara, C. A.; Silva, T. M. S.; *Rev. Bras. Farmacogn.* **2020**, *30*, 346. [Crossref]
21. Cabrera, S. P., Camara, C. A.; Silva, T. M. S.; *Chem. Nat. Compd.* **2021**, *57*, 525. [Crossref]
22. Diniz, M. E. R.; Buschini, M. L. T.; *Sociobiology* **2016**, *63*, 982. [Crossref]
23. Souza, S. A.; da Silva, T. M. G.; da Silva, E. M. S.; Camara, C. A.; Silva, T. M. S.; *Phytochem. Anal.* **2018**, *29*, 549. [Crossref]
24. Xing, T. T; Zhao, X. J.; Zhang, Y. D.; Li, Y. F.; *J. Agric. Food Chem.* **2017**, *65*, 2615. [Crossref]
25. Ma, C.; Lv, H.; Zhang, X.; Chen, Z.; Shi, J.; Lu, M.; Lin, Z.; *Anal. Chim. Acta* **2013**, *795*, 15. [Crossref]
26. Ye, M.; Yang, W.; Liu, K.; Qiao, X.; Li, B.; Cheng, J.; Feng, J.; Guo, D.; Zhao, Y.; *J. Pharm. Anal.* **2012**, *2*, 35. [Crossref]
27. Plumb, R. S.; Johnson, K. A.; Rainville, P.; Smith, B. W.; Wilson, I. D.; Castro-Perez, J. M.; Nicholson, J. K.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 1989. [Crossref]
28. Wu, T.; Lv, H.; Wang, F.; Wang, Y.; *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 2280. [Crossref]
29. Omar, R.; Li, L.; Yuan, T.; Seeram, N. P.; *J. Nat. Prod.* **2012**, *75*, 1505. [Crossref]
30. Sobeh, M.; Hamza, M. S.; Ashour, M. L.; Elkhateb, M.; El Raey, M. A.; Abdel-Naim, A. B.; Wink, M.; *Pharmaceuticals* **2020**, *13*, 84. [Crossref]