

AVALIAÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE EXEMPLARES DE PIMENTA LONGA (*Piper hispidinervum* DC) DO ESTADO DO ACRE

Daíse Lopes¹
Humberto Ribeiro Bizzo¹
David Regis de Oliveira¹
Mário Ferreira Lima¹
Flávio Araújo Pimentel²

INTRODUÇÃO

A descoberta de que as folhas de pimenta longa (*Piper hispidinervum*), nativa no Estado do Acre, contêm óleo essencial com alto teor de safrol tornou esta planta altamente promissora como substituto do óleo de sassafrás brasileiro (Gottlieb et al., 1981). Análise preliminar de algumas amostras de óleos essenciais de folhas de pimenta longa indicaram desde ausência até teores de 97% de safrol, mostrando a necessidade de maior conhecimento sobre a espécie com base na composição química do seu óleo essencial.

O presente trabalho teve como objetivo determinar a composição química dos óleos essenciais extraídos das folhas de espécies de *Piper* coletadas no habitat natural e introduzidas no Banco de Germoplasma, para auxílio à classificação botânica.

MATERIAL E MÉTODOS

Os óleos essenciais foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução em cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem XL equipado com detetor de ionização de chama, empregando normalização da área de cada sinal por integração digital. As condições experimentais foram: coluna de sílica fundida DB-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) 20 m x 0,18 mm d.i. x 0,4 mm d.f.; fluxo do gás de arraste 1 mL/min, hidrogênio; com gradiente de temperatura de 80-200°C (3°C/min), 200°C (1min) -260°C (10°C/min); temperatura do injetor: 280°C; temperatura do detetor: 300°C; as amostras preparadas a 1% em diclorometano foram injetadas (1µL) com divisão de fluxo de 1:100.

A identificação dos componentes foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, em equipamento HP 5995C incluindo um software com espectroteca de massas do National Institute of Standards and Technology (NIST), o que permitiu a comparação dos espectros de massas obtidos com os da literatura. Outros critérios utilizados na identificação das

¹ Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29501. Guaratiba, 23020-470 Rio de Janeiro, RJ.

² Eng. agrôn., M.Sc., Embrapa Acre, Caixa Postal 321, 69.908-970, Rio Branco, AC.

substâncias incluíram cálculo de Índices de Retenção relativos aos n-alcenos C₇-C₂₆, co-injeção de padrões e interpretação dos espectros de massas. Os parâmetros de operação do espectrômetro de massas foram: temperatura da fonte de íons 180°C; voltagem de ionização 70eV; faixa de varredura 40-350μ.

O óleo de *Piper affinis hispidinervum* foi fracionado em coluna de gel de sílica (70-230 mesh), eluída com hexano e mistura hexano-diclorometano. Foram recolhidas 80 frações de 5 ml e analisadas por cromatografia gasosa. Os cromatogramas das frações 15 a 60 apresentaram apenas um sinal, com o mesmo tempo de retenção da substância desconhecida. Após remoção do solvente, obteve-se um óleo incolor que foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C, em equipamento Brücker 300 AC-P.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizadas análises cromatográficas de 574 amostras de óleos essenciais obtidas de exemplares de pimenta longa nativos e introduzidos no Banco de Germoplasma do CPAF-AC. Observando o perfil cromatográfico dos óleos essenciais estudados foi possível separá-los em quatro grupos. Pode-se concluir, com base na identificação botânica das espécies, que esses quatro tipos de óleos essenciais foram obtidos de *Piper hispidinervum*, *Piper affinis hispidinervum*, *Piper aduncum* e *Piper hispidum*. No óleo essencial de *P. hispidinervum* observou-se a presença de safrol (96,9-72,1%); em *Piper aduncum*, o componente identificado como dilapiol, tempo de retenção de 23 min, foi encontrado com teores que variam de 79,4% a 72,5%; em *Piper hispidum* não foi verificada a presença de um componente majoritário e; em *Piper affinis hispidinervum* foi identificado o sarisan, tempo de retenção 18 min, com teores de 90,4% a 52,1%.

Os exemplares com teores altos de sarisan haviam sido classificados no Jardim Botânico do Rio de Janeiro como *Piper hispidinervum* de acordo com o trabalho de Yuncker sobre as piperáceas brasileiras. Com base na diferença de composição química observada, a classificação botânica está sendo revista. Uma exsicata do material encontra-se depositada no Herbário do Jardim Botânico do Rio de Janeiro com o número de registro RB 346739. A estrutura do sarisan foi elucidada por ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, após purificação.

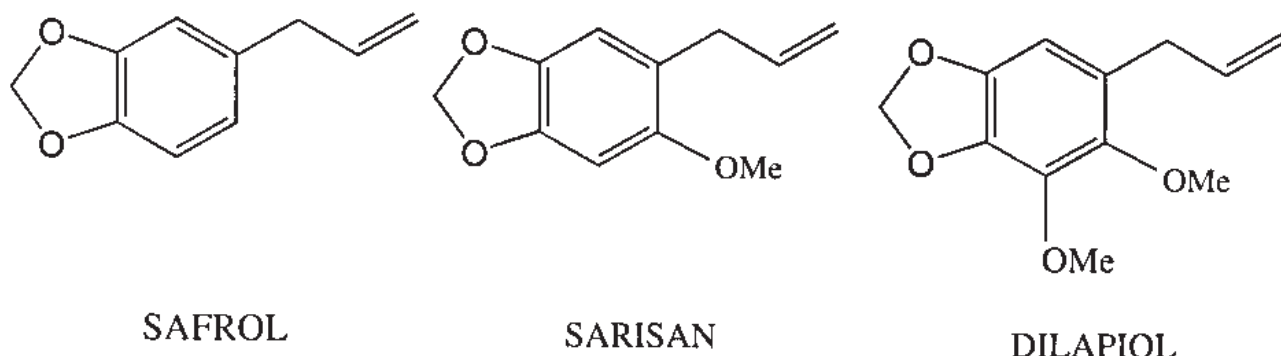


Fig. 1. Principais componentes identificados nos óleos essenciais de pimenta longa.

Tabela 1. Dados de coleta e rendimento em óleo de quatro materiais selecionados.

Código	Registro em herbário	Rendimento (%)	Teor de safrol (%)	Classificação botânica
OPA-023	8.797	3,0	88,4	<i>P. hispidinervum</i>
OPA-040	8.817	3,2	0,15	<i>P. aduncum</i>
OPA-049	11.075	1,2	-	<i>P. hispidum</i>
OPA-071	RB 346.739	3,6	18,4	<i>P. affinis hispidinervum</i>

Tabela 2. Composição química dos óleos essenciais de exemplares de pimenta longa do Banco de Germoplasma do CPAF-AC.

Componentes	IR	Área (%)			
		<i>P. hispidinervum</i>	<i>P. aduncum</i>	<i>P. hispidum</i>	<i>P. affinis hispidinervum</i>
tricleno	924	-	t	-	-
α -pineno	938	0,22	1,02	4,44	0,06
canfeno	952	t	0,08	1,27	-
β -pineno	981	t	0,57	16,75	0,11
mirreno	991	t	0,32	4,81	t
α -felandreno	1005	t	0,40	-	-
δ -3-careno	1013	0,13	-	-	-
p-cimeno	1027	0,53	1,27	0,14	-
β -felandreno	1032	-	1,38	-	-
limoneno	1032	0,23	-	0,82	0,19
(Z)- β -ocimeno	1038	0,11	-	-	-
(E)- β -ocimeno	1046	0,42	0,14	-	0,41
γ -terpineno	1062	t	1,56	t	-
terpinoleno	1088	0,25	t	-	-
óxido de α -pineno	1095	-	-	0,11	-
linalol	1101	0,22	0,28	-	-
terpineno-4-ol	1173	-	2,14	0,25	-
α -terpineol	1187	-	-	t	-
p-cimeno-8-ol	1187	1,17	-	-	-
piperitona	1249	-	5,50	-	-
safrol	1283	88,41	0,15	-	18,43
acetato de bornila	1285	-	-	0,15	-

Continua...

Tabela 2. Continuação.

Componentes	IR	Área (%)			
		<i>P. hispidinervum</i>	<i>P. aduncum</i>	<i>P. hispidum</i>	<i>P. affinis hispidinervum</i>
α -cubebeno	1350	-	t	0,46	-
eugenol	1356	0,20	-	-	0,33
α -ilangeno	1368	-	t	0,14	-
α -copaeno	1377	-	0,14	0,56	-
β -bourboneno	1384	-	-	0,20	-
β -cubebeno	1390	t	-	0,34	-
metil eugenol	1401	0,25	-	-	0,43
α -gurjuneno	1409	-	-	0,14	-
β -cariofileno	1411	0,26	0,56	7,66	0,38
β -gurjuneno	1432	-	-	0,67	-
aromadendreno	1439	-	-	2,49	-
α -humuleno	1457	0,11	0,31	0,93	0,31
alloaromadendreno	1464	0,09	-	-	-
γ -muuroleno	1477	-	-	3,01	-
germacreno D	1484	0,09	0,16	0,49	-
β -selineno	1486	-	-	1,03	-
sarisan	1489	-	0,65	-	74,28
valenceno	1491	-	-	2,23	-
biclogermacreno	1496	0,13	0,12	-	1,05
α -muuroleno	1499	-	-	0,57	-
pentadecano	1500	0,25	0,20	-	0,52
γ -cadineno	1513	-	-	1,90	-
<i>cis</i> -calameneno	1517	-	-	2,46	-
miristicina	1522	0,98	1,54	-	-
elemicina	1554	0,26	-	-	0,76
germacreno D 4-ol	1572	2,50	-	-	-
espatulenol	1576	-	1,93	11,68	0,91
óxido de cariofileno	1581	0,34	1,41	4,58	0,73
dilapiol	1619	-	72,49	-	-
T-muurolol	1641	-	-	7,42	-
apiol	1683	-	0,47	-	-
Total		97,15	94,79	77,70	98,90

CONCLUSÕES

A determinação da composição química dos óleos essenciais de exemplares nativos e mantidos no Banco de Germoplasma de Pimenta Longa da Embrapa-Acre auxiliou a classificação botânica das espécies e a seleção de exemplares com teores mais elevados de safrol para cultivo.

Os exemplares com teores altos de sarisan haviam sido classificados no Jardim Botânico do Rio de Janeiro como *Piper hispidinervum* de acordo com o trabalho de Yuncker sobre as piperáceas brasileiras. Com base na diferença de composição química observada, a classificação botânica está sendo revista.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIZZO, H.R.; LOPES, D.; ABDALA, R.V.; PIMENTEL, F.A.; SOUZA, J.A.; PEREIRA, M.V.G.; BERGTER, L.; GUIMARÃES, E.F. Sarisan from leaves of *Piper affinis hispidinervum* C. DC. (long pepper). *Flavour and Fragrance Journal*. 16: 113-115. 2001.

BIZZO, H.R.; LOPES, D.; PIMENTEL, F.A.; OLIVEIRA, M.N.; PEREIRA, M.V.G.; BERGTER, L. A new source of sarisan from leaves of "pimenta-longa". In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ESSENTIAL OILS, 30, 1999; Leipzig. Resumos. Leipzig, Alemanha: Universidade de Leipzig, 1999. B-27.

GOTTLIEB, O.R.; KOKETSU, M.; MAGALHÃES, M.T.; MAIA, J.G.S.; MENDES, P.M.; ROCHA, A.I.; SILVA, M.L.; WILBERG, W.C. Óleos essenciais da Amazônia VII. *Acta Amazonica* . 11: 143-148. 1981.

LOPES, D.; BIZZO, H.R.; PIMENTEL, F.A.; OLIVEIRA, M.N.; PEREIRA, M.V.G. Chemical evaluation of "pimenta-longa" essential oils from state of Acre. In: IUPAC INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIODIVERSITY, 2, 1999, Belo Horizonte. Resumos. Belo Horizonte: UFMG, 1999. p.137.