

# **ESTUDO QUÍMICO DE MACROALGAS DO LITORAL DO CEARÁ: *Cryptonemia luxurians* (MERTENS) J. AGARDH E *Bryothamnion seaforthii* (TURNER) KUTZING**

Chemical study of macroalgae from Ceará State: *Cryptonemia luxurians* (Mertens) J. Agardh and *Bryothamnion seaforthii* (Turner) Kutzing

Selene Maia de Moraes<sup>1</sup>, Francisca Pinheiro-Joventino<sup>2</sup>, Maria Iracema Lacerda Machado<sup>3</sup>,  
Milena Maia de Moraes<sup>4</sup>, Rosemayre Teixeira Souza<sup>4</sup>, Edinilza Maria Anastácio Feitosa<sup>4</sup>

## **RESUMO**

Neste estudo foram analisados os ácidos graxos de duas espécies de macroalgas marinhas, *Cryptonemia luxurians* *Bryothamnion seaforthii* e (*Rhodophyta*), coletadas na praia de Sabiaguaba-Ce. Os ácidos graxos foram analisados sob a forma de ésteres metílicos, através do método de cromatografia de gás - espectrometria de massa. Os ácidos graxos presentes em maior concentração na alga *C. luxurians* foram palmítico (32,3%), oléico (10,4%), ácido esteárico (11,0%), palmitoléico (6,9%) e o ácido 2-metil-hexadecanóico (6,9%). Os principais ácidos graxos de *B. seaforthii* foram: palmítico (46,91%), mirístico (6,31%), oleico (5,50%), esteárico (5,86%) e lactobacílico (6,47%).

**Palavras-chaves:** macroalgas marinhas, ácidos graxos, *Cryptonemia*, *Bryothamnion*.

## **ABSTRACT**

In this study, the fatty acid of two species of marine macroalgae, *Bryothamnion seaforthii* and *Cryptonemia luxurians* (*Rhodophyta*), collected on Sabiaguaba beach, Ceará State, Brazil were analyzed as methyl esters by gas chromatography and mass spectrometry. The fatty acids present in higher concentration in *C. luxurians* were: palmitic (32.2%), palmitoleic (6.9%), oleic (10.4%), stearic acid (11.0%) and 2-methyl-hexadecanoic (6.9%) The main fatty acids of *B. seaforthii* were: palmitic (46.91%), miristic (6.31%), stearic (5.86%), oleic (5.50%) and lactobacilic (6.47%).

**Key words:** marine macroalgae, fatty acids, *Cryptonemia*, *Bryothamnion*.

<sup>1</sup> Pesquisadora do Departamento de Física e Química, Universidade Estadual do Ceará, Campus do Itaperi, Fortaleza.

<sup>2</sup> Pesquisadora do Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. da Abolição, 3207, Fortaleza, CE 60165-081.

<sup>3</sup> Pesquisadora do Laboratório de Produtos Naturais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Fortaleza.

<sup>4</sup> Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## INTRODUÇÃO

As algas marinhas *Cryptonemia luxurians* (Mertens) J. Agardh e *Bryothamnion seaforthii* (Turner) Kützing, pertencentes à classe Rhodophyta (algas vermelhas), são abundantes no litoral nordestino. Estas algas são facilmente coletadas, constituindo um bom material de partida para uso comercial. Este estudo relata a composição de ácidos graxos destas duas espécies de macroalgas.

Os ácidos graxos ocorrem em grande quantidade como componentes dos lipídios e somente traços ocorrem na forma livre (não esterificados) nas células e tecidos de animais, plantas e microorganismos. Nas algas, no entanto, ocorrem principalmente na forma livre, observando-se baixos teores de lipídios, com valores abaixo de 4% segundo Herbreteau *et al.* (1997), em um estudo com cinco espécies de algas marinhas, fato confirmado por Sato, 1975 (Herbreteau *op. cit.*) com a detecção de valores também baixos, entre 1,3 e 1,9 % de lipídios totais, em duas espécies estudadas.

Os ácidos graxos são importantes, segundo alguns autores, como protetores no processo de queratinização da pele (Poelman, 1987, *in* Herbreteau *et al., op. cit.*).

Algumas espécies de algas marinhas possuem propriedades antibióticas, sendo estas atribuídas muitas vezes à presença de ácidos graxos (Rosell & Srivastaga, 1987).

Os lipídios de origem animal e vegetal apresentam ácidos graxos principalmente de cadeia com número par de carbonos. Na gordura do leite de animais, por exemplo, os ácidos graxos com número ímpar ou possuindo ramificações encontram-se em muito baixo teor. Nas bactérias e algas estes são detectados em maior proporção.

No litoral nordestino, principalmente nos estados do Ceará e Rio Grande do Norte, as algas são freqüentes e abundantes, com alguns gêneros apresentando elevada produção, razão por que vêm sendo exploradas há mais de duas décadas. Todavia, a utilização deste importante produto marinho ainda é muito restrita, com exceção para o agar-agar, substância utilizada principalmente nas indústrias farmacêutica, cosmética e de alimento. Noutros países, sobretudo no Japão, a utilização de algas, além das agarófitas, se faz em larga escala, *in natura* como alimento ou na produção de medicamentos.

A análise da composição de ácidos graxos das algas foi feita através do método da cromatografia de gás acoplada a espectrometria de massa dos seus ésteres metílicos, obtidos por reação de transmetilação em meio ácido.

## DESCRIÇÃO SUCINTA DAS ESPÉCIES

### *Bryothamnion seaforthii* (Turner) Kützing

As plantas se apresentam em tufo de cor vermelho intenso, com textura firme, membranosa medindo cerca de 25 cm de altura com talo achatado e eixos principais semicilíndricos, dos quais suportam grande número de ramos curtos espinescentes, disticamente e alternadamente dispostos. Espécie freqüente no litoral cearense, sendo muito abundante na Praia de Sabiaguaba, onde cresce em ambiente rochoso na zona intermareal ou ainda em profundidades de 5 a 20 m.

### *Cryptonemia luxurians* (Mertens) J. Agardh

Plantas medindo cerca de 18 cm de altura, crescendo geralmente em tufo, talo achatado que pode se ramificar mais ou menos dicotomicamente, apresentando na porção central uma nervura bem nítida. Espécie freqüente na costa cearense e abundante na Praia de Sabiaguaba, onde cresce em zona de fortes rebentações.

## MATERIAL E MÉTODOS

As algas *Bryothamnion seaforthii* e *Cryptonemia luxurians* (1,5 kg de cada) foram coletadas na praia de Sabiaguaba-CE.

### Extração

As duas espécies foram lavadas com água corrente, secas ao sol e trituradas, sendo então extraídas com hexano, à temperatura ambiente por uma semana. O extrato hexânico (2,2 g), após evaporação do solvente, foi cromatografado em coluna de sílica gel, sendo eluída com os solventes, hexano, clorofórmio e metanol em misturas de polaridade crescente. As frações foram comparadas por CCD, reunindo-se as semelhantes.

### Preparação dos ésteres metílicos por transmetilação

A fração contendo os ácidos graxos (1,5 g; 0,1 %) foi submetida a metilação com metanol e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2%, sob refluxo por uma hora. Foram adicionados então 30 ml de solução saturada de cloreto de sódio e 3 ml de hexano, e separou-se a fase hexânica contendo os ésteres metílicos em funil de separação.

### Cromatografia de gás-espectrometria de massa

Os ésteres metílicos foram analisados por cromatografia de gás acoplada a espectrometria de massa, segundo as seguintes condições - Coluna: capilar de DB-1-dimetil-polisiloxane com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. Gás de arraste:

Hélio (1 ml/min). Programa: 35-180°C a 4°C/min e então 180-280°C a 20°C/min. Temperatura do injetor: 250°C. Os espectros de massas foram produzidos por impacto eletrônico (70 eV).

A identificação dos ácidos graxos presentes nos extratos das algas estudadas foi realizada por procura em biblioteca de computador, baseada em comparações com os picos dos espectros de massas, nos índices Kovats e comparação visual dos espectros de massa com os apresentados em catálogos (Alencar *et al.*, 1984; Adams, 1995).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo da composição de ácidos graxos de espécies de algas vermelhas (Khotinchenko, 1990), de algas verdes (Khotinchenko, 1995) e pardas (Herbreteau *et al.*, 1997) revelou a presença de altos níveis de ácidos graxos poli-insaturados, fato não confirmado por outros trabalhos de pesquisa, segundo os quais o conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados é baixo ou inexistente (Hayee-Memon *et al.*, 1991; Shameel

*et al.*, 1991). O processo de extração, utilizando-se a alga fresca ou seca, poderia influir na presença destes ácidos segundo Khotinchenko (1995). O ácido palmítico em todas as algas estudadas representa o constituinte mais abundante.

Como mostra a Tabela I, semelhantemente às algas estudadas anteriormente, o ácido palmítico é o constituinte presente em maior proporção. Na espécie *C. luxurians* além dos ácidos graxos de cadeia normal, também estão presentes ácidos ramificados do tipo  $\alpha$ -metílico (2-metil-hexadecanóico e 2-metil-octadecanóico). A alga *B. seaforthii* também apresenta ácido graxo com cadeia ramificada, neste caso com anel ciclopropânico, 2-hexil-ciclopropanodecanóico (ácido lactobacílico) e 2-hexil-ciclopropanooctanóico.

A presença de certas substâncias em determinadas espécies, confirmam o grande interesse que vêm tendo os estudos fícoquímicos, principalmente em relação à identificação de espécies que apresentam polimorfismos acentuados ou ainda são consideradas duvidosas dentro do âmbito taxonômico.

Tabela I - Composição dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do extrato hexânico das macroalgas marinhas *Cryptonemia luxurians* e *Bryothamnion seaforthii* (percentagem do total de ácidos graxos).

Ácido graxo	Nome comum	Íons mais intensos no espectro de massa*	<i>C. luxurians</i>	<i>B. seaforthii</i>
C14:0	Mirístico	242; 143; 87; <b>74</b>	5,32	6,31
C15:0	Pentadecílico	256; 143; 87; <b>74</b>	3,84	2,22
C16:1	Palmitoléico	268; 236; 237; 74; <b>55</b>	6,90	3,54
C16:0	Palmítico	270; 143; 87; <b>74</b>	32,32	46,91
C17	2-Hexil-ciclopropano-octanóico	282; 250; 74; <b>55</b> ; 41	-	1,23
C17:0	2-Metil-hexadecílico	284; 157; 101; <b>88</b>	6,92	-
C17:0	Margárico	284; 102; 87; 74; <b>43</b>	10,26	1,04
C18:1	Oléico	296; 264; 265; 74; <b>55</b>	8,25	5,50
C18:1	Elaídico	296; 264; 74; <b>55</b> ; 41	3,29	3,65
C18:0	Esteárico	298; 143; 87; <b>74</b>	8,76	5,86
C19:1	Lactobacílico	310; 278; 74; <b>55</b> ; 41	-	6,47
C19:0	2-Metil-octadecanóico	312; 157; 101; <b>88</b> ; 74	2,62	-
C20:1	11-Eicosenóico	324; 292; 74; <b>55</b>	2,07	-
C20:0	Araquídico	326; 143; 87; 74; <b>43</b>	-	0,94
C22:0	Beênico	354; 143; 87; 74; <b>43</b>	-	1,08
C24:0	Lignocérico	382; 143; 87; 74; <b>43</b>	-	1,07

\***Observação:** íons do EM em negrito indicam picos base e primeiro pico é o íon molecular.

## CONCLUSÕES

- 1 - Os principais ácidos graxos constituintes do extrato hexânico da alga *Cryptonemia luxurians* (C14 a C20) e *Bryothamnion seaforthii* (C14 a C24) apresentam cadeia normal, sendo saturados e mono-insaturados.
- 2 - Ácidos graxos de cadeia ramificada também estão presentes, mas em menor proporção. Os ácidos graxos ramificados em cada alga foram distintos, em *C. luxurians* com grupamento metila na posição 2. Na espécie *B. seaforthii*, a ramificação caracterizou-se pelo anel ciclopropânico.
- 3 - Nos trabalhos pesquisados sobre a composição de ácidos graxos de algas verdes e pardas não foi detectada a presença de ácidos graxos ramificados.
- 4 - Os ácidos graxos nas algas estudados são os principais constituintes micromoleculares e estes ajudam na queratinização da pele. Portanto, este estudo reforça a utilização destas algas em cosmetologia pois, além de serem agarófitas, possuem os ácidos graxos que podem exercer funções importantes.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem ao CNPq a concessão de bolsas de Iniciação Científica e apoio financeiro (Processo nº 500132/97-1), e ao PADETEC pela análise por CG/EM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, R. P. *Identification of essential oils by gas chromatography/mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, 469 p., 1989.
- Alencar, J.W.; Craveiro, A. A. & Matos, F. J. A. Kovats indices as a preselection routine in mass spectr library search of volatiles. *J. Nat. Prod.*, v. 47, p. 890-892, 1984.
- Banaimoon, S. A. Fatty acids in marine macroalgae from southern Yemen (Hadramount) including occurrence of eicosatetraenoic (20:4) and eicosapentaenoic (20:5) acids. *Bot. Mar.*, v. 35, p. 165-168, 1992.
- Hayee-Memon, A.; Shameel, M.; Ahmad, M.; Ahmad, V.U. & Usmanghani, K. Phycochemical studies on *Gracilaria foliifera* (Gigartinales, Rhodophyta). *Bot. Mar.*, v. 34, p. 107-111, 1991.
- Herbreteau, F.; Coiffard, J. M.; Derrien, A. & De Roeck-Holtzhauer, Y. The fatty acid composition of five species of macroalgae. *Bot. Mar.*, v. 40, p. 25-27, 1997.
- Khotimchenco, S. V. Fatty acid composition of green algae of the genus *Caulerpa*. *Bot. Mar.*, v. 38, p. 509-512, 1995.
- Khotimchenco, S. V. & Vaskovskii, V. E. Distribution of C<sub>20</sub> polyenoic fatty acids in red macrophytic algae. *Bot. Mar.*, v. 33, p. 525-528, 1990.
- Rosell, K. G. & Srivastava, L. M. Fatty acids as antimicrobial substances in brown algae. *Hydrobiologia*, v. 41, p. 471-475, 1987.
- Shameel, M.; Shaik, W. & Khan, R. Comparative fatty acid composition of five species of *Dictyota* (Phaeophyta). *Bot. Mar.*, v. 34, p. 425-428, 1991.
- Stenhagen, S.; Abrahamson, E. & McLafferty, F. W. *Registry of mass spectral data*, J. Wiley & Sons, 846 p., New York, 1974.