

Interação de óleo essencial de cravo com hidróxidos duplos lamelares Mg/Al

Ryelle S. Abrenhosa^{1*}(IC), Renato Rosseto¹(PQ)

¹ Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, BR 153 Km 98, Anápolis, Goiás, 75132-903, Brasil, *ryellesoares@hotmail.com

Óleos essenciais (OE) são compostos de importante valor para vários segmentos industriais, sendo empregados como fungicidas, bactericidas, antioxidantes, entre outros. No entanto, o emprego de OE pode ser limitado devido a instabilidade, frente a fatores como oxigênio, temperatura e pH. Muitos trabalhos visam desenvolver formulações estáveis de OE, tais como processos de encapsulamento por nanoprecipitação, coacervação e *spray drying*. Nesse contexto, os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também denominados argilas aniônicas, surgem como uma opção viável para estabilizar OE. Esse trabalho teve como objetivo incorporar óleo essencial de cravo em HDL derivados de Mg/Al, e verificar o aumento da estabilidade e facilidade de manuseio quando comparado com o óleo original. Os HDL foram sintetizados por co-precipitação e funcionalizados com dodecil sulfato por saturação. A interação do óleo com os HDL foi realizada por troca iônica ou adsorção. Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, e a dosagem do óleo essencial monitorada pela banda do eugenol (principal constituinte do OE de cravo) por espectroscopia eletrônica no UV-vis. Os resultados obtidos para os híbridos mostraram-se bastante satisfatórios, surgindo como uma potencial possibilidade de estabilização dessas substâncias.

Palavras-chave: Óleos essenciais. Microencapsulação. Secagem por atomização.

Introdução

Óleos essenciais (OE) são produtos naturais de importante papel econômico, com um mercado global atualmente estimado em US\$ 13,94 bilhões até 2024, destacando-se o uso em indústrias de perfumaria, farmacêutica, cosmeceutica e alimentícia (GRV, 2017). Os OE apresentam importante potencial terapêutico, relacionado às atividades antioxidante, analgésica, antitumoral e anti-inflamatória, e são interessantes quando empregados como bactericida, fungicida, inseticida e repelente (TEIXEIRA, et al., 2013).

Apesar das potenciais atividades apresentadas, o emprego do OE de cravo pode ser limitado devido à pouca solubilidade dos princípios ativos em água, às perdas por volatilização e sua degradação por exposição à luz, umidade e calor (CORTÉS-ROJAS et al., 2013).

O encapsulamento de OE, como forma de estabilizar princípios ativos pode ser realizado de diversas maneiras, como por exemplo, por técnicas de

nanoprecipitação, *spray drying*, coacervação, extrusão, dispersão líquida e *etc*, (EL-ASBAHANI et al., 2015).

A utilização de hidróxidos duplos lamelares (HDL) pode ser uma maneira conveniente de aumentar a estabilidade dos OE. Os HDL, também conhecidos como argilas aniônicas, são compostos que exibem estruturas bidimensionais altamente organizadas e poros flexíveis, capazes de intercalar água e uma variedade de ânions em seus espaçamentos lamelares. Inúmeros trabalhos descrevem a intercalação de compostos em HDL, como por exemplo, anti-inflamatórios não esteroidais, agroquímicos, corantes, tensoativos, vitaminas, entre outros (CUNHA et al., 2010)

Esse trabalho, portanto, objetivou promover a estabilidade e liberação controlada do OE de cravo, através de sua interação com matrizes de HDL-Mg/Al e HDL Mg/Al funcionalizados com dodecil sulfato.

Material e Métodos

Os HDL foram sintetizados e funcionalizados similarmente a procedimentos descritos na literatura pelo método de co-precipitação (KHAN et al., 2009). 8,9468 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,042 mol) e 4,9438 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,014 mol) foram solubilizados em 80 mL de água deionizada, a essa solução foi adicionada gota-a-gota uma solução contendo 5,6586 g de NaOH (0,08 mol) e Na_2CO_3 (0,045 mol) dissolvidos em 50 mL de água deionizada. Após precipitação, 100 mL de água foram adicionados e o pH do meio reacional foi ajustado em 10, com a adição de HCl 1 mol L^{-1} . O sistema foi deixado sob aquecimento a 80°C por 72 h. O sólido foi separado por filtração a pressão reduzida, lavado com água (5 x 100 mL) e acetona (40 mL), seco a 100°C por 2h (HDL-Mg/Al) (RSA-31).

A funcionalização do HDL com dodecil sulfato (DS) e as incorporações do OE aos híbridos HDL e HDL-DS foram realizadas por saturação/emulsão do óleo em suspensões aquosas dos HDL (OTERO et al., 2007). Os híbridos HDL (Mg/Al), HDL-DS, HDL-DS-OE foram caracterizados empregando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), no próprio Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas (CCET/UEG) e difração de raios X (DRX) no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade

de São Paulo (USP) situado no Instituto de Química – USP. A quantificação de OE presente nos HDL foi realizada através da técnica de espectrofotometria no UV-vis.

Resultados e Discussão

A obtenção do HDL (Mg/Al) por co-precipitação foi comprovada pela análise de difração de raios X (DRX). Todos os difratogramas obtidos indicaram uma interação entre o HDL, o dodecil sulfato (DS) e o óleo, porém em nenhum momento foi evidenciado a intercalação de constituintes do OE, em especial, o eugenol na matriz lamelar.

Os HDL obtidos exibiram características espectroscópicas no infravermelho análogas aos HDL descritos na literatura com bandas na região de 3400, 1700 e 1450 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos OH, água lamelar e carbonato (CO_3), respectivamente. O espectro referente ao híbrido HDL-DS mostrou as bandas referentes ao estiramento carbono-hidrogênio (C-H) na região de 2800 cm^{-1} presente no DS e a banda na região de 1240 cm^{-1} , indicando a sulfonação do HDL.

Uma diminuição da intensidade da banda característica da OH, a presença da banda do anel aromático característica do eugenol em 1500 cm^{-1} em ambos os espectros referentes ao HDL-OE e ao HDL-DS-OE, indicaram a interação do óleo com as matrizes lamelares.

As MEV mostraram possíveis lamelas, indicado a formação do HDL. Os difratogramas de raios X confirmaram a obtenção do HDL (Mg/Al) devido à presença do pico de difração em 11,8 (2θ), referente ao espaçamento basal da sua estrutura. A intercalação do DS no HDL seria evidenciada por um deslocamento desse pico para valores menores de ângulos, no entanto, não foi verificado nenhuma mudança considerável no difratograma obtido para o híbrido HDL-DS (Mg/Al) e para os demais híbridos.

O Quadro 1 mostra os sistemas de partida e o teor de eugenol presente em cada híbrido.

Quadro 1. Dosagem de eugenol nos híbridos preparados.

| Híbridos | Sistema | Teor do eugenol (%) |
|--------------------|------------------------|---------------------|
| HDL-DS-OE (RSA 43) | Síntese direta em água | 32,0 |
| HDL-DS-OE (RSA 45) | Suspensão em água | 7,2 |
| HDL-DS-OE (RSA 46) | Suspensão em etanol | 6,3 |
| HDL-OE (RSA 76) | Suspensão em água | - |

Observando o Quadro 1, nota-se que RSA-43 teve a maior porcentagem de eugenol incorporada, no entanto, esse teor está relacionado ao excesso de óleo presente na superfície da matriz lamelar, visto que o composto apresentou um aspecto bastante gelatinoso/viscoso.

Os híbridos que apresentaram melhores rendimentos, considerando as massas de partida, foram os híbridos RSA-45 e RSA-46, podendo correlacionar esse resultado com as condições reacionais as quais os híbridos foram obtidos. A formação de uma suspensão antes da adição do óleo minimizou o efeito de solvatação do HDL com o óleo diminuindo o caráter gelatinoso dos híbridos, dessa forma a obtenção dos mesmos foi facilitada gerando um maior rendimento.

Apesar da proximidade do teor obtido nos híbridos RSA-45 e RSA-46, as características de RSA-45 são mais satisfatórias, pois o mesmo apresentou um forte odor característico (característico do eugenol), enquanto o híbrido RSA-46 não demonstrou a mesma intensidade aromática. O composto RSA-76 não foi quantificado, pois não apresentou um aroma considerável do óleo.

Considerações Finais

O híbrido HDL-DS-OE (RSA-45) apresentou melhor trabalhabilidade, teor, aroma característico do óleo e, ainda, não apresentou indícios de degradação por um longo período de tempo (superior a seis meses de exposição à luz e temperatura ambiente). Os estudos descritos neste trabalho, apesar de preliminares, comprovam que o HDL exerce um papel importante na estabilização do princípio ativo do óleo essencial.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás pelo Programa de Bolsa de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico (PBIT/UEG) e PROBIP/UEG.

Referências

CORTÉS-ROJAS, D. F., SOUZA, C. R., & OLIVEIRA, W. P. Encapsulation of eugenol rich clove extract in solid lipid carriers. **Journal of Food Engineering** 2014, 127, 34-42.

CUNHA, V.R.R.; FERREIRA, C.M.A.; CONSTANTINO, V.L.R. TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova** 2010, 33, 159- 171.

EL-ASBAHANI, A.; MILADI, K.; BADRI, W.; SALA, M.; Aït-ADDI, E. H.; CASABIANCA, H.; EL-MOUSADIK, E.; HARTMANN, D.; JILALE, E.; RENAUD, F. N. R.; ELAISSARI, A. Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics** 2015, 483 (1-2), 220-243. GRV, 2015.

GRAND VIEW RESEARCH. Essential Oil Market Size To Reach \$13.94 Billion By 2024. Disponível em: < <http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-essential-oil-market>>. Acesso em março/2017.

KHAN, A.; RAGAVAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M.; DUNBAR, T. G.; WILLIAMS, G. R.; O'HARE, D. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. **Industrial and Engineering Chemical Research** 2009, 48, 10196-10205

OTERO, R.; FERNÁNDEZ, J. M.; ULIBARRI, M. A.; CELIS, R.; BRUNA, F. Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions. **Applied Clay Science** 2007, 65-66, 72-79.

TEIXEIRA, B., MARQUES, A., RAMOS, C., NENG, N. R., NOGUEIRA, J. M., SARAIVA, J. A., & NUNES, M. L. Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 43, 2013, p. 587-595.