

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO HIDROLATO DE PIMENTA-DO-REINO (*Piper nigrum* L.)

Lucas A. D. Ribeiro¹; Isis G. Campos¹; Fabrício R. Pinheiro¹; Davi S.B. Brasil¹; José A.R. Rego¹.

¹ Universidade Federal do Pará - Faculdade de Engenharia Química, R. Augusto Corrêa, 01 - Guamá, Belém - PA, 66075-110.

Palavras-Chave: RMN, FTIR, resíduo.

Introdução

A pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.), ou pimenta preta, originária da Índia, com uma produção aproximada de 40 mil toneladas, tem tido relevante suporte à economia paraense de pequenos e grandes produtores (IBGE, 2023). É amplamente consumida, devido ao seu aroma característico, e sabor picante, além de propriedades anti-inflamatórias, analgésicas etc. Tais propriedades se devem a presença de alguns compostos ativos, como a piperina, que é um alcalóide, responsável pelo sabor picante (EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL, 2006; JÚNIOR et al., 2022)

Óleos essenciais abrangem cerca de 2 a 6% da composição da pimenta preta, diferente da oleorresina, a qual pode variar de 10 a 15%. O uso do óleo essencial de pimenta-do-reino tem se difundido popularmente devido suas propriedades farmacológicas, além do uso tradicional pela população para os mais diversos fins (MARTINS, 2024; VEIGA; MARCUCCI, 2018).

Extração de óleos essenciais de botânicos é uma prática que vem desde os primórdios, onde os primeiros relatos vêm da Grécia e Roma Antiga, pelos historiadores Heródoto e Plínio, sobre os óleos de terebintina e cânfora (GUENTHER, 1948). Quimicamente falando, óleos essenciais são substâncias voláteis de baixo peso molecular, com substâncias chamadas terpenos, nas suas mais variadas formas e estruturas (CEPLAMT, 2022). São muito utilizados devido suas propriedades medicinais e farmacológicas, e até mesmo fitoterápicas ou cosméticas (BELLAVÉR, 2021).

O mercado mundial de extração de óleos essenciais obteve um crescimento de 7,5% estimado para os anos de 2020 a 2027, com renda aproximada de 18,6 bilhões de dólares em 2020. Dentre os principais produtores tem-se a Índia, EUA, França, China e Brasil, este último com aumento de 55 mil toneladas exportadas, movimentando cerca de 435 milhões de dólares em 2022 (PARREIRAS, 2023).

Junto com a crescente demanda, tem-se também o aumento de descarte de resíduos do processo. Dentre eles, tem-se o hidrolato, tido como água condensada, com componentes hidrossolúveis. Conhecido no exterior com aplicações medicinais e culinárias, seu uso no Brasil ainda se encontra em desenvolvimento.

Com base nessa perspectiva, o presente trabalho visa estudar a composição e estrutura do hidrolato de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) a partir de análises espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), permitindo assim agregar valor a um subproduto da

cadeia extrativa de óleos essenciais, permitindo sua utilização e aplicabilidade em diversas áreas.

Material e Métodos

O hidrolato foram obtidos a partir da extração do óleo essencial do material botânico por hidrodestilação. Após a extração, o resíduo restante no balão de destilação foi filtrado e armazenado em tubos Falcon para análises. Os substratos residuais de canela e pimenta foram armazenados sob refrigeração para posteriores análises.

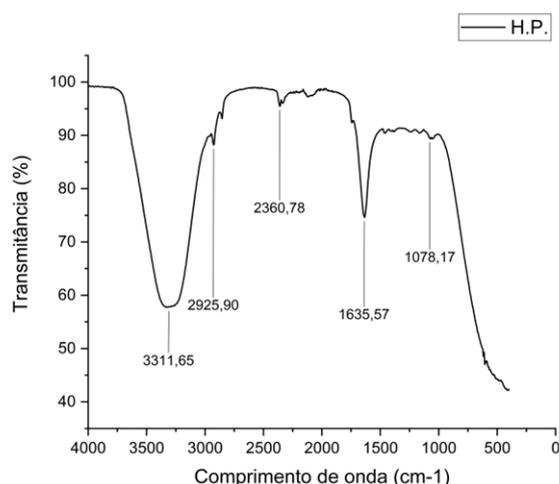
A composição química dos ligantes dos hidrolatos de canela e pimenta do reino foram obtidos através da Espectroscopia de Infravermelho com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), em espectroscópio de absorção (FT-IR), Vertex 70, Bruker espectrômetro com uma faixa espectral de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com medições feitas a cada 4 cm^{-1} , no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP/PPGF/ UFPA).

Para análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), $100 \mu\text{L}$ das amostras de hidrolato foram misturadas com $600 \mu\text{L}$ de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Na Central de Extração (CE/UFPA), o espectro de ^1H foi obtido em um espectrômetro Bruker, modelo Ascend™ 400MHz (Rheinstetten, Alemanha), na frequência de 400MHz. O software TopSpin 3.6.2 foi usado para controle, tratamento de dados e do ajuste do espectro de ^1H pelo sinal residual do tetrametilsilano ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$) em 0.00ppm (Pavia, et al., 2010).

Resultados e Discussão

O espectro de infravermelho do hidrolato de pimenta-do-reino (figura 1) indica sinais nas faixas de 3311 , 2925 , 2360 , 1635 e 1078 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2019). A presença de banda de absorção larga em torno de 3311 cm^{-1} é característica do grupamento hidroxila intermoleculares (OH^-), uma vez que a água presente no hidrolato se encontra em maior quantidade, justifica a presença do grupamento encontrado (AZEVEDO, 2021; JAIN et al., 2024).

Figura 1 – espectro de IR do hidrolato de pimenta do reino



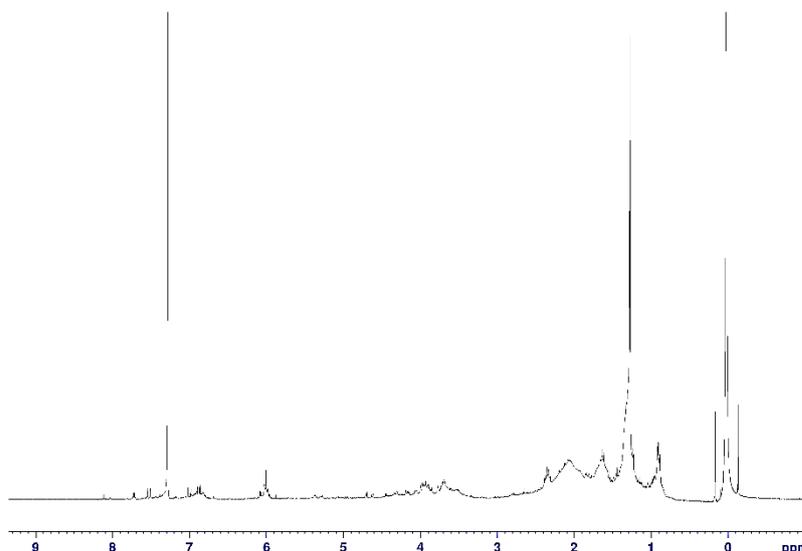
Fonte: Autores, 2024.

A deformação axial associada ao duplete em 2925 e 2856 cm^{-1} , é comumente encontrada em ligações C – H, podendo caracterizar deformação assimétrica ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_x$) e simétrica ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_x$) de

grupamentos metila ou metileno (AGATONOVIC-KUSTRIN et al., 2020; KAMARAJ et al., 2017; OLALERE; ABDURAHMAN; ALARA, 2017)

O sinal em 2360 cm^{-1} é típico de CO_2 , devido às condições de análise, bem como podendo estar dissolvido em solução. O estiramento moderado em 1635 cm^{-1} é típico de ligações duplas entre carbonos ($\text{C} = \text{C}$), de deformação axial dessa ligação em alquenos não conjugados, sendo este sinal próximo da banda de absorção do grupamento vinila, característico do mirceno e silvestreno, enquanto que o fraco sinal de absorção em 1078 cm^{-1} pode ser inferido pela ligação de $\text{C} - \text{O}$ (RAKMAI et al., 2017; SCHULZ; BARANSKA, 2007; VIEIRA, 2020).

A partir da partição em clorofórmio do hidrolato, obteve para o espectro de RMN de ^1H (figura 2) os multipletos na faixa de 2,36 – 0,92 ppm típico de alifáticos β -dissubstituídos já os multipletos na faixa de 4,6 – 3,5 ppm são característicos de alifáticos α -substituídos. O multipletos em torno de 6,88 ppm condiz com sinais de anéis aromáticos (SILVERSTEIN et al., 2019). Assim, pode-se inferir a presença de compostos ativos no hidrolato, como terpenos dentre outros, que possuam certa solubilidade em água.



Fonte: Autores, 2024.

Conclusões

A partir dos espectros obtidos, aliado à partição em clorofórmio e espectro de RMN, pode-se afirmar a presença de compostos voláteis e ativos na sua composição, o que viabiliza o seu uso em pesquisas mais abrangentes, uma vez que, utilizando melhores técnicas de separação do solvente, pode-se chegar a concentração significativa de ativos presentes, o que pelas suas características, podem vir a possuir propriedades fitoquímicas.

Uma vez validada o isolamento desses compostos, pode-se realizar o estudo de sua ação em sinergia ou isolada, visando elucidar melhor seus efeitos, bem como o uso de técnicas mais robustas de caracterização e elucidação de estrutura. Ademais, o uso do resíduo de extração de óleos essenciais visa aliar-se à sustentabilidade, pela redução do descarte do mesmo, auxiliando na redução de possíveis danos ao meio ambiente, junto de uma química mais verde e sustentável.



Agradecimentos

Os autores agradecem a utilização dos equipamentos do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da UFPA (LEVAP/UFPA).

Os autores agradecem a utilização dos equipamentos da Central de Extração (CE/UFPA).

Referências

AGATONOVIC-KUSTRIN, S. et al. Essential Oil Quality and Purity Evaluation via FT-IR Spectroscopy and Pattern Recognition Techniques. *Applied Sciences*, v. 10, n. 20, p. 7294, 19 out. 2020.

AZEVEDO, S. G. DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE DE UM SISTEMA DE NANOPARTÍCULAS BICAMADAS PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO ÓLEO ESSENCIAL DA *Piper nigrum*. Tese—Manaus: UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS, jul. 2021.

BELLAVER, D. DE C. Inchamento/dissolução e estabilidade de biopolímeros em óleos essenciais utilizados para obtenção de nanocápsulas de poli(ϵ -caprolactona) via nanoprecipitação. Tese—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 9 dez. 2021.

CEPLAMT. Óleos Essenciais. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/mhnbj/ceplamt/plantas-medicinais-na-escola/oleos-essenciais/>>. Acesso em: 10 set. 2024.

EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL. A cultura da pimenta-do-reino. Brasília: [s.n.].

GUENTHER, E. *The Essential Oil*. New York: KriegerPublishing, 1948. v. 1

IBGE. Produção de pimenta-do-reino. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/pimenta-do-reino/pa>>. Acesso em: 29 set. 2024.

JAIN, E. et al. Harnessing Raman spectroscopy for the analysis of plant diversity. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 12692, 3 jun. 2024.

JÚNIOR, G. F. DA S. et al. A perspectiva do mercado da pimenta-do-reino no Brasil e no mundo. Em: *Sinergias de mudança da agricultura amazônica: conflitos e oportunidades*. Brasília, DF: Repositório alice - Acesso Livre à Informação Científica da Embrapa, 2022. p. 382–402.

KAMARAJ, C. et al. Ag Nanoparticles Synthesized Using β -Caryophyllene Isolated from *Murraya koenigii*: Antimalarial (*Plasmodium falciparum* 3D7) and Anticancer Activity (A549 and HeLa Cell Lines). *Journal of Cluster Science*, v. 28, n. 3, p. 1667–1684, 9 maio 2017.

MARTINS, J. DOS S. Manejo da irrigação e seu efeito na produtividade e no rendimento de óleo essencial da pimenta-do-reino na microrregião de Castanhal, Pará. Dissertação—Belém: Universidade Federal Rural da Amazônia, 16 fev. 2024.

OLALERE, O. A.; ABDURAHMAN, N. H.; ALARA, O. R. Extraction, radical scavenging activities and physicochemical fingerprints of black pepper (*Piper nigrum*) extract. *Journal of Food Measurement and Characterization*, v. 11, n. 4, p. 2195–2201, 22 dez. 2017.

PARREIRAS, N. DE S. Aromaterapia: mercado em ascensão no Brasil. Disponível em: <<https://revistacampoenegocios.com.br/aromaterapia-mercado-em-ascensao-no-brasil/>>. Acesso em: 13 set. 2024.

RAKMAI, J. et al. Physico-chemical characterization and evaluation of bio-efficacies of black pepper essential oil encapsulated in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. *Food Hydrocolloids*, v. 65, p. 157–164, abr. 2017.

SCHULZ, H.; BARANSKA, M. Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, v. 43, n. 1, p. 13–25, jan. 2007.

SILVERSTEIN, R. et al. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos . 8. ed. [s.l.] LTC, 2019.

VEIGA, R. DA S.; MARCUCCI, M. C. Atividades terapêuticas da pimenta-vermelha (*Capsicum* sp. - Solanaceae) e pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.- Piperaceae). *Brazilian Journal of Natural Sciences*, v. 1, n. 2, p. 6, 25 maio 2018.

VIEIRA, A. C. M. Encapsulamento do óleo essencial da *Piper nigrum* sob influência de temperatura e conservantes na estabilidade das formulações para controle larvicida de *Anopheles aquasalis*. Dissertação—Manaus: Universidade Federal do Amazonas, 2020.