EFEITO DA POLARIDADE DE SOLVENTES NA DISPERSIBILIDADE E NOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

Kamila Ferreira Chaves[1], Jhennifer Capichoni Zampilli[2], Ana Flávia Batista Silva[1], Walter Cesar Celeri Bigui[1], Demetrius Profeti[1], Adilson Vidal Costa[1], Vagner Tebaldi de Queiroz[1].

[1]Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde/Departamento Química e Física, Alto Universitário, s/n, Guararema - 29500-000 - Alegre-ES, Brasil. kamila.chaves@ufes.br, ana.fb.silva@edu.ufes.br, walter.bigui@edu.ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br, avcosta@hotmail.com, vagner.queiroz@ufes.br.
[2]Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias/Departamento de Engenharia de Alimentos, Alto Universitário, s/n, Guararema - 29500-000 - Alegre-ES, Brasil, jhennifer.zampilli@edu.ufes.br.

Resumo
O óleo essencial de orégano (OEO) tem sua eficiência biológica limitada por sua alta volatilidade e baixa dispersibilidade em água. A formação de filmes incorporados com OEO surge como alternativa para prolongar a sua estabilidade. Para caracterizar o processo de incorporação do OEO, faz-se necessária a extração líquido-líquido deste para a sua quantificação. O objetivo deste estudo foi avaliar a dispersibilidade do OEO em solventes com diferentes polaridades. Os resultados mostraram que o OEO é miscível em álcool etílico (AE) e acetonitrila (ACN) e apresenta bandas de máxima absorção nestes solventes em 277 e 275 nm, respectivamente. O OEO mostrou-se ligeiramente mais sensível em AE para a realização de análises na região do UV. Tanto o AE quanto a ACN apresentam potencial para serem utilizados no processo de extração do OEO incorporado em filmes ativos.

Palavras-chave: Filmes ativos. *Origanum vulgare* L. Álcool etílico. Espectrometria no UV.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química.

Introdução

Os óleos essenciais (OEs) são constituídos por uma mistura complexa de compostos voláteis e podem apresentar diferentes atividades biológicas. O óleo essencial de orégano (OEO), extraído da planta *Origanum vulgare* L., destaca-se como um bioativo multifuncional, contendo compostos fenólicos como carvacrol e timol (Ramos *et al*., 2012). Além de potenciais efeitos anticancerígenos e anti-inflamatórios (Pontes-Quero *et al*., 2021), o OEO apresenta atividades antibacteriana, antifúngica, antiviral e antioxidante (Plati; Paraskevopoulou, 2022).

A aplicação tecnológica do OEO apresenta limitações em função da sua baixa dispersibilidade em água e alta volatilidade (Fathi *et al*., 2019). Uma estratégia para superar essas limitações é a incorporação do OEO em sistemas dispersos, como filmes e revestimentos comestíveis, visando aprimorar a sua estabilidade, eficácia biológica e assegurar a sua liberação controlada (Gottardo *et al*., 2022; Hernández *et al*., 2023). A utilização desses filmes ativos pode prolongar a vida útil dos alimentos por inibir o crescimento microbiano (Xu *et al*., 2023). Contudo, a incorporação do OEO deve ser realizada de modo a não promover alteração na qualidade dos filmes em função do forte odor e da sensibilidade do óleo à oxidação (Wang *et al*., 2024). O preparo de emulsões de OEO com emulsionantes anfifílicos tem sido avaliada como estratégia para atender a esse propósito. A natureza anfifílica dos emulsionantes permite a incorporação e estabilização de compostos bioativos hidrofílicos ou hidrofóbicos, melhorando a sua dispersão em sistemas emulsionados (Leão *et al*., 2019).

Após o preparo do revestimento ativo, o processo de incorporação do OE pode ser avaliado, entre outros procedimentos experimentais, por meio da sua eficiência de encapsulação, capacidade de carregamento e liberação controlada (Hosseini *et al*., 2013; Baranauskaite *et al*., 2021; Papadaki *et al*., 2024). A etapa inicial destes procedimentos é a obtenção do OE por meio de extração líquido-líquido com solventes para a sua posterior quantificação por espectrometria UV. Neste contexto, este trabalho

tem como objetivo avaliar a dispersibilidade do OEO em solventes com diferentes polaridades: água de osmose reversa (AOR), álcool etílico (AE) e acetonitrila (ACN). Esse estudo visa selecionar o solvente extrator mais eficiente e que promova a maior sensibilidade do OEO na região do UV para ser testado em experimentos futuros visando a caracterização do processo de incorporação do OEO em filmes ativos, contribuindo para possíveis aplicações tecnológicas.

Metodologia

Materiais

O óleo essencial de orégano (OEO, *Origanum vulgare* L.) foi adquirido da empresa Quinari® (lote BJ61049). O álcool etílico (AE) foi adquirido da Proquímios (lote 13/0838) e acetonitrila (ACN) da Synth (lote 226824). A água de osmose reversa (AOR) utilizada foi obtida a partir do aparelho de osmose reversa, modelo OS20LXE da marca Gehaka.

Avaliação macroscópica

O teste de dispersibilidade foi realizado seguindo a metodologia adaptada de Quadros *et al.* (2013). Inicialmente, 60 mg de OEO foram pesados em frascos flaconete (20 mL) contendo 6 mL dos solventes (AOR, AE ou ACN). Os frascos foram agitados em vórtex por 2 min e deixados em repouso por 5 min a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Após esse tempo, procedeu-se à análise macroscópica das dispersões. Os sistemas foram visualmente classificados como: 1) imiscível - formação de duas fases; 2) parcialmente miscível - presença de turbidez; 3) miscível - mistura homogênea. As misturas que se apresentaram homogêneas foram selecionadas para análise por espectrometria no UV.

Espectrometria no UV

Para a caracterização espectrométrica na região do UV foram preparadas dispersões do OEO variando a concentração ($6{,}65x10^{-5}$ mol L^{-1} - $6{,}65x10^{-4}$ mol L^{-1}) em AE e ACN, as concentrações foram calculadas utilizando o valor da massa molar do carvacrol e timol (150,22 g mol^{-1}), que são os constituintes majoritários do OEO (71,58%) (Gonçalves *et al*., 2021). A análise foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis (modelo Cary 50 Probe, marca Varian) com comprimento de onda variando entre 200 e 400 nm.

Resultados

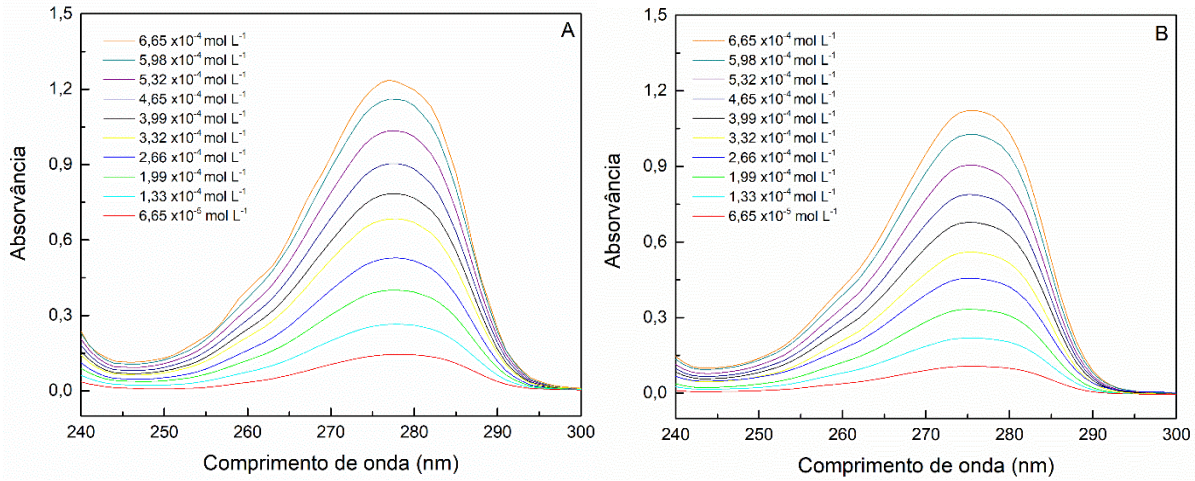
O óleo essencial de orégano (OEO) foi parcialmente miscível em água de osmose reversa (AOR), o que foi evidenciado pela presença de turbidez. O OEO foi miscível em álcool etílico (AE) e em acetonitrila (ACN) em função da formação de mistura homogênea em ambos os casos (Figura 1).

Figura 1 - Aspecto macroscópico dos sistemas formados por OEO e AOR (A), AE (B), ACN (C).

Fonte: o autor.

Os espectros de absorção na região do UV para o OEO, em concentrações variando de 6,65x10^{-5} mol L^{-1} a 6,65x10^{-4} mol L^{-1} na presença do AE e ACN, são apresentados na Figura 2A e 2B, respectivamente. Em ambos os espectros nota-se a presença de uma banda larga, com máximo de absorção em λ_{max} 277 nm e 275 nm para o OEO em AE e ACN, respectivamente.

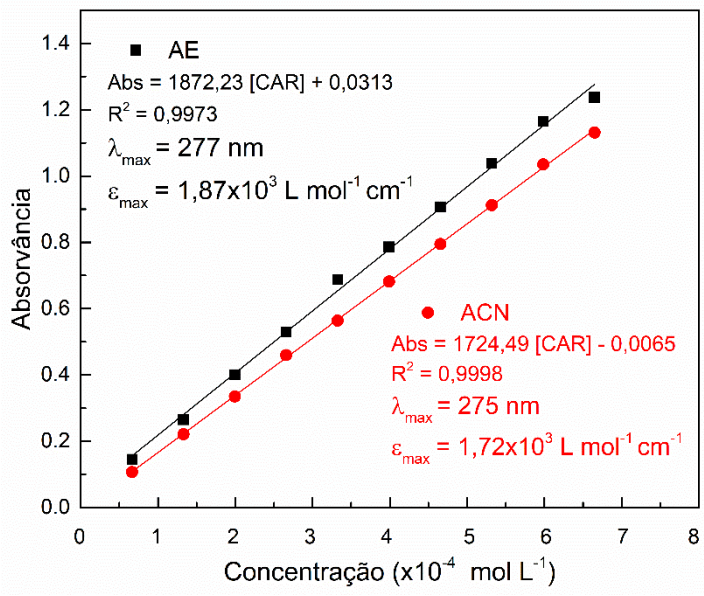
Figura 2 - Espectro de absorção na região do UV do OEO (6,65x10^{-5} mol L^{-1} - 6,65x10^{-4} mol L^{-1}) na presença do AE (A) e ACN (B).



Fonte: o autor.

Na Figura 3 observa-se a variação da absorvância em λ_{max} 277 nm e 275 nm em função da concentração do OEO em AE e ACN, respectivamente. Os valores de absortividade molar máxima (ε_{max}) para OEO em AE e ACN foram, respectivamente, 1,87x10^3 e 1,72x10^3 L mol^{-1} cm^{-1}. Os valores de ε_{max} evidenciam uma sensibilidade na região do UV levemente superior para o OEO no AE quando comparado com a ACN.

Figura 3 - Representação gráfica para a determinação da absortividade molar máxima (ε_{max}) do OEO em AE e ACN na região do ultravioleta.

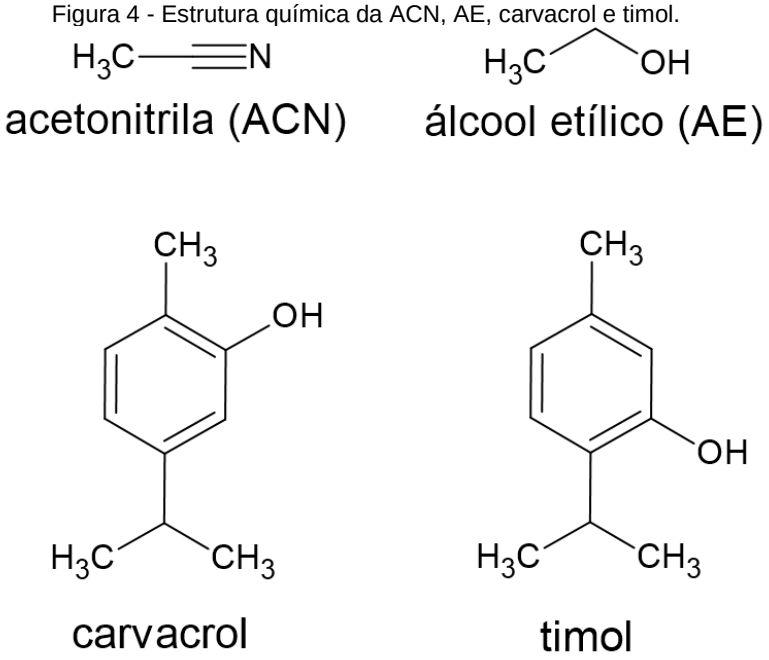


Fonte: o autor.

Discussão

Gonçalves *et al*. (2021) descrevem os fenóis naturais carvacrol e timol entre os constituintes majoritários totalizando cerca de 71,58% do OEO. Esses fenóis naturais apresentam em sua estrutura uma parte polar (hidroxila) e uma parte apolar constituída pelo anel aromático e os grupos substituintes isopropil e metil (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura química da ACN, AE, carvacrol e timol.



Fonte: o autor.

Devido à prevalência do caráter apolar, o OEO tende a ser miscível em solventes de caráter apolar. Segundo Machado (2018), a polaridade de compostos líquidos está relacionada à sua constante dielétrica (ε), que é proporcional à polaridade do composto e associada à distribuição dos elétrons em uma molécula. Ao comparar os valores de ε, observa-se que o AE (24,3) e a ACN (37,5) são menos polares que a AOR (78,3). Portanto, em função da baixa polaridade, espera-se que OEO apresente melhor miscibilidade em AE e ACN (Figuras 1 e 4).

Os valores de λ_{max} no espectro de UV do OEO ocorrem em 277 nm (AE) e 275 nm (ACN) (Figura 2). Estudos na literatura com o carvacrol relatam uma banda com λ_{max} na mesma região obtida para o OEO, indicando que a molécula do carvacrol pode ser uma das responsáveis pela absorção. Essa banda de absorção está relacionada às transições eletrônicas que ocorrerem em compostos fenólicos, especificamente as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel aromático destes compostos (Ferreira *et al*., 2023).

Ao realizar análises na região do UV para um determinado composto em diferentes solventes, é comum observar variações nos espectros de absorção deste analito, entre elas, mudança na intensidade e na forma das bandas. As alterações no valor de λ_{max} para um composto químico em diferentes solventes podem ser explicadas pelas variações nas interações intermoleculares entre soluto e solvente (como interações íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido, ligação de hidrogênio) que influenciam o ambiente eletrônico e afetam a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado das espécies absorventes contendo cromóforos (Elsherif *et al*., 2014). Além disso, essas interações provenientes do solvente são capazes de alterar a sensibilidade do composto analisado. Na Figura 2, nota-se que a absortividade molar é maior quando o AE é utilizado, em comparação a ACN. Nas análises quantitativas, os maiores valores de absortividade molar são desejáveis pois proporcionam melhor sensibilidade analítica.

Conclusão

A análise macroscópica mostrou que o óleo essencial de orégano (OEO) é parcialmente miscível em água de osmose reversa (AOR), e miscível em álcool etílico (AE) e acetonitrila (ACN). As bandas de absorção do OEO em AE (277 nm) e ACN (275 nm) podem estar associadas à transições eletrônicas do tipo π → π* dos compostos fenólicos presentes no OEO. Os valores de absortividade molar obtidos indicam uma sensibilidade, na região do UV, levemente superior para o OEO no AE quando comparado com a ACN. Os resultados apresentados neste trabalho serão úteis para direcionar pesquisas futuras visando avaliar o processo de incorporação do OEO em filmes ativos, contribuindo para possíveis aplicações tecnológicas.

Referências

BARANAUSKAITE, J. *et al*. Effect of the amount of polysorbate 80 and oregano essential oil on the emulsion stability and characterization properties of sodium alginate microcapsules. **Molecules**, v. 26, n. 20, p. 6304, 2021.

ELSHERIF, K. M. *et al*. Absorption spectral studies on naphthyl pyridyl pyrazole (NPP) in mixed solvent systems. **Chemical Science Transaction**, v. 3, n. 3, p. 1221-1227, 2014.

FATHI, M. *et al.* Food-grade colloidal systems for the delivery of essential oils. **Food Reviews International**, v. 37, n. 1, p. 1-45, 2019.

FERREIRA, V. R. F. *et al*. Antioxidant and cytotoxic activity of essential oils and their principal components: Spectrophotometric, voltammetric, and theoretical investigation of the chelating effect of eugenol and carvacrol. **ACS Food Science & Technology**, v. 3, n. 2, p. 350-360, 2023.

GONÇALVES, D. C. *et al.* Reduction of Fusarium wilt symptoms in tomato seedlings following seed treatment with Origanum vulgare L. essential oil and carvacrol. **Crop Protection**, v. 141, n.1, p. 105487, 2021.

GOTTARDO, F. M. *et al*. Microencapsulated oregano and cinnamon essential oils as a natural alternative to reduce *Listeria monocytogenes* in Italian salami. **Food Bioscience**, v. 50, n. 1, p. 102146, 2022.

HERNÁNDEZ, M. S.; LUDUEÑA, L. N.; FLORES, S. K. Citric acid, chitosan and oregano essential oil impact on physical and antimicrobial properties of cassava starch films. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 5, n. 5-6, p. 100307, 2023.

HOSSEINI, S. F. *et al*. Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: preparation, characterization and *in vitro* release study. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 50-56, 2013.

LEÃO, K. M. M. *et al.* Physicochemical characterization and antimicrobial activity in novel systems containing buriti oil and structured lipids nanoemulsions. **Biotechnology Reports**, v. 24, n.1, p. e00365, 2019.

MACHADO, P. G. **Solubilidade da xilose e do xilitol em soluções líquidas binárias formadas por água, etilenoglicol e 1,2-propanediol na faixa de temperatura de 293,15 K a 323,15 K.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos) - Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Florianópolis, 2018.

PAPADAKI, A. *et al*. Grafting bacterial cellulose nanowhiskers into whey protein/essential oil film composites: Effect on structure, essential oil release and antibacterial properties of films. **Food Hydrocolloids**, v. 147, n. 7, p. 109374, 2024.

PONTES-QUERO, G. M. *et al.* Oregano essential oil micro- and nanoencapsulation with bioactive properties for biotechnological and biomedical applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, n. 1, p. 703684, 2021.

PLATI, F.; PARASKEVOPOULOU, A. micro- and nano-encapsulation as tools for essential oils advantages' Exploitation in Food Applications: the Case of Oregano Essential Oil. **Food and Bioprocess Technology**, v. 15, n. 5, p. 1-29, 2022.

QUADROS, I. P. S. *et al.* (2013). Avaliação do efeito de agentes solubilizantes na dispersão do óleo de Ricinus communis L. visando a realização de ensaios biológicos. In **Anais do XVII Encontro de Iniciação Científica, XIII Encontro de Pós-Graduação, VII INIC Jr e III INID da UNIVAP**, São José dos Campos, SP.

RAMOS, M. *et al.* Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 513-519, 2012.

WANG, K. *et al.* Preparation and characterization of active films based on oregano essential oil microcapsules/soybean protein isolate/sodium carboxymethyl cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 258, n. 1, p. 128985, 2024.

XU, L. *et al.* Oregano essential oil-doped citric acid modified polyvinyl alcohol bio-active films: Properties, bio-functional performance and active packaging application of chicken breast. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 38, n. 1, p. 101125, 2023.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (Fapes/CNPq nº 25/2022; Termos de outorga 039/2023). Os autores agradecem aos Programas de Pós-Graduação em Agroquímica e Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo e aos pesquisadores do GEAPS-UFES-CNPq pelo apoio na estrutura e no aprendizado.