



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LUDMILLA SILVA DE OLIVEIRA

Avaliação *in vitro* da ação fotoprotetora do extrato bruto e partições das folhas de *T. triangulare* (Talinaceae)

**SEROPÉDICA
2026**





LUDMILLA SILVA DE OLIVEIRA

**Avaliação *in vitro* da ação fotoprotetora do extrato bruto e partições das folhas de
Talinum triangulare (Talinaceae)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química, Área de concentração: Química.

Orientador(a): Dra. Marcia Cristina Campos de Oliveira

Coorientador(a): Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

0048a Oliveira, Ludmilla Silva de , 1998-
Avaliação in vitro da ação fotoprotetora do extrato
bruto e partições das folhas de Talinum triangulare
(Talinaceae) / Ludmilla Silva de Oliveira. -
Seropédica, 2026.
121 f.: il.

Orientadora: Marcia Cristina Campos de Oliveira.
Coorientador: Aurea Echevarria Aznar Neves de Lima.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Química, 2026.

1. Talinum triangulare. 2. Talinaceae. 3.
Fotoproteção. 4. Fotodegradação. 5. UV. I. Oliveira,
Marcia Cristina Campos de, 1969-, orient. II. Lima,
Aurea Echevarria Aznar Neves de, -, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Química.
IV. Título.

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001**

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUDMILLA SILVA DE OLIVEIRA

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 09/03/2026

Marcia Cristina Campos de Oliveira Dra. UFRRJ
(Orientadora)

Nanci Camara de Lucas Garden – Dra. UFRJ

Thiago Wolf - Dr. UFRRJ



TERMO Nº 119/2026 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 10/03/2026 15:09)

MARCIA CRISTINA CAMPOS DE OLIVEIRA

CHEFE DE DEPARTAMENTO - SUBSTITUTO

DQO (11.39.00.23)

Matrícula: ###816#2

(Assinado digitalmente em 10/03/2026 17:11)

THIAGO WOLFF

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQO (11.39.00.23)

Matrícula: ###464#1

(Assinado digitalmente em 10/03/2026 15:12)

NANCI CAMARA DE LUCAS GARDEN

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.247-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **119**, ano: **2026**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **10/03/2026** e o código de verificação: **6c102181ea**

Dedico esse trabalho ao meu pai, Argemiro de Oliveira (*in memoriam*), que debaixo de muito Sol me concedeu a oportunidade de chegar até aqui na sombra. Eternizo seu nome neste documento para que permaneça imortal mesmo após sua partida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu maior professor, meu pai, Argemiro de Oliveira (*in memoriam*). Ganhei na loteria da vida por ter tido um pai presente, amoroso e amigo. Um homem que sempre se mostrou forte mesmo nos momentos de fragilidade. Sou e serei eternamente grata pela criação e por todos os ensinamentos, conselhos, broncas e pelo apoio às minhas escolhas. Agradeço por ter me ensinado valores, honestidade e a valorizar a vida e as boas músicas.

À minha maior professora, minha mãe, Regina Sandra, por me ensinar o que se deve e, principalmente, o que não se deve fazer. Agradeço por ser minha maior incentivadora nos estudos e na vida. Agradeço pelos conselhos, broncas, incentivos e pela companhia. Sem meus pais, nada teria sido possível.

Aos meus tios Adilson (Curica) e Gláucia (Galalau) e ao meu primo Alexandre (O Rato Hare Krishna) pelo amor, incentivo, amizade e cumplicidade. Em especial, agradeço o apoio nos momentos mais difíceis da minha vida e por me ensinar a andar de skate pelas ruas da Gamboa.

A minha orientadora, Marcia, pela paciência ao longo desses anos, pelos ensinamentos e pelo acolhimento desde 2019. Obrigada por toda compreensão, dedicação, pela presença nas festinhas do alojamento e por sempre ser solícita. Sua orientação transformou minha trajetória e me permitiu alcançar lugares que eu nem sabia que existiam.

A professora Aurea pela coorientação, pelos ensinamentos, disponibilidade, dedicação, empenho e atenção. Em especial, agradeço pelas palavras de conforto e incentivo quando soube do quadro clínico do meu pai.

A professora Rosane pelos ensinamentos, disponibilidade, pela ajuda com a gatinha e principalmente pelo apoio e carinho nos momentos de maior dificuldade.

Ao professor José Carlos, pela disponibilidade, atenção e paciência ao me explicar a mesma coisa infinitas vezes.

Ao professor Eduardo por todos os ensinamentos, conselhos e dicas ao longo do estágio à docência.

Ao Alojamento Feminino da Pós-Graduação, que apesar dos problemas estruturais, me acolheu e me proporcionou convivência com diferentes culturas. Em especial, agradeço às “meninas do quarto 11” – Hemilly, Dani, Maiara (Majahra), Nataly (la reina del maracuyá) e Nélia (Nelita) pelas conversas, por todo apoio, compreensão e pelo amparo. Agradeço também a Reina Isabel, Isabel A., Tchelya e Luanny (fufu) pelo apoio, amizade, carinho e por todos os ensinamentos.

Agradeço a esplendorosa tia Ieda (mãe da Dani) por todo carinho, incentivo, apoio e confiança.

Aos amigos do ensino médio, Mateus, Larissa, Duda e Mylena por nunca desistirem de mim, pela amizade, incentivo e afeto.

Aos amigos de jornada Maurício (MauMau), Gabriel (Bixo), Andressa, Vivi (Cota crente), Lorena (Bixete) e Raissa pelo companheirismo ao longo do caminho.

As capivárias Karina (Jarina), Rhayra (Jaira) e Tainá (Pavuna), pela amizade, conversas e apoio desde os primórdios da graduação.

A enfermeira e amiga Nelma que deu muito apoio a mim e a minha mãe quando meu pai adoeceu. Agradeço por ser a única pessoa presente no dia mais difícil da minha vida.

Aos Técnicos do Laboratório de Química Orgânica (Érica, Gabi e André) pela paciência, respeito e ensinamentos.

Ao Vinícius pela dedicação, empenho, boa vontade e disponibilidade para registrar os espectros de RMN e de apresentar os equipamentos.

Aos amigos e colegas de laboratório pelas trocas de conhecimento, pelos cafés e conversas produtivas.

A Lilier Rodrigues Santos pelo cultivo e grande auxílio na coleta da espécie.

A todas mãozinhas que me ajudaram a separar a cada folha de *T. triangulare* do caule.

A Universidade Rural por transformar minha vida.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos aqueles que, porventura, não foram aqui citados, mas que de alguma forma contribuíram na minha formação humana e acadêmica.

Por fim, referenciando a filósofa contemporânea Larissa Macedo Machado, “eu queria muito agradecer a mim. Porque eu não desisti”.

“Obrigada, São Francisco, pelo amor que recebi de todos os bichinhos que tive, tenho e ainda terei. Em nome da justiça divina, peço-vos que mande um raio fulminante na cabeça de quem os maltrata. Amém.”

Rita Lee (2006)

RESUMO

OLIVEIRA, Ludmilla Silva de. **Avaliação *in vitro* da ação fotoprotetora do extrato bruto e partições das folhas de *Talinum triangulare* (Talinaceae)**. 2026. 121 folhas. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2026, Dissertação.

A exposição solar é fundamental para processos fisiológicos, como a síntese de vitamina D. Entretanto, a exposição excessiva a radiação ultravioleta (UV) está associada ao surgimento de queimaduras, eritemas, fotoenvelhecimento e ao desenvolvimento dos cânceres de pele. Os produtos naturais são fontes promissoras de filtros UV, pois podem reunir metabólitos com absorções na faixa do UV (290 a 400 nm) e, frequentemente, apresentarem atividades antioxidante e anti-inflamatória que podem complementar a fotoproteção. À vista disso, o objetivo desse trabalho consiste em avaliar os parâmetros de fotoproteção *in vitro* do extrato bruto e partições obtidas a partir do sumo das folhas frescas de *T. triangulare*, correlacionando o potencial fotoprotetor com o perfil químico. Para isso, o sumo das folhas foi submetido a extração com etanol, gerando o extrato bruto (**EBTT**), o qual foi destinado a partição líquido-líquido com hexano e diclorometano fornecendo cinco partições que foram codificadas como **TTFH**, **TTFD1**, **TTFD2**, **TTFAQ1** e **TTFAQ2**. Por cromatografia em camada delgada analítica (CCDA), investigou-se a presença de carotenoides, flavonoides, além de realizar triagem qualitativa de atividade antioxidante. Através da espectrofotometria de UV/Vis foram estimados os teores de clorofila, feofitinas e carotenoides, bem como os parâmetros *in vitro* relacionados a proteção contra os raios UVB e a proteção em amplo espectro. A fotoestabilidade foi avaliada durante irradiação com LED azul (~450 nm, 10 W) por UV/Vis e RMN ¹H (1D). Nos perfis cromatográficos obtidos por CCDA, as amostras **EBTT**, **TTFH** e **TTFD2** exibiram bandas características de carotenoides. Além disso, **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** apontaram potencial antioxidante. Em contrapartida, nenhuma amostra indicou a presença de flavonoides. De todas as seis amostras, as partições diclorometano (**TTFD1** e **TTFD2**) exibiram os maiores teores de clorofilas, feofitinas e carotenoides. Além disso, exibiram os melhores parâmetros de fotoproteção quando comparadas as demais. Os espectros de UV/Vis de **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** exibiram bandas de Soret (~400 nm) e Q (500 a 700 nm), características de porfirinas. A interpretação dos espectros de RMN confirmou a presença da classe das porfirinas e evidenciou a presença de feofitina *a* na composição de **TTFD1** e **TTFD2**. Na avaliação da fotoestabilidade, o aumento do tempo de irradiação promoveu efeito hipocrômico nos espectros de UV/Vis de **TTFD1** e **TTFD2**, indicando fotodegradação. A

cinética de degradação exibiu bom ajuste ao modelo de segunda ordem ($R^2 = 0,99151$ para **TTFD1** e $0,99834$ para **TTFD2**), sugerindo a participação de duas espécies no processo de fotodegradação. Após 24 h de irradiação, os espectros de hidrogênio de **TTFD1** mostraram desaparecimento dos sinais característicos de porfirinas, sugerindo abertura do macrociclo; em contrapartida, os espectros de **TTFD2** manteve os sinais, sugerindo a coexistência de feofitinas degradadas e não degradadas. Embora **TTFD1** e **TTFD2** apresentem parâmetros de fotoproteção semelhantes e ambas contenham feofitina *a*, **TTFD2** pode ter exibido maior estabilidade devido a presença de carotenoides.

Palavras-chave: *Talinum triangulare*; Talinaceae; Fotoproteção; UV; Fotodegradação

RESUMEN

OLIVEIRA, Ludmilla Silva de **Evaluación *in vitro* de la acción fotoprotectora del extracto bruto y de las particiones de las hojas de *Talinum triangulare* (Talinaceae).** 2026. 121 hojas. Disertación de Maestría en Química – Instituto de Química, Universidad Federal Rural de Río de Janeiro, Seropédica, 2026, Disertación.

La exposición solar es fundamental para procesos fisiológicos, como la síntesis de vitamina D. Sin embargo, la exposición excesiva a la radiación ultravioleta (UV) está asociada con la aparición de quemaduras, eritemas, fotoenvejecimiento y el desarrollo de cánceres de piel. Los productos naturales son fuentes prometedoras de filtros UV, ya que pueden reunir metabolitos con absorción en la región UV (290 a 400 nm) y, con frecuencia, presentar actividades antioxidantes y antiinflamatorias que pueden complementar la fotoprotección. En este contexto, el objetivo de este trabajo consiste en evaluar los parámetros de fotoprotección *in vitro* del extracto bruto y de las particiones obtenidas a partir del zumo de las hojas frescas de *T. triangulare*, correlacionando el potencial fotoprotector con el perfil químico. Para ello, el zumo de las hojas fue sometido a extracción con etanol, generando el extracto bruto (**EBTT**), el cual fue sometido a partición líquido-líquido con hexano y diclorometano, proporcionando cinco particiones codificadas como **TTFH**, **TTFD1**, **TTFD2**, **TTFAQ1** y **TTFAQ2**. Mediante cromatografía en capa delgada analítica (CCDA), se investigó la presencia de carotenoides y flavonoides, además de realizar una evaluación cualitativa de la actividad antioxidante. Por espectrofotometría UV/Vis se estimaron los contenidos de clorofila, feofitinas y carotenoides, así como los parámetros *in vitro* relacionados con la protección frente a los rayos UVB y la protección de amplio espectro. La fotoestabilidad fue evaluada durante la irradiación con LED azul (~450 nm, 10W) mediante UV/Vis y RMN ¹H (1D). En los perfiles cromatográficos obtenidos por CCDA, las muestras **EBTT**, **TTFH** y **TTFD2** exhibieron bandas características de carotenoides. Además, **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** y **TTFD2** mostraron potencial antioxidante. Por otro lado, ninguna muestra indicó la presencia de flavonoides. De las seis muestras, las particiones con diclorometano (**TTFD1** y **TTFD2**) presentaron los mayores contenidos de clorofilas, feofitinas y carotenoides, además de mostrar los mejores parámetros de fotoprotección en comparación con las demás. Los espectros UV/Vis de **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** y **TTFD2** presentaron bandas de Soret (~400 nm) y Q (500 a 700 nm), características de porfirinas. La interpretación de los espectros de RMN confirmó la presencia de esta clase de compuestos y evidenció la presencia de feofitina en la composición de **TTFD1** y **TTFD2**. En la evaluación de la fotoestabilidad, el aumento del tiempo de irradiación promovió un efecto

hipocrómico en los espectros UV/Vis de **TTFD1** y **TTFD2**, indicando fotodegradación. La cinética de degradación mostró un buen ajuste al modelo de segundo orden ($R^2 = 0,99151$ para **TTFD1** y $0,99834$ para **TTFD2**), lo que sugiere la participación de dos especies en el proceso de fotodegradación. Después de 24 h de irradiación, los espectros de RMN de protones de **TTFD1** mostraron la desaparición de las señales características de porfirinas, lo que sugiere la apertura del macrociclo; en cambio, los espectros de **TTFD2** mantuvieron dichas señales, indicando la coexistencia de feofitinas degradadas y no degradadas. Aunque **TTFD1** y **TTFD2** presentan parámetros de fotoprotección similares y ambas contienen feofitina a, **TTFD2** puede haber mostrado mayor estabilidad debido a la presencia de carotenoides.

Palavras clave: *Talinum triangulare*; Talinaceae; fotoprotección; fotodegradación

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Conversão do 7-deidrocolesterol na epiderme gerando a formação de vitamina D3	26
Figura 2 - Esquema ilustrando os danos no DNA promovidos pela exposição frente aos raios UV	28
Figura 3 - Estrutura química de alguns filtros UV orgânicos permitidos pela ANVISA	29
Figura 4 - Registro fotográfico e classificação taxonômica de <i>Talinum triangulare</i> (Jacq.) Willd (Gbif Secretariat, 2023)	32
Figura 5 - Distribuição geográfica (A) de espécies do gênero <i>Talinum</i> e de (B) <i>Talinum triangulare</i> (Jacq.) Willd	32
Figura 6 - Estruturas moleculares de algumas substâncias isoladas do caule e folhas de <i>Talinum triangulare</i>	33
Figura 7 - Registros fotográficos dos processos realizados com <i>Talinum triangulare</i> (A) Coleta dos indivíduos da espécie. (B) Separação das folhas. (C) Centrifugação caseira das folhas. (D) Sumo	35
Figura 8 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparo do extrato bruto e das partições oriundas do sumo das folhas frescas de <i>T. triangulare</i>	36
Figura 9 - Fluxograma com os registros fotográficos as etapas de obtenção das sub-partições oriundas da amostra TTFD1	40
Figura 10 - Fluxograma com os registros fotográficos as etapas de obtenção das sub-partições oriundas da amostra TTFD2	41
Figura 11 - Perfil cromatográfico obtido por CCDA do padrão de β -caroteno (β) e das amostras TTFD2 (A) , TTFD1 (B) , TTFH (C) , EBTT (D) . Fase móvel: CH_2Cl_2 (100%)	43
Figura 12 - Perfil cromatográfico obtido por CCDA com as amostras EBTT (A) , TTFH (B) , TTFD1 (C) e TTFD2 (D) . Fase móvel: CHCl_3 (9,5) / CH_3OH (0,5)	44
Figura 13 - Reação de redução do radical livre DPPH na presença de substâncias antioxidantes	45
Figura 14 - Perfis cromatográficos de TTFH (Fase móvel: CH_2Cl_2) e TTFD1 e TTFD2 (Fase móvel: CHCl_3 : CH_3OH (9,5/0,5))	45
Figura 15 - Esquema de ilustração da reação de feofitinação	46

Figura 16 - Espectros de absorção de UV/Vis das amostras (100 µg/mL) EBTT , TTFH , TTFD1 e TTFD2 em metanol antes e após acidificação com HCl (5%)	47
Figura 17 - Gráfico demonstrando a correlação linear entre a capacidade fotoprotetora contra os raios UVB e a concentração (µg/mL) da amostra	49
Figura 18 - Espectros de UV/Vis das amostras EBTT , TTFH , TTFD1 e TTFD2 obtidos com metanol na concentração de 200 µg/mL	51
Figura 19 - Espectros de UV/Vis das amostras TTFAQ1 e TTFAQ2 obtidos com metanol nas concentrações de 200 µg/mL	51
Figura 20 - Espectros de UV/Vis delimitados na faixa de 290 a 400 nm com a área hachurada e delimitação do comprimento de onda crítico.....	52
Figura 21 – Esqueleto básico comum as moléculas pertencentes a classe das porfirinas	53
Figura 22 - Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da amostra TTFD1 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas	54
Figura 23 - Espectro de RMN ¹³ C – DEPTQ (125 MHz, CDCl ₃) da amostra TTFD1 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas	54
Figura 24 - Expansão do espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) na faixa de -2,8 ppm a -0,5 ppm da amostra TTFD1	55
Figura 25 - Expansão do espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) na faixa de 6,1 ppm a 9,7 ppm da amostra TTFD1	56
Figura 26 - Mapa de contorno do experimento HSQC (¹ H- ¹³ C) da amostra TTFD1 (500/125 MHz, CDCl ₃) com expansão na região entre 5,5 ppm a 10 ppm (¹ H) e 50 ppm a 140 ppm (¹³ C)	56
Figura 27 - Mapa de contorno do experimento COSY (¹ H- ¹ H) da amostra TTFD1 (500 MHz, CDCl ₃) com expansão na região entre 5,2 ppm a 8,8 ppm (¹ H) e 4,0 a 9,0 ppm (¹ H)	57
Figura 28 - Expansão do espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) na faixa de 2,95 ppm a 4,05 ppm da amostra TTFD1	58
Figura 29 - Expansão do espectro de RMN ¹³ C - DEPTQ (125 MHz, CDCl ₃) na faixa de 10 ppm a 21,5 ppm da amostra TTFD1	58
Figura 30 - Mapa de contorno do experimento HSQC (¹ H- ¹³ C) da amostra TTFD1 (500/125 MHz, CDCl ₃) com expansão na região entre 3,05 ppm a 4 ppm (¹ H) e 6 ppm a 22 ppm (¹³ C)	

.....	59
Figura 31 - Mapa de contorno do experimento HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1 (500/125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,90 ppm a 4,10 ppm (^1H) e 110 ppm a 175 ppm (^{13}C)	60
Figura 32 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,75 ppm a 4,65 ppm (^1H) e 43 ppm a 55 ppm (^{13}C)	60
Figura 33 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 0 ppm a 2,1 ppm da amostra TTFD1	61
Figura 34 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas	63
Figura 35 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas	63
Figura 36 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de -2,8 ppm a -0,4 ppm da amostra TTFD1-5	64
Figura 37 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 5,8 ppm a 10,0 ppm da amostra TTFD1-5	64
Figura 38 - Expansão do espectro de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5 na faixa de 92 ppm a 140 ppm	65
Figura 39 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,8 ppm a 10,0 ppm (^1H) e 50 ppm a 140 ppm (^{13}C)	65
Figura 40 - Mapa de contorno COSY (^1H - ^1H) da amostra TTFD1-5 (500 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,0 ppm a 9,0 ppm (^1H) e 4,0 ppm a 9,5 ppm (^1H)	66
Figura 41 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5 na faixa de 135 ppm a 210 ppm	66
Figura 42 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1-5 (500 / 125MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,4 ppm a 10,2 ppm (^1H) e 70 ppm a 200 ppm (^{13}C)	67
Figura 43 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 2,90 ppm a 4,20 ppm da amostra TTFD1-5	68
Figura 44 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5 na faixa de 10 a 80 ppm	68

Figura 45 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,8 ppm a 4,2 ppm (^1H) e 0 ppm a 24 ppm (^{13}C)	69
Figura 46 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,0 ppm a 4,0 ppm (^1H) e 120 ppm a 180 ppm (^{13}C)	70
Figura 47 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,05 ppm a 4,70 ppm (^1H) e 42 ppm a 56 ppm (^{13}C)	70
Figura 48 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5 na faixa de 0 ppm a 2,4 ppm	71
Figura 49 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas	72
Figura 50 - Espectro de RMN ^{13}C - DEPTQ (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas	73
Figura 51 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de -2,9 ppm a -0,3 ppm da amostra TTFD2	74
Figura 52 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 5,8 ppm a 9,8 ppm da amostra TTFD2	74
Figura 53 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2 (500 / 125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 na faixa de 5,8 ppm a 9,8 ppm (^1H) e 50 ppm a 135 ppm (^{13}C).....	75
Figura 54 - Mapa de contorno COSY (^1H - ^1H) da amostra TTFD2 (500 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,8 ppm a 8,6 ppm e 5,0 a 8,5 ppm	75
Figura 55 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 na faixa de 2,95 ppm a 4,15 ppm	76
Figura 56 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,95 ppm a 4,10 ppm (^1H) e 0 ppm a 26 ppm (^{13}C)	76
Figura 57 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2 (500 / 125 MHz, CDCl_3) da com expansão na região de 2,95 ppm a 3,95 ppm (^1H) e 120 ppm a 175 ppm (^{13}C)	77
Figura 58 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,65 ppm a 4,60 ppm (^1H) e 47 ppm a 57 ppm (^{13}C)	78
Figura 59 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 na faixa de -0,1 ppm a 2,4 ppm	78

Figura 60 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas.....	80
Figura 61 - Espectro de RMN ^{13}C - DEPTQ (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas	80
Figura 62 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 na faixa de 0,2 ppm a -3,8 ppm	81
Figura 63 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 na faixa de 6,0 ppm a 11,0 ppm	82
Figura 64 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 na faixa de 90 ppm a 165 ppm	82
Figura 65 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 6,0 ppm a 10 ppm (^1H) e 50 ppm a 130 ppm (^{13}C)	83
Figura 66 - Mapa de contorno COSY (^1H - ^1H) da amostra TTFD2-5 (500 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,5 ppm a 8,2 ppm (^1H) e 6,0 ppm a 8,5 ppm (^1H)	83
Figura 67 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 na faixa de 149 ppm a 220 ppm	84
Figura 68 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) na faixa de 6,0 ppm a 10 ppm (^1H) e 80 ppm a 200 ppm (^{13}C)	84
Figura 69 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 na faixa de 2,90 ppm a 3,95 ppm	85
Figura 70 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 na faixa de 10 ppm a 80 ppm	85
Figura 71 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,9 ppm a 4,1 ppm (^1H) e 6 ppm a 21 ppm (^{13}C)	86
Figura 72 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,85 ppm a 4,0 ppm (^1H) e 110 ppm a 180 ppm (^{13}C)	87
Figura 73 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,60 ppm a 4,55 ppm (^1H) e 42 ppm a 58 ppm (^{13}C)	87
Figura 74 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 na faixa de 0,5 ppm a 2,9 ppm	88

Figura 75 - Estrutura química da feofitina <i>a</i>	89
Figura 76 - Mudanças no espectro de absorção da amostra TTFD1 (98,63 µg/mL, CH ₃ OH) em função do tempo de irradiação com LED azul (~ 450 nm, 10 W).....	90
Figura 77 - Mudanças no espectro de absorção da amostra TTFD2 (114,6 µg/mL, CH ₃ OH) em função do tempo de irradiação com LED azul (~ 450 nm, 10 W).....	90
Figura 78 - Ajuste ao modelo cinético de ordem zero para fotodegradação da amostra TTFD1 nos intervalos de tempo de 0 a 35 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) no comprimento de onda de 401 nm	92
Figura 79 - Ajuste ao modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação da amostra TTFD1 nos intervalos de tempo de 0 a 35 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 401 nm	92
Figura 80 - Ajuste ao modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação da amostra TTFD1 nos intervalos de tempo de 0 a 35 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 401 nm	93
Figura 81 - Ajuste ao modelo cinético de ordem zero para fotodegradação da amostra TTFD2 nos intervalos de tempo de 0 a 55 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 402 nm	93
Figura 82 - Ajuste ao modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação da amostra TTFD2 nos intervalos de tempo de 0 a 55 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 402 nm	94
Figura 83 - Ajuste ao modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação da amostra TTFD2 nos intervalos de tempo de 0 a 55 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 402 nm	94
Figura 84 - Comparação dos espectros de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da amostra TTFD1 obtidos antes e em diferentes tempos de irradiação (5, 20, 40 min e 24 h).....	95
Figura 85 - Expansão do espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da amostra TTFD1 na região de -3,2 ppm a -0,4 ppm em diferentes tempos de irradiação	96
Figura 86 - Expansão do espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da amostra TTFD1 nas regiões de 5,8 ppm a 10,6 ppm em diferentes tempos de irradiação	96
Figura 87 - Expansão do espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da amostra TTFD1 na	

região em torno de 1,40 ppm a 0,80 ppm de em diferentes tempos de irradiação	97
Figura 88 - Comparação dos espectros de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 obtidos antes e em diferentes tempos de irradiação	98
Figura 89 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 na região de -0,4 ppm a -2,7 ppm em diferentes tempos de irradiação	98
Figura 90 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 na região de 6,0 ppm a 10,0 ppm em diferentes tempos de irradiação	99
Figura 91 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 nas regiões de 0,7 ppm a 2,4 ppm em diferentes tempos de irradiação	99
Figura 92 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	108
Figura 93 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	109
Figura 94 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1	110
Figura 95 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	111
Figura 96 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD1-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	112
Figura 97 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5	113
Figura 98 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	114
Figura 99 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	115
Figura 100 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2	116
Figura 101 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	117
Figura 102 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra TTFD2-5 (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas	118
Figura 103 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5	119

Figura 104 - Registros fotográficos da amostra TTFD1 solubilizada em metanol durante a irradiação com LED azul (~ 450 nm).....	120
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre o efeito eritematoso e a intensidade da radiação na faixa de 290 a 320	39
Tabela 2 - Classificação de amplo espectro de acordo com o comprimento de onda crítico (Diffey, 1994)	40
Tabela 3 - Estimativas dos teores de clorofilas, feofitinas e carotenoides das amostras EBTT , TTFH , TTFD1 e TTFD2	47
Tabela 4 - Resultados de FPS <i>in vitro</i> em função da concentração das seis amostras oriundas do sumo das folhas de <i>T. triangulare</i>	48
Tabela 5 - Concentrações mínimas protetoras (CMP) das amostras EBTT , TTFH , TTFD1 , TTFAQ1 , TTFD2 e TTFAQ2 obtidas por extrapolação das equações da reta e FPS determinado experimentalmente nas concentrações calculadas	50
Tabela 6 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1 comparados com os dados de Amorim <i>et al.</i> , (2014)	61
Tabela 7 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD1-5 comparados com os dados de Amorim <i>et al.</i> , (2014)	71
Tabela 8 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 comparados com dados de Amorim <i>et al.</i> , (2014)	79
Tabela 9 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2-5 comparados com dados de Amorim <i>et al.</i> , (2014)	88
Tabela 10 - Relação entre o tempo de irradiação com LED azul (~450 nm), absorvância das amostras TTFD1 e TTFD2 e percentual de degradação	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REFERENCIAL TEÓRICO	26
2.1 Exposição solar: benefícios e malefícios a saúde humana	26
2.2 O uso de protetores solares como alternativa de prevenção de danos cutâneos	28
2.3 Danos ambientais associados a filtros UV sintéticos	30
2.4 O uso de produtos naturais como agentes fotoprotetores	30
2.5 A espécie vegetal <i>Talinum triangulare</i> (Talinaceae)	31
3 OBJETIVOS	34
3.1 Objetivo geral	34
3.2 Objetivos específicos	34
4 METODOLOGIA	35
4.1 Coleta, identificação e tratamento das folhas frescas da espécie vegetal <i>T. triangulare</i>	35
4.2 Preparo do extrato em etanol do sumo de <i>T. triangulare</i> por maceração estática	35
4.3 Partição líquido-líquido do extrato em etanol do sumo de <i>T. triangulare</i>	36
4.4 Determinação do teor de clorofilas, feofitinas e carotenoides presentes no extrato bruto e partições de <i>T. triangulare</i>	37
4.5 Determinação dos parâmetros de fotoproteção <i>in vitro</i> do extrato e das partições de <i>T. triangulare</i>	38
4.5.1 Estimativa do Fator de Proteção Solar (FPS) <i>in vitro</i> do extrato e partições de <i>T. triangulare</i>	38
4.5.2 Obtenção dos espectros de UV/Vis e determinação da proteção em amplo espectro	39
4.6 Fracionamento das partições obtidas com diclorometano por cromatografia clássica em coluna	40
4.6.1 Fracionamento das amostras TTFD1 e TTFD2 por cromatografia em coluna	40
4.7 Caracterização das substâncias por RMN ¹ H e ¹³ C presentes na composição das partições e sub-partições	41

4.8 Estudo da fotodegradação das partições com melhores desempenhos de fotoproteção <i>in vitro</i>	41
4.8.1 Acompanhamento da fotodegradação das amostras por espectrofotometria de UV/Vis	41
4.8.2 Monitoramento da fotodegradação das amostras por RMN ¹ H	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Partição líquido-líquido e análise dos perfis cromatográficos das amostras obtidas do sumo das folhas frescas de <i>T. triangulare</i> por CCDA.....	43
5.2 Determinação do teor de clorofilas, feofitinas e carotenoides por espectrofotometria de UV/Vis	46
5.3 Determinação dos parâmetros de fotoproteção <i>in vitro</i> do extrato e das partições de <i>T. triangulare</i>	48
5.3.1 Estimativa do Fator de Proteção Solar (FPS) <i>in vitro</i> do extrato bruto e partições de <i>T. triangulare</i>	48
5.3.2 Perfil dos espectros de UV/Vis e determinação da proteção em amplo espectro do extrato e partições de <i>T. triangulare</i>	50
5.4 Caracterização por RMN ¹ H e ¹³ C (1D e 2D) das partições TTFD1 e TTFD2 e suas respectivas sub-partições.....	52
5.4.1 Caracterização da classe das feofitinas na amostra TTFD1	53
5.4.2 Caracterização da classe das feofitinas na amostra TTFD2	72
5.5 Estudo da fotodegradação das partições diclorometano TTFD1 e TTFD2	89
5.5.1 Acompanhamento da fotodegradação das partições TTFD1 e TTFD2 por espectrofotometria de UV/Vis	89
5.5.2 Monitoramento da fotodegradação das partições TTFD1 e TTFD2 por RMN ¹ H (1D).....	95
6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
APÊNDICES.....	108

1 INTRODUÇÃO

A exposição da pele humana aos raios solares é fundamental para a ocorrência de processos fisiológicos, como a produção de vitamina D que é essencial para a saúde óssea. Além disso, a fotoexposição contribui para a manutenção da saúde mental e para a regulação do relógio biológico humano (Aiello *et al.*, 2024; Bikle, 2025; Nitulescu *et al.*, 2023).

No entanto, a exposição excessiva aos raios UV do sol pode acarretar riscos significativos à saúde, como o envelhecimento precoce da pele, queimaduras solares e aumento do risco de câncer de pele. O fator etiológico responsável por esses efeitos são os raios ultravioleta (UV) que estão situados na faixa de 100 a 400 nm do espectro eletromagnético (Al-Sadek; Yusuf, 2024; Nitulescu *et al.*, 2023).

Os raios UV são subdivididos em UVC (100 a 290 nm), UVB (290 a 320 nm) e UVA (320 a 400 nm). Cabe ressaltar que, nas sub-regiões supracitadas, a faixa UVC não atinge a superfície terrestre, pois é absorvida pela camada de ozônio. Dessa forma, não está associada a benefícios ou malefícios à saúde humana (Al-Sadek; Yusuf, 2024; Nitulescu *et al.*, 2023)..

Em contrapartida, as faixas UVA e UVB permeiam a camada de ozônio e atingem a superfície do planeta. A sub-região do UVA tem maior poder de penetração na pele e está correlacionada à ocorrência de estresse oxidativo que favorece o fotoenvelhecimento. Com relação à UVB, tem-se menor poder de penetração sobre a pele e provoca a ocorrência de eritemas, queimaduras e danos diretos às bases nitrogenadas do ácido desoxirribonucleico (DNA) (Al-Sadek; Yusuf, 2024; Nitulescu *et al.*, 2023).

Em conjunto, UVA e UVB são associadas a inflamações, hiperpigmentação, fotoenvelhecimento e cânceres de pele melanoma e não melanoma. (Al-Sadek; Yusuf, 2024; Nitulescu *et al.*, 2023). Dessa forma, os impactos desses raios UV na saúde são significativos, como demonstram os dados epidemiológicos.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), por meio da Agência Internacional para Pesquisa em Câncer, no ano de 2022 foram estimados 331 mil casos de câncer de pele melanoma e 1,23 milhão de casos de câncer de pele não melanoma (IARC, 2024).

O Instituto Nacional do Câncer (INCA, 2026) estima que, no Brasil, o triênio de 2026-2028 registrará cerca de 781 mil novos casos de câncer por ano. Desse total, aproximadamente 263 mil correspondem a câncer de pele não melanoma e 9.360 mil casos do câncer de pele melanoma por ano.

Comparando as estimativas atuais com as previstas entre 2023 e 2025, haverá um

aumento de 19,4% nos casos de câncer do tipo não melanoma e de 4,2 % nos casos de câncer de pele melanoma. Os números estimados revelam um grande problema público de saúde no Brasil e no mundo (INCA, 2022; INCA, 2026).

Além da exposição recreativa, ressalta-se que a exposição ocupacional constitui um fator de risco. De acordo com a OMS (2023), 33,3% das mortes decorrentes do câncer de pele não melanoma estão associadas ao trabalho ao ar livre. Sendo assim, agricultores, pescadores, trabalhadores da limpeza urbana, soldadores, da construção civil, entre outros, correspondem a grupos vulneráveis devido ao grande acúmulo de radiação ao longo de anos de atuação profissional.

Outra fonte de risco são as câmaras de bronzamento artificial, proibidas no Brasil pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) através da Resolução do Colegiado (RDC) número (nº) 56 de 2009 devido à emissão de doses elevadas de raios UV. Além do mais, têm-se observado preocupações atuais sobre a exposição à luz emitida por dispositivos eletrônicos (computadores, celulares e análogos), uma vez que pode favorecer a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs) e, portanto, contribuir para o fotoenvelhecimento e para a promoção de danos indiretos ao DNA (Sullivan *et al.*, 2025). Diante desses riscos crescentes, é fundamental a adoção de medidas de proteção solar.

A preocupação dos efeitos nocivos ocorre desde tempos imemoriais. Nesse contexto, destaca-se a campanha “dezembro laranja”, promovida pela Sociedade Brasileira de Dermatologia (SBD) que reforça a necessidade do uso de barreiras físicas como roupas, óculos de sol, chapéus, evitar exposição da pele nos horários de maior incidência de UV (10 h às 15 h), assim como, o uso de protetores solares com o objetivo de prevenir e conscientizar a população dos danos a longo prazo (Brasil, 2023).

Dentre as funções inerentes de um protetor solar, destacam-se além da prevenção de cânceres de pele, a proteção das camadas da pele, a redução de eritema, manchas e danos causados pelos radicais livres, entre outros. Contudo, parte da população não utiliza protetores solares devido ao alto custo de venda desses produto (Sullivan *et al.*, 2025).

De acordo com a RDC nº 626/2022 publicada pela ANVISA, os protetores solares são classificados como cosméticos em que a principal função se trata de proteger os lábios e a pele absorvendo, refletindo ou dispersando os raios UV. Ademais, a RDC nº600/2022 dispõe sobre uma listagem com 36 substâncias permitidas para uso como agente fotoprotetor em cosméticos no Brasil (Brasil, 2022).

Apesar de regulamentados, alguns filtros UV autorizados pela ANVISA têm sido associados a potenciais impactos negativos ao ambiente como, por exemplo, acúmulo ao longo

da cadeia alimentar e ao branqueamento dos corais, o que reforça a necessidade de estudos sobre o impacto, a segurança e a busca por novos princípios ativos (Hodge *et al.*, 2025).

Nesse contexto, os produtos naturais tornam-se uma fonte promissora de compostos bioativos com menor impacto ambiental e possível ação multifuncional, isto é, antioxidante, fotoprotetora, anti-inflamatória, entre outras. Frente a isso, relatos na literatura científica indicam que extratos das folhas e do caule da espécie *Talinum triangulare* apresentam atividade antioxidante, anti-inflamatória, entre outras, e com isso, tornando-se um alvo relevante para estudos sobre ação fotoprotetora (Tshabala; Manka; Khomo, 2025; Amorim *et al.*, 2013; Swarna; Lokeswari; Ravindhran, 2013; Ganapaty *et al.*, 2008; Oladele *et al.*, 2025).

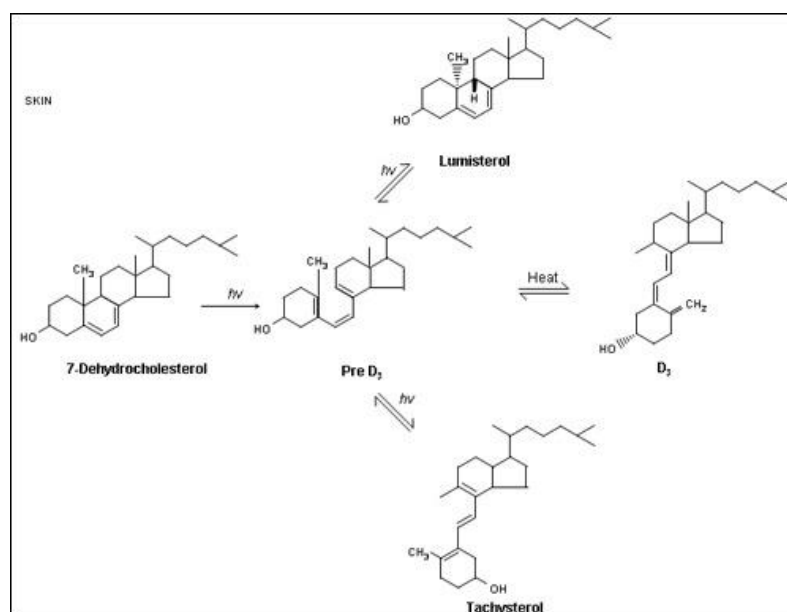
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Exposição solar: benefícios e malefícios a saúde humana

Como abordado anteriormente, a exposição aos raios UV traz impactos significativos à saúde humana. A pele humana, sendo o maior órgão do corpo, é o principal ponto de contato com a radiação solar. Ela é responsável pela regulação da temperatura corporal, a proteção de órgãos internos, assim como, o combate à invasão de microrganismos. Sua estrutura é composta por camadas denominadas de epiderme, derme e hipoderme. A epiderme é a camada mais externa, não possui vasos sanguíneos e apresenta subdivisões denominadas de estratos córneo, lúcido, granuloso, espinhoso e basal (Lotfollahi, 2024).

Dentre os benefícios da exposição solar, destacam-se a regulação do relógio biológico e o estímulo da produção à β -endorfina. Em especial, a faixa do UVB promove na epiderme a fotoconversão (**Figura 1**) do 7-deidrocolesterol em pré-vitamina D₃ que é isomerizada em vitamina D₃ (Aiello *et al.*, 2024; Bikle, 2025; Yang; Lan, 2025).

Figura 1 - Conversão do 7-deidrocolesterol na epiderme gerando a formação de vitamina D₃



Fonte: Bikle (2025)

A presença da vitamina D₃ é fundamental no organismo, pois favorece o aumento da absorção de cálcio e fósforo, contribuindo para a prevenção de doenças como raquitismo e osteomalácia (Aiello *et al.*, 2024; Bikle, 2025).

Nesse contexto, a exposição solar também influencia a produção de melanina, responsável pela coloração da pele. No estrato basal da pele encontram-se as células dos queratinócitos e dos melanócitos. Os melanócitos são responsáveis pela biossíntese de melanina, um pigmento cuja produção é estimulada pela luz solar e que confere coloração à

pele, aos olhos e aos pelos de humanos (Lotfollahi, 2024; Menichetti *et al.*, 2024).

Além disso, é importante ressaltar que a melanina apresenta propriedades fotoprotetoras e atua na neutralização de radicais livres, sendo, dessa forma, a medida natural de proteção contra os danos dos raios solares (Sullivan *et al.*, 2025).

Esse pigmento apresenta diversas classificações; contudo, as mais conhecidas são eumelanina e feomelanina. Indivíduos com tom de pele mais escuro apresentam alto teor de eumelanina, enquanto indivíduos com tom de pele mais claro costumam produzir mais feomelanina (Menichetti *et al.*, 2024; Al-Sadek; Yusuf, 2024).

De maneira geral, a eumelanina atua como um agente fotoprotetor natural e limita a formação de EROs; em contrapartida, a feomelanina aumenta a suscetibilidade ao dano induzido por raios UV (Lotfollahi, 2024; Menichetti *et al.*, 2024; Al-Sadek; Yusuf, 2024).

À vista disso, indivíduos com baixa produção de melanina, como pessoas com albinismo, compõem um grupo de alto risco para o desenvolvimento de lesões cutâneas (Makuru *et al.*, 2025). Outro aspecto a se destacar é que o estresse oxidativo contribui na amplificação de doenças multifatoriais como o vitiligo, em que há morte de melanócitos (Murcha; Skrydleswska; Gregotek, 2025).

Além disso, o estresse oxidativo contribui para o envelhecimento cutâneo precoce. O envelhecimento natural dos indivíduos afeta a resposta cutânea. Com o decorrer do tempo, a espessura do estrato córneo aumenta como medida adaptativa de proteção da pele frente aos raios solares. Somado a isso, o estrato espinhoso fica mais fino e a produção dos melanócitos reduz. Elucidando que com o passar dos anos aumenta-se a vulnerabilidade frente aos efeitos nocivos dos raios UV (Lotfollahi, 2024; Menichetti *et al.*, 2024). Dentre os malefícios destacam-se inflamação, imunossupressão, estresse oxidativo e o surgimento dos cânceres de pele.

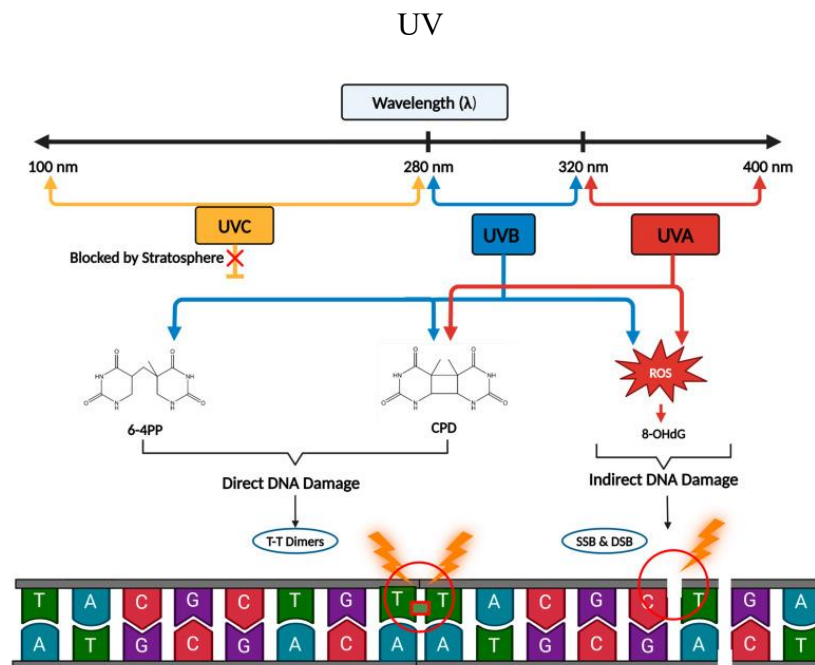
A classificação das neoplasias está relacionada ao tipo celular afetado. Sendo assim, quando os melanócitos são afetados, origina-se o câncer de pele melanoma, em contrapartida, quando as células basais e espinhosas são acometidas predominam os cânceres de pele não melanoma (Al-Sadek; Yusuf, 2024; Yang; Lan, 2025).

As lesões ao DNA (**Figura 2**) podem ocorrer por mecanismos diretos e indiretos. Os raios UVB estão associados a danos diretos, promovendo a formação de dímeros de pirimidina-ciclobutano (CPDs) por meio das reações de cicloadição [2+2] e de (6-4) fotoprodutos, ocasionando distorções nas fitas simples e duplas do DNA, aumentando o risco de mutações (Al-Sadek; Yusuf, 2024; Yang; Lan, 2025).

O dano indireto está atrelado à faixa UVA que interage com moléculas

fotossensibilizadoras presentes na pele, favorecendo a formação de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e de outras espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (Al-Sadek; Yusuf, 2024; Yang; Lan, 2025).

Figura 2 - Esquema ilustrando os danos no DNA promovidos pela exposição frente aos raios



Fonte: Al-Sadek; Yusuf (2024)

Outro fator relevante é a faixa da luz visível, especialmente a azul (400 a 500 nm), emitida por LEDs de dispositivos eletrônicos, que tem sido investigada pela associação com estresse oxidativo e hiperpigmentação da pele (Sullivan *et al.*, 2025).

2.2 O uso de protetores solares como alternativa de prevenção de danos cutâneos

De acordo com a RDC n° 629/2022 publicada pela ANVISA, os protetores solares são definidos como cosméticos de uso tópico que têm como intuito proteger a pele contra os raios UV (BRASIL, 2022). Além disso, podem ser comercializados como loções, sprays, bastões, entre outras formas (Sullivan *et al.*, 2025).

O princípio ativo desses cosméticos são os filtros UV, também chamados de filtros solares, que são classificados como inorgânicos e orgânicos. As denominações “físicos” e “químicos” estão caindo em desuso por reforçar a ideia equivocada de “produto sem química” (Nitulescu *et al.*, 2023).

Os filtros inorgânicos atuam pelo mecanismo de reflexão e dispersão dos raios solares. Dentro dessa categoria, são permitidos pela legislação brasileira o uso de óxido de zinco (ZnO), que garante boa proteção contra os raios UVA, e dióxido de titânio (TiO_2), com proteção eficaz contra os raios UVB (**Figura 3**) (Thy *et al.*, 2025).

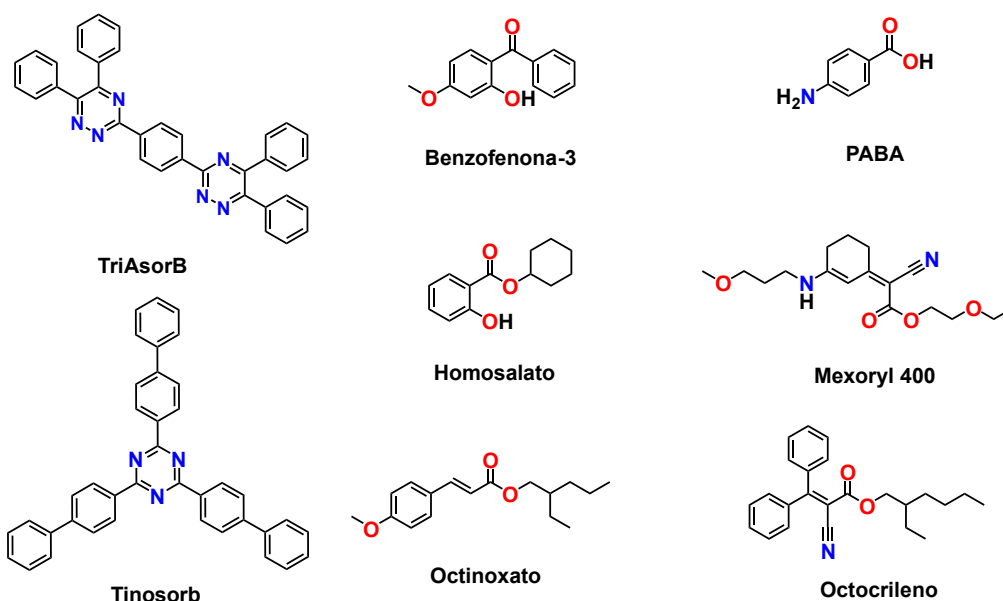
Em formulações com micropartículas, esses filtros podem conferir aspecto

esbranquiçado que se trata de uma desvantagem estética. À vista disso, o uso de nanopartículas vem sendo empregado para reduzir esse aspecto visual. Apesar disso, relatos na literatura indicam a possibilidade da formação de EROs quando esses compostos inorgânicos são empregados como filtros solar (Hodge *et al.*, 2025; Thy *et al.*, 2025).

Os filtros orgânicos sintéticos, por sua vez, atuam através do mecanismo de absorção dos raios solares, através de um processo fotofísico em que a molécula absorve energia, com consequente transição eletrônica do estado fundamental para um excitado, seguida pelo decaimento térmico ou vias radiativas como fluorescência e fosforescência. (Nitulescu *et al.*, 2023; Sullivan *et al.*, 2025).

Entre os filtros orgânicos permitidos pela ANVISA, destacam-se octinoxato, benzofenona-3, homosalato, octocrileno, PABA (ácido 4-aminobenzoico), TriAsorb, Tinosorb e Mexoryl 400 representados na **Figura 3**, entre outros (Brasil, 2022).

Figura 3 - Estrutura química de alguns filtros UV orgânicos permitidos pela ANVISA



De maneira geral, essas moléculas apresentam grupo cromóforo que favorece a absorção de radiação nas regiões do ultravioleta, promovendo transição eletrônica seguida da dissipação da energia na forma de calor ou através de processos não radiativos, como fluorescência e fosforescência (Nitulescu *et al.*, 2023; Addae *et al.*, 2025; Sullivan *et al.*, 2025).

Nos protetores solares comercializados pela Indústria Farmacêutica, é comum a combinação de filtros UV orgânicos e inorgânicos para potencializar formulações. Além disso, pode-se observar a incrementação de extratos vegetais nas formulações, visto que podem aumentar o Fator de Proteção Solar (FPS), a proteção em amplo espectro e, ademais, apresentar substâncias como as vitaminas C e E que podem atuar na proteção contra os radicais livres

(Hodge *et al.*, 2025; Sullivan *et al.*, 2025).

Cabe ressaltar que após a exposição prolongada aos raios solares algumas substâncias podem fotodegradar. Com isso, tem-se perda paulatina da atividade fotoprotetora durante o uso havendo, dessa forma, a necessidade de reaplicação constante para manter a proteção e a busca por novos agentes fotoprotetores (Nitulescu *et al.*, 2023; Addae *et al.*, 2025; Sullivan *et al.*, 2025).

2.3 Danos ambientais associados a filtros UV sintéticos

Atualmente, observa-se uma preocupação crescente sobre o impacto de filtros solares sobre ambientes aquáticos e seres vivos. Estimativas indicam cerca de 6.000 a 14.000 toneladas de filtros UV sejam liberados em ambientes aquáticos (Hodge *et al.*, 2025). Esses compostos atingem ambientes aquáticos por vias diretas, como enxágue após aplicação, e indiretas, como esgoto sanitário. Além disso, há evidências de contaminação e acúmulo em diferentes organismos vivos, como microalgas, peixes e tartarugas (Hodge *et al.*, 2025).

Além do potencial de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, os impactos variam de acordo com a estrutura química do filtro. Assim, filtros inorgânicos como TiO_2 e ZnO são associados à formação de espécies reativas de oxigênio e à inibição da fotossíntese realizada por algas (Hodge *et al.*, 2025).

Entre os filtros orgânicos, a oxibenzona (benzofenona-3) tem sido associada a bioacumulação, toxicidade e desregulação endócrina, além de promoverem o branqueamento de corais. Tendo em vista o potencial nocivo, a indústria optou por substituir oxibenzona por octocrileno; contudo, através da reação de retrocondensação aldólica, esse filtro solar pode gerar benzofenona que está associada aos principais impactos ambientais (Nitulescu *et al.*, 2023; Tshabala; Manka & Khomo, 2025; Hodge *et al.*, 2025).

Por esses motivos, esses e outros filtros são proibidos no Havaí, na Flórida, em Aruba e em outras regiões, embora continuem sendo permitidos no Brasil (Nitulescu *et al.*, 2023; Tshabala; Manka & Khomo, 2025; Hodge *et al.*, 2025). Diante do exposto, a busca por novos agentes fotoprotetores, assim como, estudos de fotoestabilidade e de segurança ao ambiente, são fundamentais antes da implementação em um cosmético.

2.4 O uso de produtos naturais como agentes fotoprotetores

Considerando limitações e os impactos atrelados aos filtros solares comerciais, observa-se um interesse crescente da indústria farmacêutica pelo uso de produtos naturais como agentes fotoprotetores (Li *et al.*, 2023; Lungu *et al.*, 2025).

Os produtos naturais destacam-se frente aos filtros solares convencionais por

apresentarem absorção direta da radiação UV e, além disso, podem conferir ação antioxidante e anti-inflamatória de forma concomitante (Li *et al.*, 2023; Lungu *et al.*, 2025).

Os produtos naturais se destacam por podem atuar diretamente na fotoproteção ou por potencializarem a eficácia de formulações cosméticas. Além disso, os compostos de origem natural não tem impacto significativo sobre o ambiente quando comparado aos filtros orgânicos sintéticos e inorgânicos (Milutinov *et al.*, 2024).

Entre os produtos naturais utilizados pela indústria de cosméticos, destaca-se o extrato do chá verde (*Camellia sinensis*) que apresenta em sua composição flavonoides, carotenoides e feopigmentos (feofitina *a* e feoforbídeo *a*), metabólitos que absorvem radiação UV e contribuem na neutralização de espécies reativas de oxigênio (Kusmita *et al.*, 2015).

De maneira análoga, as espécies *Moringa oleífera*, *Baccharis antioquensis*, *Astragalus monspessulanus*, *Cocos nucifera* têm sido estudadas como fontes promissoras de agentes fotoprotetores devido a presença de compostos fenólicos e outros metabólitos especiais capazes de atuar na fotoproteção e na mitigação do estresse oxidativo potencializando a eficácia fotoprotetora de extratos e partições oriundas dessas espécies (Lungu *et al.*, 2025).

Nesse contexto, o estudo fitoquímico e toxicológicos a respeito de novos ativos de origem naturais são fundamentais para evitar o emprego de substâncias que causem fitofotodermatite, como psolarenos, alcaloides e furanocumarinas, presentes nas famílias botânicas das Rutaceae, Apiaceae, Maraceae, Asteraceae, Fabaceae, entre outras espécies (Grosu *et al.*, 2024).

Apesar disso e do uso secular de produtos naturais com foco na fotoproteção, até o momento não há nenhum extrato ou partição incluído na lista de filtros solares permitidos pela ANVISA (Aguilera *et al.*, 2023).

2.5 A espécie vegetal *Talinum triangulare* (Talinaceae)

A espécie vegetal *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd, também referida pela sinonímia *Talinum fruticosum* (L.) Juss, pertence atualmente a família Talinaceae. Antigamente a espécie pertencia à família Portulacaceae, contudo, por aspectos morfológicos e genéticos foi proposta a criação da família Talinaceae, para contemplar as espécies dos gêneros *Talinum*, *Talinella* e *Amphipetalum* (Nyffeler; Eggli, 2010).

T. triangulare (**Figura 4**) é uma planta exótica, naturalizada no Brasil, classificada como herbácea e possui diversos nomes populares, como cariru e beldroega. A altura média dessa espécie varia em torno de 15 a 60 cm. Além disso, apresenta caule geralmente ereto, folhas simples alternadas e inflorescências com flores hermafroditas (Madeira; Botrel, 2018;

Manikandan; Balaji; Dhanushkodi, 2025).

Figura 4 - Registro fotográfico e classificação taxonômica de *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd (Gbif Secretariat, 2023)



Reino : Plantae

Filo : Traqueófilas

Classe : Magnoliopsida

Ordem : Cariófilas

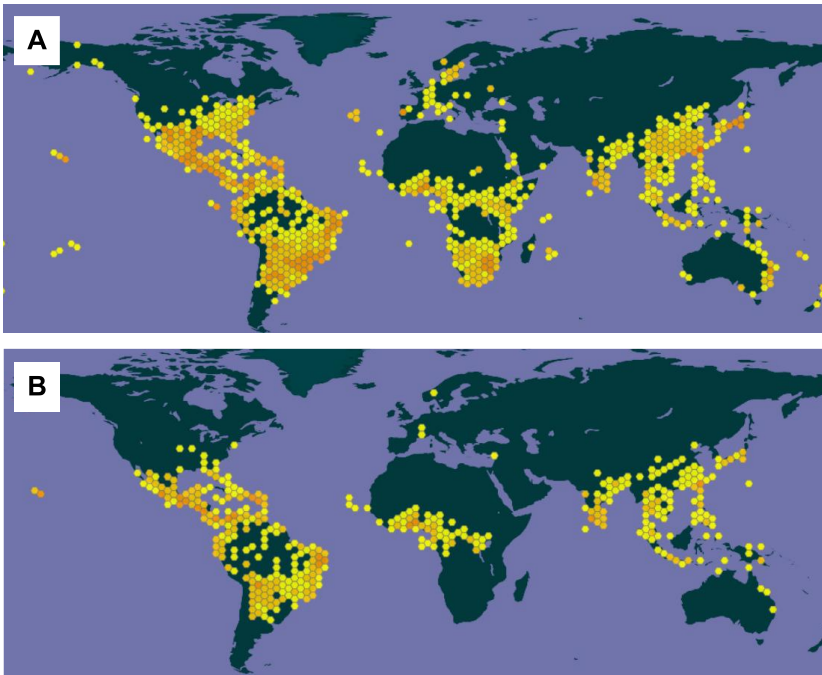
Família : Talinaceae

Gênero : *Talinum*

Espécie : *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd

Apresentando ampla distribuição geográfica conforme ilustrado na **Figura 5**, a espécie *T. triangulare* é considerada como Planta Alimentícia Não Convencional (PANC), destacando-se pela alta adaptabilidade e facilidade no cultivo, que ocorre por sementes ou estaquias. Além disso, há relatos do uso alimentar em países africanos como Nigéria e Camarões e na região Norte do Brasil (Barman *et al.*, 2024; Manikandan; Balaji; Dhanushkodi, 2025).

Figura 5 - Distribuição geográfica (A) de espécies do gênero *Talinum* e de (B) *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd



Fonte: Gbif Secretariat (2023)

Com relação ao perfil fitoquímico, estudos com a espécie revelam a presença de diferentes classes de metabólitos (**Figura 6**). No caule, Amorim (2007) relatou o teor de fenóis

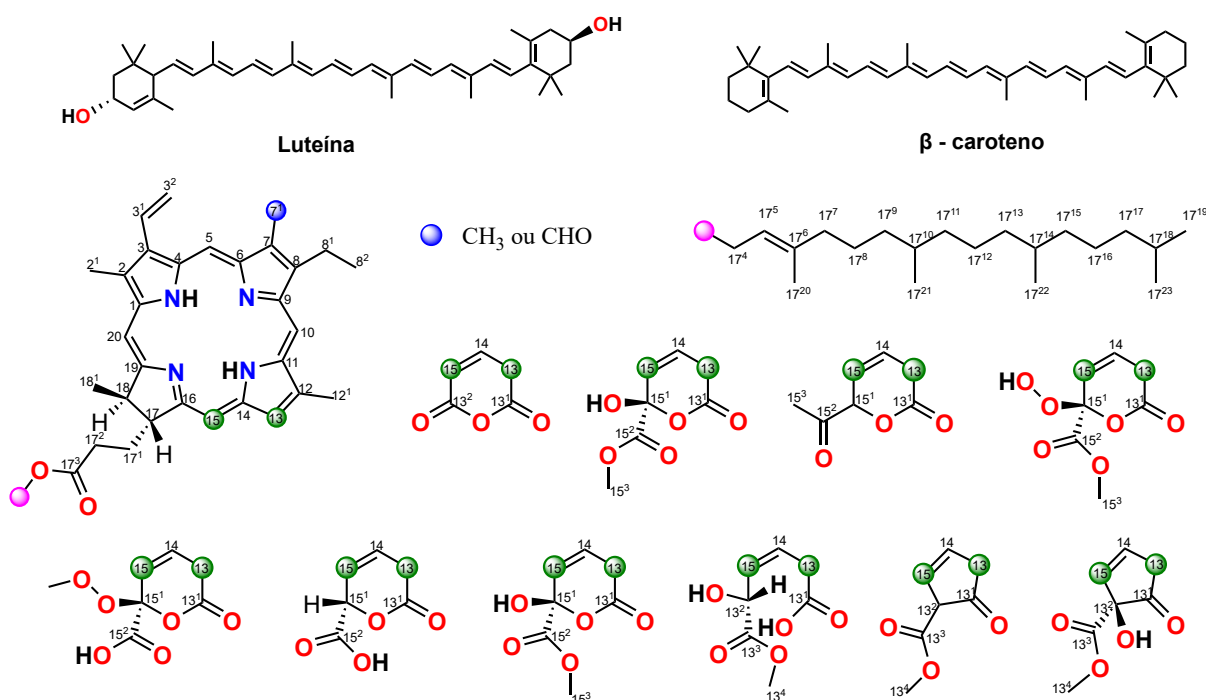
totais, além de isolar éster graxo octadecanoato de metila, éster olean-9,12-dien-3-(β -D-glicopiranosil)-28,29-ato de metila e o ácido (3*E*)-4-metil-3-[(octanoiloxi)acetil]oximetileno-3-heptenóico.

Em um estudo posterior, Amorim e colaboradores (2014) identificaram a presença de carotenoides (β -caroteno e luteína) no extrato em hexano das folhas. Além disso, no caule foram encontrados esteróides (campesterol, sitosterol, estigmasterol), alantoína e diferentes feofitinas.

Outros autores descrevem a ocorrência de flavonoides, saponinas, terpenos e outras classes metabólicas produzidas pela espécie (Kohda *et al.*, 1992; Ganapaty *et al.*, 2008; Swarna; Lokeswari; Ravindhran, 2013; Biona *et al.*, 2015; Umeokoli *et al.*, 2016).

Quanto às atividades biológicas, a literatura científica relata efeitos antioxidantes, antimicrobianos, anti-inflamatórios e ação inibitória frente à enzima tirosinase (Amorim *et al.*, 2013; Swarna; Lokeswari; Ravindhran, 2013; Ganapaty *et al.*, 2008; Oladele *et al.*, 2025).

Figura 6 - Estruturas moleculares de algumas substâncias isoladas do caule e folhas de *Talinum triangulare*



Em função do exposto, considerando a presença de substâncias com ação antioxidante e metabólitos que contêm grupo cromóforo em sua estrutura, *Talinum triangulare* torna-se um alvo para estudos com relação à fotoproteção.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a atividade fotoprotetora *in vitro* do extrato bruto e partições obtidas a partir do sumo das folhas frescas de *Talinum triangulare* frente aos raios UVB e UVA.

3.2 Objetivos específicos

- Coletar a espécie vegetal *T. triangulare* e processar as folhas frescas visando a obtenção do sumo;
- Preparar o extrato em etanol do sumo de *T. triangulare* por maceração estática;
- Submeter o extrato em etanol a partição líquido-líquido com solventes orgânicos hexano e diclorometano;
- Determinar o teor de clorofilas, feofitinas e carotenoides presentes no extrato bruto e partições por espectrofotometria;
- Realizar ensaios espectrofotométricos com extrato bruto e partições para determinar os parâmetros de fotoproteção *in vitro* frente aos raios UV;
- Encaminhar as partições com melhores parâmetros de fotoproteção *in vitro* ao fracionamento por cromatografia em coluna clássica;
- Verificar e caracterizar a presença da classe das porfirinas nas partições e sub-partições obtidas por RMN ^1H e ^{13}C uni e bidimensionais;
- Avaliar a estabilidade das amostras com melhores desempenhos de fotoproteção frente a luz azul por espectrofotometria de UV/Vis e RMN ^1H ;

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta, identificação e tratamento das folhas frescas da espécie vegetal *T. triangulare*

O cultivo da espécie botânica *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd foi realizado em canteiro pela técnica em Agroecologia Lilier Rodrigues Santos, no Colégio Técnico da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (CTUR/UFRRJ), situado na BR 465 – Km 8 – S/Nº, município de Seropédica – RJ (22°46'6.3" S, 43°40'42" W).

A coleta do material foi realizada no outono, em abril de 2024. A identificação da espécie foi realizada por comparação com a exsicata depositada no Herbário do Departamento de Botânica – Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde (ICBS) pertencente a UFRRJ, sob o número SBR 26906.

Após a colheita (**Figura 7**), as folhas frescas de *T. triangulare* (5,707 Kg) foram separadas do caule, higienizadas em solução aquosa de hipoclorito de sódio e secas em escorredor caseiro. Em seguida, o material foi processado em centrífuga caseira de alimentos da marca Philips Walita para obtenção do sumo (3,581 Kg).

Figura 7 - Registros fotográficos dos processos realizados com *Talinum triangulare* (A) Coleta dos indivíduos da espécie. (B) Separação das folhas. (C) Centrifugação caseira das folhas. (D) Sumo



4.2 Preparo do extrato em etanol do sumo de *T. triangulare* por maceração estática

O sumo (3,581 Kg) foi destinado à extração por maceração estática utilizando etanol como solvente extrator. No total, foram realizadas 10 extrações consecutivas durante 49 dias consecutivos, utilizando 1,2 L de solvente por extração. Ao longo do processo o solvente extrator foi recuperado, o que permitiu reutilização durante as etapas de extração. Posteriormente o extrato em etanol foi filtrado, submetido à destilação sob pressão reduzida e seco em banho termostático (70°C), obtendo 44,884 g (1,25% do sumo) de Extrato Bruto

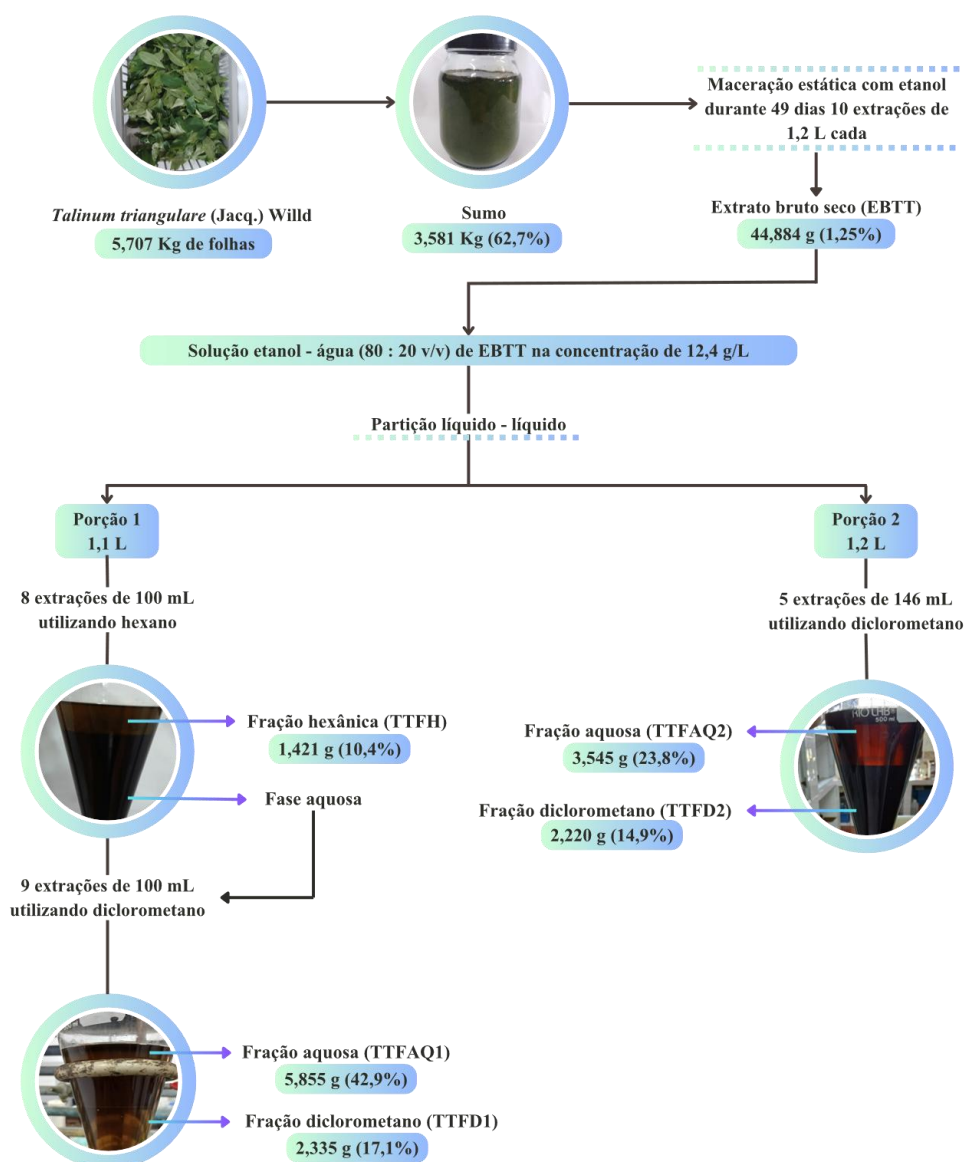
(EBTT).

4.3 Partição líquido-líquido do extrato em etanol do sumo de *T. triangulare*

A partir da amostra **EBTT**, preparou-se uma solução na concentração de 12,4 g/L, pela solubilização de 28,56 g do **EBTT** em 2,3 L de solução etanol/água (80:20 v/v), composta por 1,84 L de etanol e 0,46 L de água destilada. Em seguida, essa solução foi dividida em duas porções (**Figura 8**) para realização da partição líquido-líquido em funil de separação.

A porção 1 (1,1 L) foi submetida à partição com solventes orgânicos hexano (8 extrações de 100 mL cada), seguido de diclorometano (9 extrações de 100 mL cada). A porção 2 (1,2 L), por sua vez, foi extraída apenas com diclorometano (5 extrações de 146 mL).

Figura 8 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparo do extrato bruto e das partições oriundas do sumo das folhas frescas de *T. triangulare*



A porção **1** deu origem para duas partições lipofílicas e uma aquosa, em contrapartida, a porção **2** resultou em uma partição lipofílica e outra aquosa. Todas as partições foram concentradas sob pressão reduzida, secas em banho termoeletrificado (70°C), codificadas e obtidas com as seguintes massas e rendimentos: **TTFH** (1,421 g, 10,4%) , **TTFD1** (2,335 g, 17,1%), **TTFHQ1** (5,855 g, 42,9%), **TTFD2** (2,220 g, 14,9%) e **TTFHQ2** (3,545 g, 23,8%).

Os perfis químicos do extrato bruto e partições foram analisados por cromatografia em camada delgada analítica (CCDA). A partir disso, por comparação com o padrão de β -caroteno investigou-se a presença de carotenoides, além disso, pode-se observar a complexidade das amostras. As fases móveis utilizadas foram: CH_2Cl_2 (100%) e $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ na proporção de 9,5:0,5 (v/v).

A revelação das substâncias por método físico foi realizada com lâmpadas que emitem luz na região do UV, nos comprimentos de onda de 254 e 366 nm. Em contrapartida, a revelação por métodos químicos ocorreu com NP-PEG (1%), vanilina sulfúrica seguida de aquecimento e com solução metanólica de 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH – 0,2 %). Após a borrifação do DPPH, as placas permaneceram ao abrigo de luz por 30 minutos.

4.4 Determinação do teor de clorofilas, feofitinas e carotenoides presentes no extrato bruto e partições de *T. triangulare*

Para quantificar clorofilas e carotenoides, foram preparadas soluções com as amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** na concentração de 100 $\mu\text{g/mL}$ em metanol. As medições das absorvâncias foram realizadas em cubeta de quartzo (10 mm), utilizando metanol como branco, em espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu – modelo 27000, nos comprimentos de onda de 200 a 700 nm.

O teor de clorofilas e carotenoides dessas amostras foi estimado a partir das equações abaixo propostas por Lichtenthaler (1987). Em que A refere-se a absorvância nos comprimentos de onda subscritos e C_a e C_b , por sua vez, tratam-se das concentrações das clorofilas a e b .

$$\text{Clorofila } a \text{ } (\mu\text{g/mL}) = 16,72A_{665,2} - 9,16A_{652,4} \quad (1)$$

$$\text{Clorofila } b \text{ } (\mu\text{g/mL}) = 34,09A_{652,4} - 15,28A_{665,2} \quad (2)$$

$$\text{Carotenoides totais } (\mu\text{g/mL}) = (1000A_{470} - 1,63 C_a - 104,96 C_b)/221 \quad (3)$$

Para estimar o teor de feofitinas das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** preparou-se soluções na concentração de 103,09 $\mu\text{g/mL}$ usando metanol como solvente. A partir disso, foram pipetados 0,97 mL dessas soluções e a cada uma foi adicionado 22 μL de HCl (5%) para atingir na mistura final a concentração de 100 $\mu\text{g/mL}$ de amostra e $3,0 \times 10^{-2}$ mol/L

de HCl.

Após homogeneização aguardou-se um minuto para registro dos espectros de absorvância nas mesmas condições descritas acima. O teor de feofitinas totais foram estimadas a partir das equações propostas por Lichtenthaler (1987).

$$\text{Feofitina } a \text{ (}\mu\text{g/mL)} = 43,77A_{654,2} - 33,40A_{647,6} \quad (4)$$

$$\text{Feofitina } b \text{ (}\mu\text{g/mL)} = 50,71A_{647,6} - 36,32A_{654,2} \quad (5)$$

$$\text{Carotenoides totais após feofitinação} = (1000 \cdot A_{470} - 1,53A_{654,2} - 1,57A_{647,6})/160 \quad (6)$$

4.5 Determinação dos parâmetros de fotoproteção *in vitro* do extrato e das partições de *T. triangulare*

4.5.1 Estimativa do Fator de Proteção Solar (FPS) *in vitro* do extrato e partições de *T. triangulare*

Soluções estoque das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1**, **TTFQA1**, **TTFD2** e **TTFQA2** foram preparadas na concentração de 2 mg/mL. A partir das soluções iniciais, foram realizadas diluições seriadas para atingir as concentrações de 50, 60, 70, 80, 90 e 100 $\mu\text{g/mL}$.

No preparo das soluções, as amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** foram solubilizadas em metanol P.A, enquanto, **TTFQA1** e **TTFQA2** foram solubilizadas em água deionizada. A escolha dos solventes foi baseada em dois critérios: (i) maior capacidade de solubilizar as amostras e (ii) menor volatilidade para evitar evaporação do solvente durante o ensaio.

Em seguida, as absorvâncias foram medidas na faixa de 290 a 320 nm, em intervalos de 5 nm, em espectrofotômetro UV/Vis Bunker – RDL 80255, utilizando cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico. O FPS, indicador da proteção frente aos raios UVB, foi estimado através da **Equação 7** (Mansur *et al.*, 1986).

$$\text{FPS} = \text{FC} \sum_{290}^{320} A(\lambda) \cdot EE(\lambda) \cdot I(\lambda) \quad (7)$$

Em que:

FPS	Fator de Proteção Solar;
FC	Fator de correção (FC = 10);
EE(λ)	Efeito eritematoso da radiação disposto na Tabela 1 ;
I(λ)	Intensidade da radiação solar disposto na Tabela 1 ;

Tabela 1 - Relação entre o efeito eritematoso e a intensidade da radiação na faixa de 290 a 320 nm (Sayre *et al.*, 1979)

Comprimento de onda (nm)	EE x I (normalizado) Valores relativos
290	0,0150
295	0,0817
300	0,2874
305	0,3278
310	0,1864
315	0,0839
320	0,0180
Total	1,000

Todas as análises foram realizadas em seis repetições e os resultados foram expressos em média e desvio padrão ($\bar{x} \pm DP$). O *software* Origin 2025 foi utilizado para análise de variância (ANOVA) considerando significância de 5% ($p=0,05$) e para a realização do teste de Tukey com a finalidade de comparar os resultados fornecidos pelas amostras.

4.5.2 Obtenção dos espectros de UV/Vis e determinação da proteção em amplo espectro

A partir das soluções estoque preparadas no item 4.5.1, foram realizadas diluições com as soluções de **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1**, **TTFD2**, **TTFAQ1** e **TTFAQ2** para atingir a concentração de 200 µg/mL.

Após isso, os espectros de absorção de UV/Vis foram medidos utilizando cubeta de quarto (10 mm), na faixa de 200 a 700 nm, adotando intervalos de 1 nm, em equipamento Shimadzu – modelo 27000.

Os resultados de absorvância contemplados entre os comprimentos de onda de 290 a 400 nm foram selecionados. Em seguida, a área abaixo da curva foi calculada (**Equação 8**) através do *software* Origin 2025b utilizando regra dos trapézios composta.

$$\int_{290}^{\lambda_c} A(\lambda) d\lambda = 0,9 \int_{290}^{400} A(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

O parâmetro de fotoproteção em amplo espectro é chamado de comprimento de onda crítico (λ_c) e corresponde ao comprimento de onda que delimita a região de 90% da área sob a curva e pode ser obtido através da **Equação 8** e classificado de acordo com a **Tabela 2** (Diffey, 1994).

Tabela 2 - Classificação de amplo espectro de acordo com o comprimento de onda crítico (Diffey, 1994)

Comprimento de onda crítico (λ_c)	Classificação de amplo espectro
$\lambda_c < 325$	0
$325 \leq \lambda_c < 335$	1
$335 \leq \lambda_c < 350$	2
$350 \leq \lambda_c < 370$	3
$370 \leq \lambda_c$	4

4.6 Fracionamento das partições obtidas com diclorometano por cromatografia clássica em coluna

4.6.1 Fracionamento das amostras TTFD1 e TTFD2 por cromatografia em coluna

Visando reduzir a complexidade das partições **TTFD1** e **TTFD2**, realizou-se a cromatografia em coluna aberta, sendo cada partição fracionada separadamente em coluna de vidro, usando sílica gel (70-230 mesh) como fase estacionária (2,9 cm de largura x 20 cm de altura).

As amostras foram introduzidas na coluna na forma de pastilhas, utilizando 1,011 g de **TTFD1** (**Figura 9**) e 1,073 g de **TTFD2** (**Figura 10**). Em ambos os casos a eluição foi realizada com clorofórmio (CHCl_3), acetato de etila (AcOEt) e metanol (CH_3OH), em ordem crescente de polaridade.

Figura 9 - Fluxograma com os registros fotográficos as etapas de obtenção das sub-partições oriundas da amostra **TTFD1**

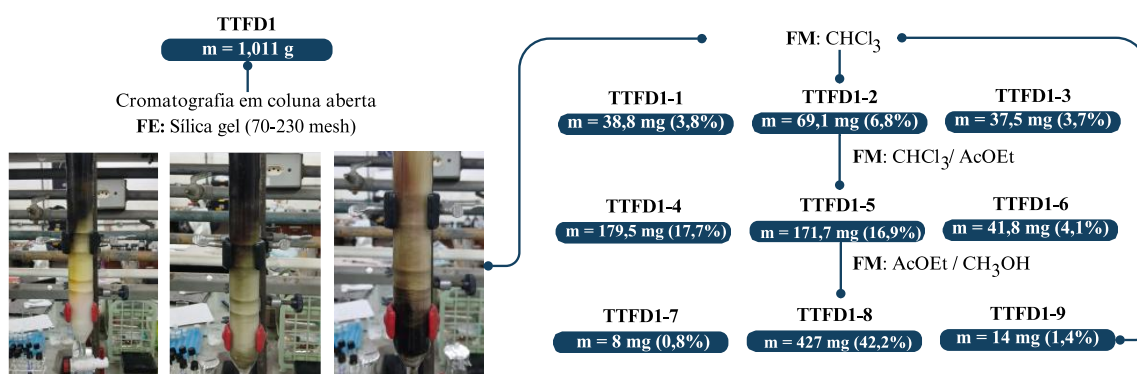
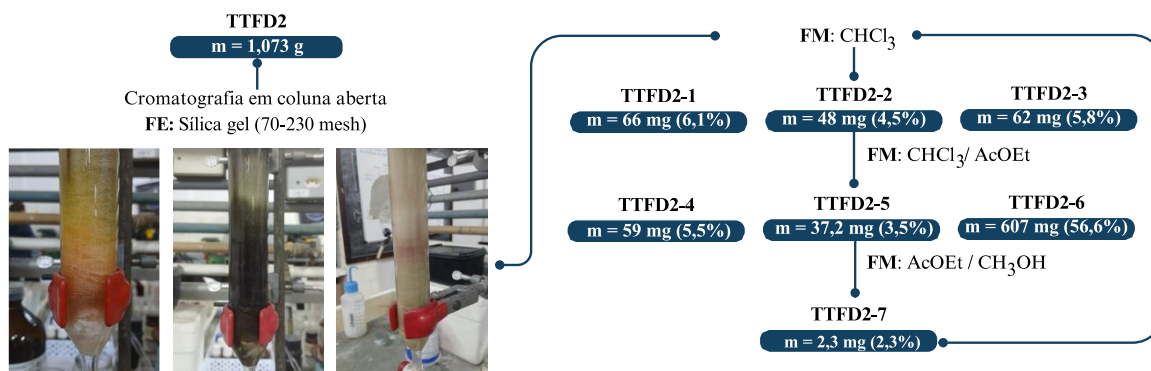


Figura 10 - Fluxograma com os registros fotográficos as etapas de obtenção das sub-partições oriundas da amostra **TTFD2**



As sub-partições foram armazenadas em frasco de penicilina e secas a temperatura ambiente. Na CCDA as substâncias foram reveladas por métodos físicos e químicos, utilizando lâmpadas de UV (254 e 366 nm) e NP-PEG (1%) seguida de luz UV 366 nm.

4.7 Caracterização das substâncias por RMN ^1H e ^{13}C presentes na composição das partições e sub-partições

Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D) de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C – DEPTQ, *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer Quaternary*) foram realizados nos espectrômetros de Ressonância Magnética Nuclear 500 MHz (Avance III Bruker).

Os espectros 2D obtidos foram HSQC (^1H - ^{13}C : *Heteronuclear single quantum correlation*), HMBC (^1H - ^{13}C : *Heteronuclear Multiple Bond Coherence*) e COSY (^1H - ^1H : *Correlation spectroscopy*).

As amostras **TTFD1** e **TTFD2** foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e transferidas para um tubo de borossilicato para aquisição dos espectros. Os deslocamentos químicos (δ) foram relatados em parte por milhão (ppm), e os sinais 7,26 ppm no espectro de ^1H e 77 ppm no espectro de ^{13}C do solvente foram utilizados como referência.

4.8 Estudo da fotodegradação das partições com melhores desempenhos de fotoproteção *in vitro*

4.8.1 Acompanhamento da fotodegradação das amostras por espectrofotometria de UV/Vis

O ensaio de fotodegradação foi conduzido de acordo com as amostras que exibiram melhores parâmetros de fotoproteção. Dessa forma, foram preparadas soluções em metanol nas

concentrações de 98,63 µg/mL e 114,6 µg/mL com as amostras **TTFD1** e **TTFD2**, respectivamente.

As soluções foram transferidas para um frasco de vidro e posicionadas na frente do LED azul (~ 450 nm, 10 W) durante 205 e 375 minutos. A cada 5 minutos foram retiradas alíquotas e transferidas para cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico. Os espectros de absorção foram registrados na região de 200 a 700 nm em equipamento Shimadzu – modelo 27000 para estudo da cinética de fotodegradação.

4.8.2 Monitoramento da fotodegradação das amostras por RMN ¹H

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram registrados em espectômetro de Ressonância Magnética Nuclear: 500 MHz, Avance III Bruker. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃), transferidas para um tubo de borossilicato e irradiadas com LED azul (~ 450 nm, 10 W) durante 24 horas. Os espectros 1D foram obtidos nos tempos 0, 5, 20, 40 minutos e após 24 h de irradiação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

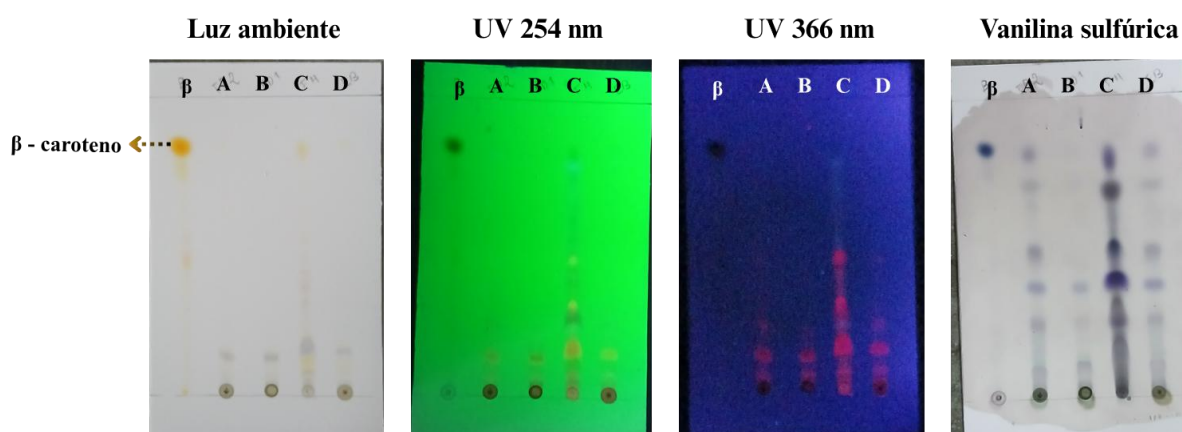
5.1 Partição líquido-líquido e análise dos perfis cromatográficos das amostras obtidas do sumo das folhas frescas de *T. triangulare* por CCDA

O intuito da partição líquido-líquido foi separar os constituintes químicos presentes na matriz do extrato bruto (**EBTT**) por polaridade. As substâncias mais lipofílicas foram extraídas com hexano (**TTFH**), enquanto o diclorometano reuniu as substâncias de polaridade média (**TTFD1** e **TTFD2**), restando na fase aquosa as substâncias mais polares (**TTFAQ1** e **TTFAQ2**).

Com base nos rendimentos exibidos na **Figura 8** (p.36), as partições aquosas (**TTFAQ1** e **TTFAQ2**) apresentaram maiores rendimentos, seguidas pelas partições em diclorometano (**TTFD1** e **TTFD2**) e hexano (**TTFH**), respectivamente. Isso indica que a natureza química dos constituintes do sumo das folhas frescas de *T. triangulare* tende a ter maior polaridade.

Amorim e colaboradores (2015) relatam a presença de β -caroteno e luteína no extrato em hexano obtido a partir das folhas de *T. triangulare*. Diante disso, foi realizada análise qualitativa por cromatografia em camada delgada analítica (CCDA) com as amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** frente a um padrão de β -caroteno (**Figura 11**) visando investigar a presença dessa classe de metabólitos especiais na composição dessas amostras.

Figura 11 - Perfil cromatográfico obtido por CCDA do padrão de β -caroteno (β) e das amostras **TTFD2** (A), **TTFD1** (B), **TTFH** (C), **EBTT** (D). Fase móvel: CH_2Cl_2 (100%)



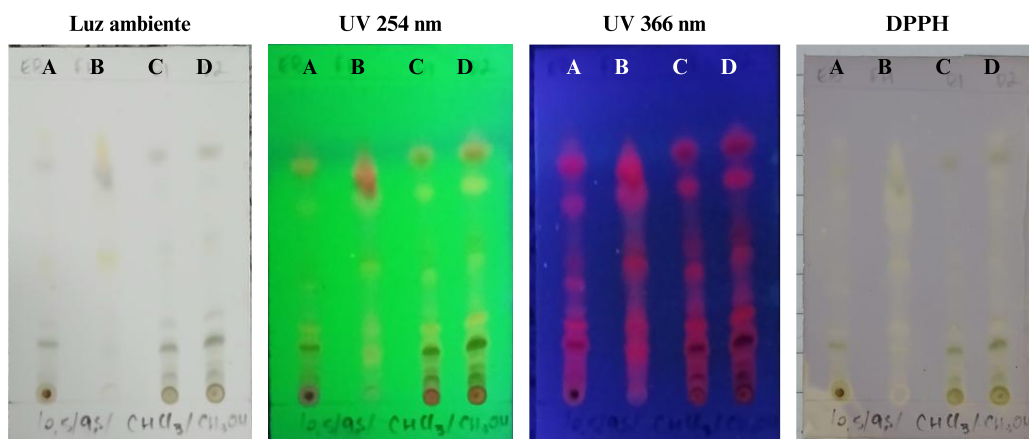
Em luz ambiente, pode-se observar *spots* retidos na origem das corridas exibidas pelas amostras **TTFD2** (A), **TTFD1** (B) e **EBTT** (D), indicando substâncias de alta polaridade. Apesar disso, a fase móvel empregada foi informativa na investigação da classe dos carotenoides, tendo em vista que a banda do padrão ficou com fator de retenção (R_f) diferente dos demais *spots*.

Além disso, no perfil exibido pelas amostras **TTFH (C)** e **EBTT (D)**, pode-se observar a luz ambiente *spots* de coloração amarelada, com diferentes intensidades e fator de retenção (*R_f*) de 0,83 semelhante ao do padrão de β -caroteno. A diferença na intensidade da coloração pode estar associada à concentração relativa do analito dentro da matriz. Dessa forma, a matriz mais complexa (**EBTT**) exibiu *spot* com coloração menos intensa.

Após a revelação com vanilina sulfúrica (**Figura 11**), pode-se observar com maior nitidez uma banda de coloração roxa/azulada, característica de terpenos, nos perfis químicos das amostras **TTFD2 (A)** e **EBTT (D)**. Em função do exposto, as amostras **EBTT**, **TTFH** e **TTFD2** apresentam substância(s) característica(s) da classe dos carotenoides. Além disso, pode-se observar diferenças qualitativas na composição das amostras **TTFD1** e **TTFD2**.

Na **Figura 12** estão dispostos os perfis cromatográficos das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** em outro sistema de fase móvel ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$). Com a mudança de fase móvel pode-se observar melhor os perfis químicos das amostras **EBTT (A)**, **TTFD1 (C)** e **TTFD2 (D)**.

Figura 12 - Perfil cromatográfico obtido por CCDA com as amostras **EBTT (A)**, **TTFH (B)**, **TTFD1 (C)** e **TTFD2 (D)**. Fase móvel: CHCl_3 (9,5) / CH_3OH (0,5)

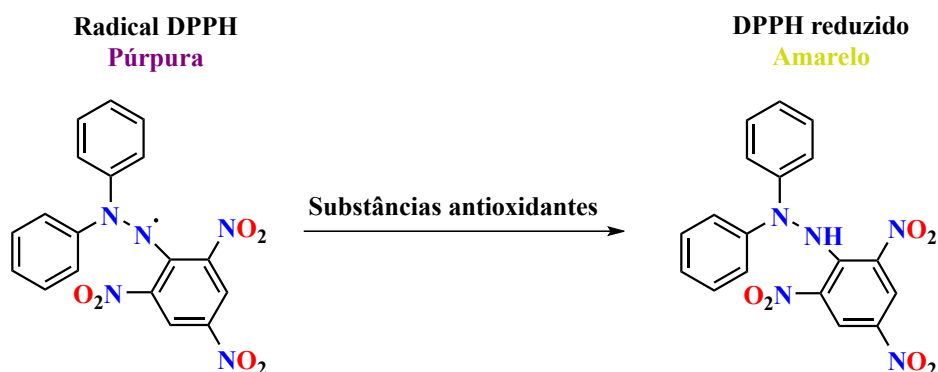


Na última placa cromatográfica exibida na **Figura 12**, realizou-se a revelação das substâncias utilizando o radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH), visando avaliar qualitativamente a presença de substâncias com ação antioxidante.

Para isso, a solução de DPPH (0,2 % m/v) em metanol foi previamente preparada e mantida ao abrigo da luz para evitar degradação do reagente. Após o preparo, a solução foi borrifada sobre a placa que foi mantida na ausência de luz por 30 minutos. Decorrido esse tempo, pode-se observar o surgimento de *spots* amarelados sobre o fundo púrpura, indicando a presença de substâncias com potencial antioxidante.

A modificação da coloração ocorre devido a presença de substâncias antioxidantes que promovem a redução do radical livre (Figura 13) DPPH (púrpura), formando 2,2-difenil-picril-hidrazina (amarelo). Esse resultado qualitativo das amostras **EBTT (A)**, **TTFH (B)**, **TTFD1 (C)** e **TTFD2 (D)**, corrobora com relatos da literatura (Amorim *et al.*, 2007) que apontam atividade antioxidante de extratos de *T. triangulare*.

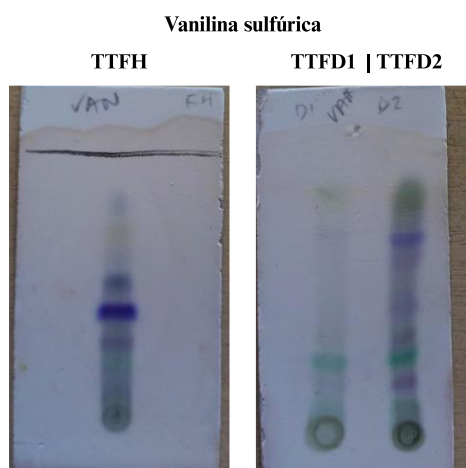
Figura 13 - Reação de redução do radical livre DPPH na presença de substâncias antioxidantes



A fase móvel utilizada permitiu observação de *spots* amarelos, mais proeminente nas amostras **TTFH (B)** e **TTFD2 (D)** ao longo da corrida, enquanto, nas amostras **EBTT (A)** e **TTFD1 (C)** as substâncias ficaram na origem de aplicação. Apesar disso, todas têm potencial antioxidante.

Além disso, na fase móvel $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, os perfis das partições diclorometano pareceram semelhantes a luz ambiente e após reveladas nas lâmpadas de 253 nm e 366 nm. Em contrapartida, quando as placas são reveladas com vanilina sulfúrica (Figura 14) a amostra **TTFD2** apresenta perfil com maior complexidade que **TTFD1**. Evidenciando, assim, diferença na composição dessas amostras.

Figura 14 - Perfis cromatográficos de **TTFH** (Fase móvel: CH_2Cl_2) e **TTFD1** e **TTFD2** (Fase móvel: $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (9,5/0,5))

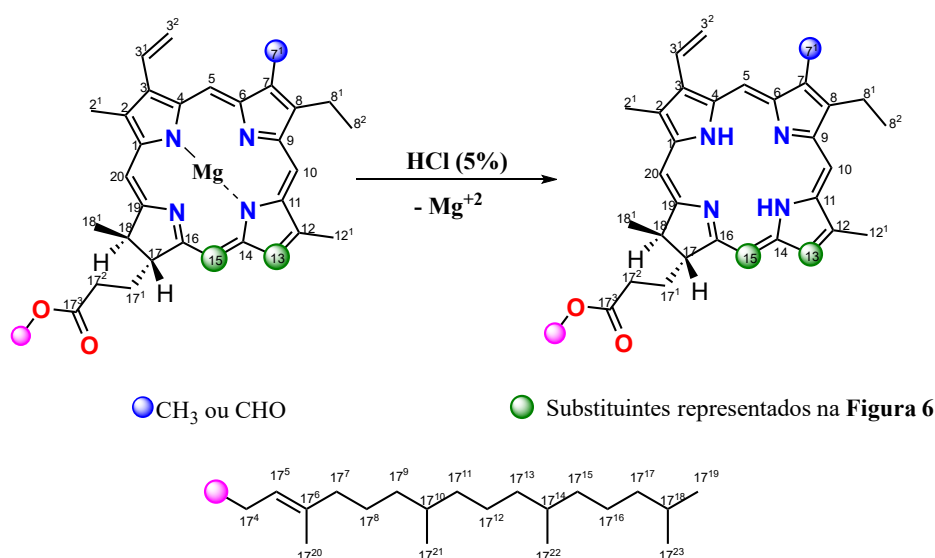


Embora seja descrito na literatura por Barman *et al* (2024) a presença de flavonoides na composição fitoquímica de *T. triangulare*, ao revelar as amostras com NP-PEG (1%) e luz UV 366 nm, não foram exibidos resultados característicos. Sendo assim, utilizando as fases móveis CH₂Cl₂ (100%) e CH₃OH (0,5)/CH₃Cl (9,5), não se tem indícios da presença dessa classe de metabólitos especiais.

5.2 Determinação do teor de clorofilas, feofitinas e carotenoides por espectrofotometria de UV/Vis

A espectrofotometria de UV/Vis permite avaliar a presença, assim como, a degradação das clorofilas em meio ácido, onde ocorre a feofitinação. Esse processo consiste em substituir o íon magnésio (Mg⁺²) no anel porfirínico, resultando na formação de feofitinas (**Figura 15**).

Figura 15 - Esquema de ilustração da reação de feofitinação

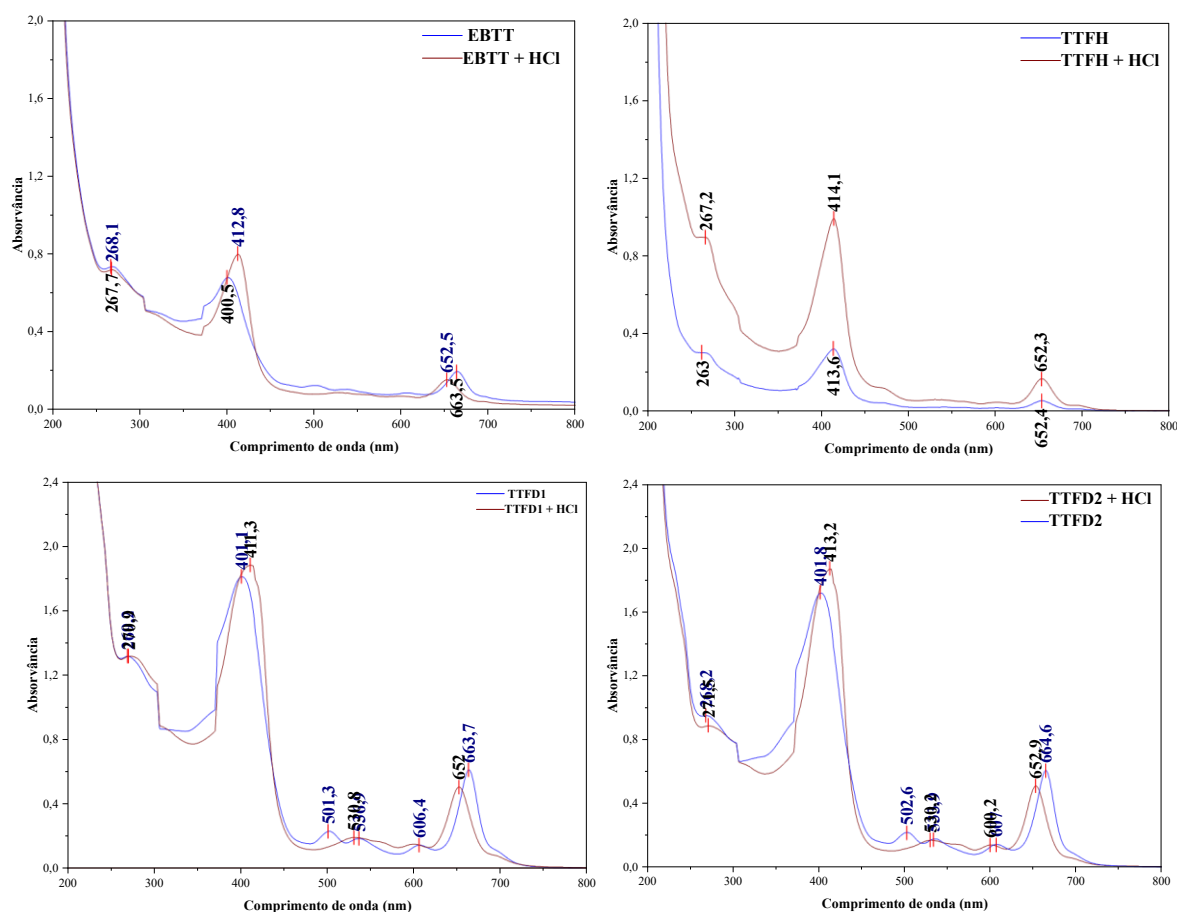


À vista disso, na **Figura 16** estão ilustrados os espectros de UV/Vis das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2**. Antes da acidificação, os espectros de absorção de todas as amostras exibiram duas bandas majoritárias, com comprimentos de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) em torno de 400 e 660 nm, características da classe das porfirinas.

Após acidificação pode-se observar em todos os espectros os efeitos batocrômico e hiperocrômico na banda de Soret (~400 nm) e efeitos hipsocrômico e hipocrômico na banda Q (~660 nm), com exceção da amostra **TTFH** que apresentou apenas efeito hipocrômico.

Todas as mudanças no espectro de absorção observadas são compatíveis com o processo de feofitinação que altera a estrutura do cromóforo impactando, dessa forma, nas transições eletrônicas, resultando em mudanças de intensidade e comprimento de onda máximo.

Figura 16 - Espectros de absorção de UV/Vis das amostras (100 µg/mL) **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** em metanol antes e após acidificação com HCl (5%)



A **Tabela 3** apresenta os teores de clorofila, feopigmentos e carotenoides totais nas soluções de **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** (100 µg/mL), estimados a partir das absorvâncias medidas nos comprimentos de onda subscritos nas equações dispostas no item 4.4 (p.37) propostas por Lichtenthaler (1987).

Comparando os teores de clorofilas, as partições diclorometano (**TTFD1** e **TTFD2**) apresentaram maiores concentrações. O extrato bruto (**EBTT**) teve o menor teor, provavelmente devido à complexidade da matriz.

Tabela 3 - Estimativas dos teores de clorofilas, feofitinas e carotenoides das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2**

Amostra	Teor (µg/mL)					
	Clorofila <i>a</i>	Clorofila <i>b</i>	CT1	Feofitina <i>a</i>	Feofitina <i>b</i>	CT2
EBTT	1,99	1,77	ND	1,95	2,32	0,60
TTFH	0,25	4,04	ND	0,75	0,75	0,26
TTFD1	6,66	3,71	ND	6,39	7,58	0,78
TTFD2	6,95	2,57	ND	7,24	7,12	0,69

CT1 – Carotenoides totais pela equação 3; CT2 – Carotenoides totais pela equação 6; ND – Não detectado

Esses resultados estão coerentes com a literatura, uma vez que Amorim *et al.*, (2014) relataram o isolamento e a identificação de feofitinas a partir de extratos obtidos com diclorometano. Vale lembrar que o teor feofitinas inclui a feofitina presente no meio somada a feofitina produzida na reação de feofitinização. Para determinação precisa do teor de feofitinas será necessário o uso de outras técnicas como cromatografia líquida de alta eficiência, com uso de padrões.

5.3 Determinação dos parâmetros de fotoproteção *in vitro* do extrato e das partições de *T. triangulare*

5.3.1 Estimativa do Fator de Proteção Solar (FPS) *in vitro* do extrato bruto e partições de *T. triangulare*

Na **Tabela 4** estão dispostos os resultados de FPS *in vitro* exibidos pelas amostras extrato bruto (**EBTT**) e pelas partições obtidas com hexano (**TTFH**), diclorometano (**TTFD1** e **TTFD2**) e aquosas (**TTFAQ1** e **TTFAQ2**).

Diante do exposto, pode-se observar variação nos valores de FPS de acordo com a concentração. Sendo assim, com o aumento concentração ($\mu\text{g/mL}$) há aumento no resultado de FPS. Esse comportamento é esperado porque esse parâmetro de fotoproteção é obtido a partir da absorvância da amostra. Com base nisso, a variação do FPS em função da concentração da amostra pode ser descrita por uma função afim (**Figura 17**).

Tabela 4 - Resultados de FPS *in vitro* em função da concentração das seis amostras oriundas do sumo das folhas de *T. triangulare*

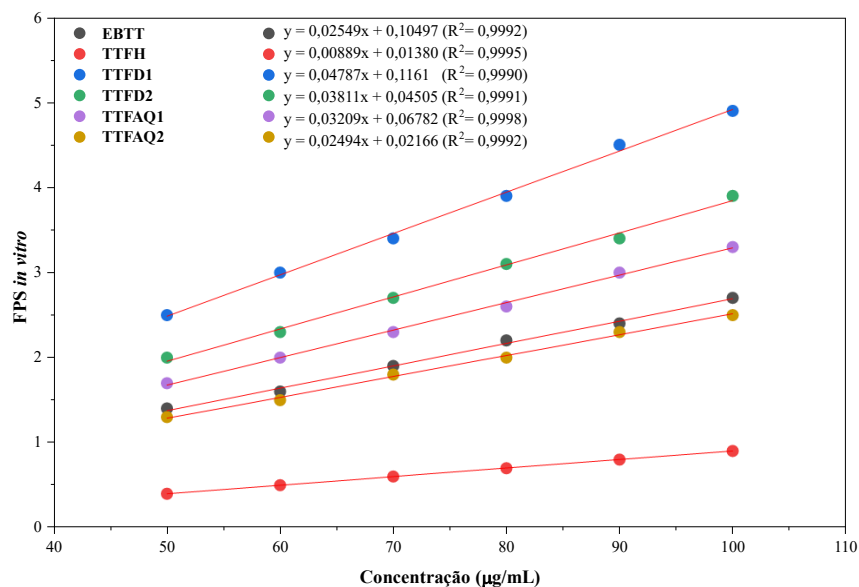
Amostra	FPS de acordo com a concentração ($\mu\text{g/mL}$)					
	50	60	70	80	90	100
EBTT	$1,4 \pm 0,0$	$1,6 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
TTFH	$0,4 \pm 0,0$	$0,5 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
TTFD1	$2,5 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$
TTFD2	$2,0 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,5$
TTFAQ1	$1,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$
TTFAQ2	$1,3 \pm 0,0$	$1,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$

Os dados foram obtidos em seis ensaios independentes e estão expressos em média e desvio padrão ($\bar{x} \pm \text{DP}$)

Após realização da análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey, observou-se que os resultados exibidos pelas partições **TTFD1**, **TTFD2**, **TTFAQ1** e **TTFH** foram significativamente diferentes entre si, enquanto, **EBTT** e **TTFAQ2** apresentaram

comportamentos semelhantes. Essa tendência pode ser associada a complexidade da matriz e a estabilidade das substâncias presentes.

Figura 17 - Gráfico demonstrando a correlação linear entre a capacidade fotoprotetora contra os raios UVB e a concentração ($\mu\text{g/mL}$) da amostra



A partição **TTFH** exibiu os menores resultados, sendo classificada como a amostra com menor potencial fotoprotetor. Esse fenômeno pode estar associado a presença de substâncias que não absorvem radiação na faixa de 290 a 320 nm (Exemplo: β -caroteno que tem $\lambda_{\text{máx}} \sim 450$ nm).

O extrato bruto (**EBTT**), por sua vez, origina todas as demais amostras (**TTFD1**, **TTFD2**, **TTFQA1**, **TTFH** e **TTFQA2**) e, com isso, trata-se da matriz mais complexa. Em amostras mais complexa menor é a concentração relativa de analitos. Assim sendo, as substâncias com ação fotoprotetora são menos concentradas nessa amostra e o resultado disso pode ser observado no baixo desempenho de FPS.

As partições **TTFD1**, **TTFD2** apresentaram teores significativos de substâncias da classe das porfirinas (**Tabela 3** – item 5.2, p. 47), além disso, relatos na literatura apontam a presença de feofitinas na composição do extrato das folhas de *T. triangulare* obtido com diclorometano (Amorim *et al.*, 2014). Feofitinas apresentam estrutura molecular com extensa conjugação eletrônica que torna viável a absorção de radiação e a ocorrência de processos fotofísicos, como a fluorescência.

As equações da reta expostas na **Figura 17** (p.46), que relacionam concentração ($\mu\text{g/mL}$) com FPS, forneceram bons ajustes matemáticos considerando os coeficientes de correlação (R^2). A partir desses modelos matemáticos, por extrapolação foi possível estimar a

concentração mínima protetora (CMP) definida como a menor concentração de amostra, expressa na unidade $\mu\text{g/mL}$, que atinge o desempenho máximo de fotoproteção estabelecido neste trabalho, correspondente a um FPS igual a 30.

Os resultados dispostos na **Tabela 5** correspondem as soluções preparadas com as amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1**, **TTFAQ1**, **TTFD2**, **TTFAQ2** em metanol nas CMP. Além disso, tem-se o valor de FPS de cada solução.

Tabela 5 - Concentrações mínimas protetoras (CMP) das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1**, **TTFAQ1**, **TTFD2** e **TTFAQ2** obtidas por extrapolação das equações da reta e FPS determinado experimentalmente nas concentrações calculadas

Amostra	CMP ($\mu\text{g/mL}$)	FPS experimental	Erro (%)
EBTT	1.172	29	3,33
TTFH	3.369	27	10,0
TTFD1	624	30	~ 0
TTFAQ1	932	27	10
TTFD2	786	30	~ 0
TTFAQ2	1.204	29	3,33

* Erro (%) – Erro percentual

Considerando todos os resultados, as amostras **TTFD1** e **TTFD2** apresentaram os melhores desempenhos visto que apresentaram FPS 30 nas concentrações mais baixas. As demais amostras demandaram de quantidade maior de amostra para alcançar o mesmo nível de fotoproteção.

Diante desses resultados, as partições obtidas com diclorometano (**TTFD1** e **TTFD2**) foram selecionadas para estudos posteriores de elucidação estrutural por RMN e avaliação da fotoestabilidade da mistura.

Nesse contexto, a estratégia de trabalhar preliminarmente com soluções diluídas foi benéfica porque demandou de uma baixa quantidade de amostra, permitiu a identificação da CMP que me informa a menor quantidade de amostra necessária para fornecer FPS 30 e otimizou o tempo de ensaio.

5.3.2 Perfil dos espectros de UV/Vis e determinação da proteção em amplo espectro do extrato e partições de *T. triangulare*

Os espectros de absorção na região do UV/Vis das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** (**Figura 18**) exibiram bandas características da classe das porfirinas devido a presença de bandas de Soret ($\sim 400\text{ nm}$) e Q ($\sim 600\text{ nm}$), ambas na faixa do visível.

Embora todas as amostras estejam na mesma concentração ($200\text{ }\mu\text{g/mL}$), as

absorvâncias estão dispostas em ordem crescente de intensidade das absorvâncias da seguinte forma: **TTFH**, **EBTT**, **TTFD2** e **TTFD1** (**Figura 18**), respectivamente. Esses padrões relatados são consistentes com os resultados descritos nos tópicos anteriores.

As partições aquosas (**TTFAQ1** e **TTFAQ2**), por sua vez, apresentam apenas uma banda discreta no UV com $\lambda_{\text{máx}}$ 267 e 268 nm, absorções nessa faixa são características de compostos aromáticos, como fenólicos. Sendo assim, pode-se justificar o desempenho mediano dessas amostras no FPS (**Figura 19**).

Figura 18 - Espectros de UV/Vis das amostras **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** obtidos com metanol na concentração de 200 $\mu\text{g/mL}$

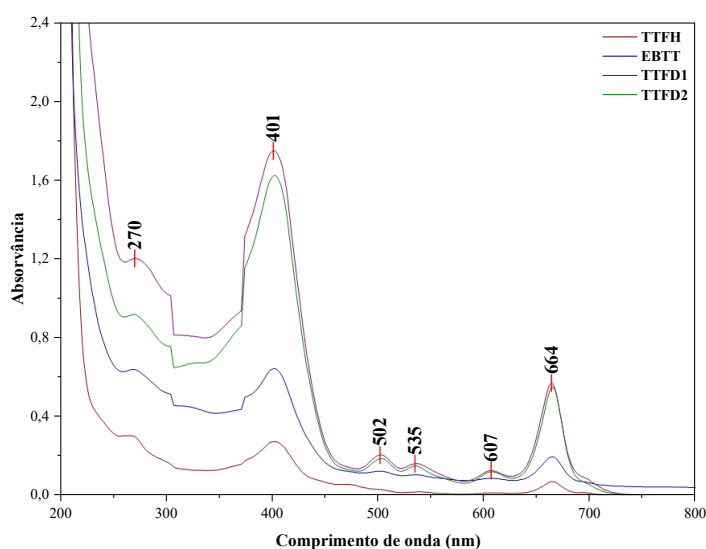
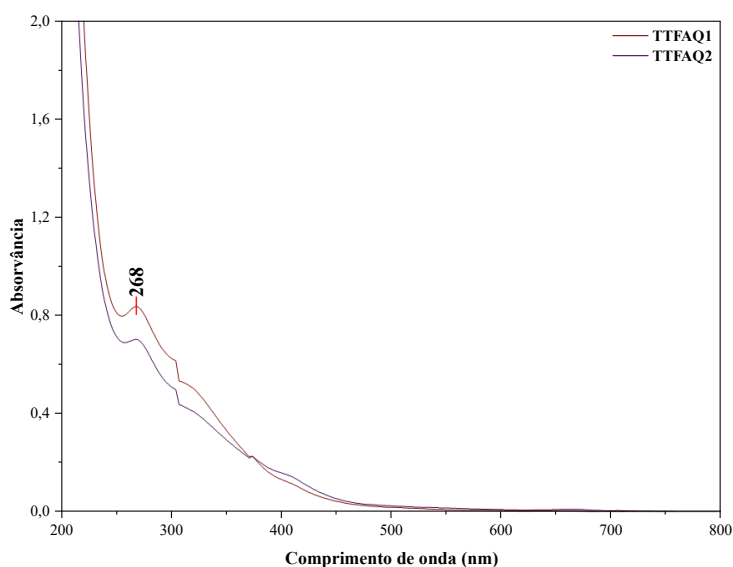


Figura 19 - Espectros de UV/Vis das amostras **TTFAQ1** e **TTFAQ2** obtidos com metanol nas concentrações de 200 $\mu\text{g/mL}$



O comprimento de onda crítico (λ_c), segundo parâmetro de fotoproteção analisado,

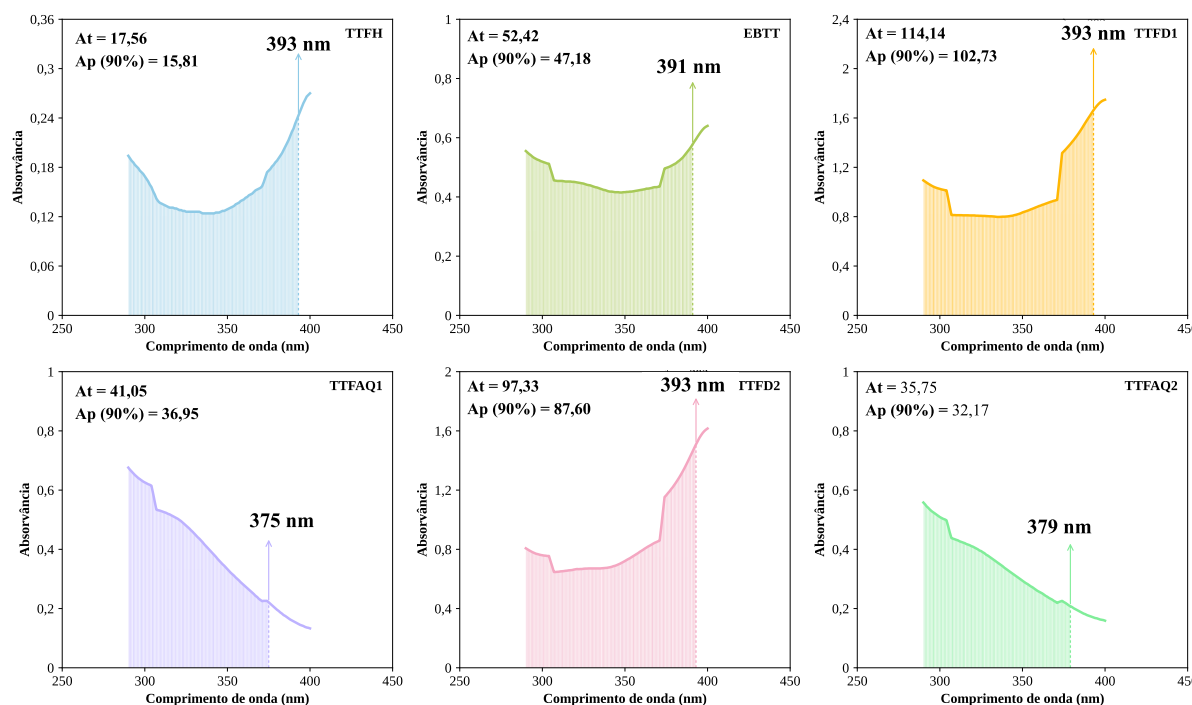
permite estimar de forma integrada a abrangência da proteção frente aos raios UV. Esse fotoproteção é determinado a partir do espectro de UV/Vis, considerando apenas a faixa de 290 a 400 nm.

Após a seleção dos dados, calculou-se a área pelo método da regra dos trapézios composta. A área de cada trapézio foi calculada e posteriormente somada para aquisição da área total e da área acumulada em diferentes percentuais. A partir disso, pode-se determinar o comprimento de onda que delimita 90% da área sob a curva a qual corresponde ao λ_c .

Na **Figura 20** estão dispostos os espectros delimitados, assim como, áreas totais (100%), áreas parciais (90%) e os valores de λ_c . Entre as amostras avaliadas, **EBTT**, **TTFH**, **TTFD1** e **TTFD2** forneceram os melhores resultados de λ_c (391 nm, 393 nm, 393 nm e 393 nm, respectivamente).

Portanto, indicam proteção mais ampla quando comparada as partições **TTFQA1** e **TTFQA2**. Esse desempenho superior pode estar relacionado a presença de substâncias pertencentes a classe das porfirinas nas amostras de maior λ_c .

Figura 20 - Espectros de UV/Vis delimitados na faixa de 290 a 400 nm com a área hachurada e delimitação do comprimento de onda crítico



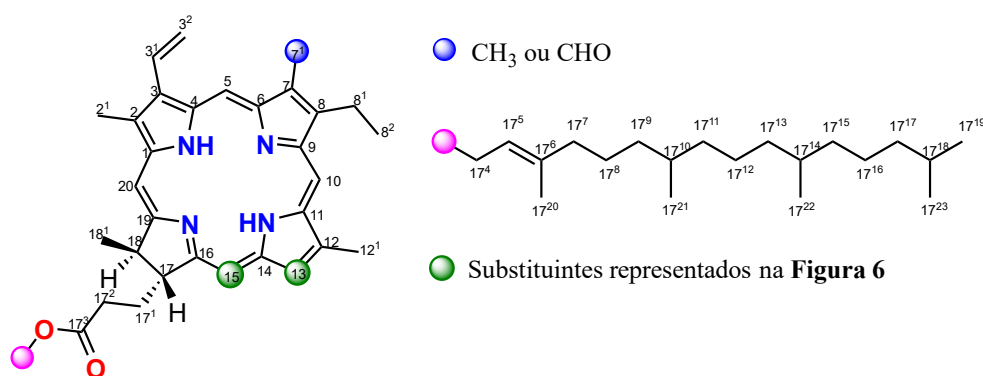
5.4 Caracterização por RMN ^1H e ^{13}C (1D e 2D) das partições TTFD1 e TTFD2 e suas respectivas sub-partições

As amostras **TTFD1** e **TTFD2** foram encaminhadas para caracterização por RMN ^1H e

^{13}C (1D e 2D) devido aos melhores desempenhos nos ensaios de determinação do FPS. De acordo com Amorim e colaboradores (2014), extratos de *T. triangulare* apresentam em sua composição feofitinas (**Figura 21**).

À vista disso, espectros de RMN das amostras **TTFD1** e **TTFD2** foram analisados com ênfase na identificação de sinais característicos do esqueleto básico das feofitinas. Para isso, foram consideradas regiões típicas de deslocamentos químicos (δ) nos espectros de hidrogênio e carbono, com base nos relatos feitos por Amorim e colaboradores (2014).

Figura 21 – Esqueleto básico comum as moléculas pertencentes a classe das porfirinas



Em função do exposto, no espectro de RMN ^1H foram investigadas regiões características dos hidrogênios situados no interior (**NH**) do macrociclo, na faixa de δ_{H} de 0 a -2,0 ppm; os hidrogênios metílicos (**CH₃ - 2¹, 7¹ e 12¹**) com sinais situados entre δ_{H} 3 a 4 ppm; hidrogênios da subunidade vinílica (**H-3¹ e H-3²**), na região de δ_{H} 6,0 a 8,0 ppm e os hidrogênios metínicos (**H-5, H-10 e H-20**), com δ_{H} 8,0 a 10 ppm.

No espectro de RMN ^{13}C , a partir do DEPTQ, foram analisadas regiões características dos carbonos metílicos (δ_{C} 10 a 15 ppm), carbonos metínicos (sp^2) (δ_{C} 85 a 110 ppm), carbonos da subunidade vinílica (δ_{C} 120 a 135 ppm) e carbonos quaternários (δ_{C} 130 a 190 ppm).

Além disso, pode-se confirmar as atribuições realizadas através dos mapas de contorno HSQC, HMBC e COSY para estabelecer correlações diretas (1J) e a longa distância (2J e 3J) tanto homonucleares quanto heteronucleares, confirmando a presença de subunidades características das feofitinas nas misturas analisadas.

5.4.1 Caracterização da classe das feofitinas na amostra TTFD1

Nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (**Figuras 22 e 23**) da amostra **TTFD1** foram observados sinais em algumas regiões que são características das feofitinas. À vista disso, na região de campo alto do espectro de hidrogênio pode-se observar o sinal (**Figura 24**) com δ_{H} -1,61 ppm, característico dos hidrogênios situados no interior do macrociclo (**NH**).

Figura 22 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1** evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas

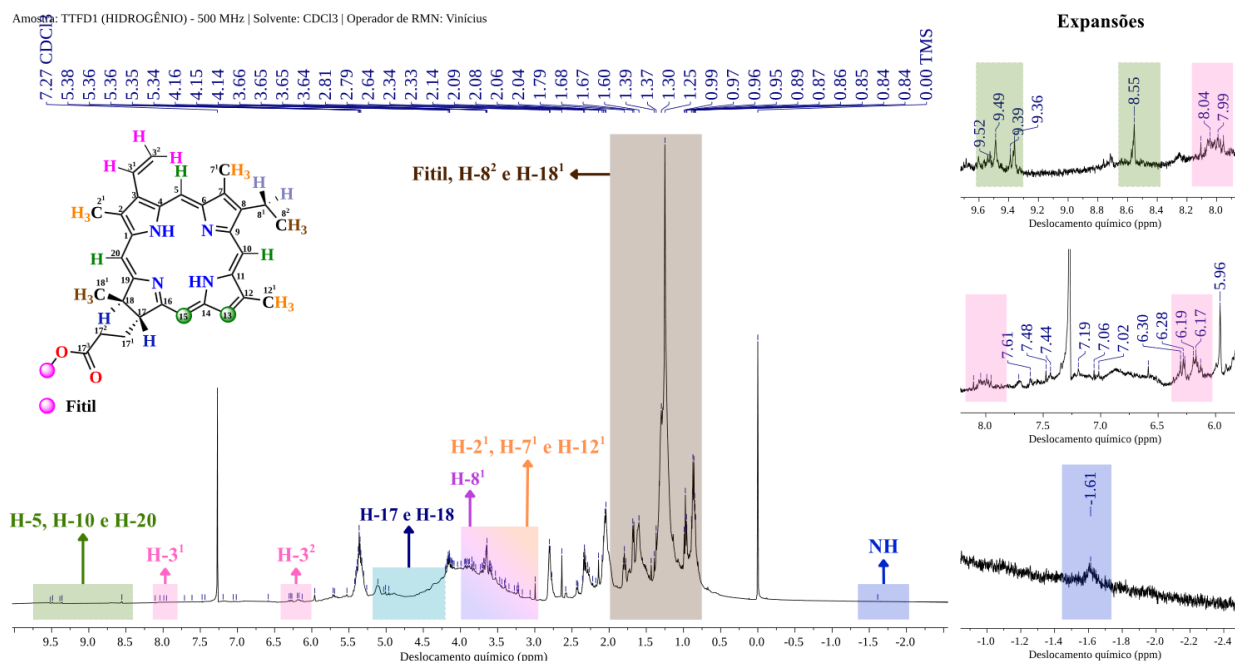


Figura 23 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPTQ (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1** evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas

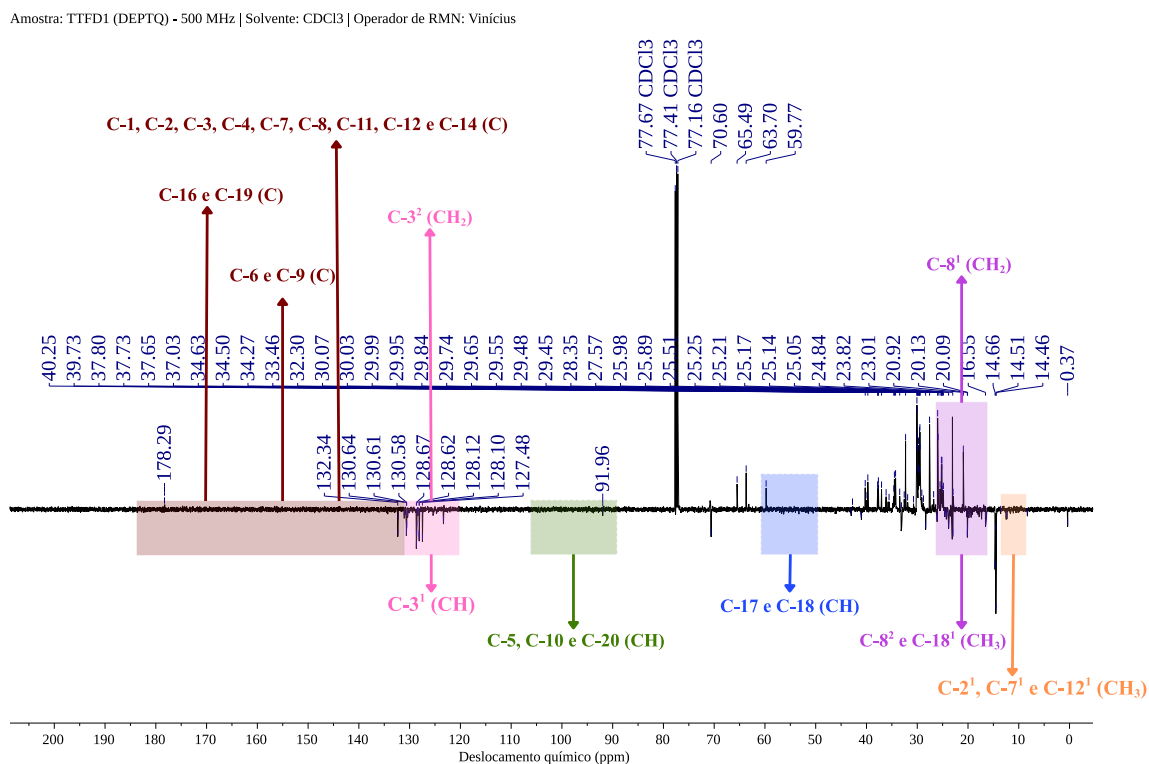
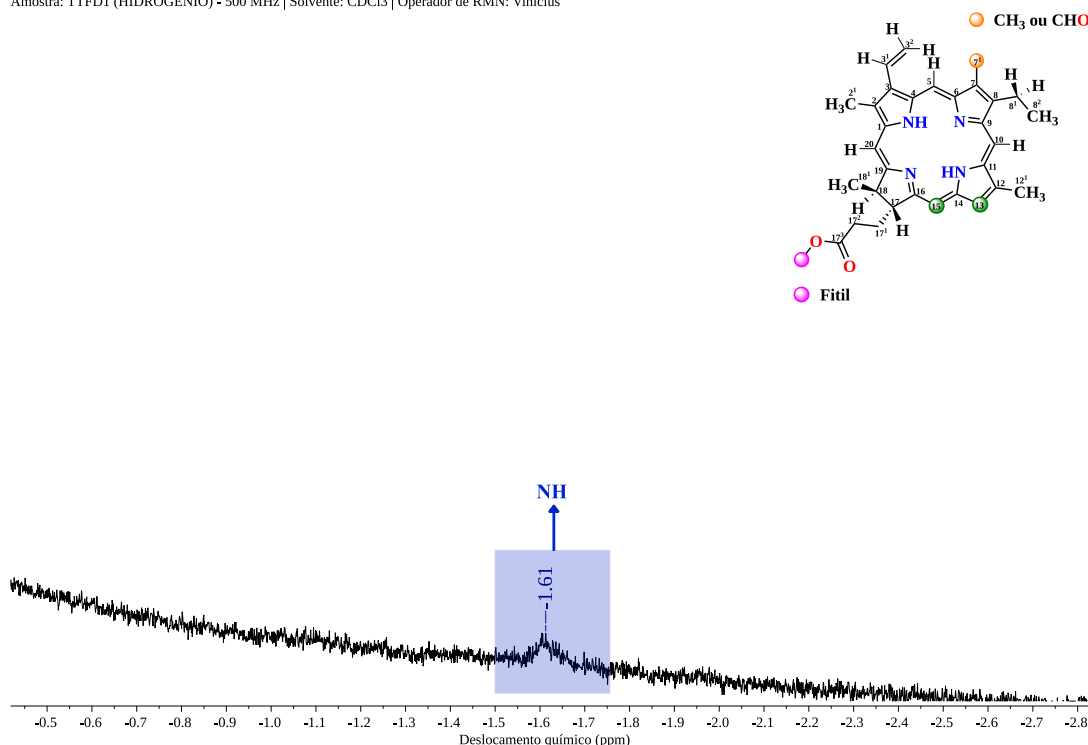


Figura 24 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de -2,8 ppm a -0,5 ppm da amostra **TTFD1**

Amostra: TTFD1 (HIDROGÊNIO) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius



Na ampliação da região contemplada entre 6,1 ppm a 9,7 ppm do espectro de RMN ^1H (**Figura 25**), observaram-se sinais que foram atribuídos aos hidrogênios metínicos **H-5**, **H-10** e **H-20** com deslocamentos químicos (δ_{H}) de 9,36 ppm; 9,49 ppm e 8,55 ppm, respectivamente.

Os deslocamentos atípicos observados para os hidrogênios **H-5**, **H-10**, **H-20** e **NH** podem ser explicados pelo efeito anisotrópico do sistema π conjugado do anel porfirínico. A corrente de anel gerada sob o campo magnético aumenta a blindagem dos hidrogênios internos (**NH**) e reduz a blindagem dos hidrogênios externos que aparecem na região de campo baixo.

Na região entre 6,0 ppm a 8,0 ppm (**Figura 25**), pode-se observar sinais que corroboram com a presença do núcleo vinílico (**H-3¹** e **H-3²**). No DEPTQ buscou-se pelos δ_{C} **C-5**, **C-10**, **C-20**, **C-3¹** e **C-3²**. No entanto, não foram encontrados sinais compatíveis com esses carbonos. Assim, o estabelecimento das correlações diretas (1J) foi essencial para confirmar essas subunidades pelo mapa de contorno HSQC (**Figura 26**).

Com base no exposto, foram atribuídos no HSQC as seguintes correlações diretas: $\delta_{\text{H-20/C-20}}$ 8,55 ppm/93,3 ppm; $\delta_{\text{H-5/C-5}}$ 9,34 ppm/97,4 ppm; $\delta_{\text{H-10/C-10}}$ 9,48 ppm/104,5 ppm; $\delta_{\text{H-3¹/C-3¹}}$ 7,99 ppm/128,9 ppm; $\delta_{\text{H-3²/C-3²}}$ 6,30 ppm/122,6 ppm e 6,18 ppm/122,9 ppm. Além disso, pode-se observar um sinal característico da feofitina *a* com $\delta_{\text{H-13²/C-13²}}$ 6,27 ppm/64,9 ppm.

Figura 25 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 6,1 ppm a 9,7 ppm da amostra **TTFD1**

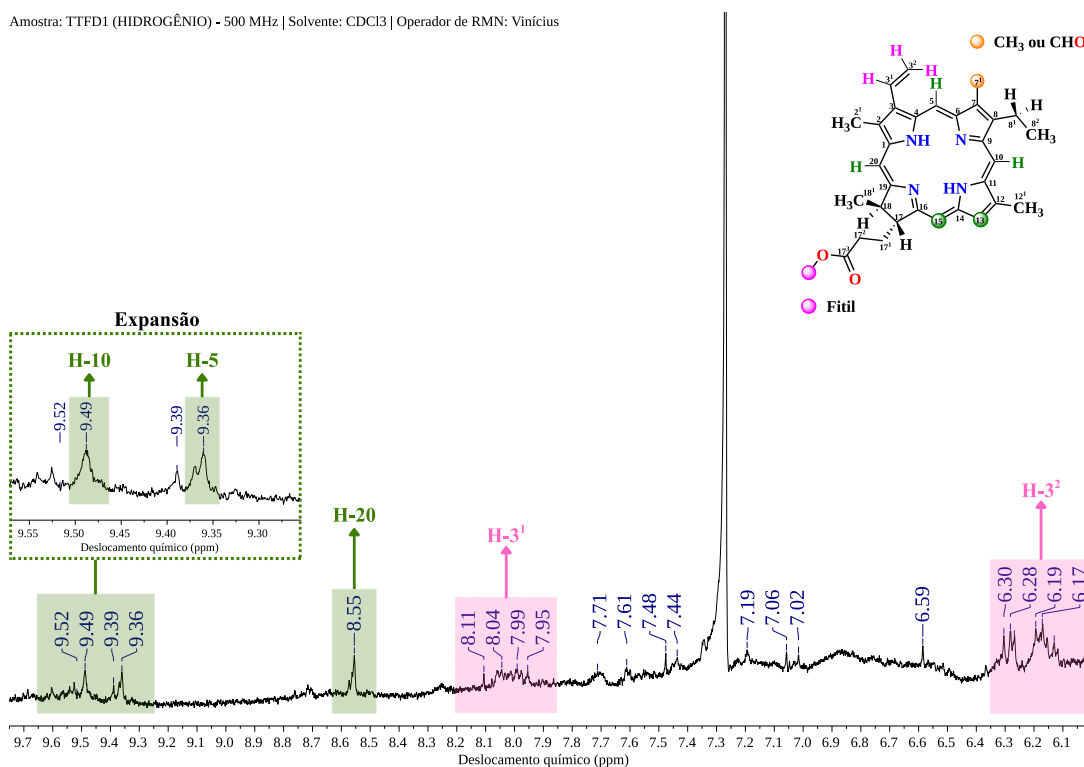
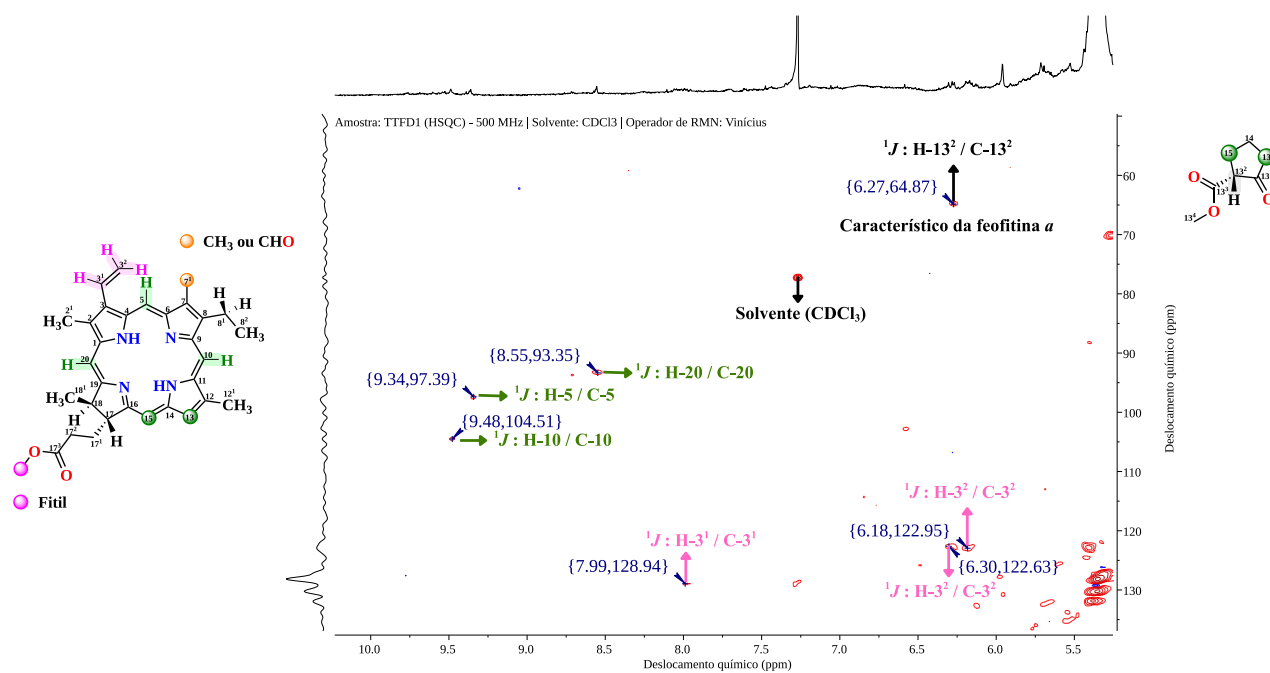


Figura 26 - Mapa de contorno do experimento HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1** (500/125 MHz, CDCl_3) com expansão na região entre 5,5 ppm a 10 ppm (^1H) e 50 ppm a 140 ppm (^{13}C)

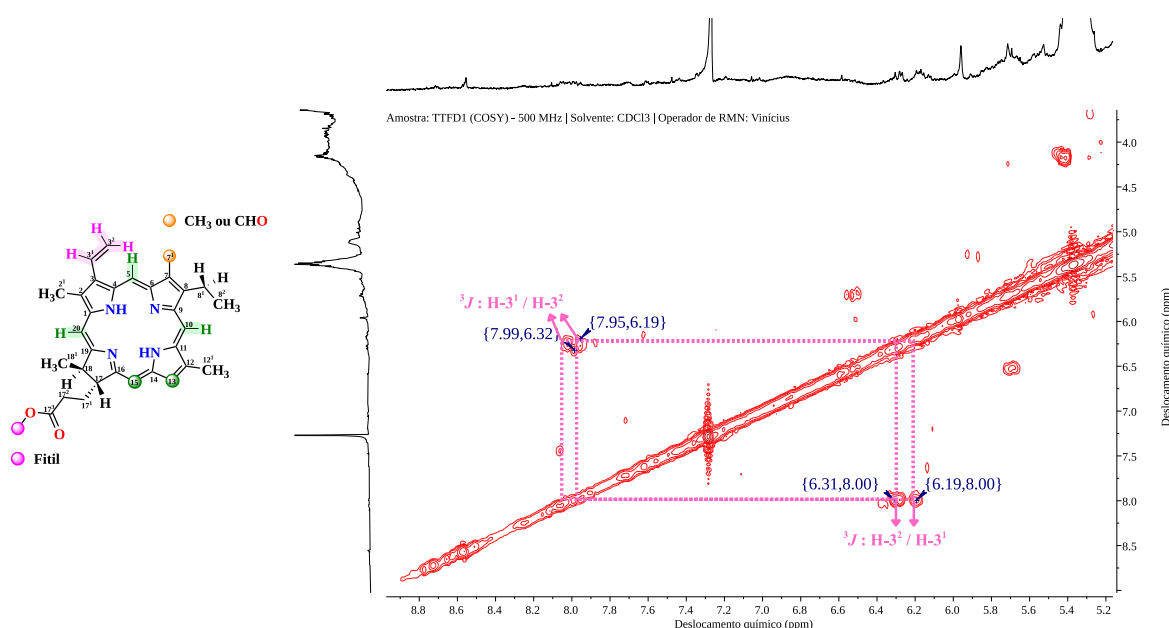


Apesar de apresentar um sinal de deslocamento químico característico da feofitina α ,

com $\delta_{H-13^2/C-13^2}$ 6,29 ppm/64,9 ppm, não foram observados outros sinais característicos para confirmar a presença desse metabólito.

Além disso, no mapa de contorno HMBC não foram observados acoplamentos a longa distância (2J e 3J) com os carbonos e hidrogênios metínicos (**5**, **10**, **20**) e vinílicos (**3¹** e **3²**). Contudo, no COSY (**Figura 27**) observou-se o acoplamento a longa distância (3J) entre os hidrogênios vinílicos **H-3¹** e **H-3²**, confirmando essa subunidade.

Figura 27 - Mapa de contorno do experimento COSY (1H - 1H) da amostra **TTFD1** (500 MHz, $CDCl_3$) com expansão na região entre 5,2 ppm a 8,8 ppm (1H) e 4,0 a 9,0 ppm (1H)



Conforme ilustrado na **Figura 28**, a região de 3 a 4 ppm apresentou alta complexidade. Apesar disso, pode-se identificar os sinais dos hidrogênios metílicos **H-2¹** (δ_H 3,39 ppm) e **H-7¹** (δ_H 3,23 ppm). No DEPTQ (**Figura 29**), por sua vez, pode-se identificar sinais compatíveis com δ_C das metilas **CH₃-2¹** e **12¹** em torno de 12 ppm.

No mapa de contorno HSQC (**Figura 30**), foi possível identificar e confirmar os hidrogênios e carbonos: 1J : **H-2¹/C-2¹** (3,39 ppm/12,1 ppm), 1J : **H-7¹/C-7¹** (3,22 ppm/11,3 ppm), 1J : **H-12¹/C-12¹** (3,65 ppm/12,1 ppm). Ademais, pode-se observar 1J : **H-8¹ / C-8¹** (3,67 ppm/19,6 ppm).

O carbono 7¹ apresenta duas possibilidades como substituinte, que são grupamento metila e aldeído (Amorim *et al.*, 2014). No entanto, nesse trabalho não foram identificados sinais característicos de aldeído.

Figura 28 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 2,95 ppm a 4,05 ppm da amostra **TTFD1**

Amostra: TTFD1 (HIDROGÊNIO) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius

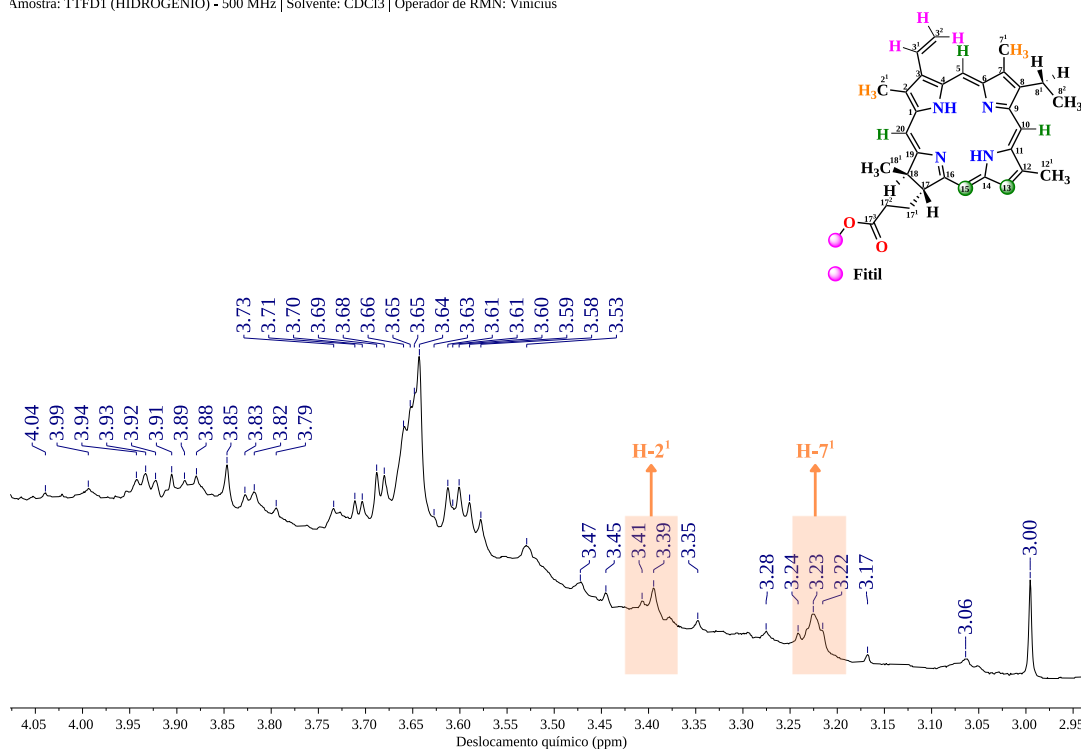


Figura 29 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C - DEPTQ (125 MHz, CDCl_3) na faixa de 10 ppm a 21,5 ppm da amostra **TTFD1**

Amostra: TTFD1 (DEPTQ) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius

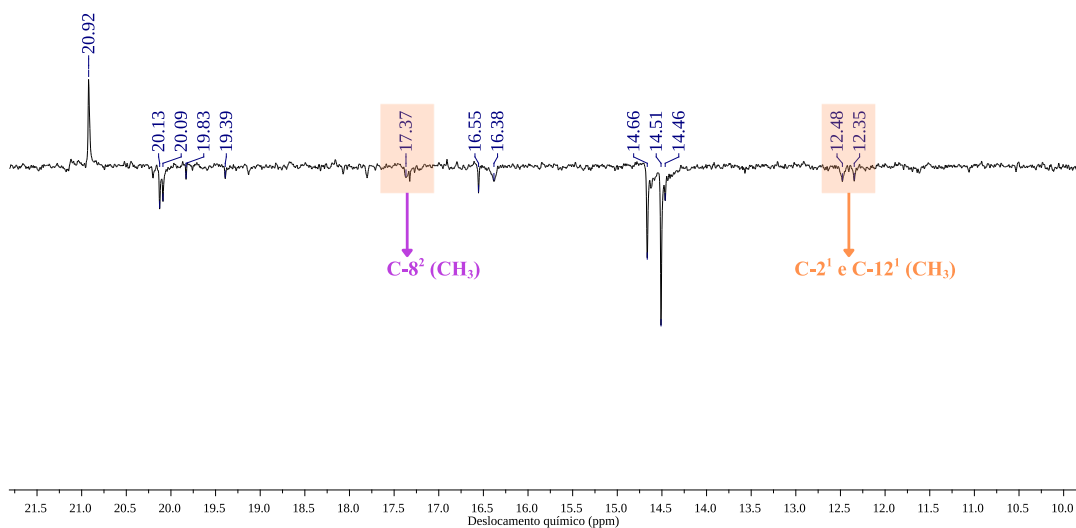
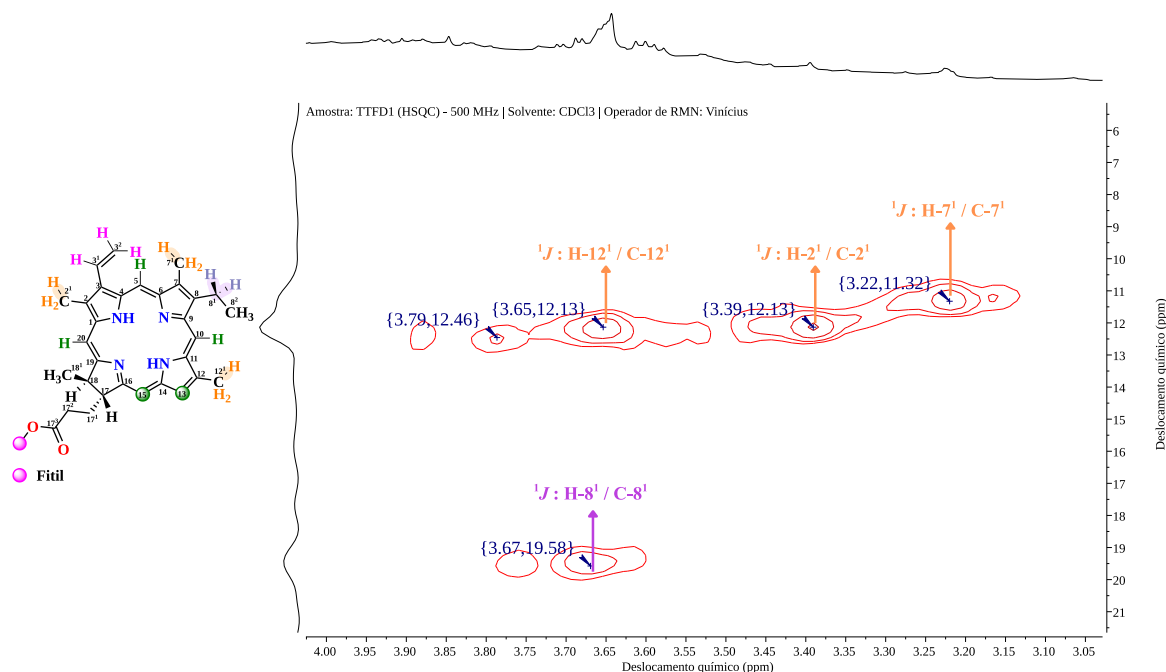


Figura 30 - Mapa de contorno do experimento HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1** (500/125 MHz, CDCl_3) com expansão na região entre 3,05 ppm a 4 ppm (^1H) e 6 ppm a 22 ppm (^{13}C)



No mapa de contorno HMBC (**Figura 31**) pode-se identificar os carbonos quaternários **C-2**, **C-3**, **C-7**, **C-8**, **C-11**, **C-12** e **C-13** através dos seguintes acoplamentos: 2J : **H-2**¹ / **C-2**: 3,39 ppm/131,9 ppm; 3J : **H-2**¹ / **C-3**: 3,39 ppm/136,2 ppm; 2J : **H-7**¹ / **C-7**: 3,22 ppm/136,2 ppm; 3J : **H-7**¹ / **C-8**: 3,22 ppm/145,3 ppm; 3J : **H-12**¹ / **C-11**: 3,65 ppm/138,0 ppm; 2J : **H-12**¹ / **C-12**: 3,66 ppm/128,8 ppm e 3J : **H-12**¹ / **C-13**: 3,68 ppm/128,8 ppm. Além disso, pode-se observar o acoplamento a longa distância 3J : **H-13**⁴/ **C-13**³ (3,84 ppm / 170,0 ppm), característico da feofitina *a*.

Os sinais dos hidrogênios e carbonos **17** e **18** (**Figura 32**) não foram detectados no espectro 1D de hidrogênio, contudo, foram observados no mapa de contorno do experimento HSQC (^1H - ^{13}C) com 1J : **H-17**/ **C-17** (4,19 ppm / 51,1 ppm) e 1J : **H-18**/ **C-18** (4,46 ppm / 50,1 ppm). Ademais, pode-se observar um sinal característico do 1J : **H-13**⁴/ **C-13**⁴ (3,84 ppm / 53,1 ppm), característico da feofitina *a*.

No espectro de RMN ^1H unidimensional (**Figura 33**) pode-se observar dois sinais com δ_{H} 1,67 ppm (d) e δ_{H} 1,79 ppm (t), compatíveis com os **H-18**¹ e **H-8**², respectivamente. Além disso, com relação ao grupamento fitil, tem-se sinais compatíveis com as metilas **H-17**¹⁹, **H-17**²¹, **H-17**²², **H-17**²³ em torno de 0,79 a 0,87 ppm. Os hidrogênios metilênicos e metínicos, por sua vez, apresentam sinal em torno de 1,25 ppm.

Apesar de alguns sinais não terem sido estabelecidos, o conjunto de dados relatado coincide com a estrutura do esqueleto básico das feofitinas isoladas por Amorim *et al.*, (2014).

Assim, as atribuições estabelecidas (**Tabela 6**) confirmam a presença dessa classe de metabólito na constituição da amostra **TTFD1**.

Figura 31 - Mapa de contorno do experimento HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1** (500/125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,90 ppm a 4,10 ppm (^1H) e 110 ppm a 175 ppm (^{13}C)

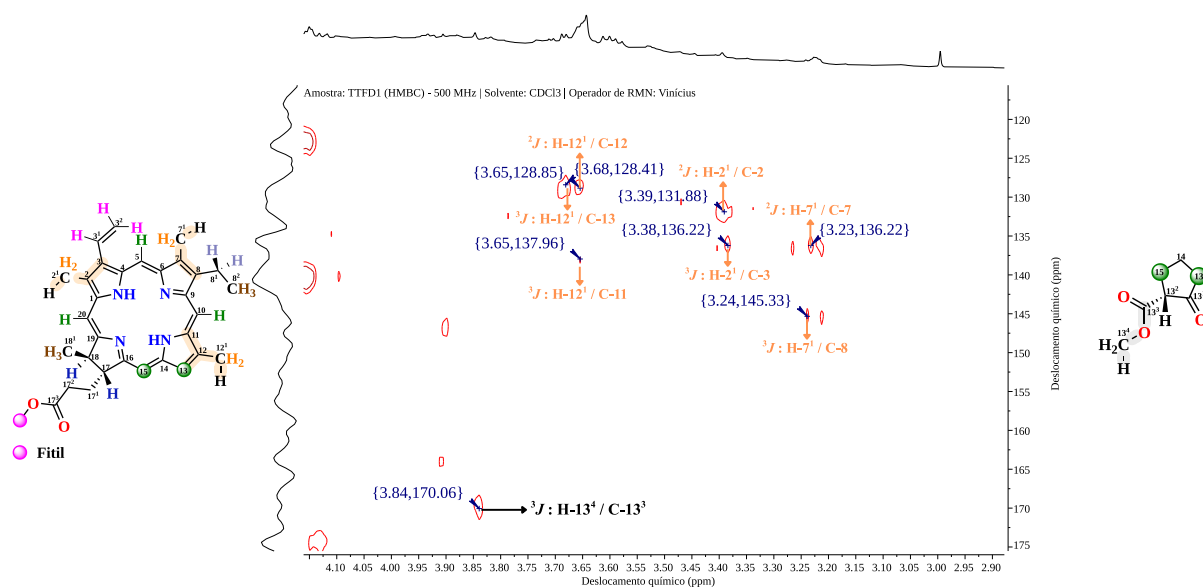


Figura 32 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,75 ppm a 4,65 ppm (^1H) e 43 ppm a 55 ppm (^{13}C)

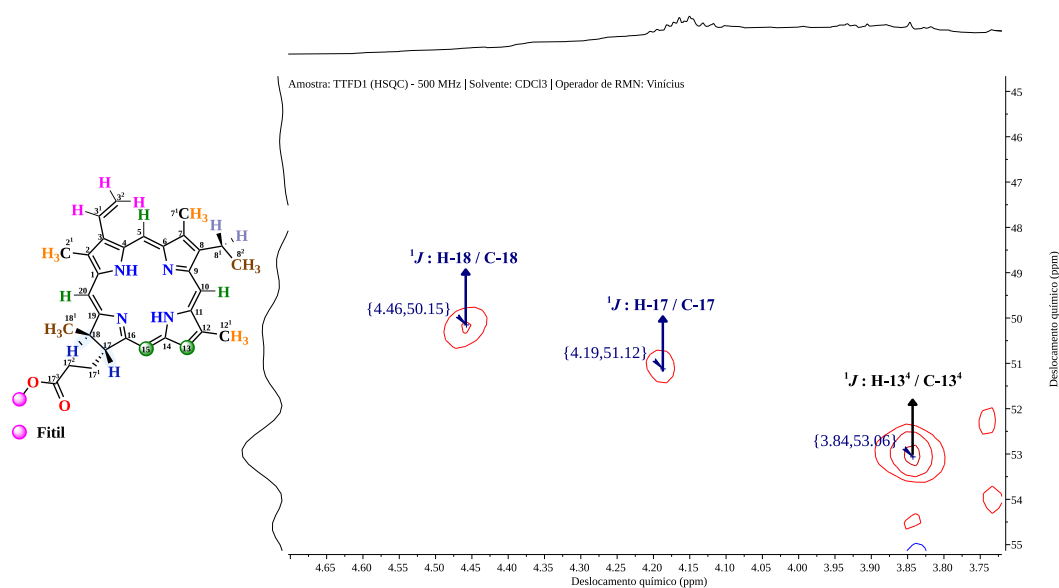


Figura 33 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 0 ppm a 2,1 ppm da amostra **TTFD1**

Amostra: TTFD1 (HIDROGÊNIO) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinícius

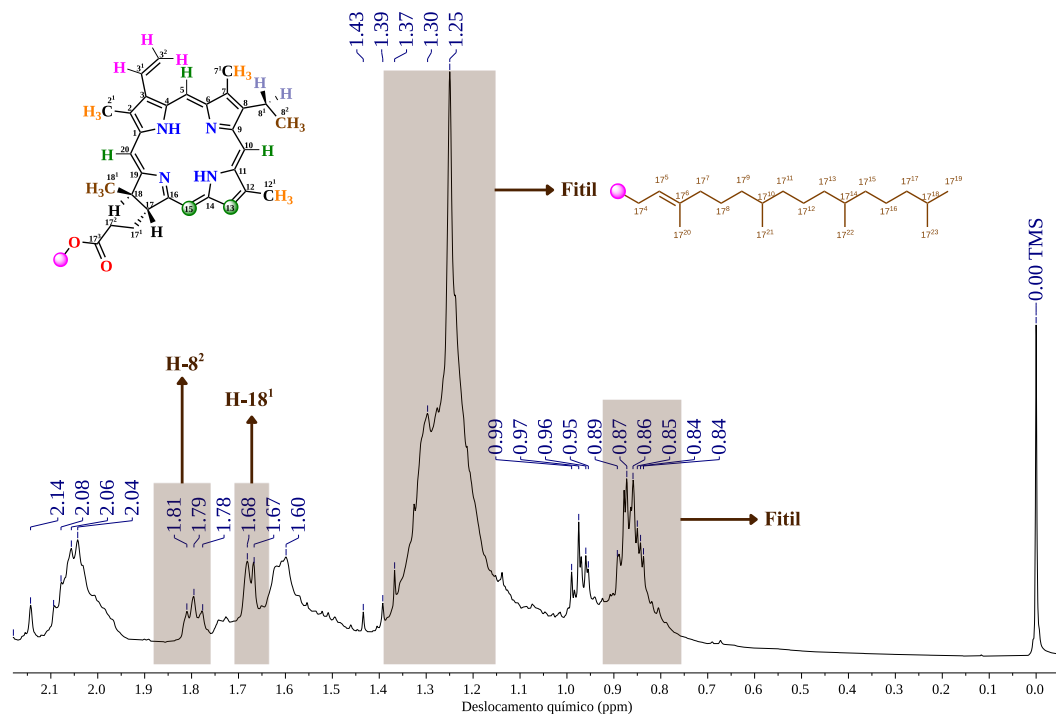


Tabela 6 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1** comparados com os dados de Amorim *et al.*, (2014)

C	TTFD1				Amorim <i>et al.</i> , (2014)	
	^1H	^{13}C	HMBC	COSY	^1H	^{13}C
1	-	-	-	-	-	142,1
2	-	131,9	H-2 ¹	-	-	132,0
2 ¹	3,39 (sl)	12,1	-	-	3,39 (s)	12,1
3	-	136,2	H-2 ¹	-	-	136,4
3 ¹	7,99 (m)	128,9	-	H-3 ²	7,96 (dd, 18 e 12 Hz)	129,0
3 ²	6,18 (m)	122,9	-	H-3 ¹	6,15 (dd, 12 e 2 Hz)	123,0
3 ²	6,30 (m)	122,6	-	H-3 ¹	6,26 (dd, 18 e 2 Hz)	123,0
4	-	-	-	-	-	136,6
5	9,36 (s)	97,4	-	-	9,49 (s)	97,5
6	-	-	-	-	-	155,5
7	-	136,0	H-7 ¹	-	-	136,4
7 ¹	3,23 (sl)	11,3	-	-	3,20 (s)	11,2
8	-	145,3	H-7 ¹	-	-	145,1
8 ¹	3,67 (m)	19,6	-	-	3,66 (q, 8Hz)	19,4
8 ²	1,79 (t)	-	-	-	1,81 (t, 8Hz)	17,4
9	-	-	-	-	-	149,9
10	9,49 (s)	104,5	-	-	9,49 (s)	104,4
11	-	138,0	H-12 ¹	-	-	137,9
12	-	128,8	H-12 ¹	-	-	129,0

12¹	3,65 (m)	12,1	-	-	3,88 (s)	12,2
13	-	128,8	-	-	-	129,0
13¹	-	-	-	-	-	189,9
13²	6,27 (m)	64,9	-	-	6,26 (s)	64,7
13³	-	170,0	H-13 ⁴	-	-	172,9
13⁴	3,84 (s)	53,1	-	-	3,67 (s)	52,9
14	-	-	-	-	-	149,1
15	-	-	-	-	-	104,9
16	-	-	-	-	-	161,1
17	4,19 (m)	51,1	-	-	4,21 (m)	51,2
18	4,46 (m)	50,1	-	-	4,44 (m)	50,2
18¹	1,67 (d)	-	-	-	1,68 (d, 8Hz)	22,7
19	-	-	-	-	-	169,5
20	8,55 (s)	93,3	-	-	8,54 (s)	97,5
NH	-1,61 (sl)	-	-	-	-1,65 (sl)	-

5.4.1.1 Perfil químico da sub-partição TTFD1-5 obtida após cromatografia em coluna

A amostra **TTFD1** foi submetida a cromatografia em coluna para fracionar a matriz e concentrar substâncias majoritárias. No total, foram obtidas nove sub-partições com perfis distintos, destas a sub-partição **TTFD1-5** foi selecionada para análise espectroscópica por apresentar espectros mais informativos.

Assim sendo, os espectros de RMN ¹H (**Figura 34**) e DEPTQ (**Figura 35**) de **TTFD1-5** exibiram sinais compatíveis com anel porfirínico. Essa amostra apresentou perfil menos complexo quando comparada com sua matriz (**TTFD1**), isso favoreceu a observação de sinais não identificados anteriormente.

No espectro de RMN ¹H foi possível notar sinal característico dos hidrogênios internos ao anel (**NH**) com δ_H -1,60 ppm (**Figura 36**), típico de feofitina. Na região de campo baixo (**Figura 37**), foram observados sinais referentes aos hidrogênios metínicos **H-5**, **H-10** e **H-20** com δ_H 9,32 ppm, 9,46 ppm e 8,54 ppm, respectivamente. Além disso, pode-se observar sinais na região característica do núcleo vinílico (**H-3¹** e **H-3²**), contudo, pelo excesso de sinais os valores de deslocamento químico desses hidrogênios foram atribuídos pelo mapa de contorno HSQC.

No DEPTQ (**Figura 38**) foram encontrados os carbonos **C-5** (97,7 ppm), **C-10** (104,6 ppm), **C-20** (93,3 ppm), **C-3¹** (130,2 ppm) e **C-3²** (123,0 ppm), além disso, encontrou-se os carbonos quaternários **C-3**, **C-4** e **C-7** (136,5 ppm) e **C-11** (138,1 ppm).

Devido a presença de multipletos na região de 6 a 8 ppm foram realizadas as atribuições inequívocas dos hidrogênios vinílicos (**H-3¹** e **H-3²**) pelo mapa de contorno HSQC (**Figura 39**) e a confirmação dessa subunidade foi realizada pelo acoplamento (³J) observado no COSY

Figura 36 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de -2,8 ppm a -0,4 ppm da amostra **TTFD1-5**

Amostra: TTFD1-5 (Hidrogênio) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinícius

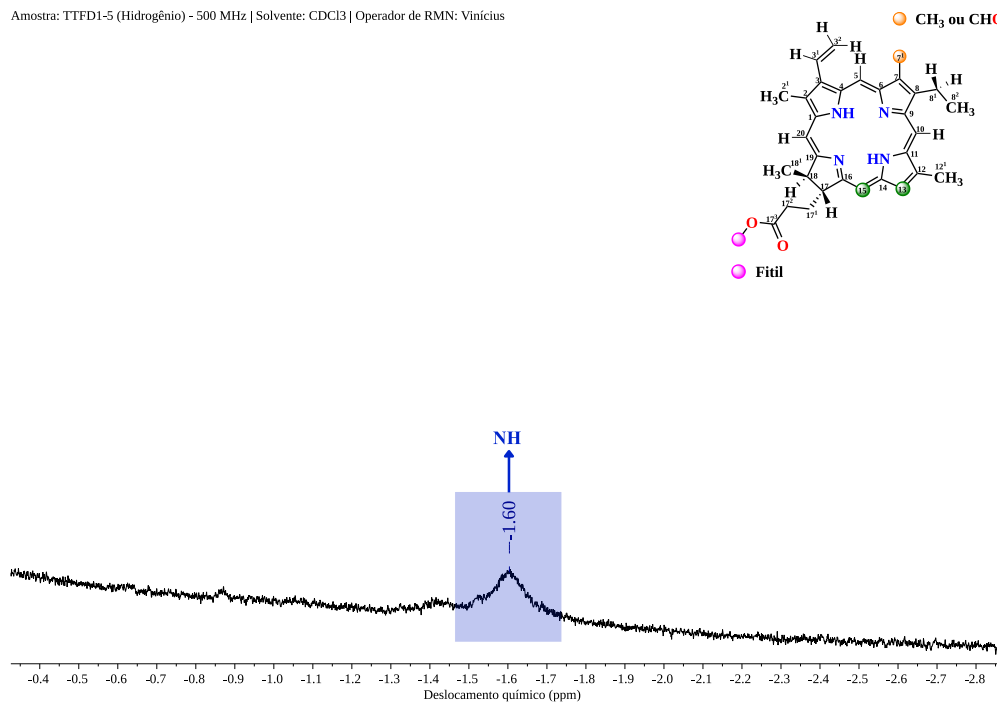


Figura 37 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 5,8 ppm a 10,0 ppm da amostra **TTFD1-5**

Amostra: TTFD1-5 (Hidrogênio) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinícius

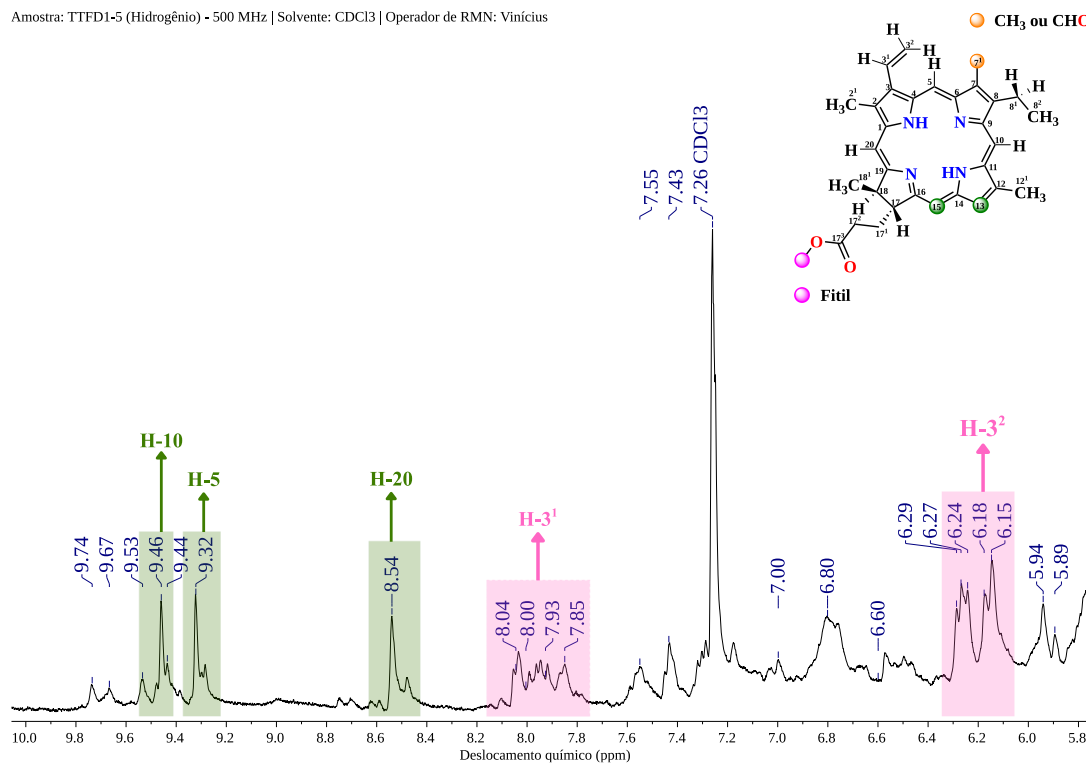


Figura 38 - Expansão do espectro de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1-5** na faixa de 92 ppm a 140 ppm

Amostra: TTFD1-5 (DEPTQ) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius

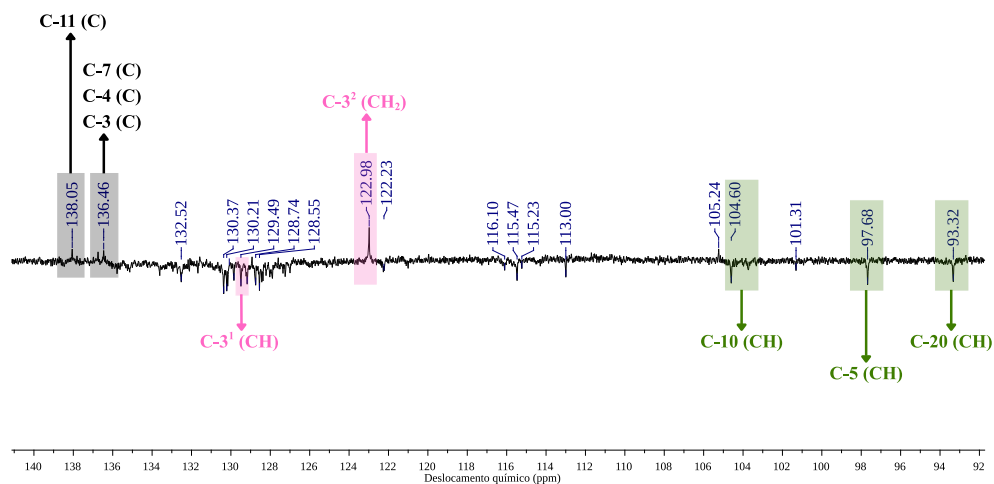


Figura 39 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,8 ppm a 10,0 ppm (^1H) e 50 ppm a 140 ppm (^{13}C)

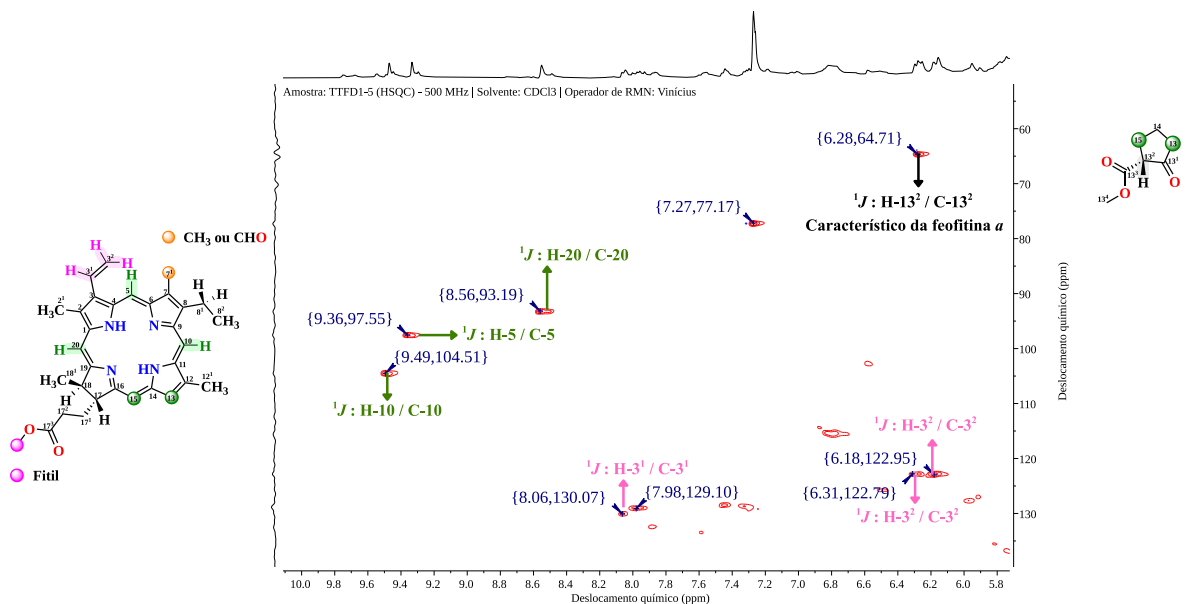
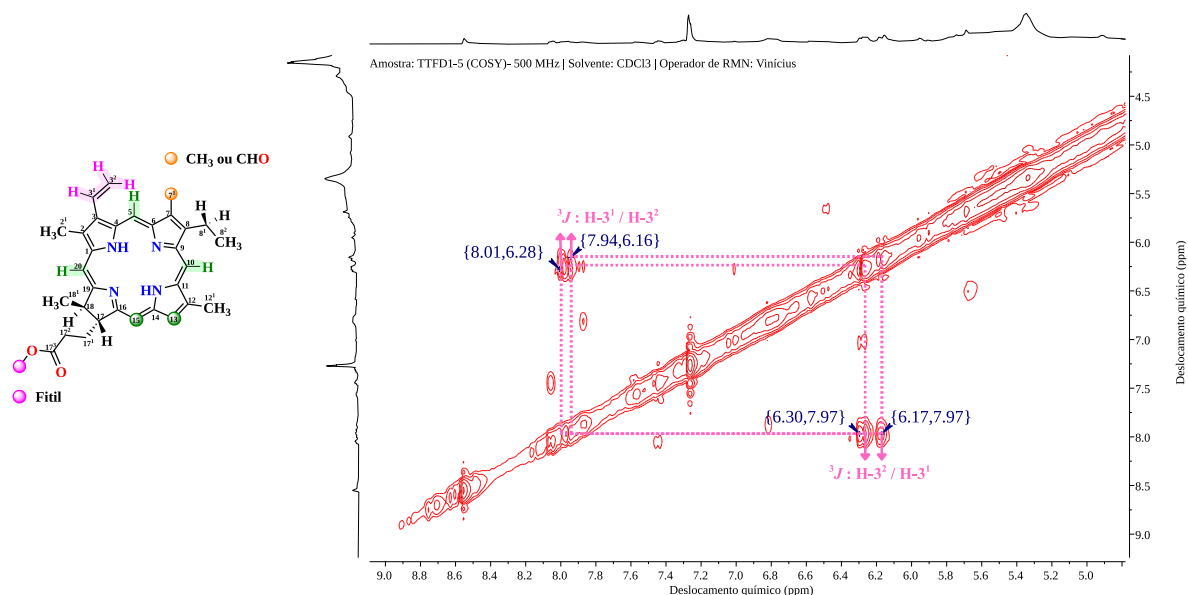
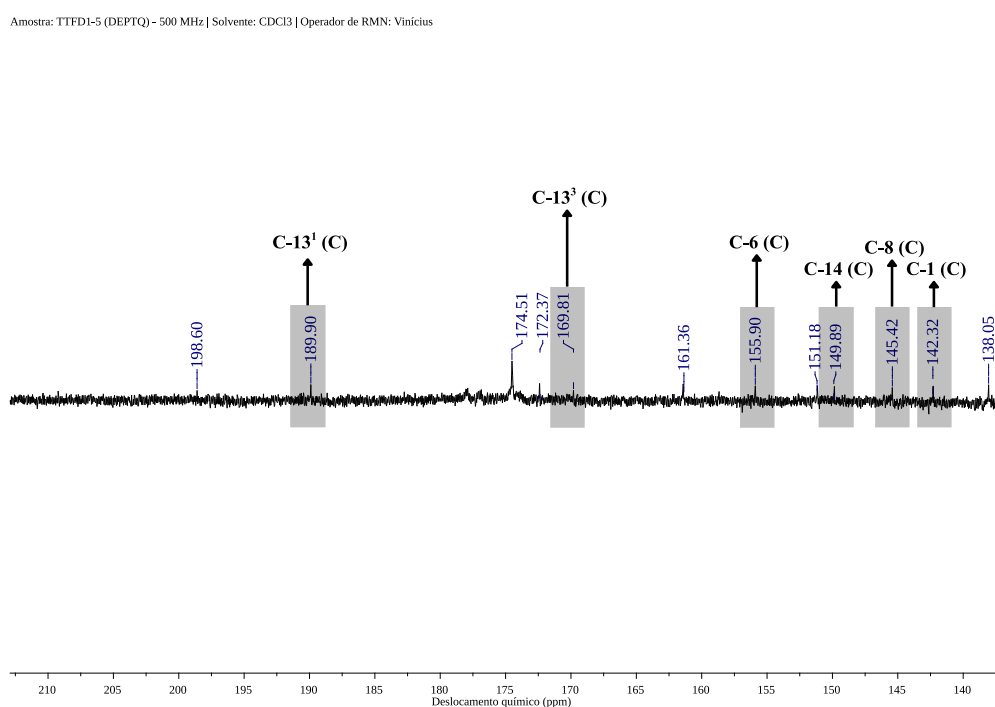


Figura 40 - Mapa de contorno COSY (^1H - ^1H) da amostra **TTFD1-5** (500 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,0 ppm a 9,0 ppm (^1H) e 4,0 ppm a 9,5 ppm (^1H)



Na região de 135 ppm a 210 ppm no DEPTQ (**Figura 41**) foram identificados os carbonos quaternários **C-1** (142,3 ppm), **C-6** (155,9 ppm), **C-8** (145,4 ppm) e **C-14** (149,9 ppm). Além do mais, pode-se observar sinais da carbonila de cetona pentacíclica conjugada **C-13¹** (189,9 ppm) e da carbonila de éster **C-13³** (169,8 ppm), ambas características da feofitina *a*.

Figura 41 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1-5** na faixa de 135 ppm a 210 ppm

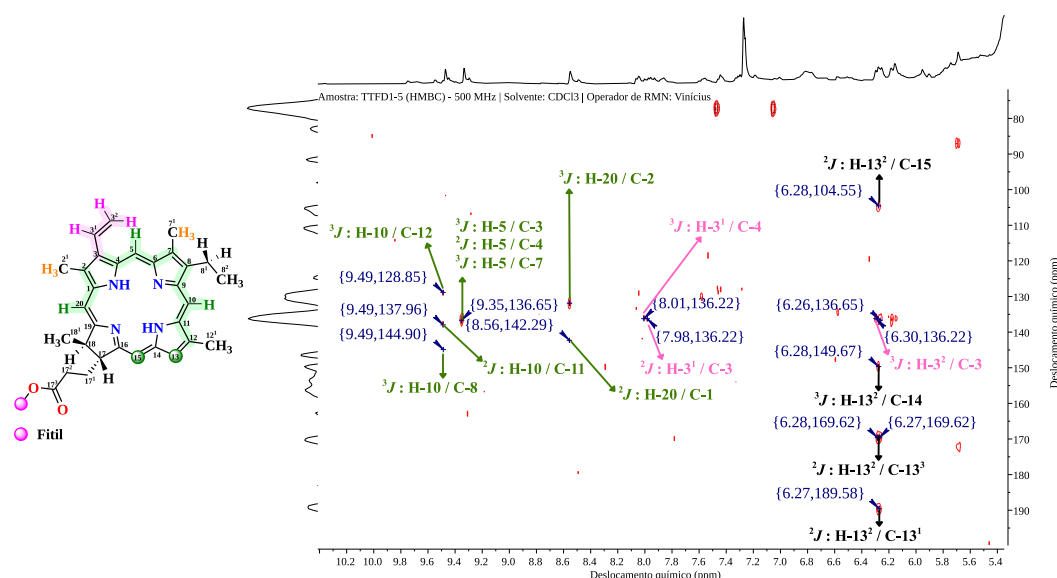


No espectro HMBC (**Figura 42**) pode-se identificar os carbonos quaternários **C-1**, **C-2**, **C-3**, **C-4**, **C-7**, **C-8**, **C-11** e **C-12**, através dos seguintes acoplamentos: 2J : **H-20** / **C-1** : 8,56 ppm/142,3 ppm; 3J : **H-20** / **C-2** : 8,56 ppm/131,9 ppm; 2J : **H-5** com os carbonos **C-3**, **C-4** e **C-7** : 9,35 ppm / 136,6 ppm; 3J : **H-10** / **C-8** : 9,49 ppm/144,9 ppm; 3J : **H-10** / **C-11** : 9,49 ppm/138,0 ppm; 2J : **H-10** / **C-12** : 9,49 ppm / 128,8 ppm e 2J : **H-10** / **C-13** : 9,49 ppm / 128,8 ppm.

Ademais, pode-se observar acoplamentos com os hidrogênios vinílicos 3J : **H-3¹**/ **C-4** (8,01 ppm / 136,2 ppm), 2J : **H-3¹**/ **C-3** (7,98 ppm / 136,2 ppm) e 3J : **H-3²**/ **C-3** (6,30 ppm / 136,2 ppm).

Além do mais, pode-se observar acoplamentos característicos da feofitina *a*, os quais foram: 2J : **H-13²**/ **C-15** (6,28 ppm / 104,5 ppm); 3J : **H-13²**/ **C-14** (6,28 ppm/149,7 ppm); 2J : **H-13²**/ **C-13³** (6,28 ppm / 169,6 ppm) e 2J : **H-13²**/ **C-13¹** (6,27 ppm/189,6 ppm). A partir disso, foi possível detectar sinais nos espectros da sub-partição **TTFD1-5**, os quais não haviam sido detectados nos espectros da partição **TTFD1**.

Figura 42 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1-5** (500 / 125MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,4 ppm a 10,2 ppm (^1H) e 70 ppm a 200 ppm (^{13}C)



Na região de 3,0 – 4,0 ppm (**Figura 43**) pode-se observar os sinais das metilas **H-2¹**(3,38 ppm) e **H-7¹** (3,19 ppm). Outros sinais presentes nessa região não foram identificados no espectro unidimensional devido à alta complexidade.

No DEPTQ (**Figura 44**) foram observados os sinais característicos de **C-2¹** (12,2 ppm), **C-7¹** (11,4 ppm), **C-8¹** (19,6 ppm), **C-8²** (17,5 ppm) e **C-12¹** (12,2 ppm). Na região expandida,

pode-se observar também sinais característicos dos carbonos **C-17** (50,3 ppm), **C-18** (51,2 ppm), **C-13⁴** (53,0 ppm) e **C-13²** (64,1 ppm).

Figura 43 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 2,90 ppm a 4,20 ppm da amostra **TTFD1-5**

Amostra: TTFD1-5 (Hidrogênio) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius

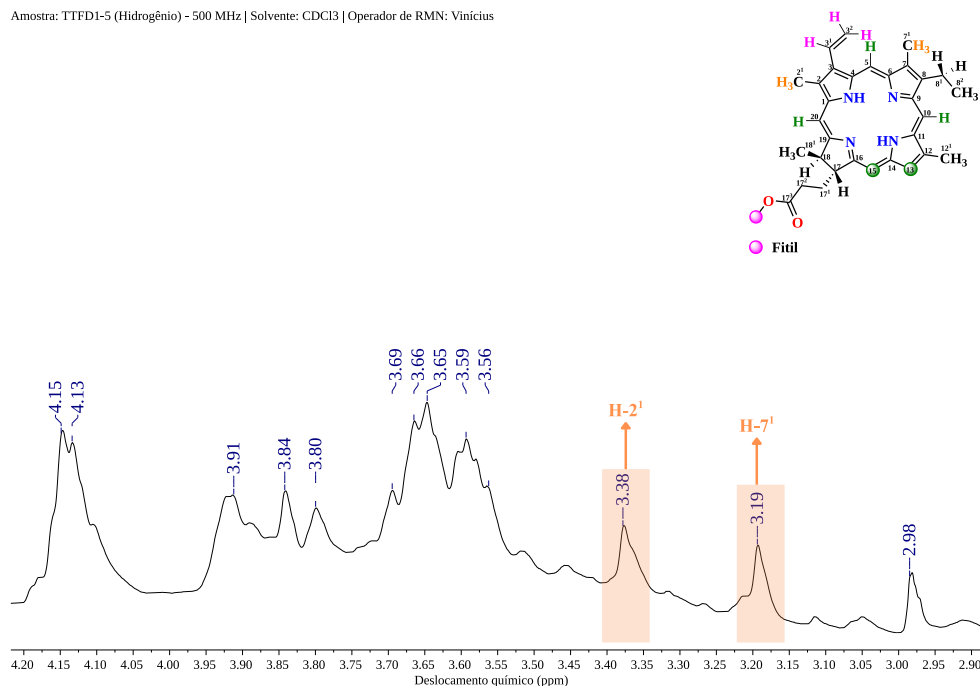
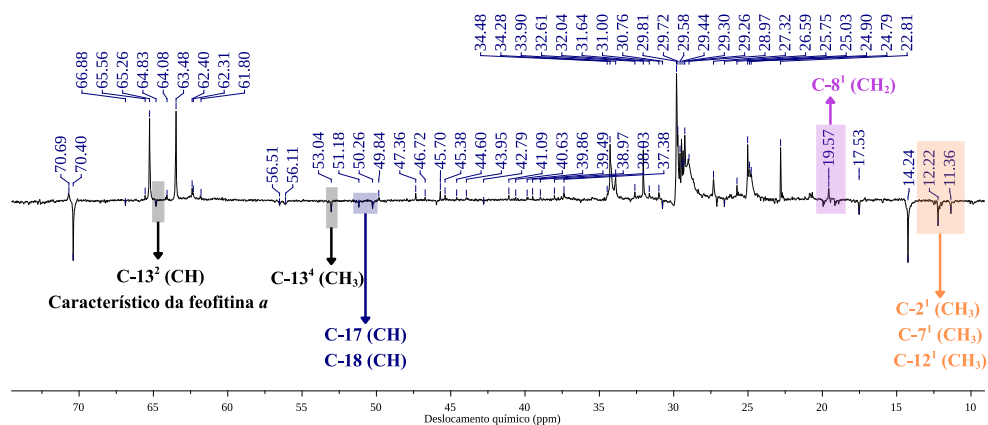


Figura 44 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1-5** na faixa de 10 a 80 ppm

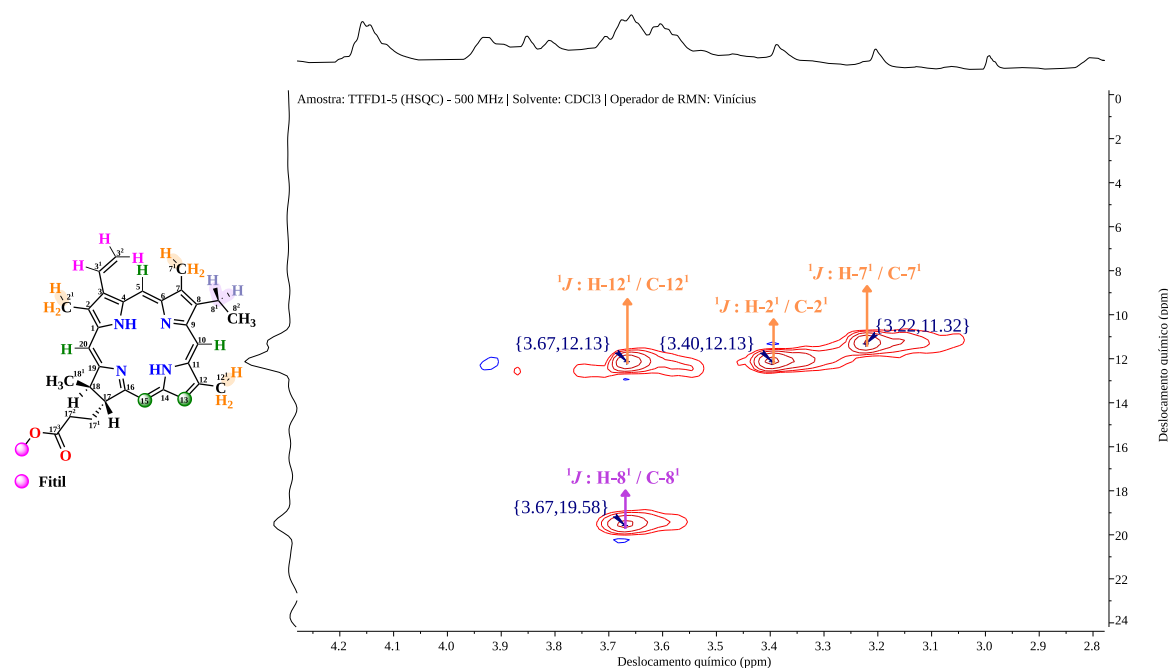
Amostra: TTFD1-5 (DEPTQ) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius



A atribuição direta referentes a essas metilas, assim como, de **H-8¹/C-8¹** ocorreram

através do HSQC (**Figura 45**) através dos seguintes acoplamentos: 1J : **H-2¹/C-2¹** (3,40 ppm/12,1 ppm); 1J : **H-7¹/C-7¹** (3,22 ppm/11,3 ppm); 1J : **H-12¹/C-12¹** (3,67 ppm/12,1 ppm) e 1J : **H-8¹/C-8¹** (3,67 ppm/19,6 ppm).

Figura 45 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,8 ppm a 4,2 ppm (^1H) e 0 ppm a 24 ppm (^{13}C)



No espectro HMBC pode-se observar os sinais dos carbonos quaternários através dos acoplamentos a longa distância com os hidrogênios metílicos **H-12¹**, **H-2¹** e **H-7¹** e o metilênico **H-8¹** (**Figura 46**). Sendo assim, notou-se os seguintes acoplamentos: 2J : **H-2¹ / C-2** : 3,39 ppm/131,9 ppm; 3J : **H-2¹ / C-1** : 3,39 ppm/142,3 ppm; 3J : **H-2¹ / C-3** : 3,39 ppm/136,2 ppm; 2J : **H-7¹ / C-7** : 3,21 ppm/136,2 ppm; 3J : **H-7¹ / C-6** : 3,21 ppm/155,7 ppm; 2J : **H-7¹ / C-8** : 3,21 ppm/145,3 ppm; 2J : **H-12¹ / C-12** : 3,67 ppm/ 128,8 ppm; 3J : **H-12¹ / C-13** : 3,67 ppm/ 128,8 ppm; 3J : **H-12¹ / C-11** : 3,67 ppm/ 138,0 ppm; 2J : **H-8¹ / C-8** : 3,66 ppm/ 145,3 ppm e 3J : **H-8¹ / C-9** : 3,66 ppm/ 151,0 ppm. Além disso, o sinal com $\delta_{\text{C/H}}$ 169,6 ppm/3,85 ppm corresponde ao acoplamento dos hidrogênios metílicos **H-13⁴** com a carbonila de éster **C-13³**, confirmando essa subunidade da feofitina *a*.

No HSQC (**Figura 47**) pode-se observar os acoplamentos diretos (1J) entre **H-17/C-17** (4,20 ppm/51,0 ppm), **H-18/C-18** (4,45 ppm/50,1 ppm) e **H-13⁴/C-13⁴** (3,86 ppm/53,1 ppm). Em relação ao substituinte fitil, no espectro 1D (**Figura 48**) foram notados sinais equivalentes em torno de 0,79-0,87 ppm e 1,25 ppm, mas os 2D não foram informativos para conectar o anel porfirínico a essa subunidade. A proposta realizada está coerente com relatado na literatura por

Amorim *et al.*, (2014) e os dados disponibilizados na **Tabela 7**.

Figura 46 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,0 ppm a 4,0 ppm (^1H) e 120 ppm a 180 ppm (^{13}C)

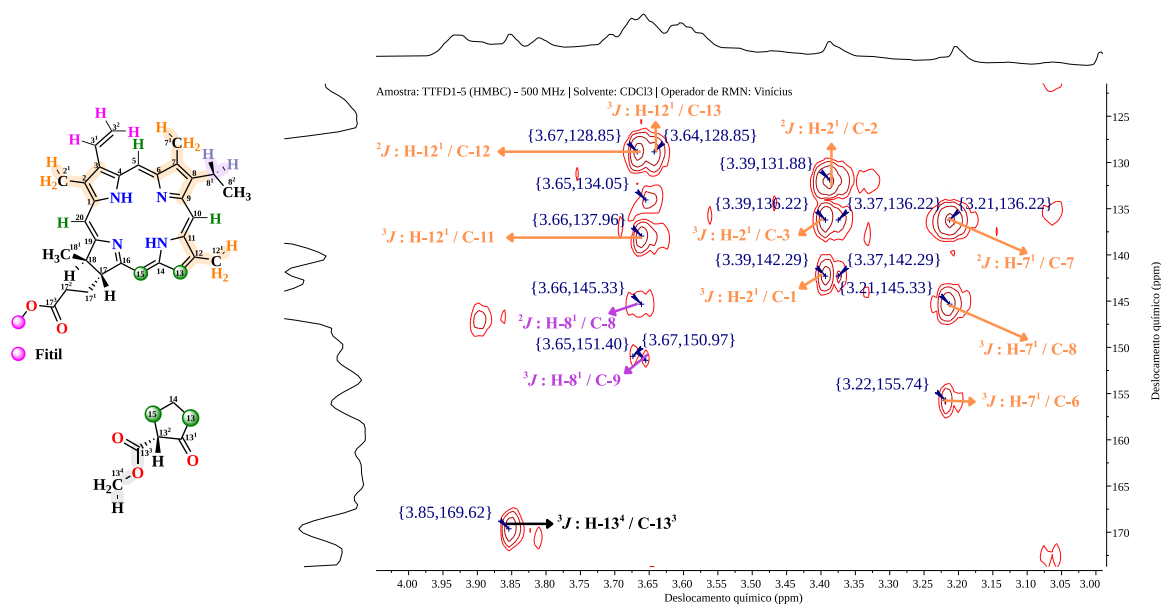


Figura 47 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,05 ppm a 4,70 ppm (^1H) e 42 ppm a 56 ppm (^{13}C)

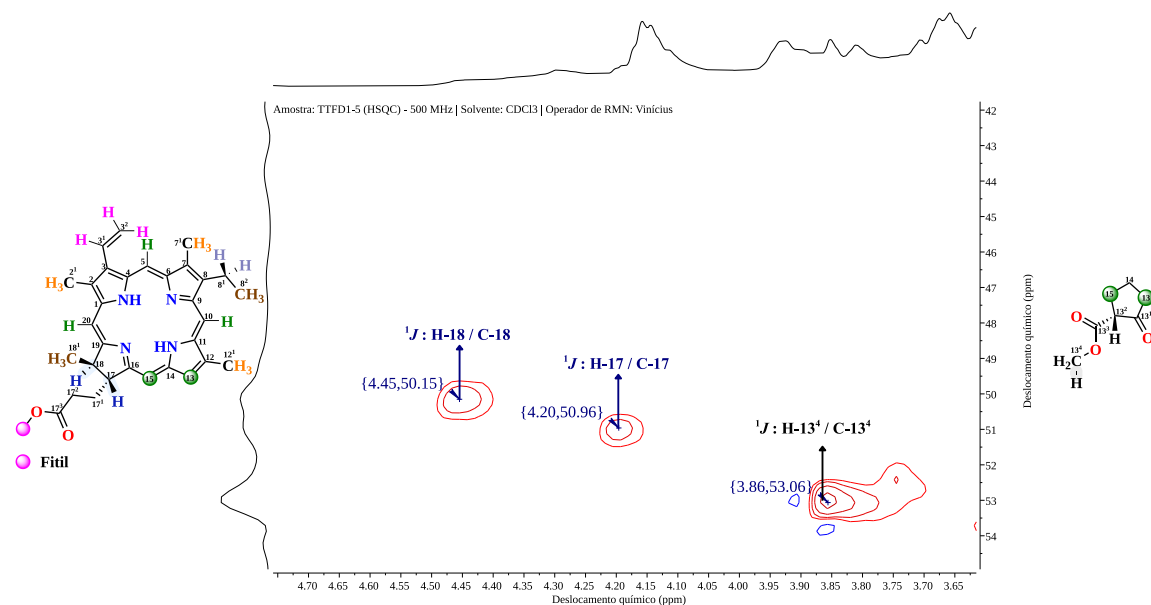


Figura 48 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1-5** na faixa de 0 ppm a 2,4 ppm

Amostra: TTFD1-5 (Hidrogênio) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius

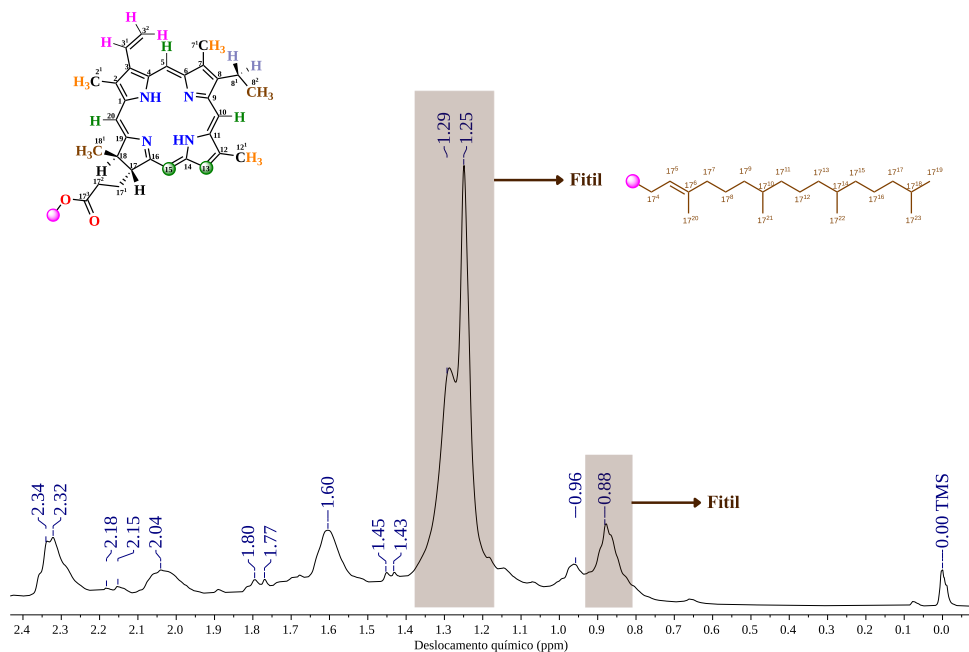
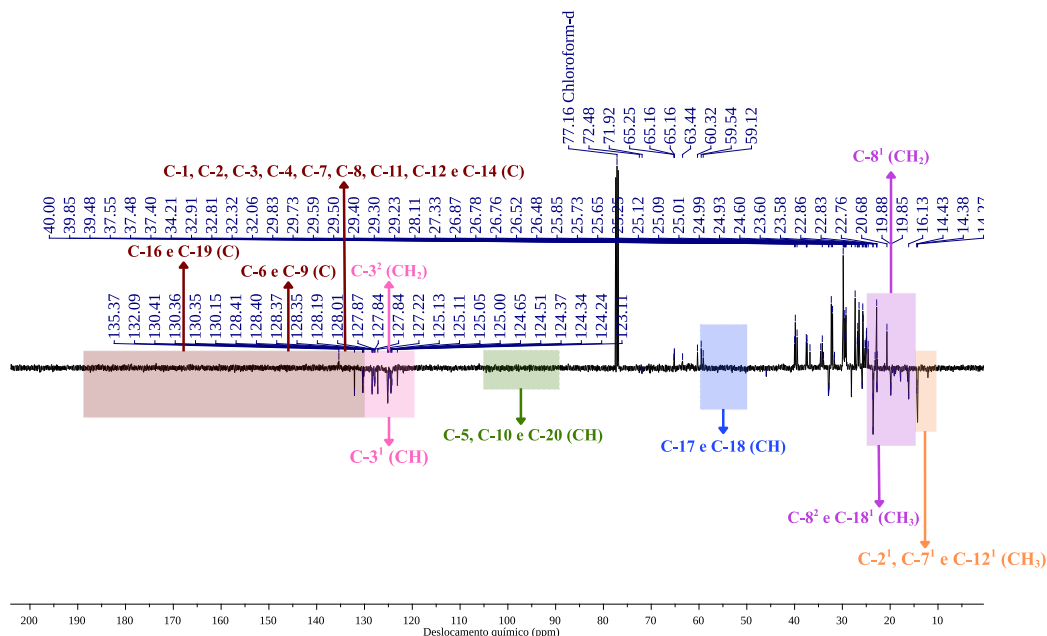


Tabela 7 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1-5** comparados com os dados de Amorim *et al.*, (2014)

C	TTFD1-5				Amorim <i>et al.</i> , (2014)	
	^1H	^{13}C	HMBC	COSY	^1H	^{13}C
1	-	142,3	H-20 / H-2 ¹	-	-	142,1
2	-	131,9	H-20 / H-2 ¹	-	-	132,0
2 ¹	3,38 (sl)	12,2	-	-	3,39 (s)	12,1
3	-	136,5	H-5/ H-3 ² / H-3 ¹ /H-2 ¹	-	-	136,4
3 ¹	8,10 (m)	130,2	-	H-3 ²	7,96 (dd, 18 e 12 Hz)	129,0
3 ²	6,18 (m)	123,0	-	H-3 ¹	6,15 (dd, 12 e 2 Hz)	123,0
3 ²	6,28 (m)	123,0	-	H-3 ¹	6,26 (dd, 18 e 2 Hz)	123,0
4	-	136,5	H-5 / H-3 ¹	-	-	136,6
5	9,32 (sl)	97,7	-	-	9,49 (s)	97,5
6	-	155,9	H-7 ¹	-	-	155,5
7	-	136,5	H-7 ¹	-	-	136,4
7 ¹	3,19 (sl)	11,4	-	-	3,20 (s)	11,2
8	-	145,4	H-10 / H-7 ¹ / H-8 ¹	-	-	145,1
8 ¹	3,67 (m)	19,6	-	-	3,66 (q, 8Hz)	19,4
8 ²	-	17,5	-	-	1,81 (t, 8Hz)	17,4
9	-	151,0	H-8 ¹	-	-	149,9
10	9,46 (sl)	104,6	-	-	9,49 (s)	104,4
11	-	138,0	H-10 / H-12 ¹	-	-	137,9
12	-	128,8	H-10 / H-12 ¹	-	-	129,0

Figura 50 - Espectro de RMN ^{13}C - DEPTQ (125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas

Amostra: TTFD2 (DEPTQ) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius



Para obter maiores detalhes estruturais e possibilitar atribuições inequívocas, serão discutidas abaixo as ampliações das regiões destacadas na **Figura 49**, em conjunto com os espectros de ^{13}C (DEPTQ) e os mapas de contorno HSQC, HMBC e COSY para estabelecer correlações diretas (1J) e a longa distância (2J e 3J), tanto homonucleares quanto heteronucleares.

O sinal com δ_{H} -1,62 ppm (**Figura 51**) é associado ao hidrogênio (NH) localizado no interior do anel porfirínico, sendo um marcador característico que só pode ser observado no espectro de RMN ^1H .

Ampliando a região entre 5,9 ppm e 9,9 ppm (**Figura 52**) do espectro de RMN ^1H , observaram-se sinais dos hidrogênios metínicos **H-5** (9,31 ppm), **H-10** (9,42 ppm) e **H-20** (8,53 ppm). Além disso, pode-se observar sinais na região característica da subunidade vinílica (**H-3¹** e **H-3²**).

Os sinais referentes aos carbonos **C-3¹**, **C-3²**, **C-5**, **C-10** e **C-20** não foram perceptíveis no DEPTQ, apesar disso, foram identificados através das correlações diretas informadas no HSQC (**Figura 53**). Em especial, a subunidade vinílica pode ser confirmada pelo acoplamento (3J) no COSY (**Figura 54**).

Além disso, na **Figura 53** pode-se observar a presença do sinal $\delta_{\text{H/C}}$ 6,27 ppm / 64,4 ppm, característico da feofitina *a*. No entanto, os outros sinais desse metabólito não foram

exibidos para confirmação da estrutura.

Figura 51 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de -2,9 ppm a -0,3 ppm da amostra **TTFD2**

amostra: TTFD2 (Hidrogênio) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinícius

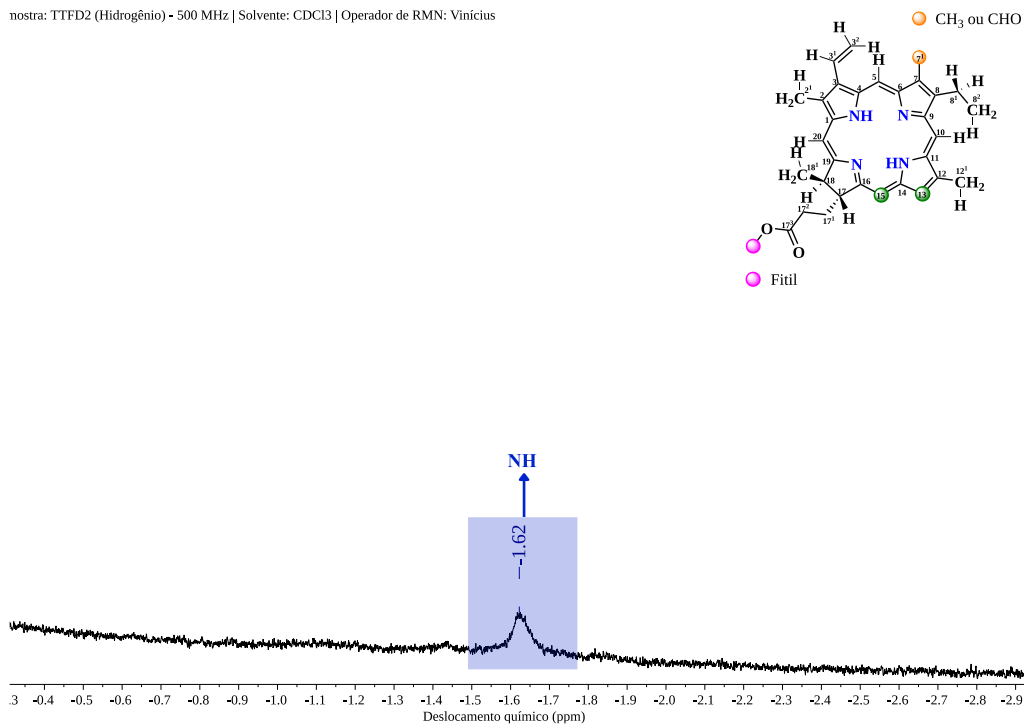


Figura 52 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) na faixa de 5,8 ppm a 9,8 ppm da amostra **TTFD2**

Amostra: TTFD2 (Hidrogênio) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinícius

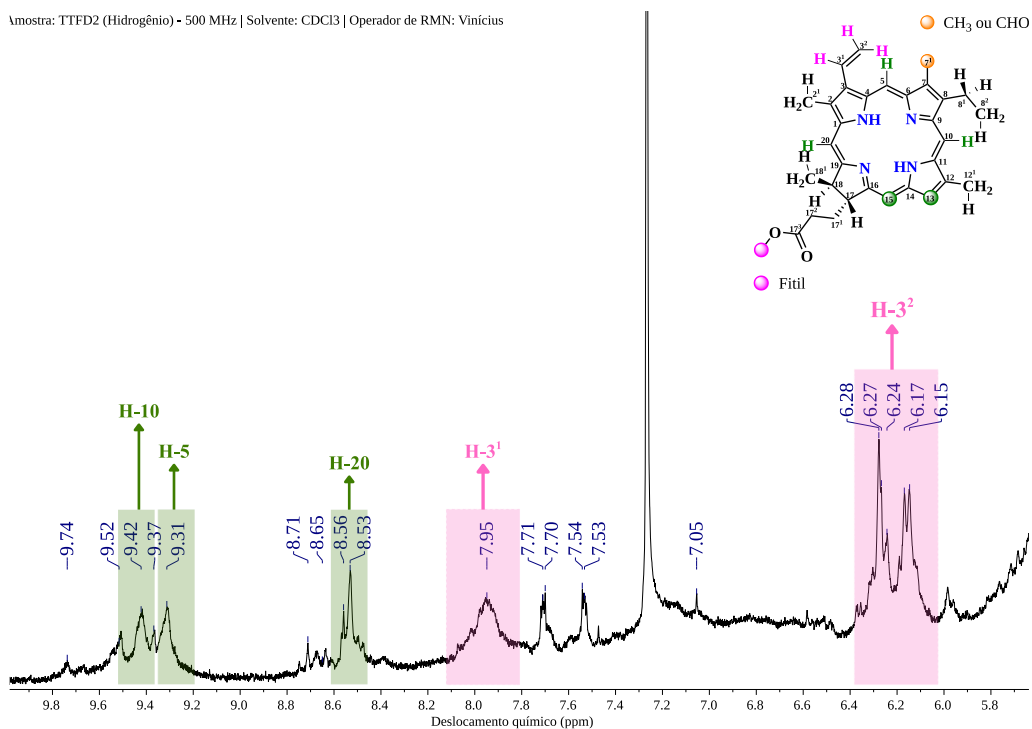


Figura 53 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2** (500 / 125 MHz, CDCl_3) da amostra TTFD2 na faixa de 5,8 ppm a 9,8 ppm (^1H) e 50 ppm a 135 ppm (^{13}C)

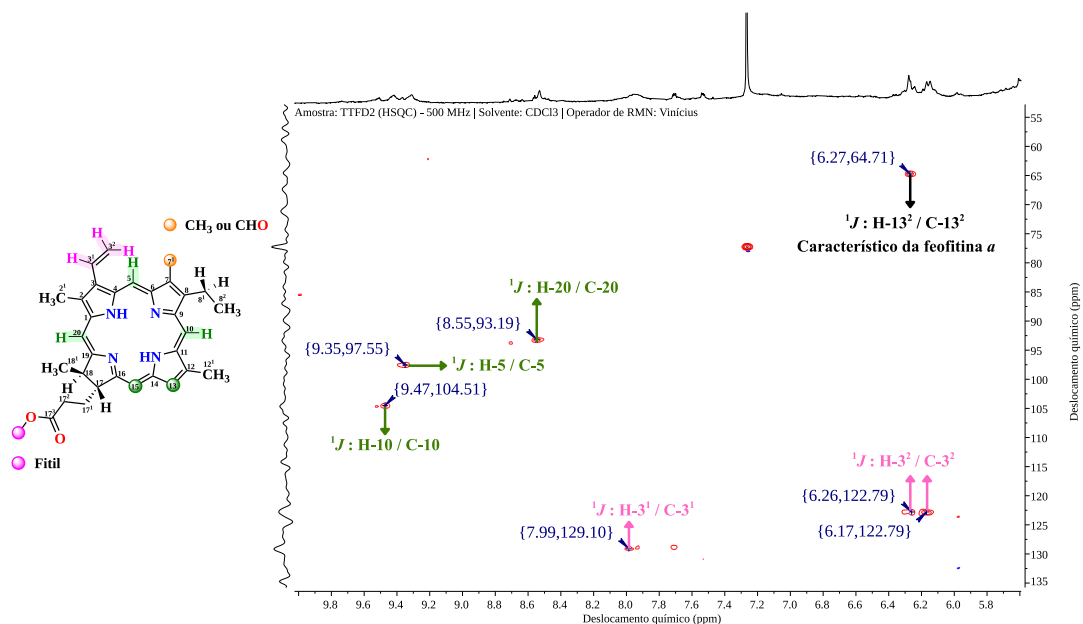
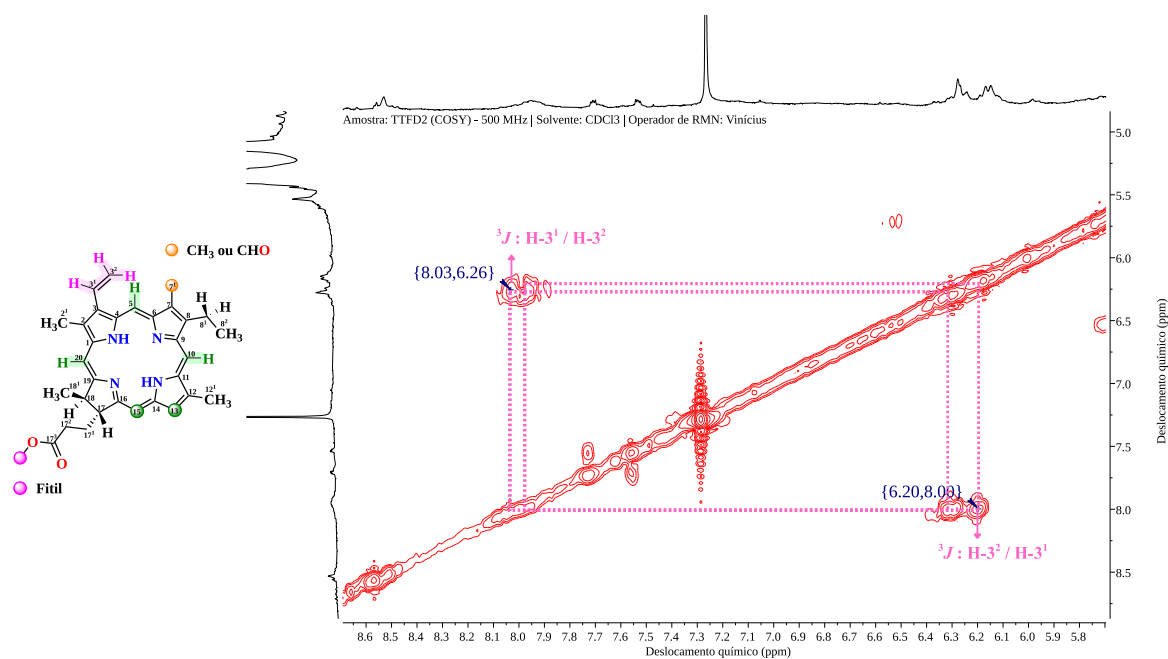


Figura 54 - Mapa de contorno COSY (^1H - ^1H) da amostra **TTFD2** (500 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,8 ppm a 8,6 ppm e 5,0 a 8,5 ppm



Como mostrado na **Figura 55**, a faixa entre 2,95 ppm e 4,15 ppm tem alta complexidade de sinais. Apesar disso, foi possível identificar os sinais correspondentes ao **H-2¹** (3,37 ppm) e **H-7¹** (3,19 ppm).

A correlação direta entre os hidrogênios metílicos e seus respectivos carbonos foi

estabelecida através do HSQC (**Figura 56**) que confirmou as atribuições realizadas, as quais foram: 1J : **H-2¹/C-2¹** (3,39 ppm/12,1 ppm) ; 1J : **H-7¹/C-7¹** (3,22 ppm / 11,3 ppm); 1J : **H-12¹/C-12¹** (3,64 ppm/12,1 ppm) e 1J : **H-8¹/C-8¹** (3,66 ppm/19,4 ppm).

Figura 55 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2** na faixa de 2,95 ppm a 4,15 ppm

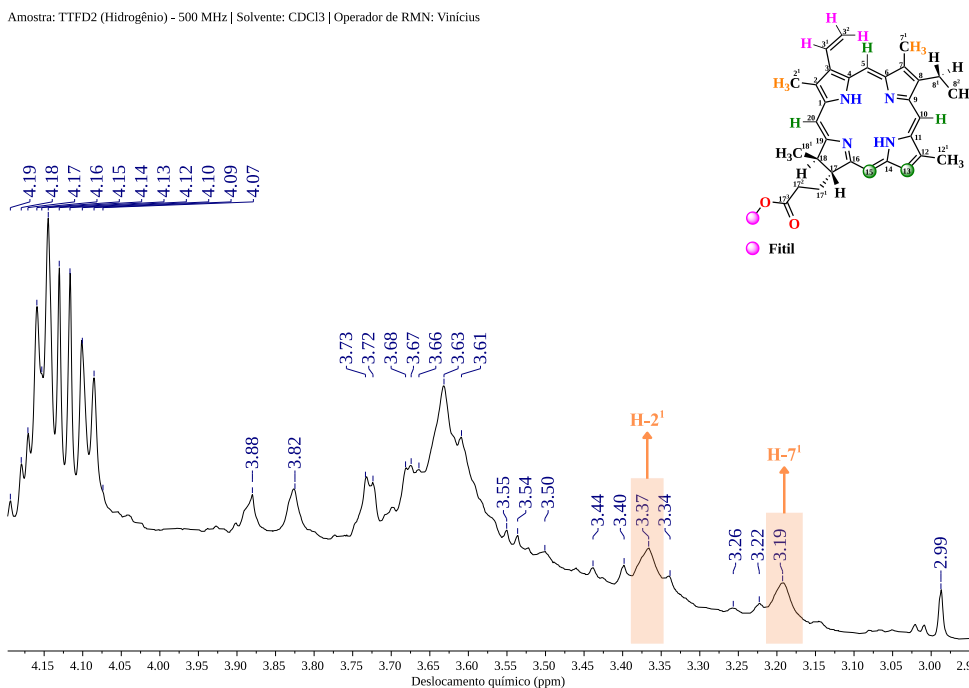
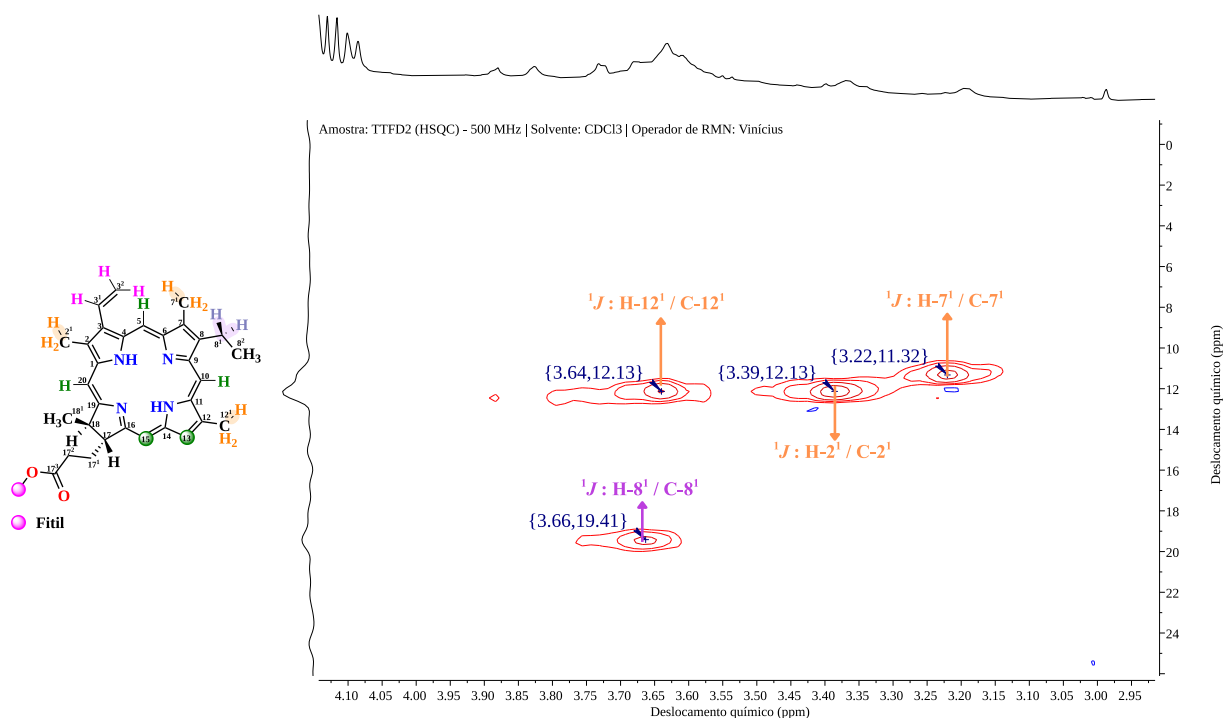
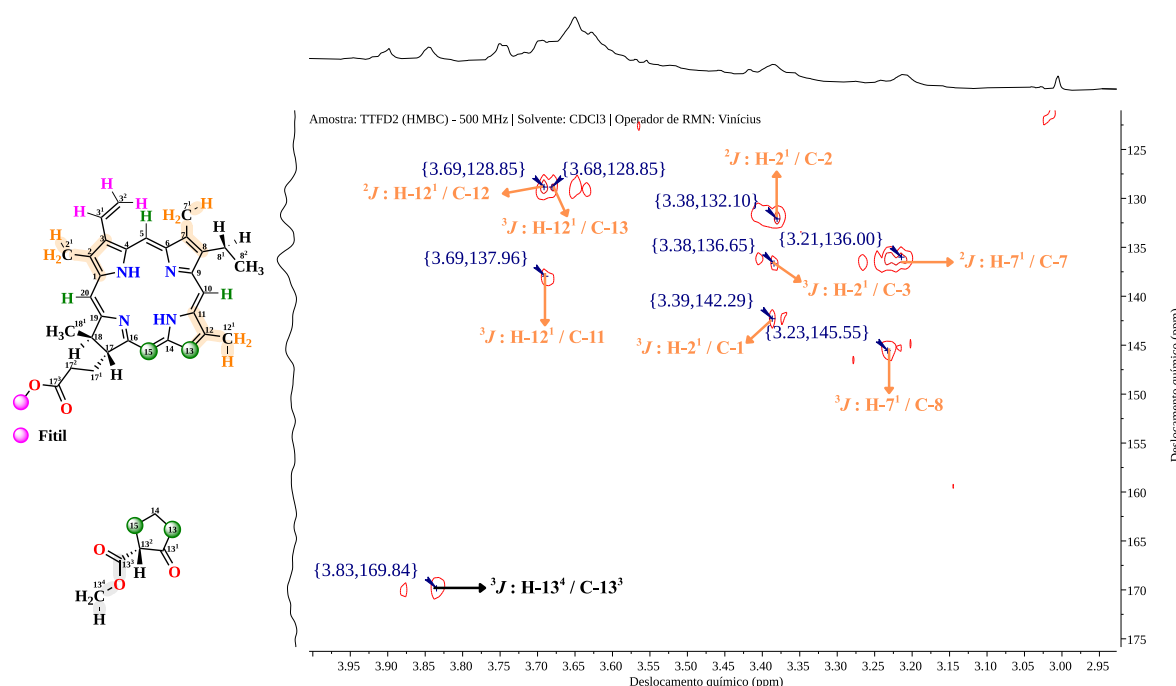


Figura 56 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,95 ppm a 4,10 ppm (^1H) e 0 ppm a 26 ppm (^{13}C)



Os carbonos quaternários **C-1**, **C-2**, **C-3**, **C-7**, **C-8** e **C-12** não foram observados no DEPTQ, contudo, através das correlações a longa distância (nJ) obtidas no HMBC (**Figura 57**) pode-se obter os deslocamentos químicos desses carbonos a partir das seguintes correlações: 2J : **H-2¹**/**C-2** (3,38 ppm / 132,1 ppm); 3J : **H-2¹**/**C-1** (3,38 ppm / 142,3 ppm); 3J : **H-2¹**/**C-3** (3,38 ppm / 136,6 ppm); 2J : **H-7¹**/**C-7** (3,21 ppm / 136,0 ppm); 3J : **H-7¹**/**C-8** (3,21 ppm / 145,5 ppm); 2J : **H-12¹**/**C-12** (3,69 ppm / 128,8 ppm); 3J : **H-12¹**/**C-13** (3,68 ppm / 128,8 ppm) e 3J : **H-12¹**/**C-11** (3,69 ppm / 138,0 ppm). Além disso, pode-se observar 3J : **H-13⁴**/**C-13³** (3,83 ppm/169,8 ppm), característico da feofitina *a*.

Figura 57 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2** (500 / 125 MHz, CDCl_3) da com expansão na região de 2,95 ppm a 3,95 ppm (^1H) e 120 ppm a 175 ppm (^{13}C)



Foram observados no mapa de contorno HSQC (**Figura 58**) os sinais do esqueleto básico das feofitinas 1J : **H-17**/**C-17** (4,21 ppm/51,1 ppm), 1J : **H-18**/**C-18** (4,46 ppm/50,3 ppm) e 1J : **H-13⁴**/**C-13⁴** (3,85 ppm/ 52,9 ppm), característico da feofitina *a*.

A respeito do substituinte fitil, no espectro 1D tem-se sinais em torno de 0,79-0,87 ppm e 1,25 ppm (**Figura 59**) e com relação a esse grupamento os espectros 2D não foram informativos.

Embora alguns sinais não tenham sido determinados, o conjunto de dados obtidos é coerente com o esqueleto básico das feofitinas isoladas em trabalhos anteriores (Amorim *et al.*, 2014). Em função disso, os dados que constam na **Tabela 8** confirmam a presença dessa classe de metabólito na composição da amostra **TTFD2**.

Figura 58 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,65 ppm a 4,60 ppm (^1H) e 47 ppm a 57 ppm (^{13}C)

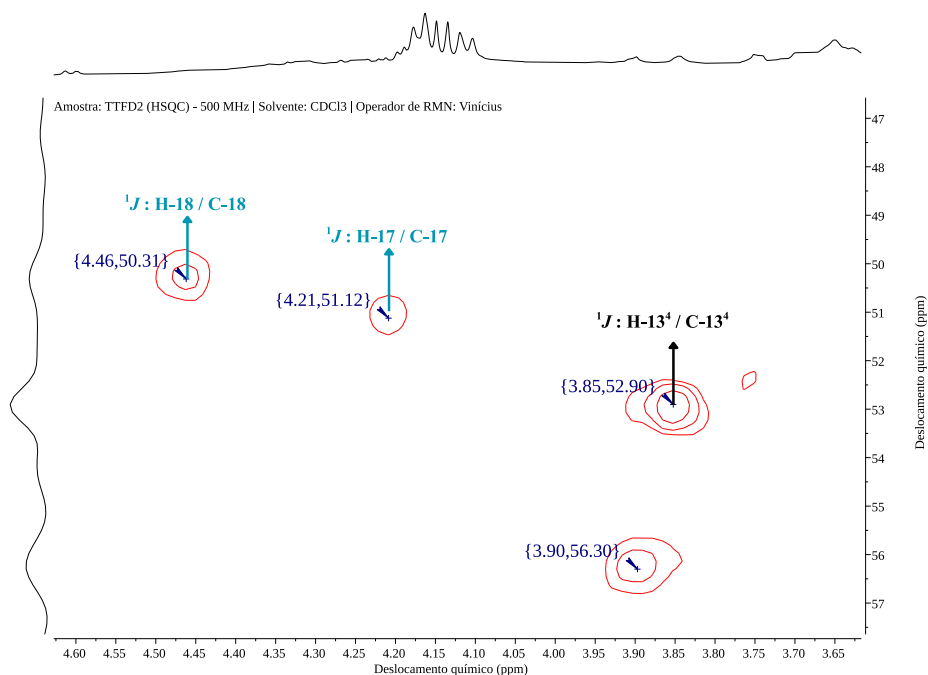


Figura 59 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2** na faixa de -0,1 ppm a 2,4 ppm

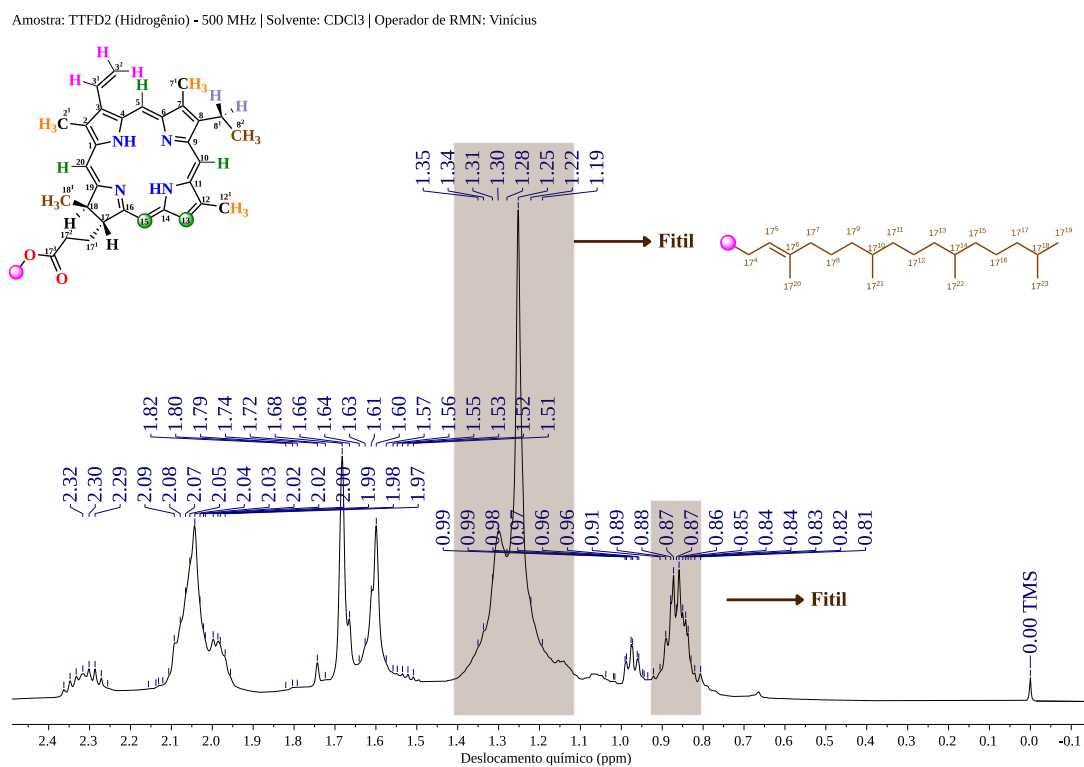


Tabela 8 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2** comparados com dados de Amorim *et al.*, (2014)

C	TTFD1				Amorim <i>et al.</i> , (2014)	
	^1H	^{13}C	HMBC	COSY	^1H	^{13}C
1	-	142,3	H-2 ¹	-	-	142,1
2	-	132,1	H-2 ¹	-	-	132,0
2 ¹	3,37 (sl)	12,1	-	-	3,39 (s)	12,1
3	-	136,6	H-2 ¹	-	-	136,4
3 ¹	7,99 (m)	129,1	-	H-3 ²	7,96 (dd, 18 e 12 Hz)	129,0
3 ²	6,17 (m)	122,8	-	H-3 ¹	6,15 (dd, 12 e 2 Hz)	123,0
3 ²	6,26 (m)	122,8	-	H-3 ¹	6,26 (dd, 18 e 2 Hz)	123,0
4	-	-	-	-	-	136,6
5	9,31 (sl)	97,5	-	-	9,49 (s)	97,5
6	-	-	-	-	-	155,5
7	-	136,0	H-7 ¹	-	-	136,4
7 ¹	3,19 (sl)	11,3	-	-	3,20 (s)	11,2
8	-	145,5	H-7 ¹	-	-	145,1
8 ¹	3,66 (m)	19,4	-	-	3,66 (q, 8Hz)	19,4
8 ²	-	-	-	-	1,81 (t, 8Hz)	17,4
9	-	-	-	-	-	149,9
10	9,42 (sl)	104,5	-	-	9,49 (s)	104,4
11	-	138,0	H-12 ¹	-	-	137,9
12	-	128,8	H-12 ¹	-	-	129,0
12 ¹	3,64 (m)	12,1	-	-	3,88 (s)	12,2
13	-	128,8	H-12 ¹	-	-	129,0
13 ¹	-	-	-	-	-	189,9
13 ²	6,27 (m)	64,7	-	-	6,26 (s)	64,7
13 ³	-	169,8	H-13 ⁴	-	-	172,9
13 ⁴	3,85 (sl)	52,9	-	-	3,67 (s)	52,9
14	-	-	-	-	-	149,1
15	-	-	-	-	-	104,9
16	-	-	-	-	-	161,1
17	4,21 (m)	51,2	-	-	4,21 (m)	51,2
18	4,46 (m)	50,3	-	-	4,44 (m)	50,2
18 ¹	-	-	-	-	1,68 (d, 8Hz)	22,7
19	-	-	-	-	-	169,5
20	8,53 (sl)	93,2	-	-	8,54 (s)	97,5
NH	-1,62 (sl)	-	-	-	-1,65 (sl)	-

5.4.2.1 Perfil químico da sub-partição TTFD2-5 obtida após cromatografia em coluna

A amostra **TTFD2** foi submetida a cromatografia em coluna com o objetivo de reduzir a complexidade da matriz e enriquecer constituintes predominantes. Após o fracionamento, foram adquiridas sete frações com perfis diferentes; dentre elas, **TTFD2-5** foi selecionada para caracterização espectroscópica por apresentar espectros mais informativos.

Os espectros de RMN ^1H (**Figura 60**) e ^{13}C (**Figura 61**) da sub-partição **TTFD2-5** exibiram um conjunto de sinais compatíveis com substâncias pertencentes a classe das porfirinas. Em comparação com a amostra de origem (**TTFD2**), pode-se visualizar sinais que não foram identificados anteriormente.

Figura 60 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas

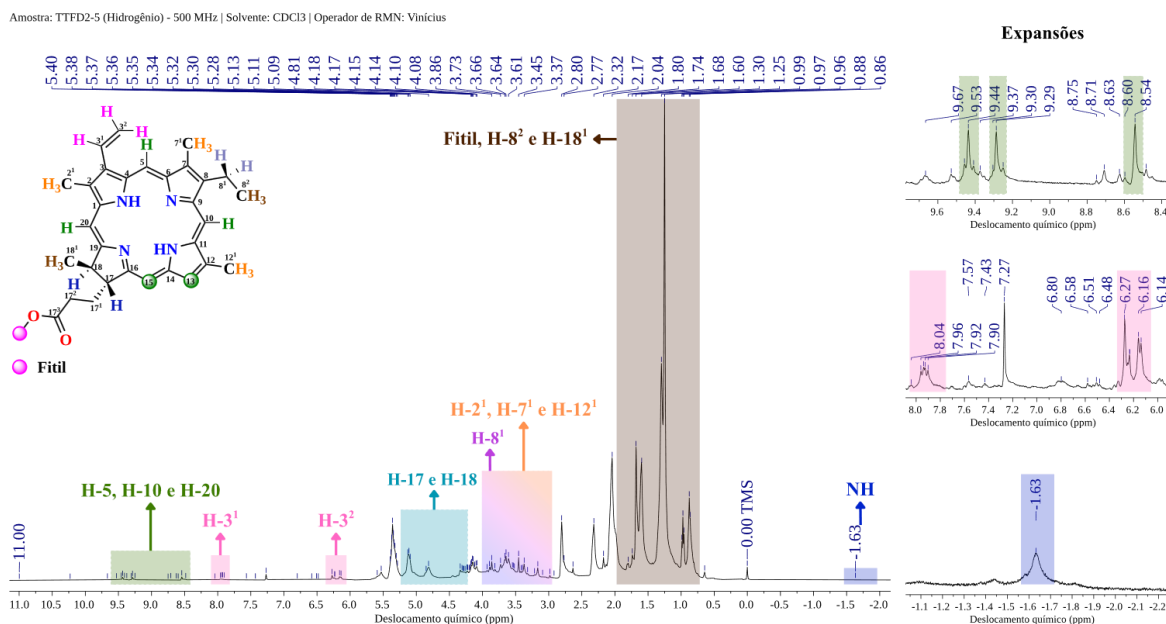
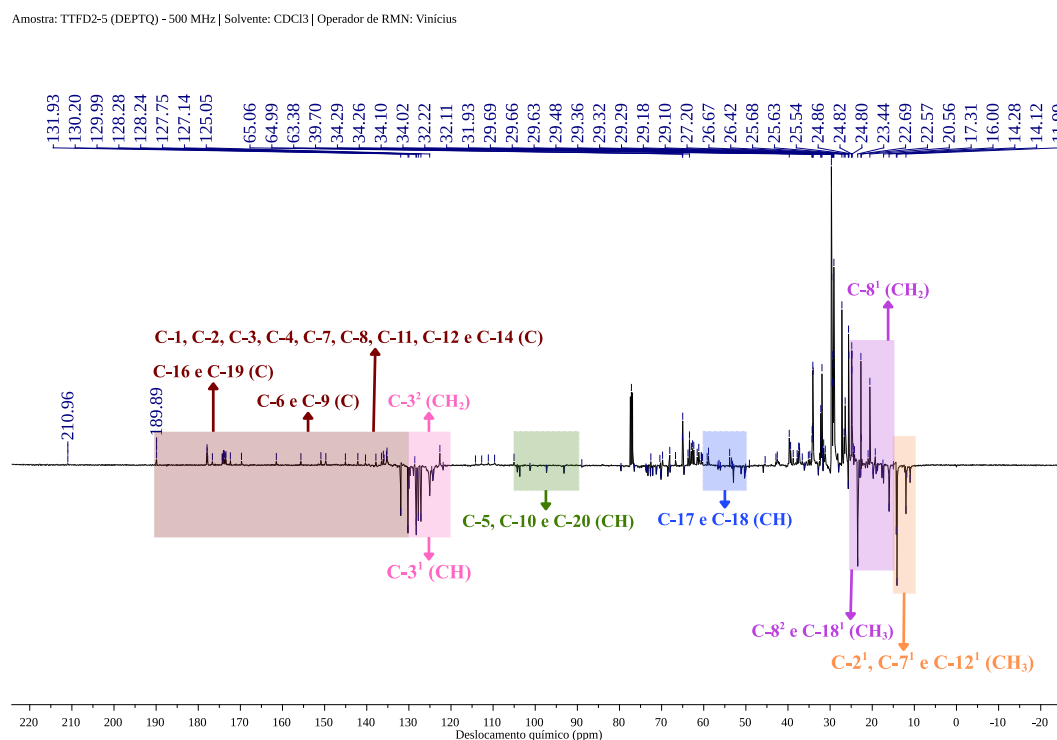


Figura 61 - Espectro de RMN ^{13}C - DEPTQ (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** evidenciando regiões típicas associadas ao esqueleto básico das feofitinas



No espectro de RMN ^1H , observou-se um sinal na região de campo alto atribuído aos hidrogênios internos (NH) do macrociclo (**Figura 62**), característico de feofitinas. Em campo baixo (**Figura 63**), por sua vez, foram observados os sinais dos hidrogênios metínicos (**H-5**, **H-10** e **H-20**) e na região de 6 a 8 ppm, foram notados sinais que podem ser associados ao núcleo vinílico (**H-3¹** e **H-3²**).

No DEPTQ (**Figura 64**), os carbonos **C-20** (93,2 ppm), **C-5** (97,3 ppm), **C-10** (104,3 ppm) e **C-3²** (122,6 ppm) foram identificados. Além disso, pode-se encontrar os sinais correspondentes aos carbonos quaternários **C-15** (105,0 ppm), **C-3**, **C-4** e **C-7** (136,2 ppm), **C-1** (142,1 ppm) e **C-8** (145,1 ppm).

No mapa de contorno HSQC (**Figura 65**), a partir da correlação direta (1J) pode-se completar e fortalecer as atribuições realizadas. Assim, pode-se observar os seguintes acoplamentos: 1J : **H-20/C-20** (8,54 ppm/93,3 ppm); 1J : **H-5/C-5** (9,29 ppm/ 97,5 ppm); 1J : **H-10/C-10** (9,44 ppm/ 104,3 ppm); 1J : **H-3¹/C-3¹** (7,94 ppm/ 128,9 ppm); 1J : **H-3²/C-3²** (6,28 ppm/ 122,8 ppm) e 1J : **H-3²/C-3²** (6,15 ppm/ 122,8 ppm). Além disso, assim como nas outras amostras, pode-se observar sinal característico da feofitina *a* com δ **H-13² / C-13²** de 6,28 ppm /64,5 ppm. No COSY (**Figura 66**), por sua vez, pode-se confirmar a subunidade vinílica.

Figura 62 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** na faixa de 0,2 ppm a -3,8 ppm

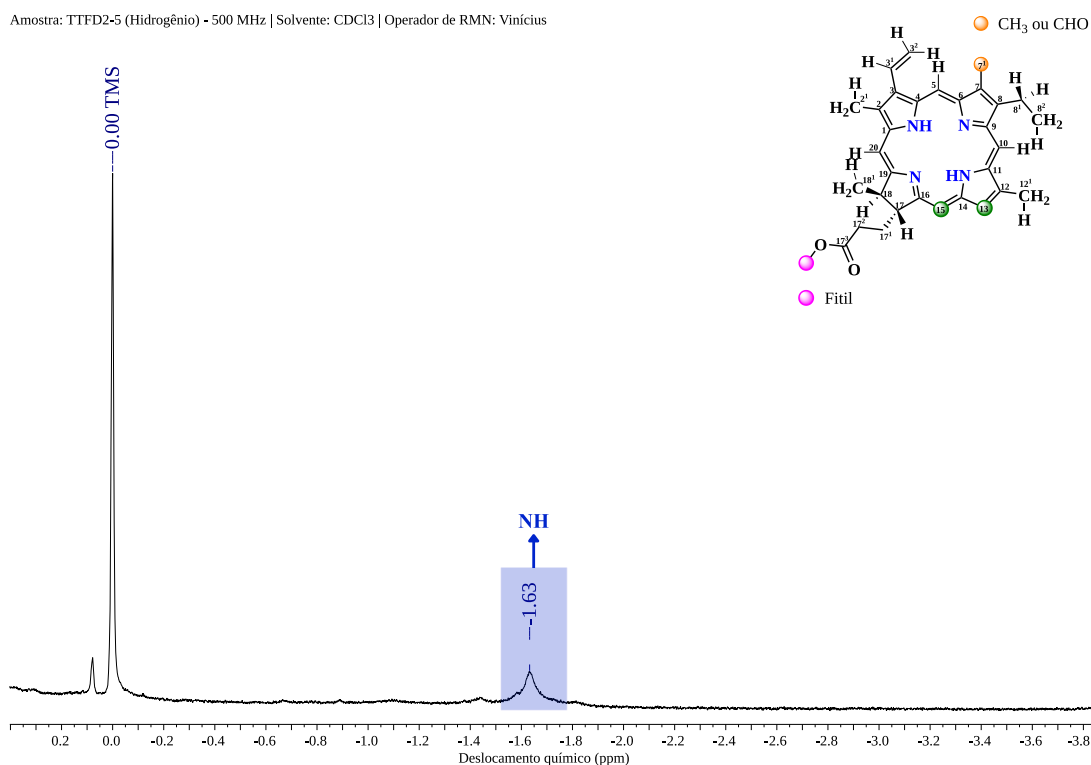


Figura 63 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** na faixa de 6,0 ppm a 11,0 ppm

Amostra: TTFD2-5 (Hidrogênio) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius

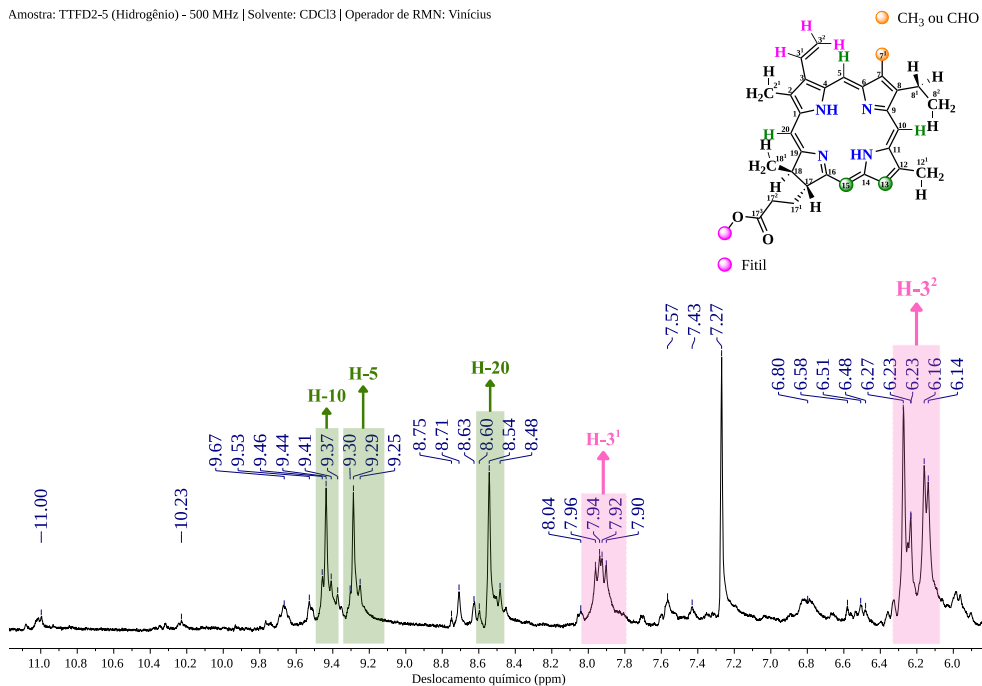


Figura 64 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** na faixa de 90 ppm a 165 ppm

Amostra: TTFD2-5 (DEPTQ) - 500 MHz | Solvente: CDCl_3 | Operador de RMN: Vinicius

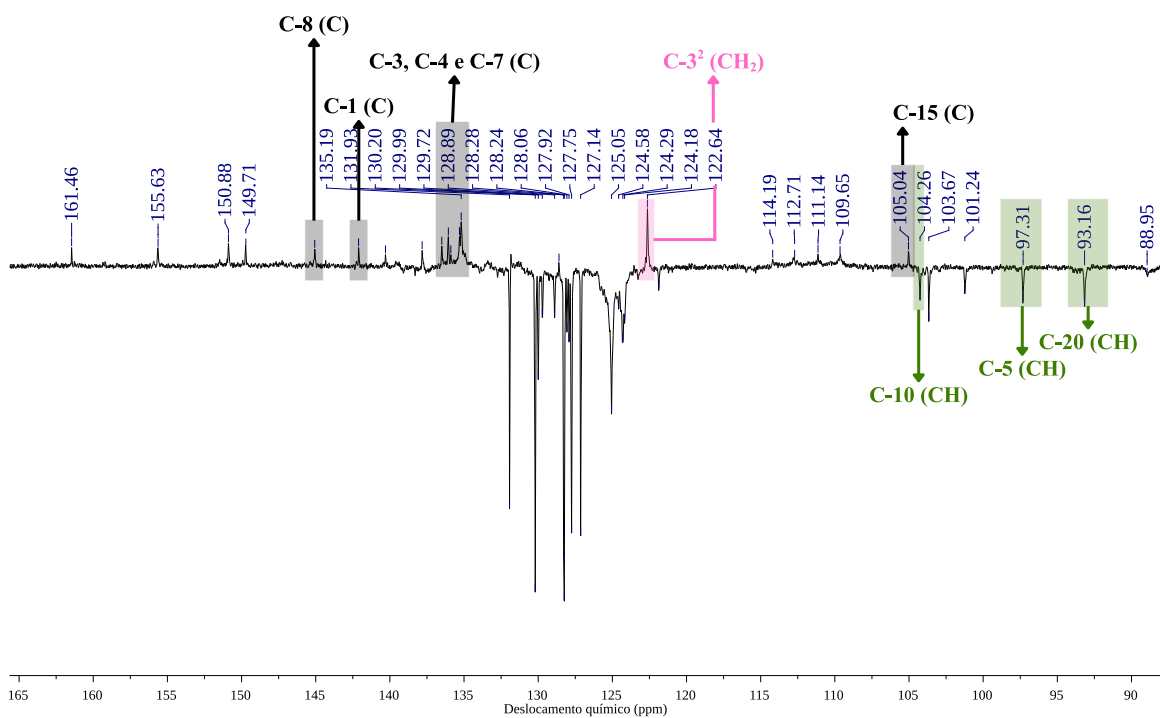


Figura 65 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 6,0 ppm a 10 ppm (^1H) e 50 ppm a 130 ppm (^{13}C)

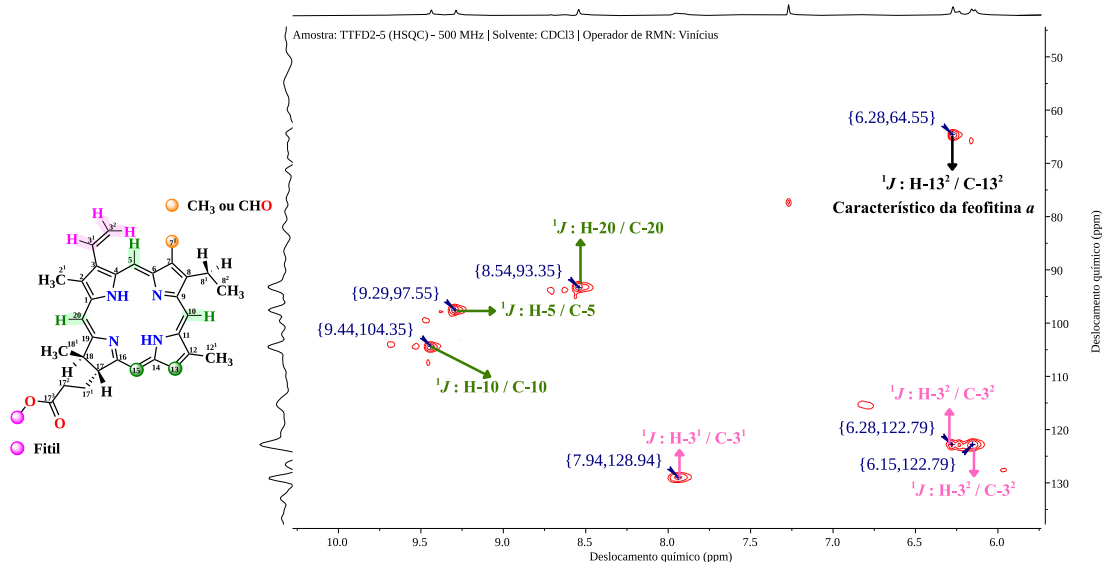
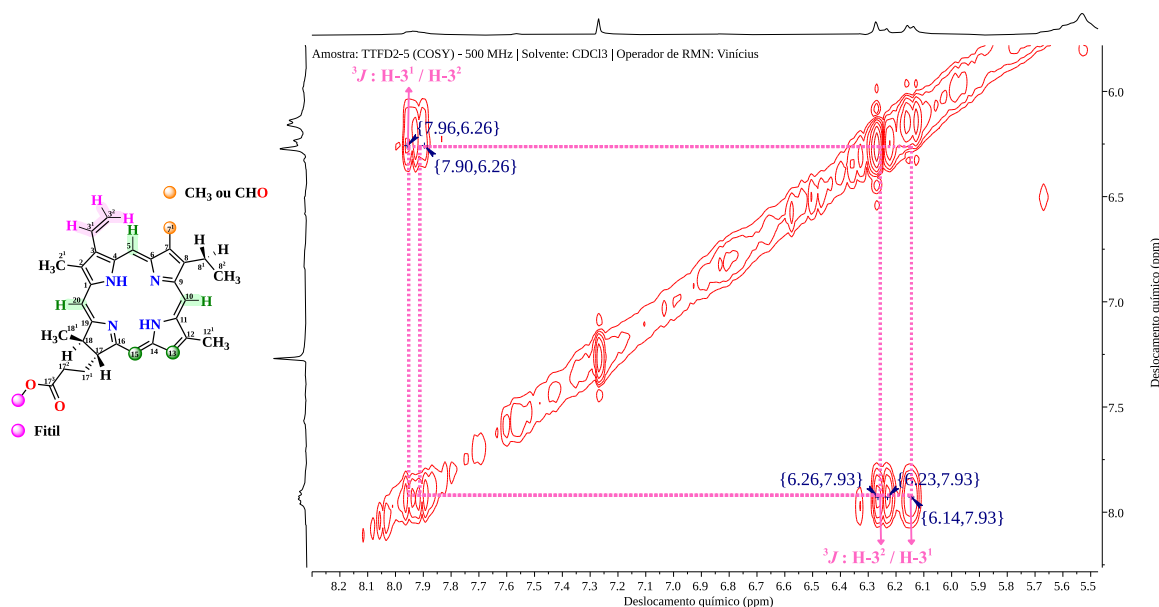


Figura 66 - Mapa de contorno COSY (^1H - ^1H) da amostra **TTFD2-5** (500 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 5,5 ppm a 8,2 ppm (^1H) e 6,0 ppm a 8,5 ppm (^1H)



No DEPTQ (**Figura 67**) foram observados sinais com deslocamentos compatíveis com os carbonos **C-14** (149,7 ppm), **C-9** (150,9 ppm), **C-6** (155,6 ppm), **C-13³** (169,7 ppm) e **C-13¹** (189,9 ppm).

No experimento HMBC (**Figura 68**), pode-se observar as seguintes correlações: 2J : **H-20/C-1** (8,54 ppm / 141,9); 3J : **H-20/C-2** (8,54 ppm / 131,9); 2J : **H-5/C-4** (9,30 ppm / 136,2

ppm); 3J : **H-5/C-3/C-7** (9,30 ppm / 136,2 ppm); 2J : **H-10/C-11** (9,43 ppm / 138,0 ppm); 3J : **H-10/C-12** (9,44 ppm / 128,8 ppm); 3J : **H-10/C-8** (9,44 ppm / 144,9 ppm); 3J : **H-3¹/C-2** (7,93 ppm / 131,9 ppm) e 3J : **H-3²/C-3** (6,27 ppm / 136,2 ppm).

Os demais sinais exibidos no mapa de contorno HMBC (**Figura 68**) que foram: 2J : **H-13²/C-15** (6,28 ppm / 105,0 ppm); 3J : **H-13²/C-14** (6,28 ppm / 149,7 ppm); 2J : **H-13²/C-13³** (6,28 ppm / 169,6 ppm) e 2J : **H-13²/C-13¹** (6,28 ppm / 190,0 ppm) corroboram com a presença de feoftina *a* na composição da amostra **TTFD2-1**.

Figura 67 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** na faixa de 149 ppm a 220 ppm

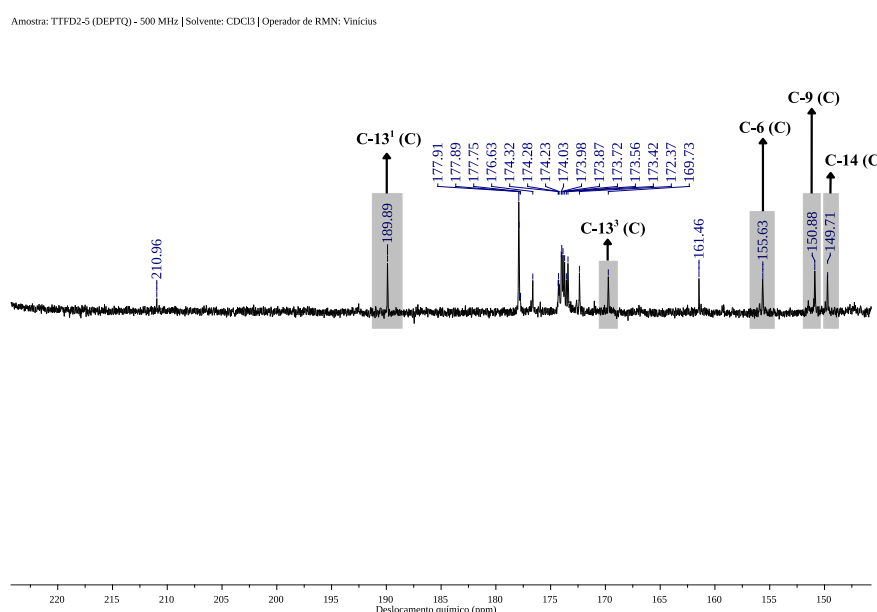
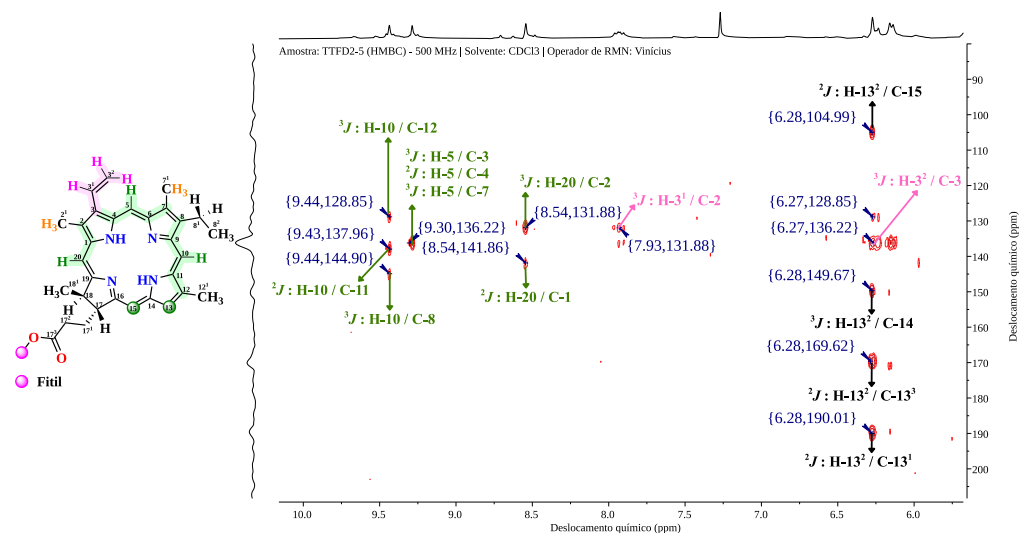


Figura 68 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) na faixa de 6,0 ppm a 10 ppm (^1H) e 80 ppm a 200 ppm (^{13}C)



Na região de 3 a 4 ppm (**Figura 69**) foram identificados sinais dos grupos metílicos característicos do núcleo porfirínico, pode-se identificar diretamente **H-2¹**(3,37 ppm) e **H-7¹** (3,17 ppm). No DEPTQ (**Figura 70**) pode-se observar os sinais dos carbonos **C-2¹** (12,0 ppm), **C-7¹** (11,8 ppm), **C-12¹** (12,0 ppm), **C-8¹** (19,2 ppm), **C-17** (51,0 ppm), **C-18** (50,3 ppm), **C-13²** (64,7 ppm) e **C-13⁴** (52,9 ppm).

Figura 69 - Expansão do espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) da amostra **TTFD2-5** na faixa de 2,90 ppm a 3,95 ppm

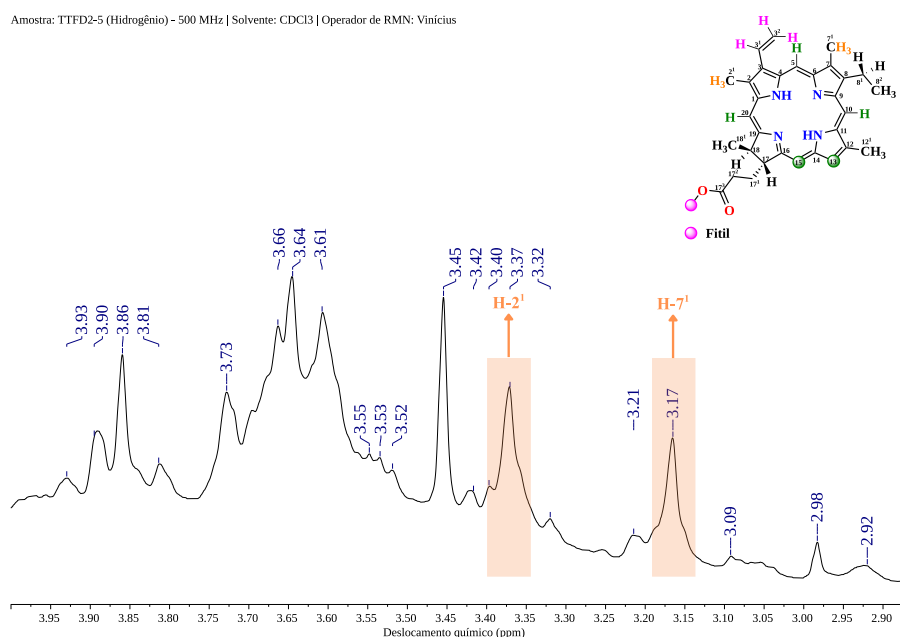
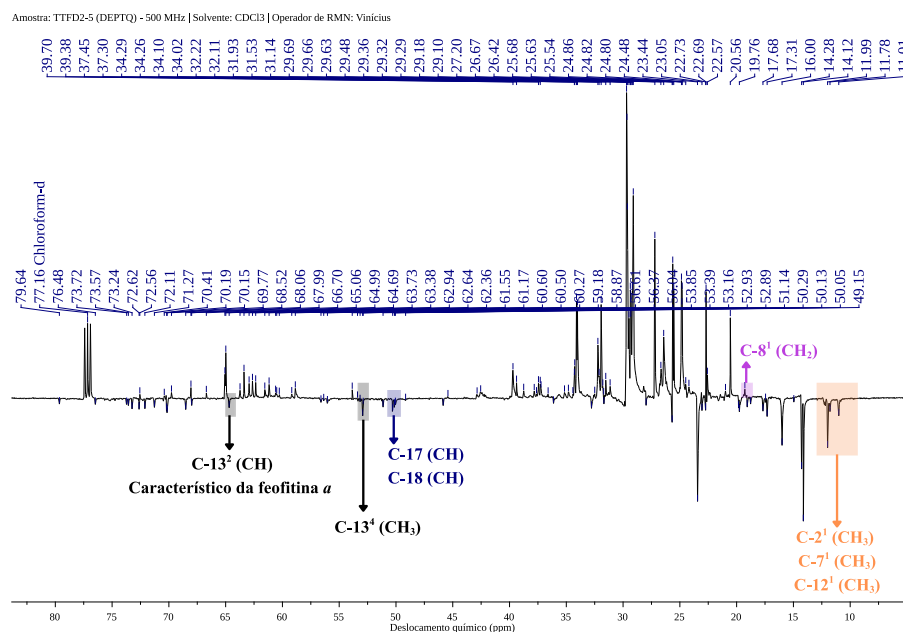
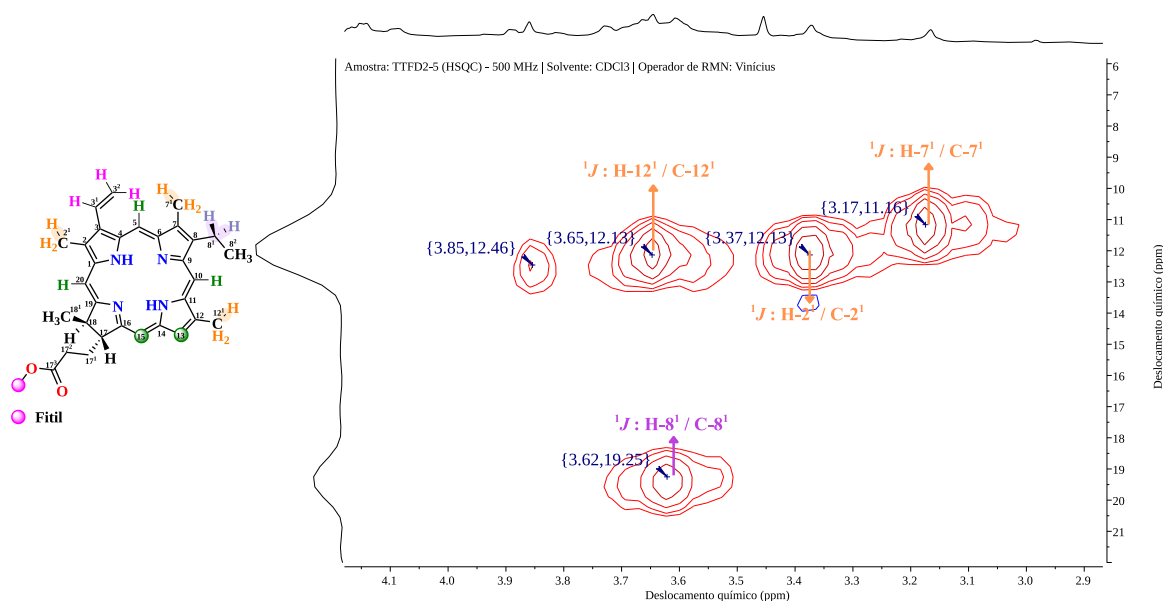


Figura 70 - Expansão do espectro de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) da amostra **TTFD2-5** na faixa de 10 ppm a 80 ppm



No mapa de contorno HSQC (**Figura 71**) foram observadas as correlações diretas (1J) de **H-2¹/C-2¹** (3,17 ppm / 11,2 ppm); **H-7¹/C-7¹** (3,37 ppm / 12,1 ppm); **H-12¹/C-12¹** (3,65 ppm / 12,1 ppm) e **H-8¹/C-8¹** (3,62 ppm/19,2 ppm).

Figura 71 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,9 ppm a 4,1 ppm (^1H) e 6 ppm a 21 ppm (^{13}C)



No mapa de contorno HMBC (**Figura 72**), por sua vez, pode-se observar os seguintes acoplamentos a longa distância: 2J : **H-2¹/C-2** (3,37 ppm/131,9 ppm); 3J : **H-2¹/C-3** (3,37 ppm / 136,0 ppm); 3J : **H-2¹/C-1** (3,37 ppm / 142,3 ppm); 2J : **H-7¹/C-7** (3,17 ppm / 136,2 ppm); 3J : **H-7¹/C-8** (3,17 ppm / 145,3 ppm); 3J : **H-7¹/C-6** (3,17 ppm / 155,7 ppm); 2J : **H-12¹/C-12** (3,65 ppm / 128,8 ppm); 3J : **H-12¹/C-13** (3,65 ppm / 128,8 ppm); 3J : **H-12¹/C-11** (3,65 ppm / 138,0 ppm) e 3J : **H-13⁴/C-13³** (3,86 ppm / 169,6 ppm).

Os hidrogênios **17** e **18** não foram perceptíveis no espectro 1D, contudo, os sinais foram apreciáveis no mapa de contorno HSQC (**Figura 73**) com 1J **H-17 / C-17** (4,19 ppm / 51,0 ppm); 1J **H-18 / C-18** (4,45 ppm / 50,3 ppm), assim como, 1J **H-13⁴ / C-13⁴** (3,86 ppm / 52,9 ppm).

Com relação ao substituinte fityl, no espectro 1D (**Figura 74**) foram notados sinais equivalentes em torno de 0,79 – 0,87 ppm e 1,25 ppm. Apesar disso, os espectros 2D não foram informativos para conectar o macrociclo porfirínico a essa subunidade. Contudo, a proposta da presença da classe das porfirinas, assim como, a presença de feofitina *a* está coerente com relatado na literatura por Amorim *et al.*, (2014). As atribuições realizadas estão dispostas na **Tabela 9**.

Figura 72 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 2,85 ppm a 4,0 ppm (^1H) e 110 ppm a 180 ppm (^{13}C)

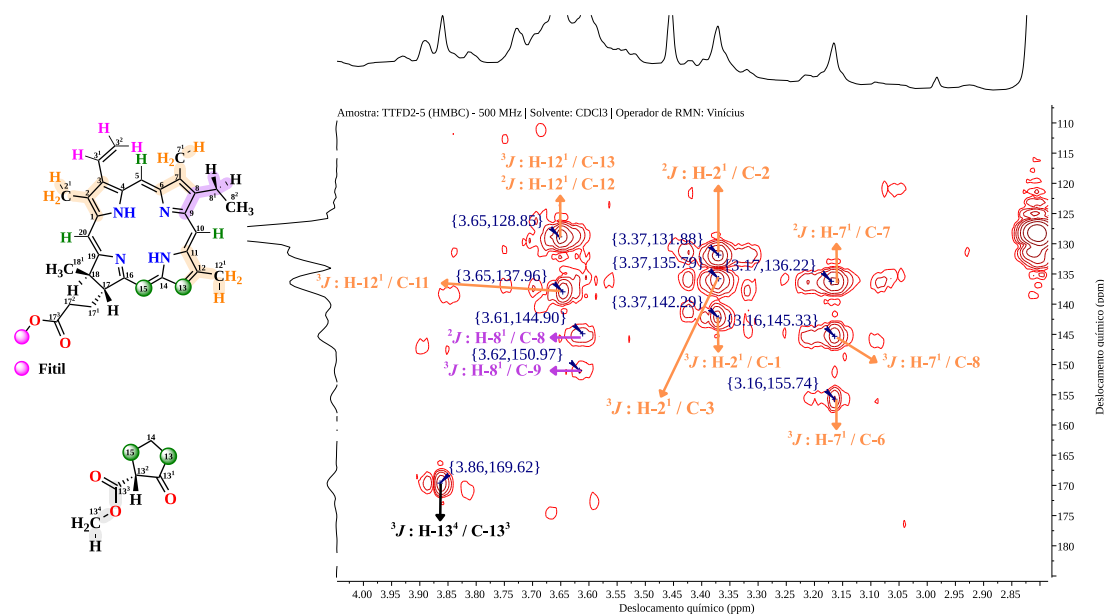


Figura 73 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com expansão na região de 3,60 ppm a 4,55 ppm (^1H) e 42 ppm a 58 ppm (^{13}C)

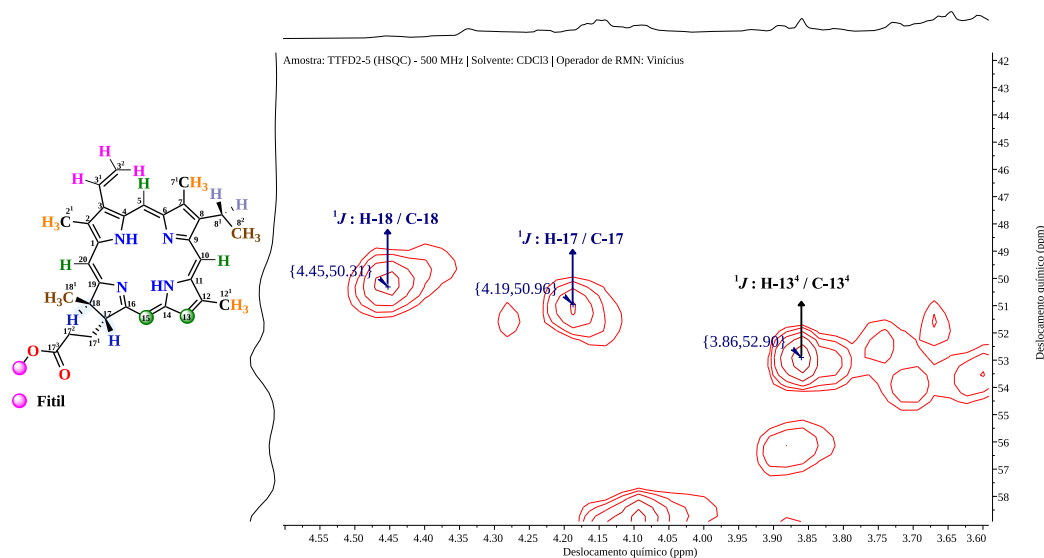


Figura 74 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** na faixa de 0,5 ppm a 2,9 ppm

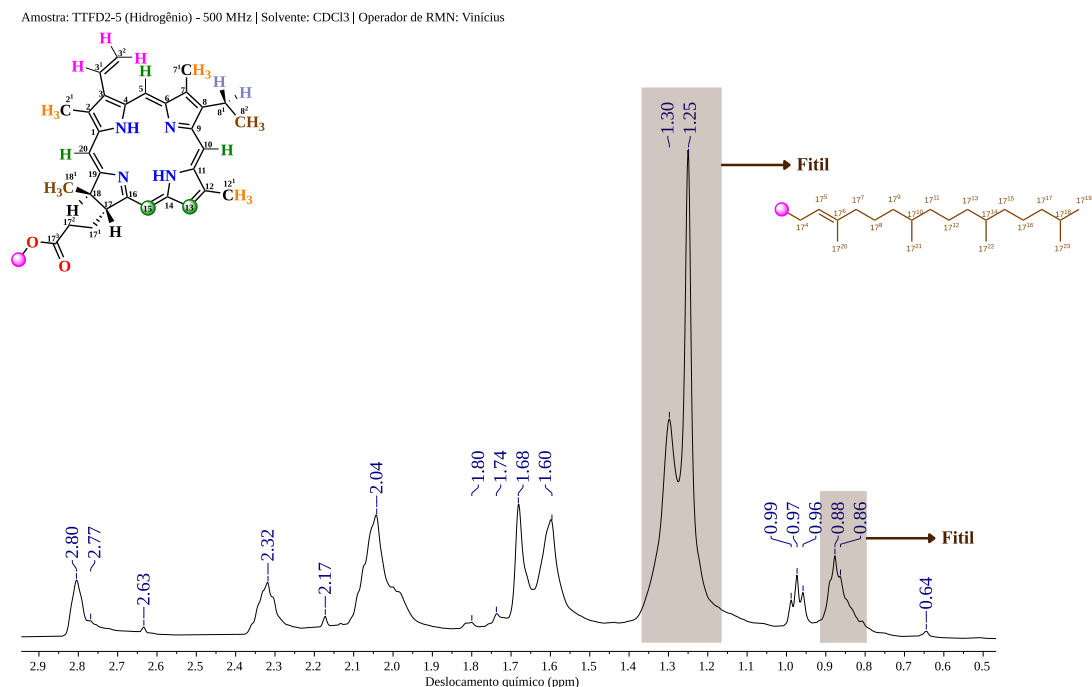


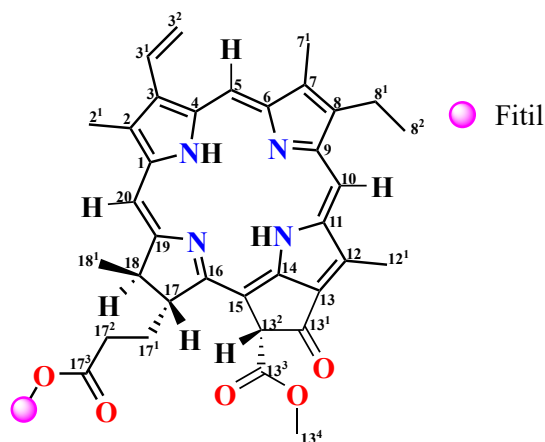
Tabela 9 - Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) e ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5** comparados com dados de Amorim *et al.*, (2014)

C	TTFD2-5				Amorim <i>et al.</i> , (2014)	
	^1H	^{13}C	HMBC	COSY	^1H	^{13}C
1	-	142,1	H-2 ¹ / H-20	-	-	142,1
2	-	131,9	H-2 ¹ / H-20/ H-3 ¹	-	-	132,0
2 ¹	3,37 (sl)	12,0	-	-	3,39 (s)	12,1
3	-	136,2	H-2 ¹ /H-3 ² /H-2 ¹	-	-	136,4
3 ¹	7,94 (m)	128,9	-	H-3 ¹	7,96 (dd, 18 e 12 Hz)	129,0
3 ²	6,15 (m)	122,6	-	H-3 ¹	6,15 (dd, 12 e 2 Hz)	123,0
3 ²	6,28 (m)	122,6	-	H-3 ¹	6,26 (dd, 18 e 2 Hz)	123,0
4	-	136,2	H-5	-	-	136,6
5	9,29 (s)	97,3	-	-	9,49 (s)	97,5
6	-	155,7	H-7 ¹	-	-	155,5
7	-	136,5	H-7 ¹ /H-5	-	-	136,4
7 ¹	3,17 (sl)	11,8	-	-	3,20 (s)	11,2
8	-	145,1	H-7 ¹ /H-8 ¹ /H-10	-	-	145,1
8 ¹	3,62 (m)	19,2	-	-	3,66 (q, 8Hz)	19,4
8 ²	-	17,3	-	-	1,81 (t, 8Hz)	17,4
9	-	150,9	H-8 ¹	-	-	149,9
10	9,44 (s)	104,5	-	-	9,49 (s)	104,4
11	-	138,0	H-12 ¹ /H-10	-	-	137,9
12	-	128,8	H-12 ¹ /H-10	-	-	129,0
12 ¹	3,65 (m)	12,0	-	-	3,88 (s)	12,2

13	-	128,8	H-12 ¹	-	-	129,0
13¹	-	189,9	H-13 ²	-	-	189,9
13²	6,28 (m)	64,7	-	-	6,26 (s)	64,7
13³	-	169,7	H-13 ² / H-13 ⁴	-	-	172,9
13⁴	3,86 (sl)	52,9	-	-	3,67 (s)	52,9
14	-	149,7	H-13 ²	-	-	149,1
15	-	105,0	H-13 ²	-	-	104,9
16	-	-	-	-	-	161,1
17	4,19	51,0	-	-	4,21 (m)	51,2
18	4,45	50,3	-	-	4,44 (m)	50,2
18¹	-	-	-	-	1,68 (d, 8Hz)	22,7
19	-	-	-	-	-	169,5
20	8,54 (s)	93,2	-	-	8,54 (s)	97,5
NH	-1,63 (sl)	-	-	-	-1,65 (sl)	-

Com base nos resultados discutidos, foi possível confirmar a presença de feofitinas na composição das partições **TTFD1** e **TTFD2**. Em especial, a feofitina *a* (**Figura 75**) identificada nas sub-partições **TTFD1-5** e **TTFD2-5**, pode ser apontada como um dos constituintes principais.

Figura 75 - Estrutura química da feofitina *a*



5.5 Estudo da fotodegradação das partições diclorometano **TTFD1** e **TTFD2**

5.5.1 Acompanhamento da fotodegradação das partições **TTFD1** e **TTFD2** por espectrofotometria de UV/Vis

Devido aos melhores desempenhos nos parâmetros de fotoproteção, as amostras **TTFD1** e **TTFD2** foram encaminhadas para o estudo da fotodegradação após caracterização por RMN. Os espectros de absorção das amostras **TTFD1** e **TTFD2** obtidos na região do UV/Vis em função do tempo de irradiação estão dispostos nas **Figuras 76 e 77**. Em ambos os casos, foi observado efeito hipocrômico gradual, indicando a ocorrência de fotodegradação a medida em que se aumenta o tempo de exposição da amostra ao LED azul.

Figura 76 - Mudanças no espectro de absorção da amostra **TTFD1** (98,63 $\mu\text{g/mL}$, CH_3OH) em função do tempo de irradiação com LED azul ($\sim 450\text{ nm}$, 10 W)

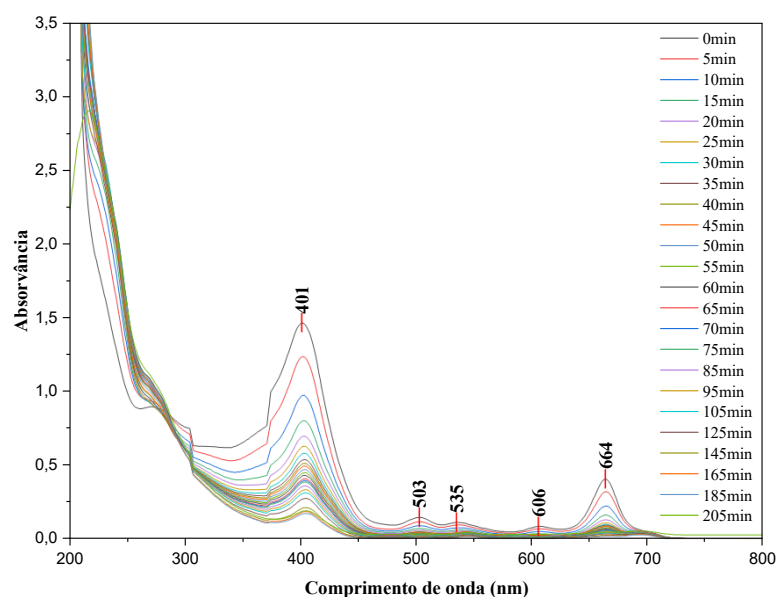
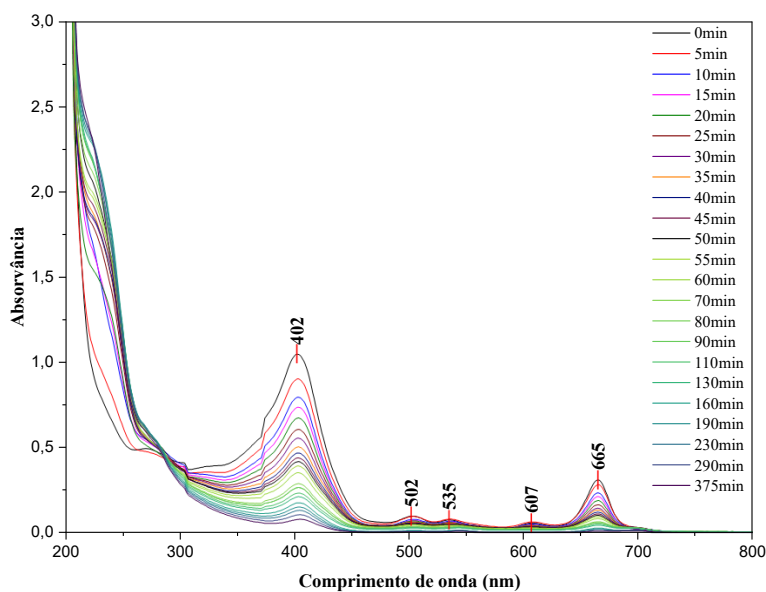


Figura 77 - Mudanças no espectro de absorção da amostra **TTFD2** (114,6 $\mu\text{g/mL}$, CH_3OH) em função do tempo de irradiação com LED azul ($\sim 450\text{ nm}$, 10 W)



O monitoramento da cinética de fotodegradação ocorreu sobre as bandas de Soret presentes nos espectros de **TTFD1** ($\lambda_{\text{máx}} = 401\text{ nm}$) e **TTFD2** ($\lambda_{\text{máx}} = 402\text{ nm}$). Os resultados (**Tabela 10**) mostraram que 35 minutos de irradiação foram suficientes para degradar 63,6% da amostra **TTFD1**. Em contrapartida, após 55 minutos 62,6% de **TTFD2** foi degradado.

Em função disso, as absorvâncias das amostras foram selecionadas nesses intervalos de tempo para investigar a ordem da reação de fotodegradação nos ajustes aos modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda.

Tabela 10 - Relação entre o tempo de irradiação com LED azul (~450 nm), absorvância das amostras **TTFD1** e **TTFD2** e percentual de degradação

T (min)	TTFD1		TTFD2	
	A ₁ (401 nm)	PD	A ₂ (402 nm)	PD
0	1,463	0	1,049	0
5	1,235	15,6	0,903	13,9
10	0,970	33,7	0,795	24,2
15	0,797	45,5	0,736	29,8
20	0,692	52,7	0,673	35,8
25	0,623	57,4	0,606	42,2
30	0,575	60,7	0,555	47,1
35	0,532	63,6	0,503	52,0
40	0,506	65,4	0,468	55,4
45	0,486	66,8	0,440	58,1
50	0,463	68,4	0,417	60,2
55	0,442	69,8	0,392	62,6

A₁ – Absorvância da amostra **TTFD1**; A₂ – Absorvância da amostra **TTFD2**; PD - Percentual de degradação

Conforme ilustrado por CCDA (Item 5.1, p. 43) e RMN ¹H e ¹³C (Item 5.4, p.52), as amostras **TTFD1** e **TTFD2** tratam-se de uma mistura complexa de substâncias. À vista disso, os modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem foram estudados utilizando absorvância como parâmetro para monitorar a fotodegradação.

Os modelos foram analisados a partir da regressão linear dos dados obtidos após irradiação das amostras **TTFD1** (Figuras 78-80) e **TTFD2** (Figuras 81-83). A partir dos coeficientes de determinação (R²), pode-se observar que as amostras **TTFD1** e **TTFD2** não forneceram bons ajustes aos modelos de ordem zero (Figuras 78 e 81) e primeira ordem (Figuras 79 e 82).

Em contrapartida, apresentou resultados satisfatórios com relação ao modelo cinético de segunda ordem, com R² = 0,99151 para **TTFD1** e R² = 0,99834 para **TTFD2**. Com base nisso, pressupõe-se que o modelo mais adequado para descrever o comportamento de fotodegradação é coerente com um modelo cinético de segunda ordem. Assim, as leis de velocidade podem ser expressas pelas equações 9 e 10.

$$-\frac{d[TTFD1]}{dt} = k[TTFD1]^2 \quad (9)$$

$$-\frac{d[TTFD2]}{dt} = k[TTFD2]^2 \quad (10)$$

As constantes de velocidade (*k*) de fotodegradação foram obtidos a partir do coeficiente angular exibido pelas retas obtidas para o modelo de segunda ordem. Para a amostra **TTFD1** (Figura 80), foi obtida $k = 5,15 \times 10^{-4} \text{ abs}^{-1} \text{ min}^{-1}$, enquanto para **TTFD2** (Figura 83) foi observada $k = 2,61 \times 10^{-4} \text{ abs}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Esse parâmetro cinético permite a compreensão da velocidade de fotodegradação e, além disso, permite fazer deduções acerca da estabilidade

frente a luz.

Figura 78 - Ajuste ao modelo cinético de ordem zero para fotodegradação da amostra **TTFD1** nos intervalos de tempo de 0 a 35 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) no comprimento de onda de 401 nm

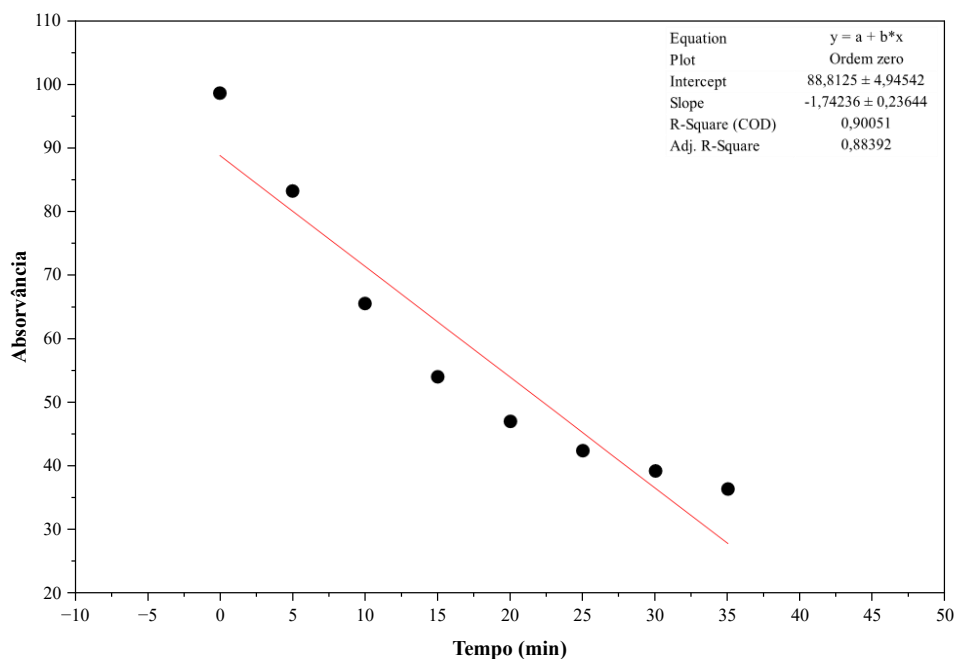


Figura 79 - Ajuste ao modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação da amostra **TTFD1** nos intervalos de tempo de 0 a 35 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 401 nm

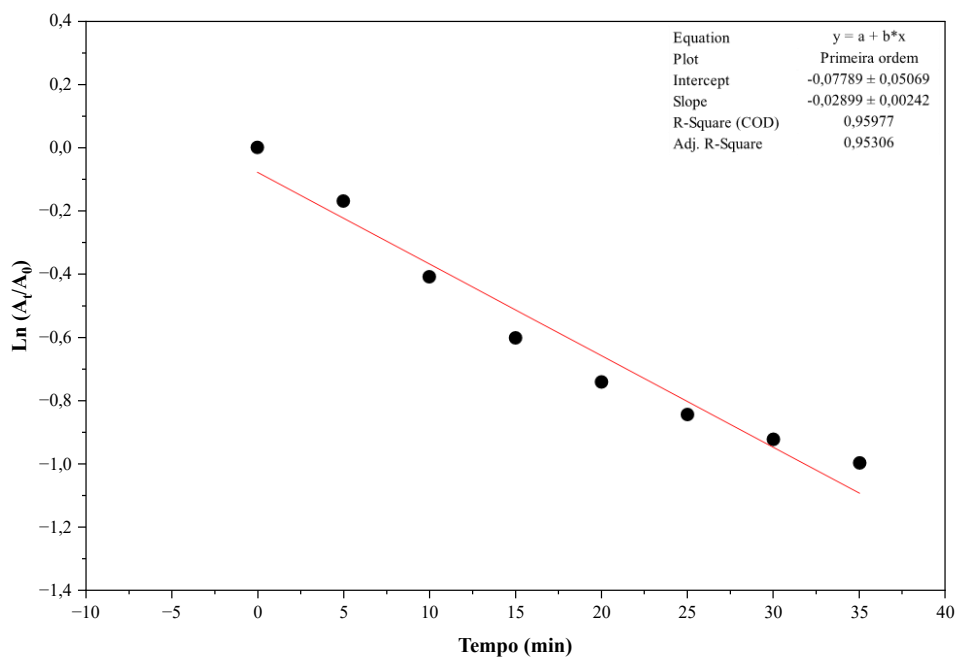


Figura 80 - Ajuste ao modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação da amostra **TTFD1** nos intervalos de tempo de 0 a 35 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 401 nm

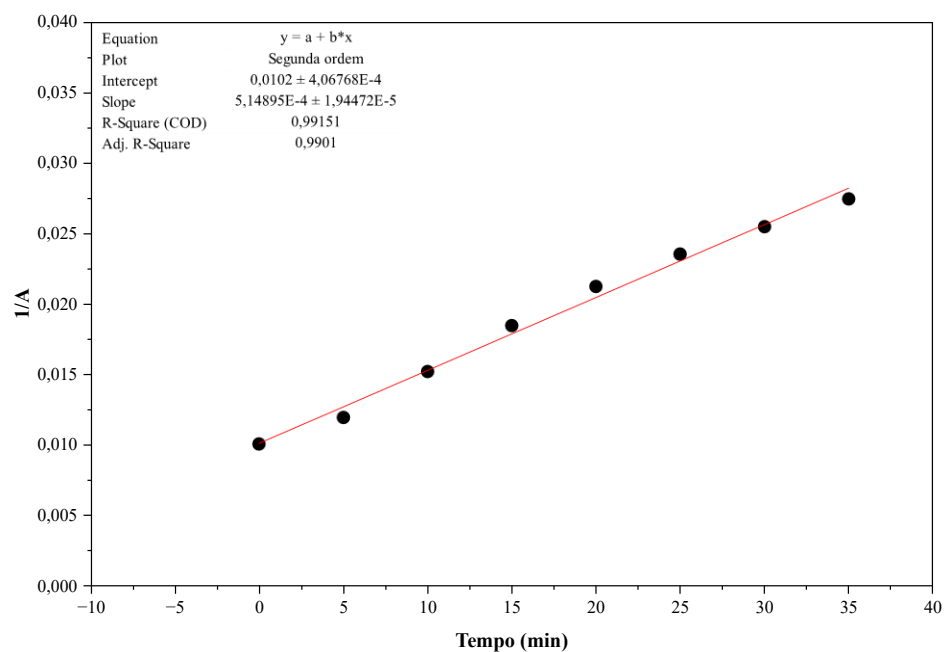


Figura 81 - Ajuste ao modelo cinético de ordem zero para fotodegradação da amostra **TTFD2** nos intervalos de tempo de 0 a 55 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 402 nm

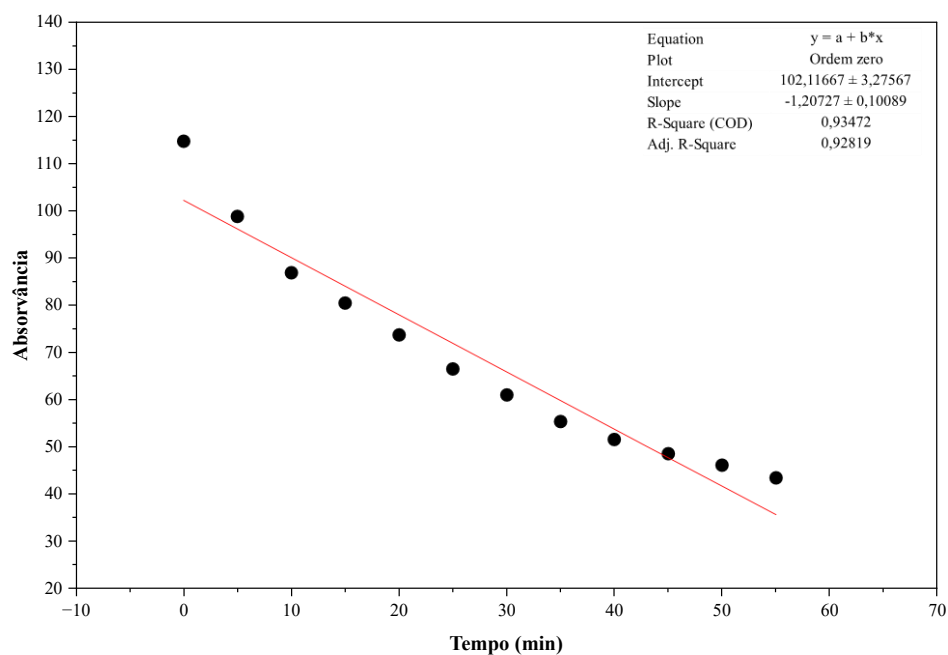


Figura 82 - Ajuste ao modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação da amostra **TTFD2** nos intervalos de tempo de 0 a 55 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 402 nm

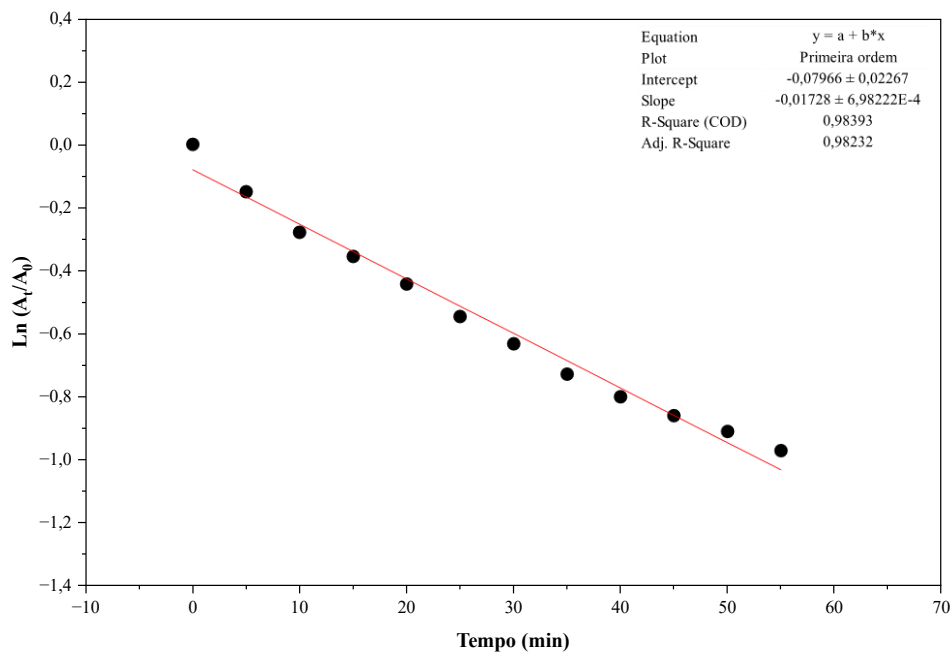
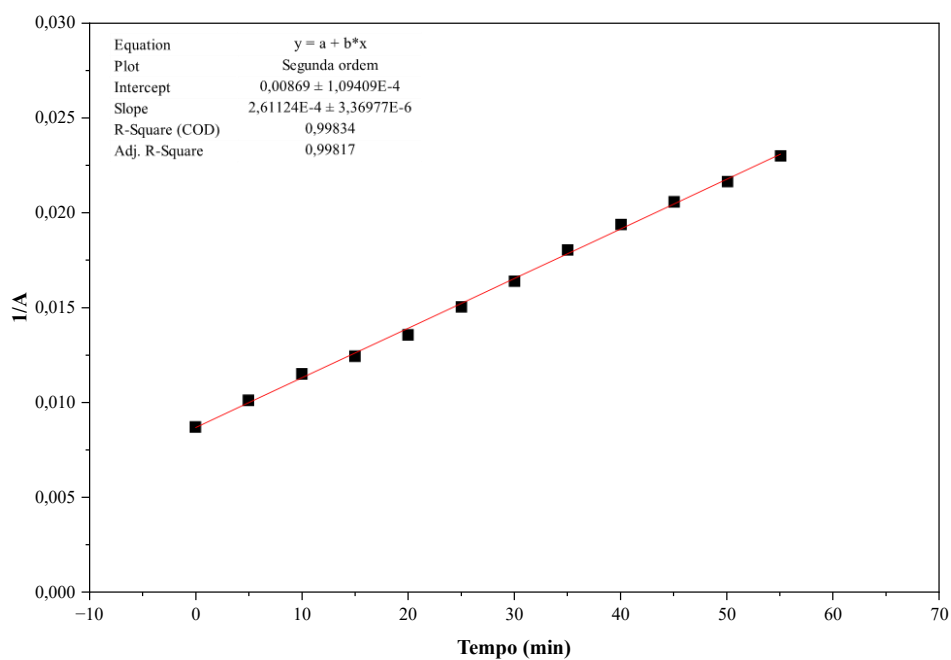


Figura 83 - Ajuste ao modelo cinético de segunda ordem para fotodegradação da amostra **TTFD2** nos intervalos de tempo de 0 a 55 minutos de irradiação com LED azul (~ 450 nm) monitorando no comprimento de onda de 402 nm



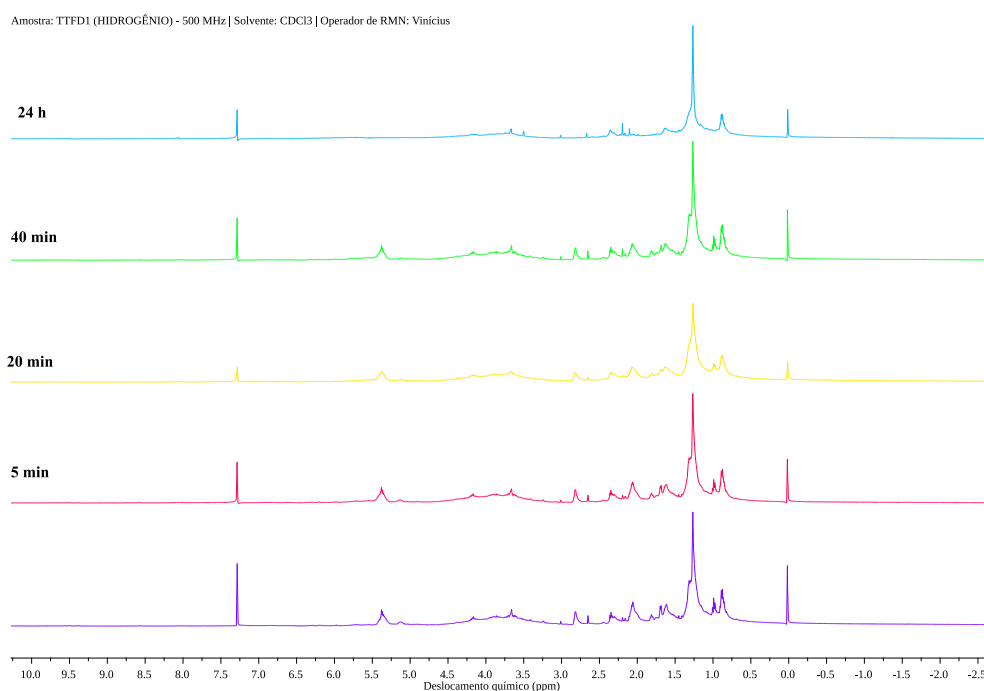
Com base no exposto, pode-se observar que a constante de velocidade de fotodegradação da amostra **TTFD1** foi superior a exibida por **TTFD2** nas condições analisadas.

Assim, o quanto maior o valor de k , mais rápida é a fotodegradação e, portanto, menor a estabilidade frente a luz. Sendo assim, tem-se indícios que **TTFD1** foi menos estável frente a luz nas condições analisadas quando comparada com a amostra **TTFD2**. Essa diferença pode estar relacionada tanto a composição da amostra quanto concentração.

5.5.2 Monitoramento da fotodegradação das partições TTFD1 e TTFD2 por RMN ^1H (1D)

Os espectros de RMN ^1H da amostra **TTFD1** foram adquiridos em cinco intervalos de tempos diferentes, conforme ilustrado na **Figura 84**. As alterações observadas nas regiões características das porfirinas corroboram com fotodegradação das porfirinas.

Figura 84 - Comparação dos espectros de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1** obtidos antes e em diferentes tempos de irradiação (5, 20, 40 min e 24 h)



Nas expansões das regiões correspondentes aos hidrogênios internos (**NH**) do macrociclo (**Figura 85**), dos hidrogênios metínicos e vinílicos (**Figura 86**) foram notadas alterações significativas, as quais incluem mudança nos deslocamentos químicos, multiplicidade e desaparecimento dos sinais após 24 h de irradiação.

Nesse contexto, pode-se sugerir abertura do anel porfirínico após 24 h de irradiação, tendo em vista o desaparecimento dos sinais com δ_{H} -161 ppm (**NH**); 9,36 ppm (**H-5**), 9,49 ppm (**H-10**) e 8,55 ppm (**H-20**). A subunidade vinílica também sofre alterações ao longo do tempo de irradiação, sugerindo clivagem da ligação π . Os sinais compatíveis com o grupamento fítil (**Figura 87**), por sua vez, mantém seus sinais característicos em torno de 0,8 – 1,25 após

24 h de irradiação.

Figura 85 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1** na região de -3,2 ppm a -0,4 ppm em diferentes tempos de irradiação

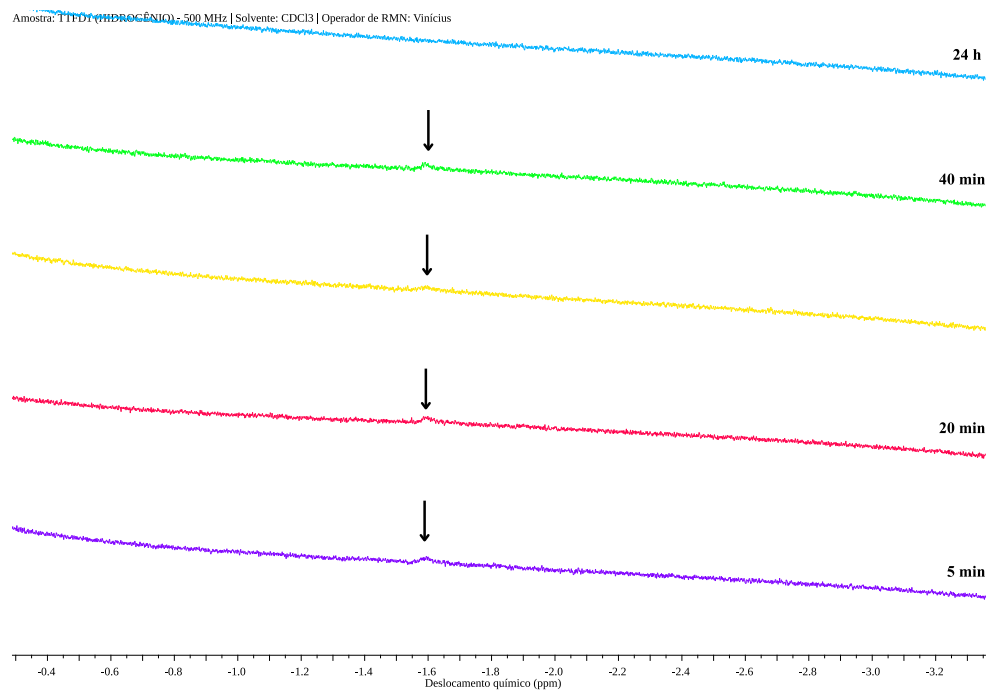


Figura 86 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1** nas regiões de 5,8 ppm a 10,6 ppm em diferentes tempos de irradiação

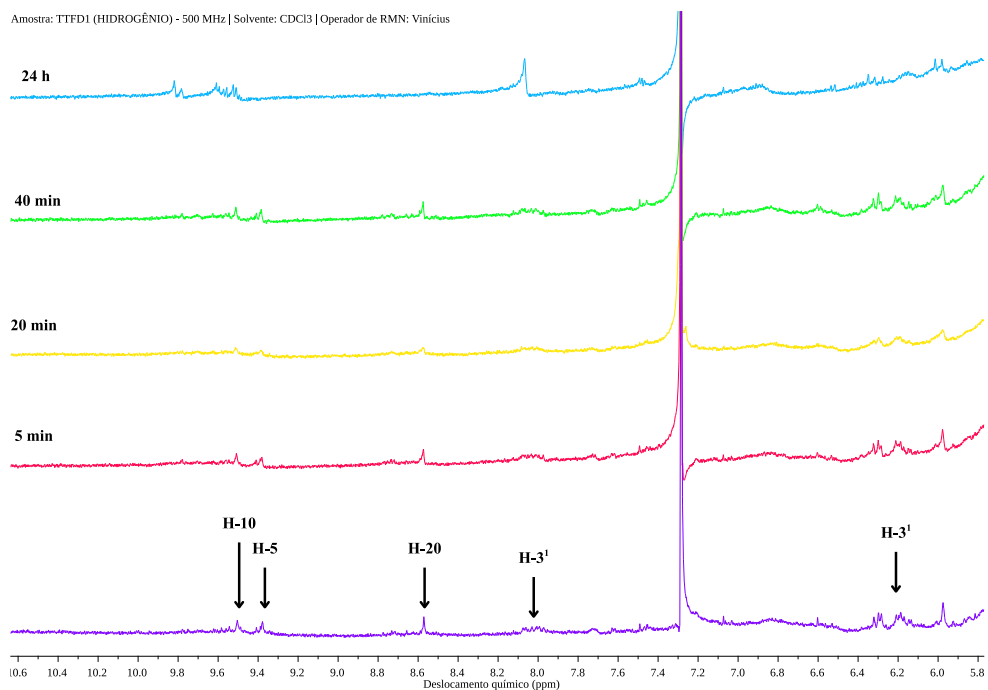
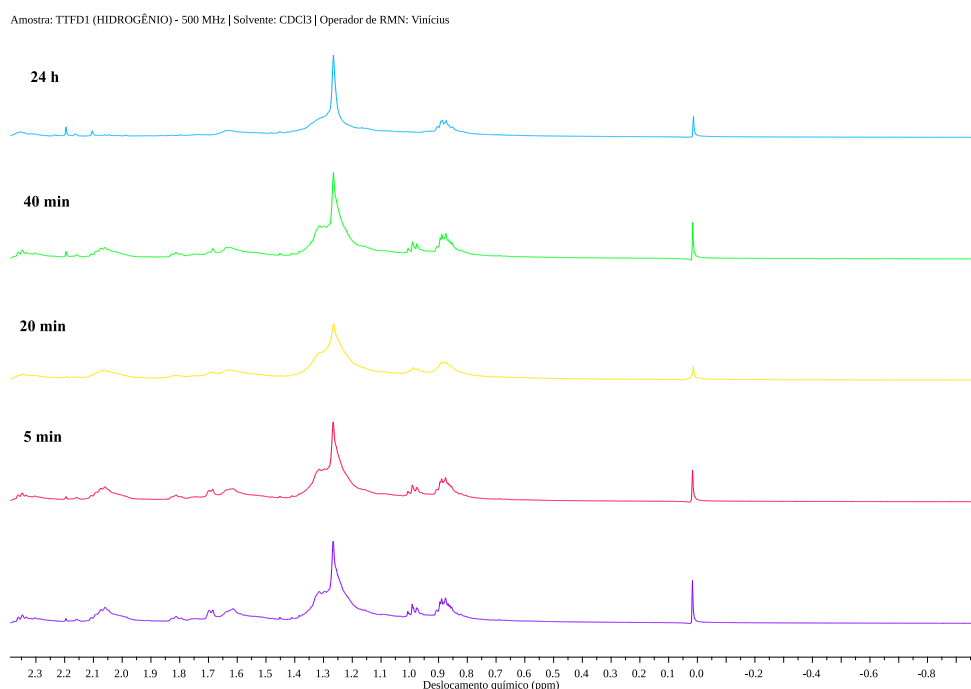


Figura 87 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1** na região em torno de 1,40 ppm a 0,80 ppm de em diferentes tempos de irradiação



Em suma, a fotodegradação de **TTFD1** indica a abertura do macrociclo e quebra das insaturações (**H-5**, **H-10**, **H-20**, **H-3¹** e **H-3²**). A despeito disso, não se pode afirmar qual subunidade degrada primeiro tendo em vista que o desaparecimento dos sinais foi explícito após 24 horas de irradiação. Em contrapartida, a cadeia alquílica do grupo fitil permaneceu inalterada.

Analizando o espectro de ^1H (**Figura 88**) da amostra **TTFD2** o sinal em δ_{H} -1,61 ppm referente aos hidrogênios internos do anel porfírinico (**Figura 89**) permaneceram após 24 h de irradiação. Os sinais dos hidrogênios metínicos (**H-5**, **H-10** e **H-20**) e vinílicos (**H-3¹** e **H-3²**) também se mantiveram ao longo das 24 horas (**Figura 90**). O grupamento fitil (**Figura 91**) também preservou seu perfil.

No entanto, pode-se observar alteração na multiplicidade dos sinais, além de discreta mudança no valor do deslocamento químico dos hidrogênios metínicos e vinílicos, indicativo de mudança no ambiente químico.

Ademais, pode-se notar o surgimento de novos sinais na região de 9,55 ppm a 9,80 ppm. Em função do exposto, os resultados obtidos após irradiação de **TTFD2** podem sugerir a coexistência entre as formas degradada e não degradada das feofitinas devido a permanência de sinais após 24 h.

Figura 88 - Comparação dos espectros de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2** obtidos antes e em diferentes tempos de irradiação

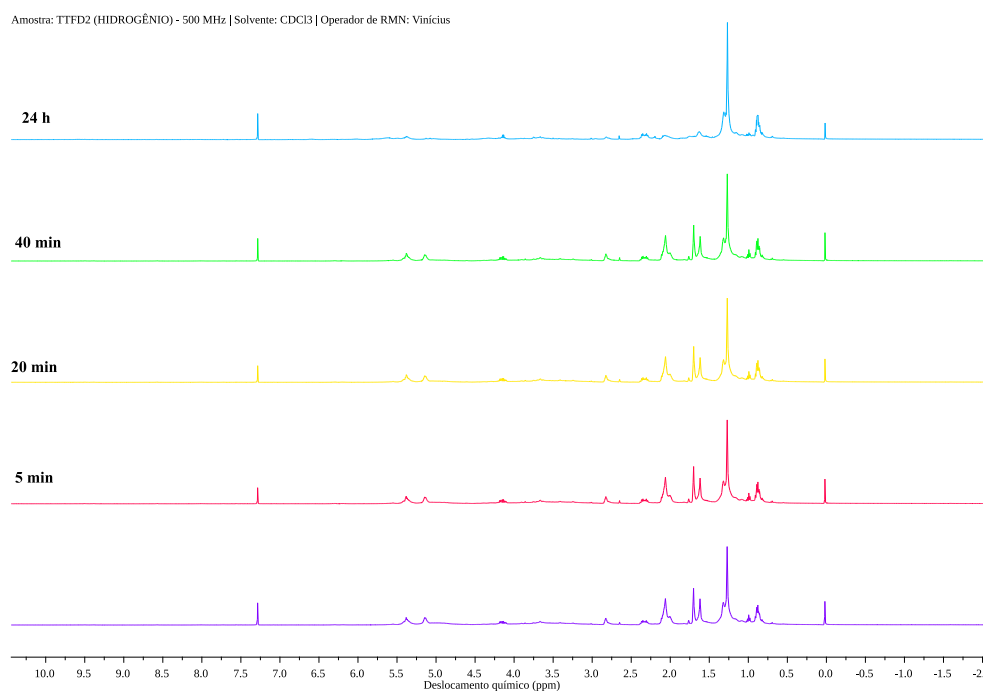


Figura 89 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2** na região de -0,4 ppm a -2,7 ppm em diferentes tempos de irradiação

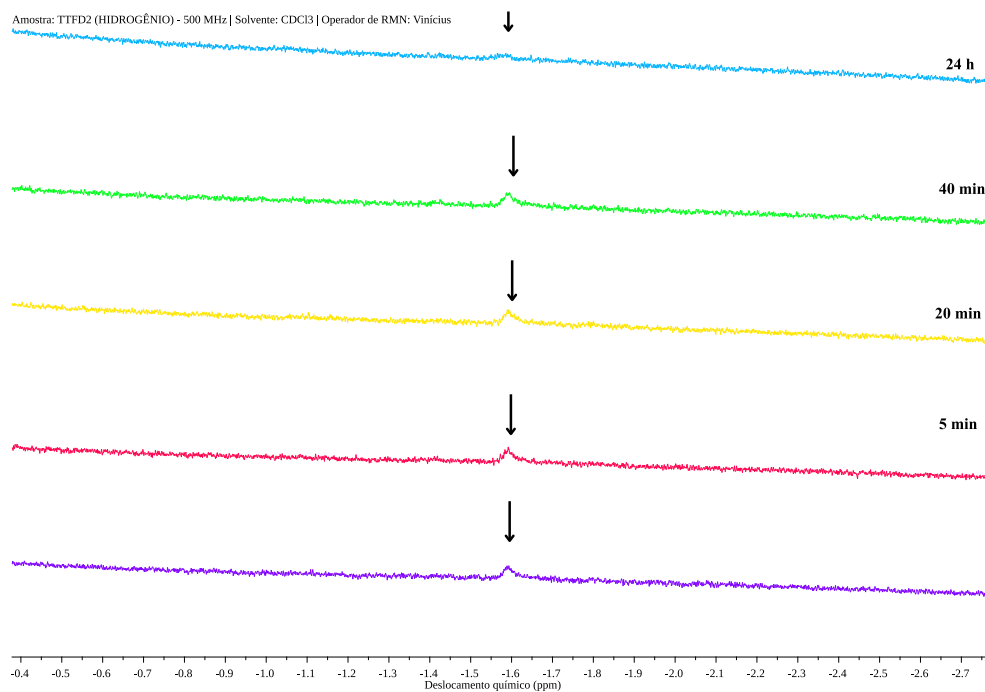


Figura 90 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2** na região de 6,0 ppm a 10,0 ppm em diferentes tempos de irradiação

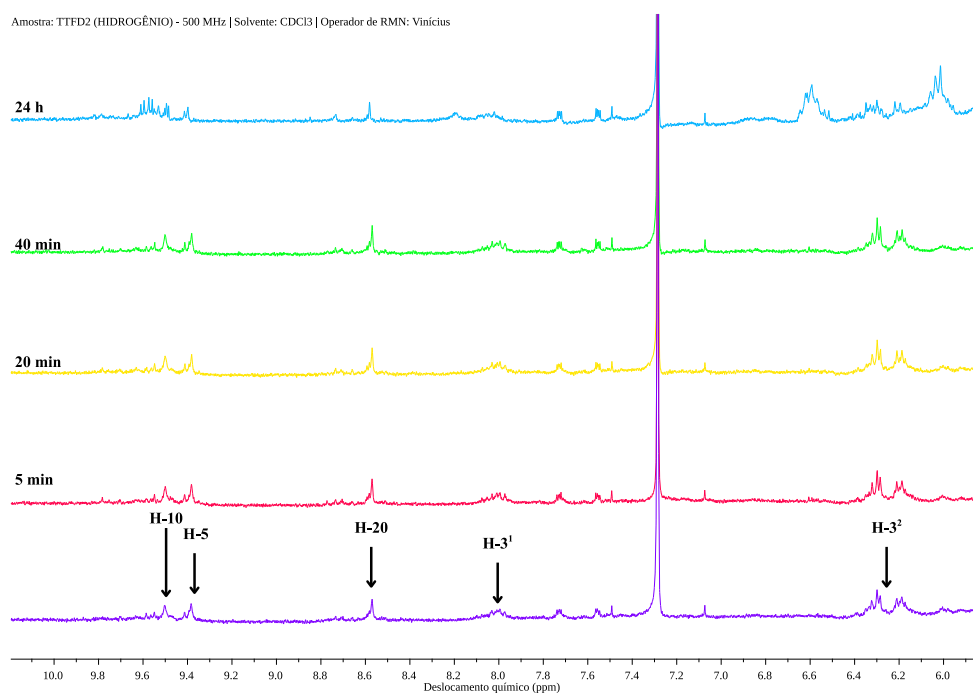
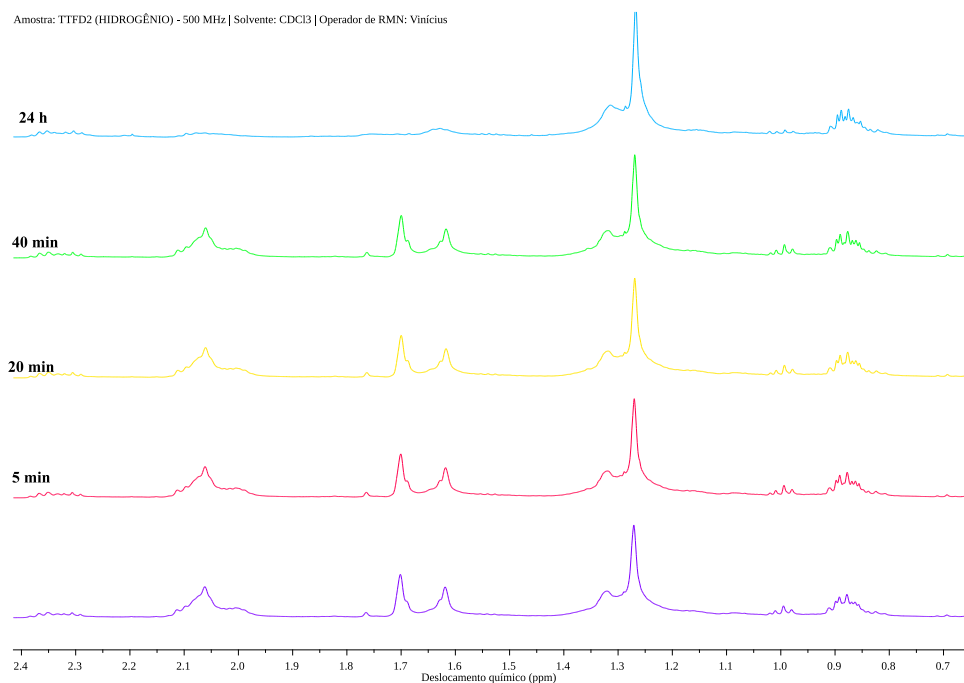


Figura 91 - Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2** nas regiões de 0,7 ppm a 2,4 ppm em diferentes tempos de irradiação



Em conjunto, os resultados de monitoramento da fotodegradação obtidos por UV/Vis e RMN ^1H indicaram maior sensibilidade da amostra **TTFD1** frente a luz quando comparada a **TTFD2**. Nos espectros de UV/Vis, observou-se diminuição na intensidade das bandas de

absorção nas amostras **TTFD1** e **TTFD2**, indicando modificações estruturais em função da exposição frente a luz azul (~450 nm).

Através da RMN de ^1H , pode-se confirmar alterações estruturais na amostra **TTFD1** em que os resultados sugeriram abertura do macrociclo e quebra de ligações características das porfirinas a partir do desaparecimento de sinais após 24h. Em contrapartida, os espectros de **TTFD2** sugerem a coexistência de espécies degradadas e não degradadas no meio, indicando maior resistência a fotodegradação.

Considerando aplicações na fotoproteção, a estabilidade frente a luz trata-se de um parâmetro essencial. A princípio, a amostra **TTFD2** apresentou comportamento mais promissor em comparação a **TTFD1**. Dessa forma, estudos futuros são necessários para melhor compreensão da estabilidade fotoquímica e da composição fitoquímica dessas amostras.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O extrato bruto em etanol obtido a partir do sumo das folhas frescas de *T. triangulare* foi obtido por maceração estática e submetido a partição líquido-líquido com solventes orgânicos para a separação de substâncias com diferentes perfis químicos.

Por cromatografia em camada delgada analítica pode-se observar qualitativamente a ausência de flavonoides e a presença de substâncias pertencente a classe dos carotenoides e com ação antioxidante frente ao radical livre DPPH.

Por análise espectrofotométrica pode-se estimar os teores de clorofilas, feofitinas e carotenoides, em que as partições diclorometano apresentaram maiores teores dessas classes de metabólito. Além disso, também por espectrofotometria pode-se avaliar a ação fotoprotetora *in vitro* frente aos raios UVB e UVA.

Dentre as amostras analisadas, as partições em diclorometano, codificadas como **TTFD1** e **TTFD2** destacaram-se frente as demais com relação aos parâmetros de fotoproteção. Apresentando, portanto, maior potencial para absorção das radiações ultravioleta contempladas entre 290 a 400 nm.

A partir disso, as amostras **TTFD1** e **TTFD2** foram encaminhadas para análise no espectrômetro de RMN. Os espectros dessas amostras apresentaram sinais compatíveis com o esqueleto básico das feofitinas.

A partir disso, essas amostras foram submetidas ao fracionamento por cromatografia em coluna clássica para melhor compreensão do perfil fitoquímico. As sub-partições, codificadas como **TTFD1-5** e **TTFD2-5** apresentaram espectros de RMN ^1H e ^{13}C com sinais compatíveis com o da feofitina *a*, metabólito já descrito na espécie *T. triangulare*. Assim, esses resultados sugerem que esse metabólito possa contribuir no potencial fotoprotetor observado.

Além disso, a avaliação da estabilidade das amostras **TTFD1** e **TTFD2** frente a luz azul (~450 nm), monitorada por espectrofotometria de UV/Vis e RMN ^1H indicou que **TTFD1** apresentou maior constante de velocidade de fotodegradação em comparação a **TTFD2**.

As alterações observadas nos espectros de UV/Vis, associadas as modificações nos espectros de RMN ^1H , indicam degradação do anel porfirínico apontando abertura do macrociclo devido ao desaparecimento de sinais característicos dessa classe de metabólitos na composição da amostra **TTFD1**.

A amostra **TTFD2**, por sua vez, apresentou maior resistência a fotodegradação e a permanência de sinais características das feofitinas, apontando comportamento mais promissor

para aplicações relacionadas a fotoproteção. Apesar disso, é necessário a realização de outros ensaios para monitoramento do comportamento das feofitinas e a formação de produtos de degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDAE, Ajoa J.; UYANGA, Jennifer; CHIFAMBA, Joey; WEISS, Paul S. Advances in enhancing photoprotection of sunscreens using hydrocarbon film formers and carbon nanomaterials. *Advanced Drug Delivery Reviews*, [S. l.], v. 222, jul. 2025, art. 115607. DOI: 10.1016/j.addr.2025.115607. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X25000924>.

AIELLO, G.; LOMBARDO, M.; BALDELLI, S. Exploring Vitamin D synthesis and function in cardiovascular health: a narrative review. *Applied Sciences*, [S. l.], v. 14, n. 11, art. 4339, 2024. DOI: 10.3390/app14114339. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/14/11/4339>.

AL-SADEK, Tarek; YUSUF, Nabiha. Ultraviolet radiation biological and medical implications. *Current Issues in Molecular Biology*, [S. l.], v. 46, n. 3, p. 1924–1942, 2024. DOI: 10.3390/cimb46030126. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10968857/>.

AMORIM, Ana Paula de Oliveira. *Estudo fitoquímico do caule de Talinum triangulare (Portulacaceae) e propriedades antioxidante, quelante e de inibição da enzima tirosinase*. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007. Disponível em: <https://rima.ufrj.br/jspui/handle/20.500.14407/14704>.

AMORIM, Ana Paula Oliveira; OLIVEIRA, Márcia Cristina Campos de; AMORIM, Thiago de Azevedo; ECHEVARRIA, Aurea. Antioxidant, iron chelating and tyrosinase inhibitory activities of extracts from *Talinum triangulare* leaf stem. *Antioxidants*, Basel, v. 2, n. 3, p. 90–99, 2013. DOI: 10.3390/antiox2030090. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26784338/>.

AMORIM, Ana Paula de Oliveira *et al.* Chemical compounds isolated from *Talinum triangulare* (Portulacaceae). *Food Chemistry*, [S. l.], v. 160, p. 204–208, 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.01.114. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.114>.

BARMAN, Dipankar *et al.* *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd: a review of its traditional uses, phytochemistry, and pharmacology along with network pharmacology analysis of its components and targets. *Food Chemistry Advances*, [S. l.], v. 5, p. 100768, dez. 2024. DOI: 10.1016/j.focha.2024.100768. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772753X24001643>

BIKLE, Daniel D. Vitamin D: production, metabolism, and mechanism of action. In: FEINGOLD, K. R.; ADLER, R. A.; AHMED, S. F.; et al. (ed.). *Endotext* [Internet]. South Dartmouth (MA): MDText.com, Inc., 2000-. Atualizado em: 15 jun. 2025. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK278935/>.

BIONA, Kristine; SHEN, Chien-Chang; RAGASA, Consolacion Y. Chemical constituents of *Talinum triangulare*. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 167–171, 2015.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 56, de 9 de novembro de 2009. Proíbe em todo o território nacional o uso dos equipamentos para bronzamento artificial, com finalidade estética, baseada na emissão de radiação ultravioleta. Brasília, DF: ANVISA, 2009. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2009/res0056_09_11_2009.html.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 600, de 9 de fevereiro de 2022. Dispõe sobre a lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e internaliza a Resolução GMC MERCOSUL nº 44/2015, alterada pela Resolução GMC MERCOSUL nº 14/2021. *Diário Oficial da União*: Seção 1, Brasília, DF, 16 fev. 2022, p. 136. Disponível em:

<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/servlet/INPDFViewer?captchafield=firstAccess&data=16%2F02%2F2022&jornal=515&pagina=136>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 629, de 10 de março de 2022. Dispõe sobre protetores solares e produtos multifuncionais em cosméticos e internaliza a Resolução GMC MERCOSUL nº 08/2011. *Diário Oficial da União*: Seção 1, Brasília, DF, 16 mar. 2022, p. 125. Disponível em:

<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/servlet/INPDFViewer?captchafield=firstAccess&data=16%2F03%2F2022&jornal=515&pagina=125>.

BRASIL. Ministério da Saúde. *Dezembro Laranja: prevenção e detecção precoce do câncer de pele*. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/saude-brasil/prevencao-ao-cancer/dezembro-laranja-prevencao-e-deteccao-precoce-do-cancer-de-pele>.

DIFFEY, B. L. A method for broad spectrum classification of sunscreens. *International Journal of Cosmetic Science*, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 47–52, abr. 1994. DOI: 10.1111/j.1467-2494.1994.tb00082.x. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19250495/>.

GANAPATY, S.; NYAMATHULLA, S.; SRILAKSHMI, G. V. K.; NAGASHYAM BABU, B. Chemical and antimicrobial evaluation of the leaves of *Talinum triangulare* (Jacq) Willd. *Asian Journal of Chemistry*, [S. l.], v. 20, n. 6, p. 4485–4488, 2008.

GBIF SECRETARIAT. *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd. In: *GBIF Backbone Taxonomy*. 2023. Checklist dataset. DOI: 10.15468/39omei. Disponível em: <https://www.gbif.org/species/3084671>. Acesso em: 21 fev. 2026.

GROSU (DUMITRESCU), Cristina; JÎJIE, Alex-Robert; MANEA, Horațiu Cristian; et al. New insights concerning phytophotodermatitis induced by phototoxic plants. *Life (Basel)*, Basel, v. 14, n. 8, art. 1019, 2024. DOI: 10.3390/life14081019. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11355232/>. Acesso em: 20 fev. 2026.

HODGE, Anneliese A.; HOPKINS, Frances E.; SAHA, Mahasweta; JHA, Awadhesh N. Ecotoxicological effects of sunscreen derived organic and inorganic UV filters on marine organisms: a critical review. *Marine Pollution Bulletin*, [S. l.], v. 213, p. 117627, abr. 2025. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2025.117627. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X2500102X>.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (Brasil). *Estimativa 2023: incidência de câncer no Brasil*. Rio de Janeiro: INCA, 2022. 160 p. Disponível em: <https://ninho.inca.gov.br/jspui/bitstream/123456789/13748/1/Estimativa%202023%20-%20incid%C3%A2ncia%20de%20c%C3%A2ncer%20no%20Brasil.pdf>.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (Brasil). *Estimativa 2026: incidência de câncer no Brasil*. Rio de Janeiro: INCA, 2026. 168 p. Disponível em: https://ninho.inca.gov.br/jspui/bitstream/123456789/17914/1/Estima2026_completo%20%281%29.pdf.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *GLOBOCAN 2022: melanoma of skin – fact sheet*. Lyon: IARC, 2024. Disponível em: <https://gco.iarc.who.int/media/globocan/factsheets/cancers/16-melanoma-of-skin-fact-sheet.pdf>.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *GLOBOCAN 2022: non-melanoma skin cancer – fact sheet*. Lyon: IARC, 2024. Disponível em: <https://gco.iarc.who.int/media/globocan/factsheets/cancers/17-non-melanoma-skin-cancer-fact-sheet.pdf>.

[sheet.pdf](#).

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION (ILO). *Working under the sun causes 1-in-3 deaths from non-melanoma skin cancer, say WHO and ILO*. Geneva: International Labour Organization, 8 nov. 2023. Disponível em: <https://www.ilo.org/resource/news/working-under-sun-causes-1-3-deaths-non-melanoma-skin-cancer-say-who-and>.

KOHDA, Hiroshi; YAMAOKA, Yasutoshi; MORINAGA, Syuji; ISHAK, Muh; DARISE, Muchsin. Saponins from *Talinum triangulare*. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 2557–2558, set. 1992.

KUSMITA, Lia; PUSPITANINGRUM, Ika; LIMANTARA, Leenawaty. Identification, isolation and antioxidant activity of pheophytin from green tea (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze). *Procedia Chemistry*, [S. l.], v. 14, p. 232–238, 2015.

LI, Liyan; CHONG, Lan; HUANG, Tao; MA, Yunge; LI, Yingyan; DING, Hui. Natural products and extracts from plants as natural UV filters for sunscreens: a review. *Animal Models and Experimental Medicine*, v. 6, n. 3, p. 183–195, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/ame2.12295>.

LICHTENTHALER, H. K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. In: *Methods in Enzymology*. [S. l.]: Academic Press, 1987. v. 148, p. 350–382. DOI: 10.1016/0076-6879(87)48036-1.

LORENZEN, C. J. Determination of chlorophyll and pheo-pigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 343–346, 1967.

LOTFOLLAHI, Zahra. The anatomy, physiology and function of all skin layers and the impact of ageing on the skin. *Wound Practice and Research*, [S. l.], v. 32, n. 1, p. 6–10, 2024. DOI: 10.33235/wpr.32.1.6-10.

LUNGU, Cristina; CATINCA GRĂDINARU, Adina; IVĂNESCU, Bianca. *Protetores solares à base de plantas: inovações e novas formulações*. In: INTECHOPEN. Londres: IntechOpen, 2025. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.1009328>.

MADEIRA, N. R.; BOTREL, N. *Talinum paniculatum* e *T. triangulare* major-gomes e cariru. In: CORADIN, L.; CAMILLO, J.; PAREYN, F.; GERMAIN, C. (ed.). *Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Nordeste*. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2018. p. 326–334. (Biodiversidade; 51). Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1105859/1/LivroNordeste21122018p326334.pdf>.

MAKURU, Molikuo Harriet; MARUMA, Frans; NGWENYA, E.; MPONDA, K. Clinico-pathologic profile of skin cancers in oculocutaneous albinism at Universitas Academic Hospital. *Health SA Gesondheid*, [S. l.], v. 30, n. 0, a2906, 2025. DOI: 10.4102/hsag.v30i0.2906. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC12067568/>.

MANIKANDAN, K.; BALAJI, T.; DHANUSHKODI, V. *Talinum fruticosum*: a potential multi-value plant: a review. *Agricultural Reviews*, [S. l.], v. 46, n. 3, p. 416–422, jun. 2025. DOI: 10.18805/ag.R-2611. Disponível em: <https://arccjournals.com/journal/agricultural-reviews/R-2611>.

MANSUR, J. S. et al. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, Rio de Janeiro, v. 61, n. 3, p. 121–124, 1986.

MENICHETTI, Arianna; MORDINI, Dario; VICENZI, Silvia; MONTALTI, Marco. Melanin for photoprotection and hair coloration in the emerging era of nanocosmetics. *International Journal of Molecular Sciences*, Basel, v. 25, art. 5862, 2024. DOI: 10.3390/ijms25115862.

MILUTINOV, Jovana; PAVLOVIĆ, Nebojša; ĆIRIN, Dejan; ATANACKOVIĆ KRSTONOŠIĆ, Milica; KRSTONOŠIĆ, Veljko. The potential of natural compounds in UV protection products. *Molecules*, Basel, v. 29, n. 22, art. 5409, 2024. DOI: 10.3390/molecules29225409. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/22/5409>.

MUCHA, Magda; SKRZYDLEWSKA, Elżbieta; GĘGOTEK, Agnieszka. Natural protection against oxidative stress in human skin melanocytes. *Communications Biology*, [S. l.], v. 8, art. 1283, 2025. DOI: 10.1038/s42003-025-08725-1. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s42003-025-08725-1>.

NITULESCU, Georgiana; LUPULIASA, Dumitru; ADAM-DIMA, Ines; NITULESCU, George Mihai. Ultraviolet filters for cosmetic applications. *Cosmetics*, Basel, v. 10, n. 4, art. 101, 2023. DOI: 10.3390/cosmetics10040101. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-9284/10/4/101>.

NYFFELER, Reto; EGGLI, Urs. Disintegrating Portulacaceae: a new familial classification of the suborder Portulacineae (Caryophyllales) based on molecular and morphological data. *Taxon*, [S. l.], v. 59, n. 1, fev. 2010. DOI: 10.2307/27757065.

OLADELE, J. O. et al. Gastroprotective mechanism of *Talinum triangulare* on ethanol-induced gastric ulcer in Wistar rats via inflammatory, antioxidant, and H⁺/K⁺-ATPase inhibition-mediated pathways. *Drug and Chemical Toxicology*, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 281–293, mar. 2025. DOI: 10.1080/01480545.2024.2365435. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/38953232/>.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. *Working under the sun causes 1 in 3 deaths from non-melanoma skin cancer, say WHO and ILO*. Genebra: World Health Organization, 8 nov. 2023. Disponível em: <https://www.who.int/news/item/08-11-2023-working-under-the-sun-causes-1-in-3-deaths-from-non-melanoma-skin-cancer--say-who-and-ilo>.

PANGYOK, Roshmi; DUTTA, Pankaj; BHARADWAJ, Siddhartha P.; CHETIA, Chayanika; GOHAIN, Mondeep; GOGOI, Purabi. Natural flavonoids from tea (*Camellia sinensis*) leaves for optical pH sensing. *Next Materials*, [S. l.], v. 9, p. 100977, 2025. DOI: 10.1016/j.nxmte.2025.100977. Disponível em: [Acessar artigo](#). Acesso em: 29 mar. 2026.

SAYRE, R. M.; AGIN, P. P.; LeVEE, G. J.; MARLOWE, E. A. A comparison of in vivo and in vitro testing of suncreening formulas. *Photochemistry and Photobiology*, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 559–566, mar. 1979. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1979.tb07090.x. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/441130/>.

SULLIVAN, Margaret; GONZALEZ OBEZO, Constancio; LIPSKY, Zachary; PANCHAL, Abhishek; JENSEN, Jaide. Frontiers in topical photoprotection. *Cosmetics*, Basel, v. 12, n. 3, art. 96, 2025. DOI: 10.3390/cosmetics12030096. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-9284/12/3/96>.

SWARNA, J.; LOKESWARI, T. S.; SMITA, M.; RAVINDHRAN, R. Characterisation and determination of in vitro antioxidant potential of betalains from *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd. *Food Chemistry*, [S. l.], v. 141, n. 4, p. 4382–4390, 2013. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.06.108.

THY, Lu Thi Mong; THANH, Le Ngoc Phuong; DAT, Nguyen Tri; DAT, Nguyen Minh. Review on the application of inorganic UV filters in sunscreens: mechanisms, evaluation methods, toxicity, and safety enhancements. *Results in Surfaces and Interfaces*, [S. l.], v. 20, ago. 2025, art. 100580. DOI: 10.1016/j.rsufi.2025.100580. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666845925001679>.

TSHABALALA, Thulani; MANKGA, Ledile T.; KHOMO, Lesego. Harnessing South Africa's indigenous flora for natural sunscreens: a review of phytochemical potential, challenges and climate

change. *South African Journal of Botany*, [S. l.], v. 186, p. 510–521, nov. 2025. DOI: 10.1016/j.sajb.2025.09.034. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254629925005332>.

UMEOKOLI, Blessing O.; MUHARINI, Rini; OKOYE, Festus B.; AJIWE, Vincent I.; AKPUAKA, Mabel U.; LIN, Wenhan; LIU, Zhen; PROKSCH, Peter. New C-methylated flavonoids and α -pyrone derivative from roots of *Talinum triangulare* growing in Nigeria. *Fitoterapia*, [S. l.], v. 109, p. 169–173, mar. 2016. DOI: 10.1016/j.fitote.2016.01.002.

WELLBURN, Alan R. The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *Journal of Plant Physiology*, [S. l.], v. 144, n. 3, p. 307–313, set. 1994. DOI: 10.1016/S0176-1617(11)81192-2. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0176161711811922>.

YANG, Ting-Ting; LAN, Cheng-Che E. Photocarcinogenesis of the skin: current status and future trends. *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, [S. l.], v. 41, n. 4, e12946, 2025. DOI: 10.1002/kjm2.12946. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11964104/>.

APÊNDICES

Figura 92 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas

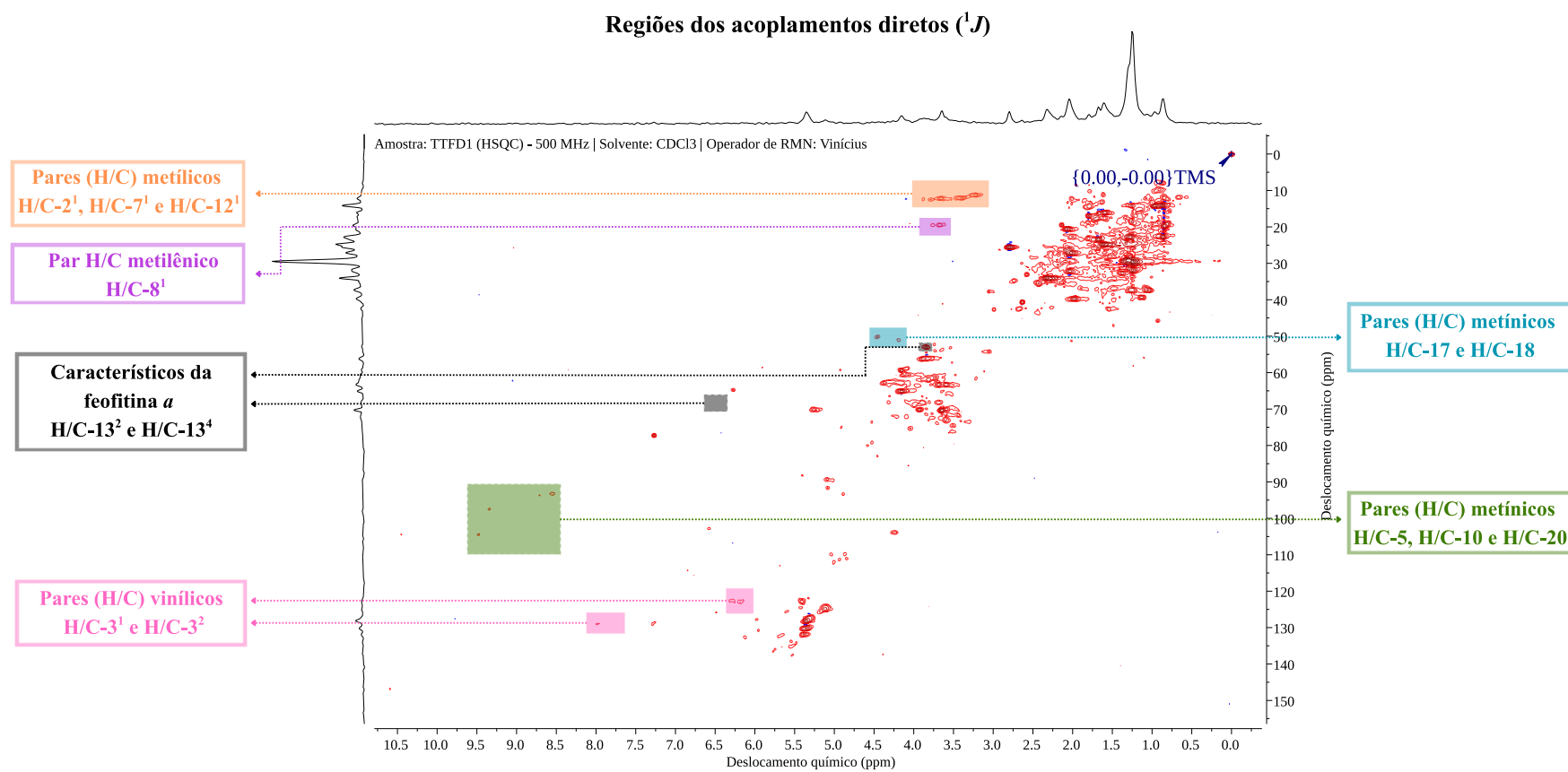


Figura 93 -Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas

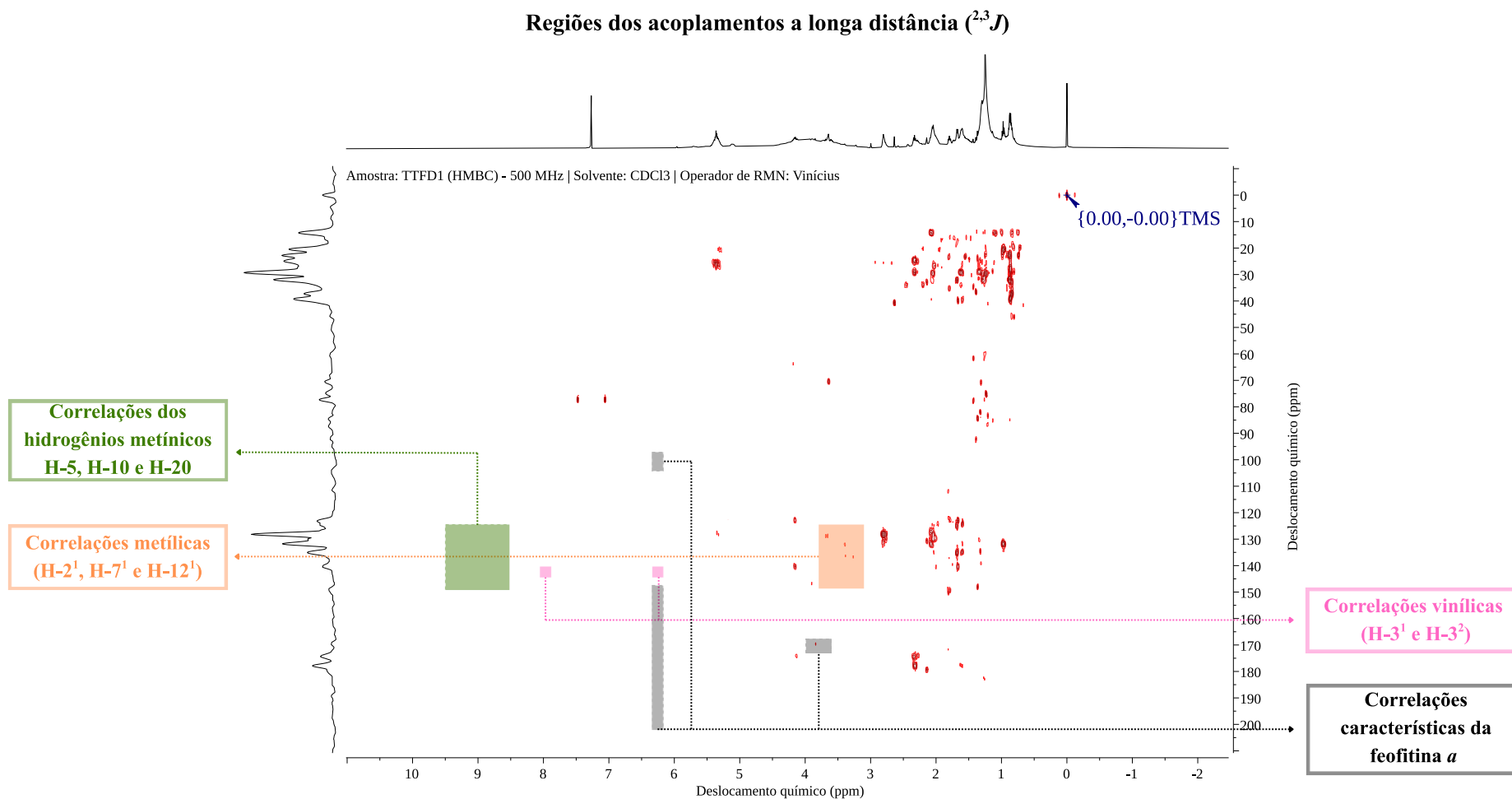
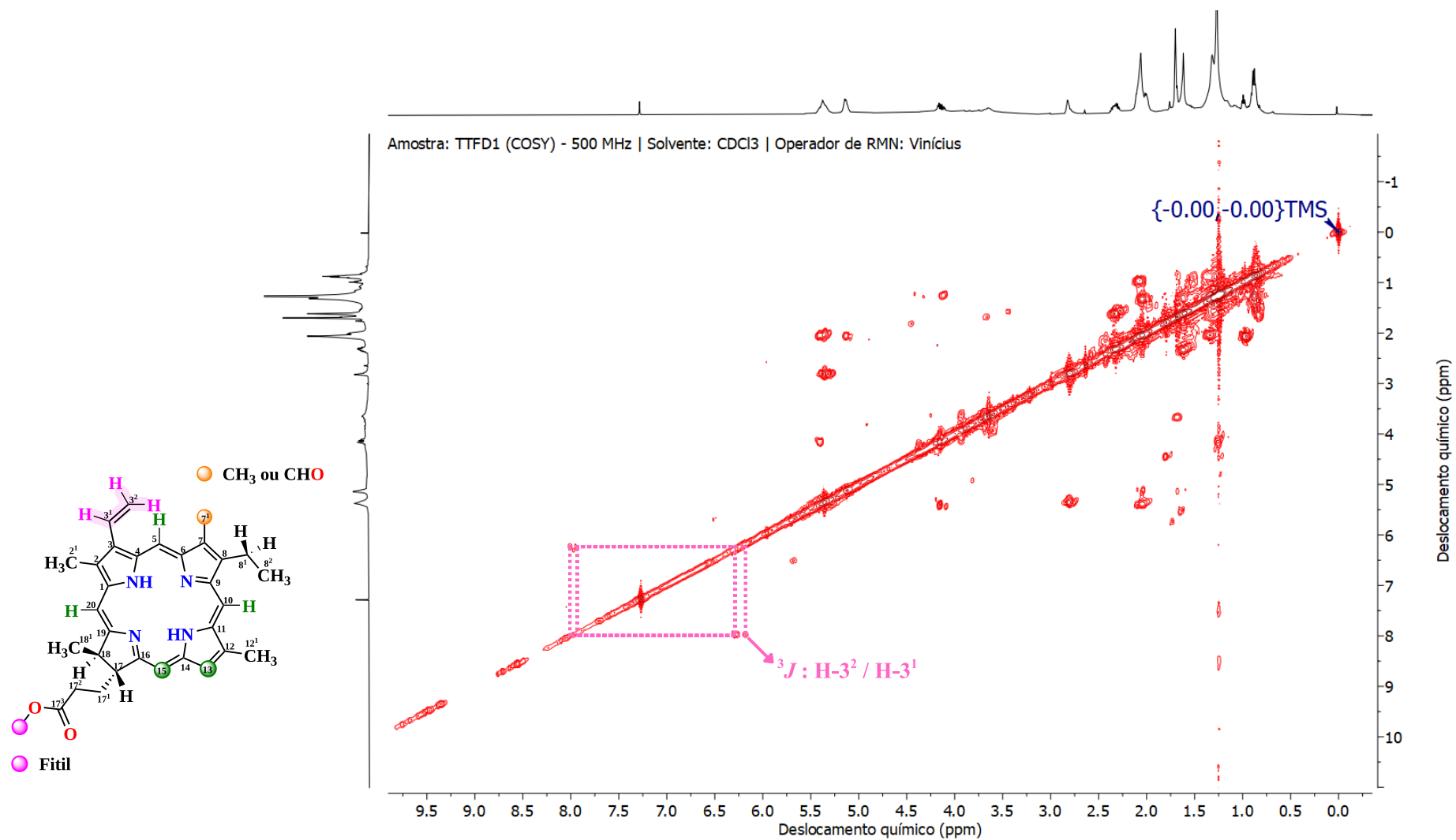


Figura 94 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl₃) da amostra **TTFD1**



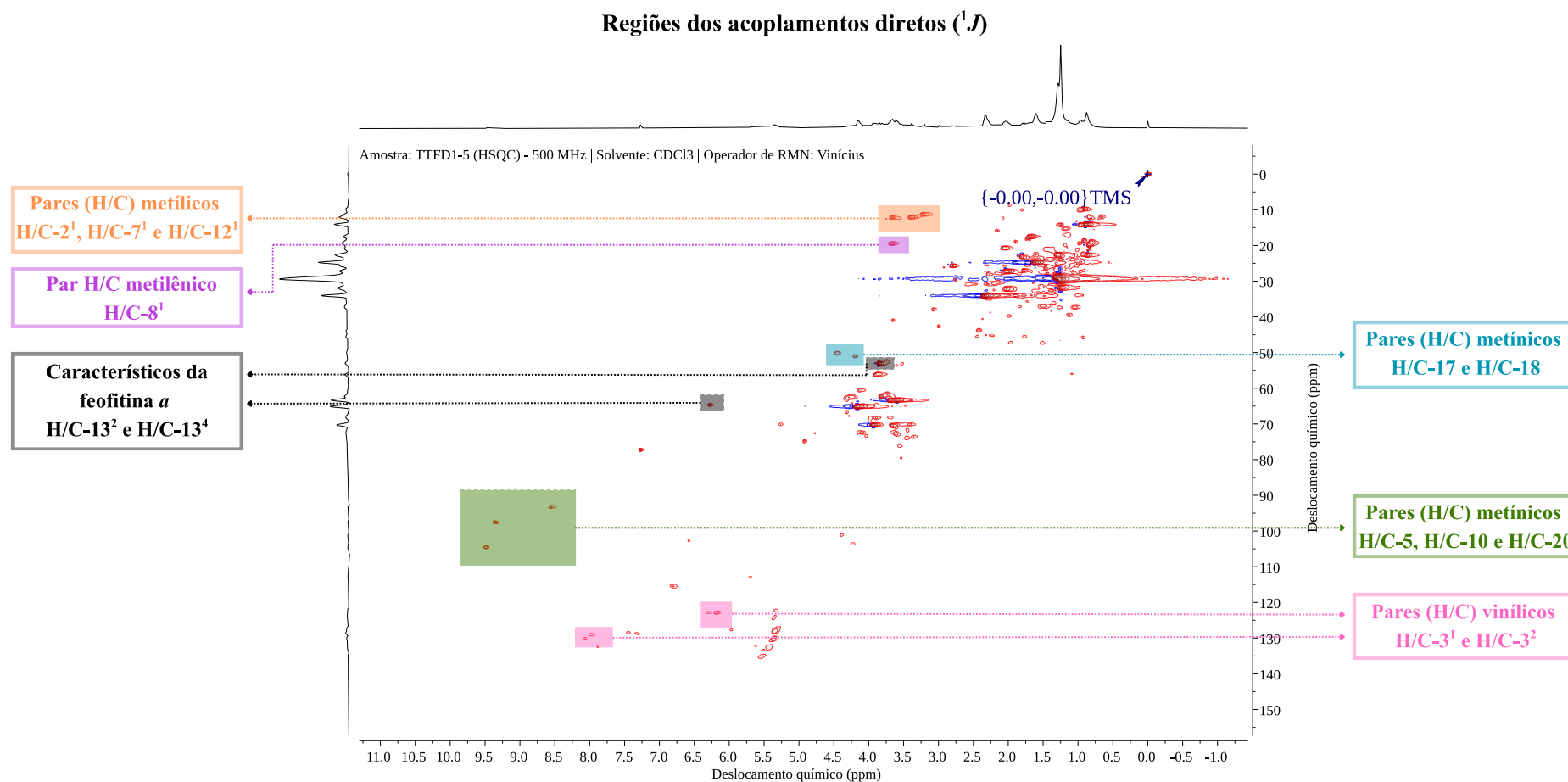


Figura 96 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD1-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas

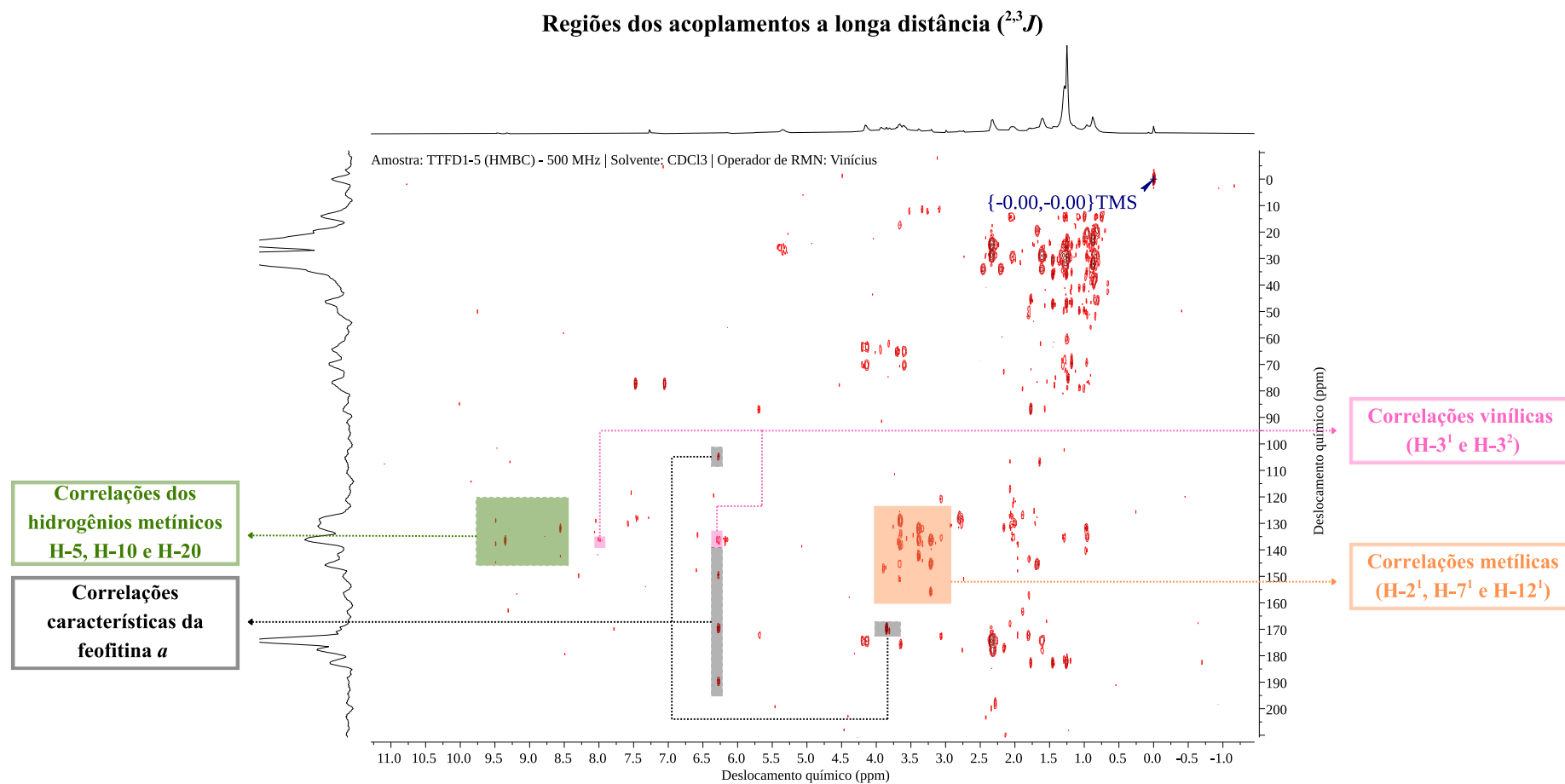


Figura 97 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD1-5**

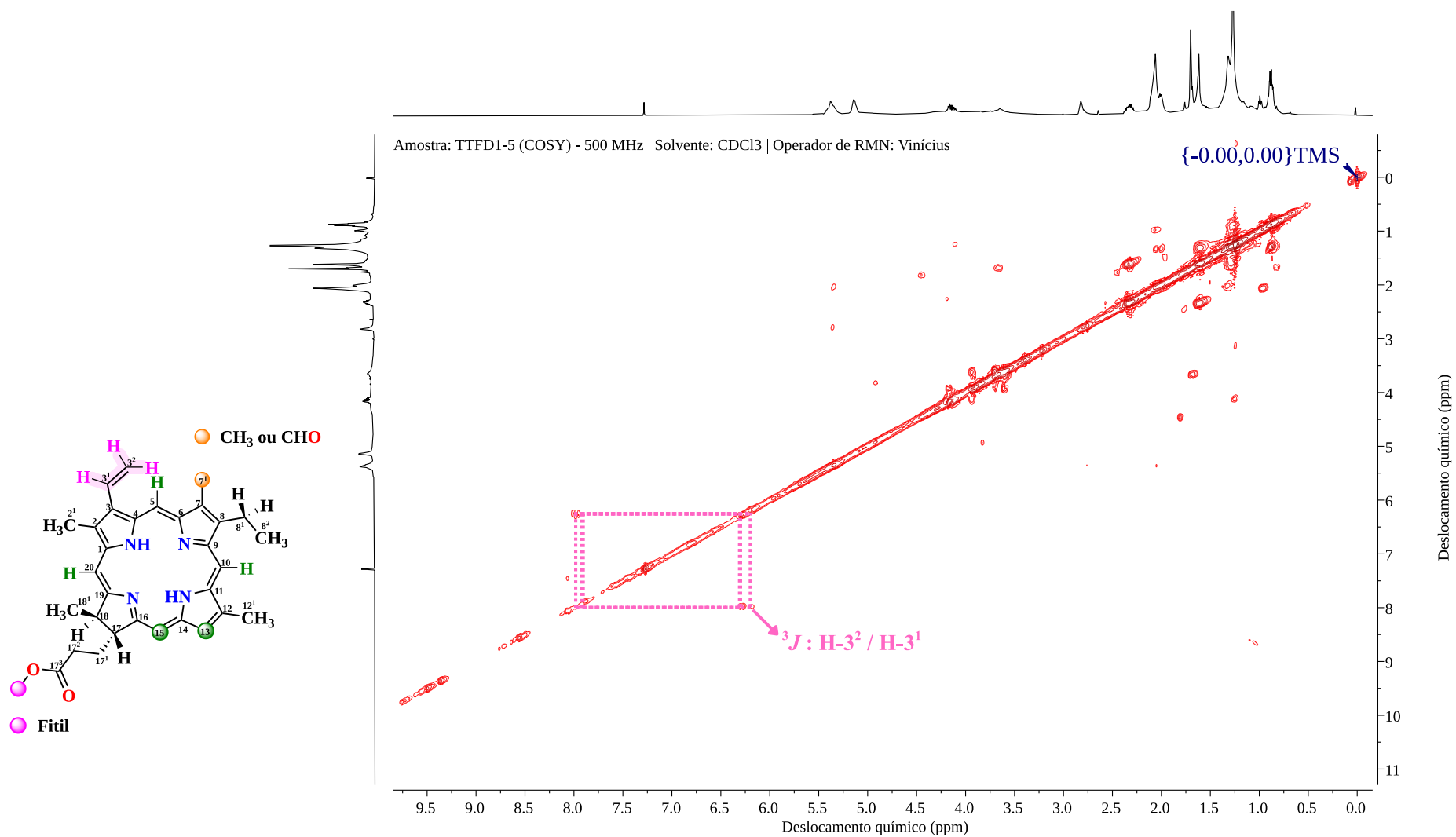


Figura 98 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas

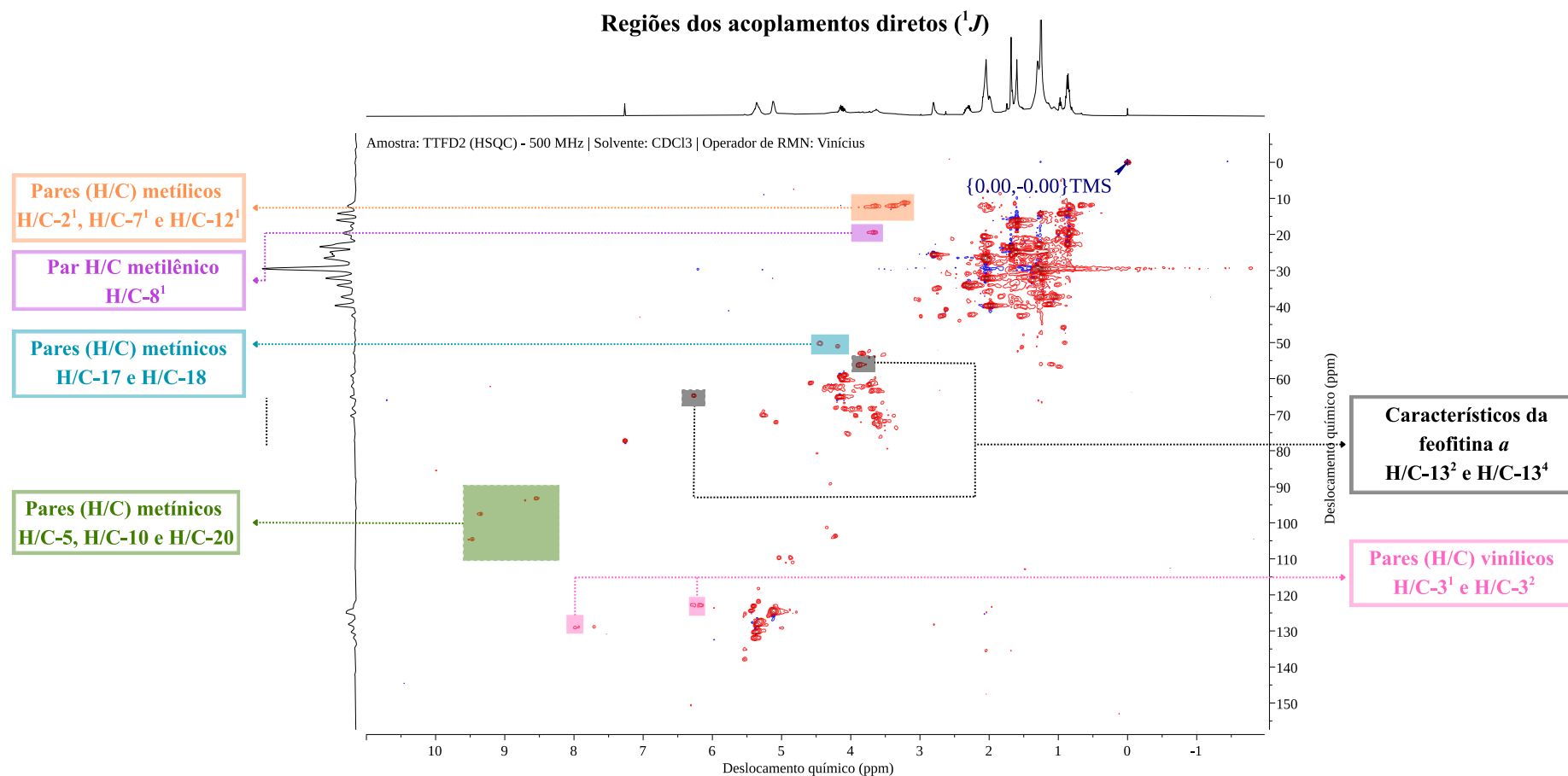


Figura 99 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas

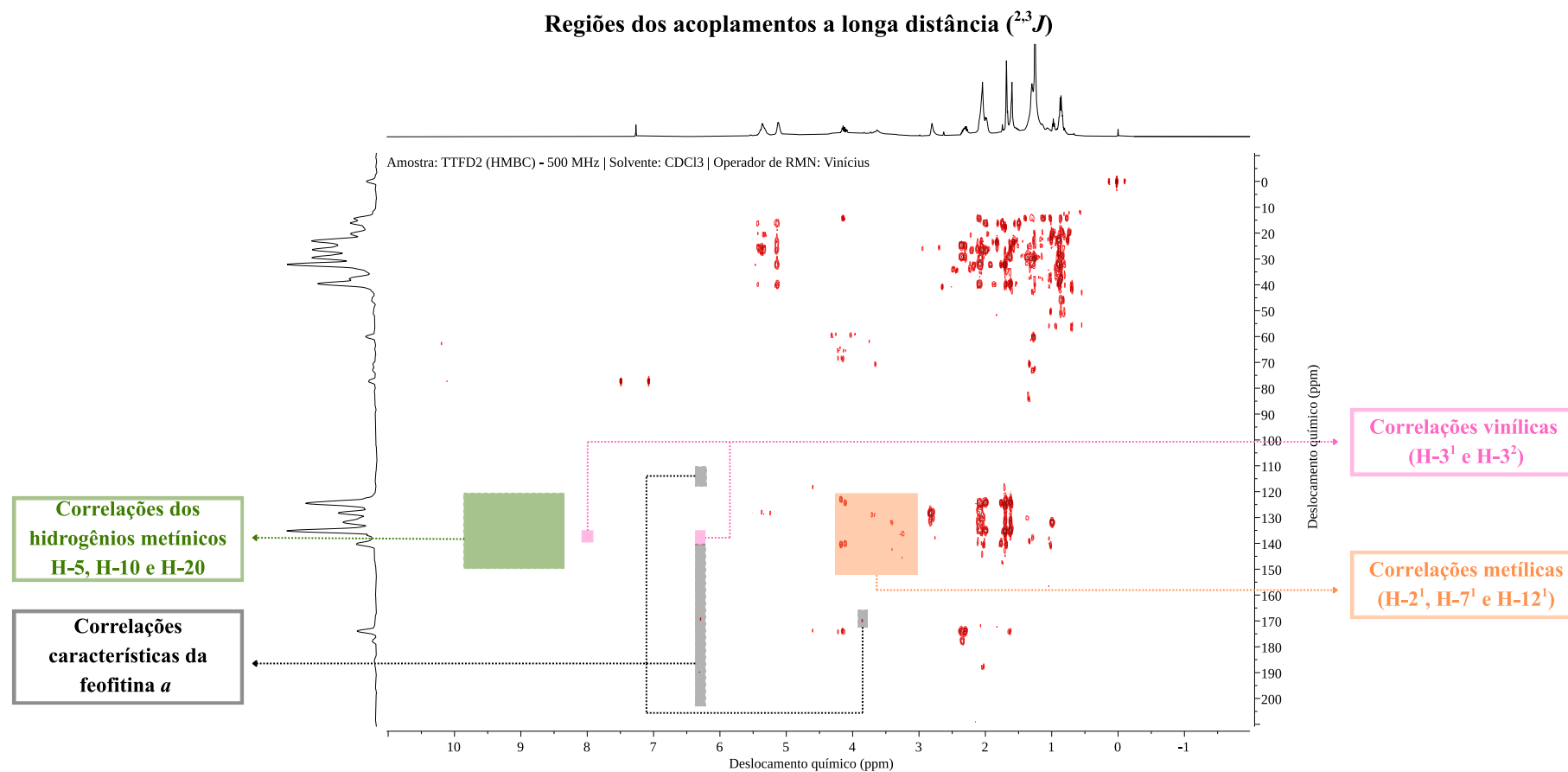


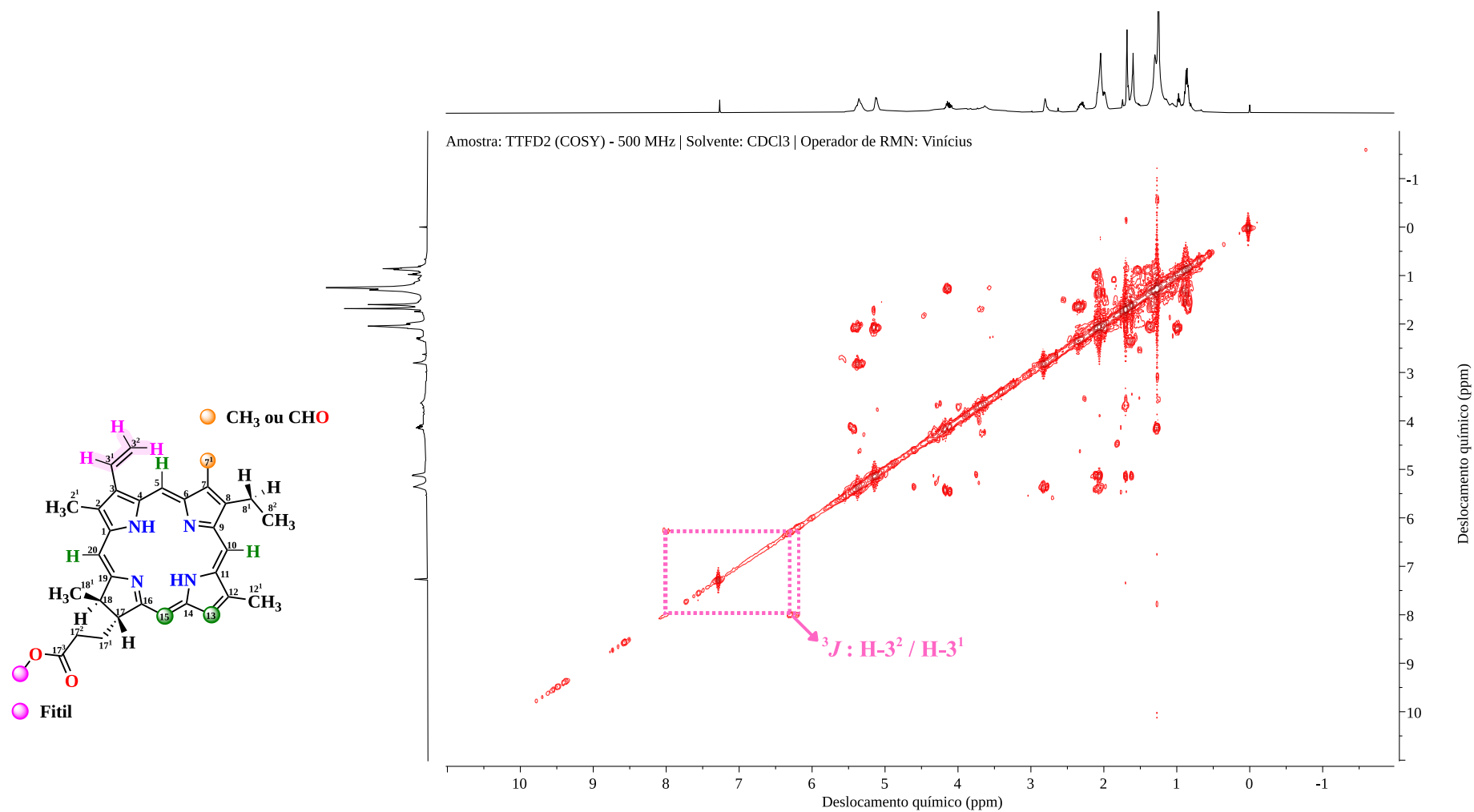
Figura 100 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2**

Figura 101 - Mapa de contorno HSQC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas

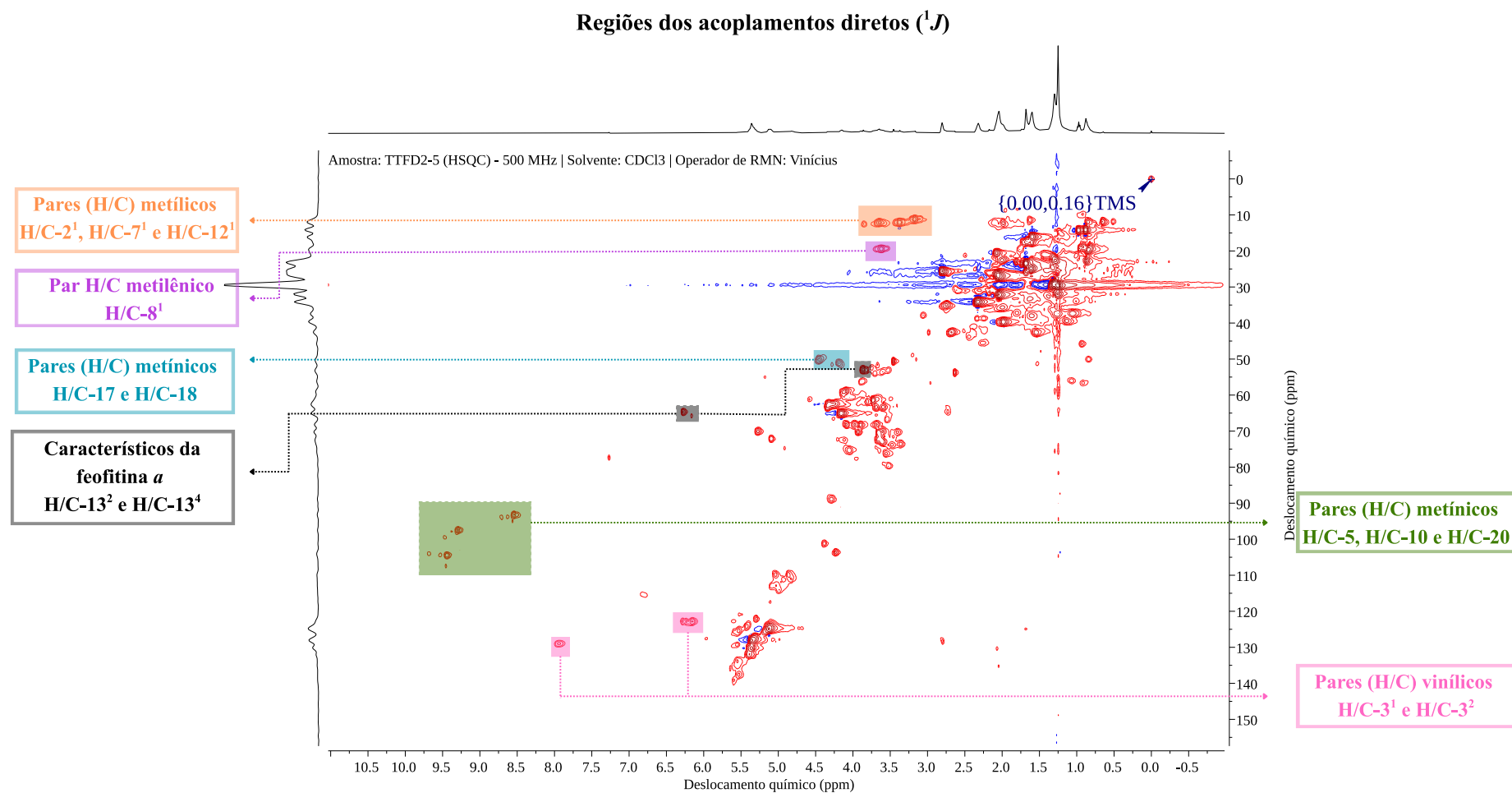


Figura 102 - Mapa de contorno HMBC (^1H - ^{13}C) da amostra **TTFD2-5** (500 / 125 MHz, CDCl_3) com destaque em regiões características da classe das porfirinas

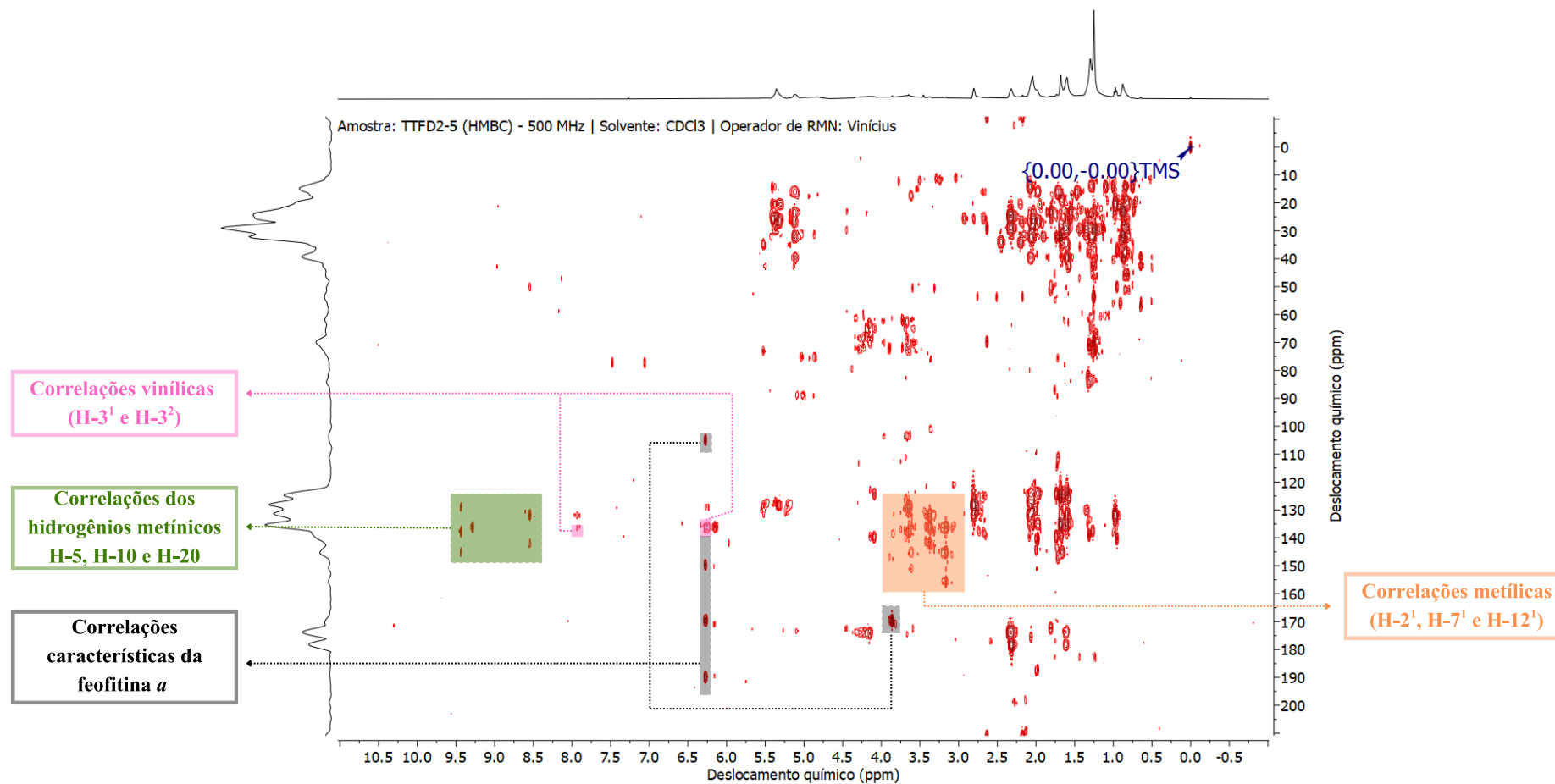


Figura 103 - Mapa de contorno COSY (500 MHz, CDCl_3) da amostra **TTFD2-5**

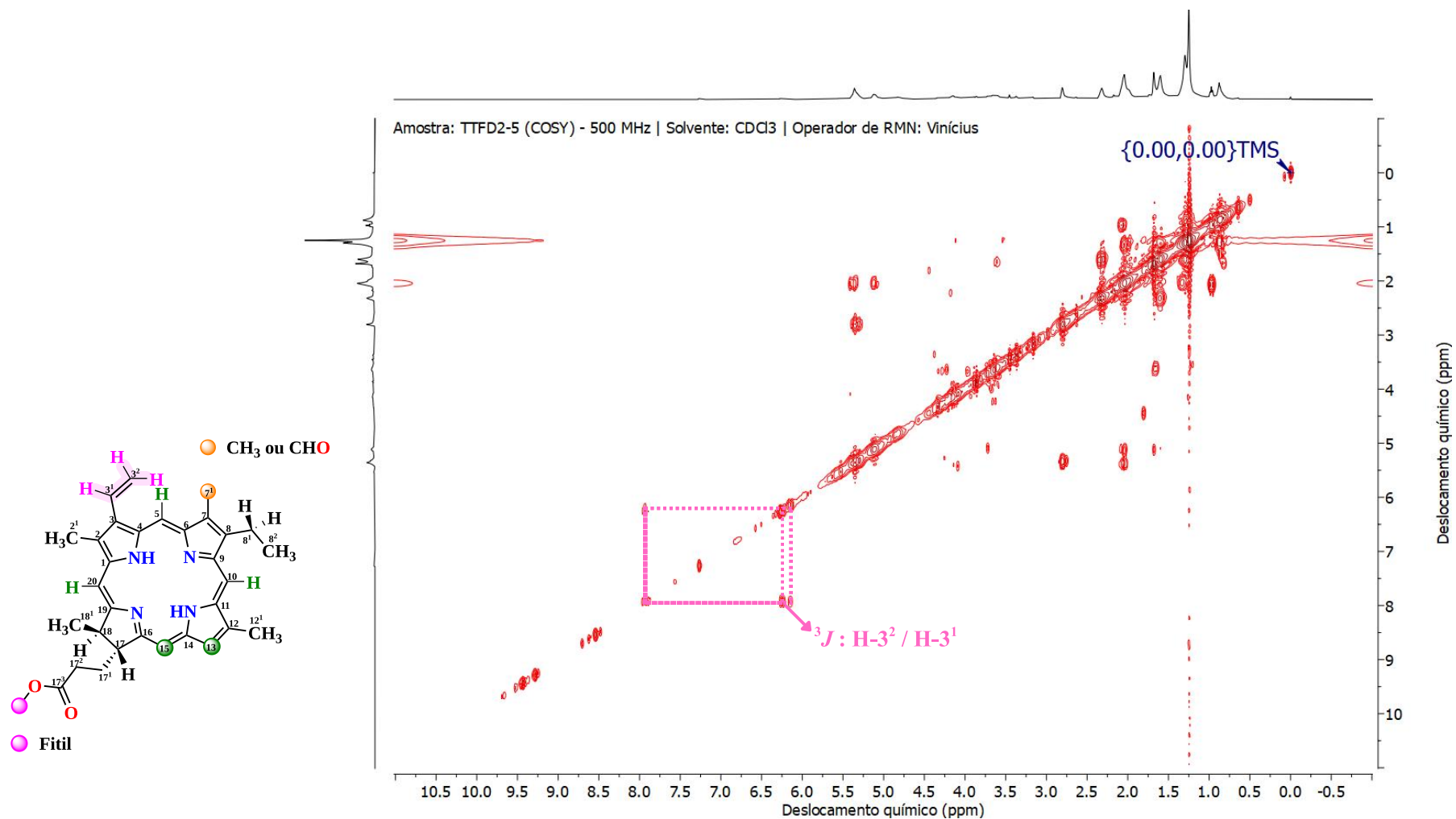


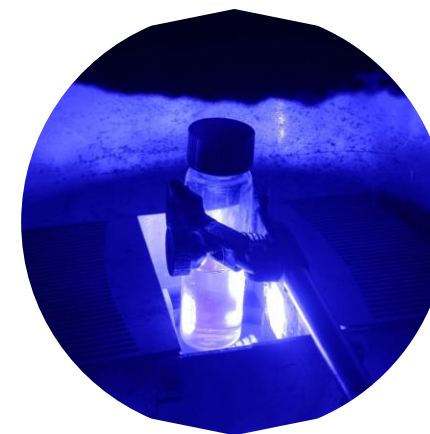
Figura 104 - Registros fotográficos da amostra **TTFD1** solubilizada em metanol durante a irradiação com LED azul (~ 450 nm)



Antes da irradiação com LED azul



Durante a irradiação



Após 205 minutos de irradiação