

ANÁLISE DAS BANDAS VIBRACIONAIS DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Eucalyptus globulos* E DE SEUS CONSTITUINTES MAJORITÁRIOS OBTIDAS POR MÉTODOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAL

Igor K. C. Lima¹, Maria R. Xavier¹, Alexandre M. R. Teixeira²

1. Estudantes de IC da Universidade Regional do Cariri - URCA

2. Orientador do Departamento de Física da Universidade Regional do Cariri - URCA

Resumo:

Este trabalho procura correlacionar as bandas vibracionais obtidas por Espectroscopia com Transformada de Fourier (FT-IR) do óleo essencial de *Eucalyptus globulos* com as frequências obtidas pelos cálculos teóricos de química quântica de seus três constituintes majoritários (1,8-cineole, limoneno e α -pineno). Bem como, caracterizar cada um de seus constituintes em relação ao OE.

Foi utilizada a resolução espectral correspondente a 4 cm^{-1} com 32 varreduras na região de número de onda de 600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . A medida foi feita com ATR (Reflectância Total Atenuada). Os cálculos computacionais dos constituintes do OE foram realizados utilizando o programa *Gaussian 09*.

Utilizando o programa *Chemcraft 1.6* foi possível realizar as atribuições dos modos vibracionais presentes na molécula.

Os números de onda obtidos teoricamente foram ajustados por um fator de escala obtido da literatura. A caracterização das bandas em relação aos dados experimentais do OE não foi bem correlacionada.

Palavras-chave: Cálculos computacionais; Espectroscopia; Química quântica.

Apoio financeiro: FUNCAP – Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento. CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Introdução:

Dentre a variedade de produtos estudados sobre aspectos químico, farmacológico e terapêutico para tratamento de doenças, estão às substâncias obtidas de plantas. Tais produtos naturais tem chamado a atenção de cientistas de todo o mundo para o estudo de seus extratos, óleos essenciais (OEs) e principalmente de seus constituintes químicos isolados¹.

Entre as plantas que contém óleos

essenciais estão as espécies de *Eucalyptus*, pertencentes à família *Myrtaceae*². O *Eucalyptus globulos*, é uma espécie vegetal de grande porte, de folhas perenes, sendo amplamente utilizada na fabricação de papel³.

O uso do *E. globulos* é especialmente eficaz no tratamento de inflamações pulmonares e mucosidade excessiva, destacando-se no reino vegetal também pela sua importância medicinal e econômica^{4,5}. Os ensaios na avaliação da atividade farmacológica demonstraram que tanto o óleo essencial quanto o extrato aquoso das folhas de *E. globulos*, são ativos contra *Staphylococcus aureus*⁶.

O óleo desta mesma espécie provoca mortes das pupas de moscas domésticas (*Musca domestica*)⁷. Ele é tóxico para larvas de *Aedes aegypti*, apresentando atividade larvicida e inseticida para *Lutzomyia longpalpis*, principal vetor transmissor da Leishmaniose no Brasil e na América do Sul^{8,9}.

O eucalyptol ou cineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) trata-se de uma substância natural encontrada em diversas plantas, principalmente na espécie *E. globulos* apresentando uma concentração média de 80%¹⁰. O limoneno de nomenclatura 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno trata-se de um terpeno monocíclico de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ sua concentração em óleos essenciais varia de quantidades traço até 95%¹¹. O α -pineno ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) é um dos constituintes mais encontrados em óleos essenciais de folhas, frutas, sementes e caules¹².

Neste trabalho pretende-se: comparar, caracterizar e classificar as frequências (bandas vibracionais) obtidas por espectroscopia Infravermelho do óleo essencial de *E. globulos* com as frequências obtidas pelo cálculos teóricos de química quântica de seus três constituintes majoritários (1,8-cineole, limoneno e α -pineno).

Há alguns trabalhos na literatura que reportam o estudo de espectroscopia com *E. globulos*, mas este vem a complementar a pesquisa na área.

Metodologia:

O óleo essencial de *E. globulos* foi fornecido pelo Dr. Luiz Everson da Silva lotado na Universidade Federal do Paraná, e a interpretação e análise dos constituintes da amostra utilizando Espectroscopia Infravermelho (FT-IR) desenvolvida pelos autores deste trabalho.

A caracterização do óleo essencial da *E. globulos* da qual utilizou-se a técnica de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR foi realizada no Laboratório de Simulações e Espectroscopia Molecular – LaSEMol da Universidade Regional do Cariri – URCA, Crato-CE, Brasil. Para isso, foi utilizada a resolução espectral correspondente a 4 cm^{-1} com 32 varreduras na região de número de onda de 600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . Para isso, foi empregado um espectrômetro da marca, Agilent, modelo Cary 600 séries presente no Laboratório de Espectroscopia e Simulações- URCA.

A medida foi feita com ATR (Reflectância Total Atenuada), assim a amostra foi colocada em lados opostos de um material cristalino transparente de alto de alto índice de refração presente no espectrômetro Agilent – Cary 600 séries. Pela reflexão interna entre o cristal e a amostra do óleo obteve-se o espectro em os quais foram mostrados em painel LCD para posterior análise e interpretação de seu espectro e de suas bandas vibracionais.

Os cálculos computacionais dos constituintes do OE foram realizados utilizando o programa *Gaussian 09* pelo método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base 6-31G (d,p)^{13,14,15}. Com isto, a geometria da molécula foi otimizada para um mínimo de energia e o programa calculou todos os 3N-6 modos normais de vibração molecular.

Após a realização dos cálculos computacionais no programa *Gaussian 09*, gerou-se um arquivo de saída com a estrutura otimizada e os modos normais de vibração de cada molécula. Utilizando o programa *Chemcraft 1.6* foi possível a

visualização das frequências vibracionais e realizar as atribuições dos tipos de modos vibracionais presentes na molécula. Os números de onda obtidos teoricamente foram ajustados pelo fator de escala 0,9613, obtido na literatura¹⁶.

Resultados e Discussão:

As Figuras 1 e 2 mostram o espectro experimental e espectros calculados do óleo essencial de *Eucalyptus globulos* e de seus três constituintes majoritários (α -pineno, limoneno e 1,8-cineole), respectivamente, na região de 600 a 1800 cm^{-1} e na região de 2800 a 3200 cm^{-1} .

Ao relacionar os 4 espectros do OE e de seus constituintes verificou-se que foram encontradas 22 bandas vibracionais do OE de *E. globulos*, dentre elas: 3 (*vw*- muito fraca), 3 (*w*- fraca), 5 (*m*- média), 6 (*s*- strong) e 5 (*vs*- muito forte) de acordo com sua intensidade.

Figura 1. Espectro experimental e espectros calculados do óleo essencial de *Eucalyptus globulos* e de seus três constituintes majoritários (α -pineno, limoneno e 1,8-cineole), respectivamente, na região de 600 a 1800 cm^{-1} .

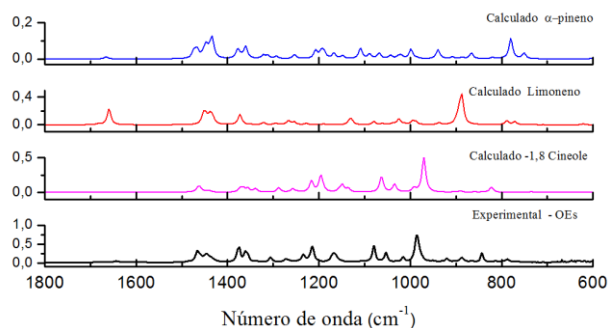
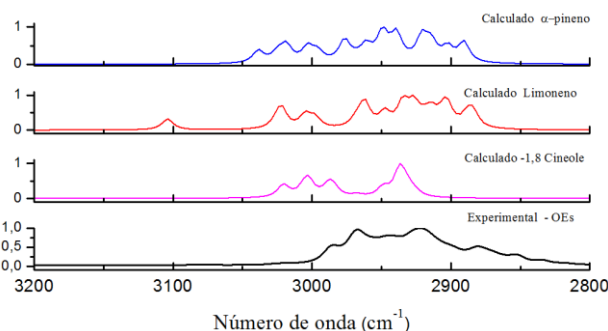


Figura 2. Espectro experimental e espectros calculados do óleo essencial de *Eucalyptus globulos* e de seus três constituintes majoritários (α -pineno, limoneno e 1,8-cineole), respectivamente, na região de 2800 a 3200 cm^{-1} .



Para os 3 constituintes (calculados escalonados com os valores de fator de escala da literatura $f = 0,9613$) foram encontrados 9, 8 e 6 frequências (bandas espectrais) para o 1,8-cineole, limoneno e α -pineno, respectivamente. Suas bandas apresentaram intensidades: *vw*- muito fraca (8), *w*- fraca (2), *m*-média (2), *s*- forte (1) e *vs*- muito forte (10).

Tabela 1 – Números de onda vibracionais (em cm^{-1}), escalonados com os valores de fator de escala da literatura $f = 0,9613$ e os modos vibracionais do *Eucalyptus globulos*. 1- 1,8-Cineole; 2- Limoneno; 3- α -pineno.

Banda de absorvância experimental do óleo essencial de <i>Eucalyptus globulos</i> ω (cm^{-1})	Caracterização das bandas de absorvância do óleo essencial <i>Eucalyptus globulos</i>
669 <i>vw</i>	-
787 <i>vw</i>	τ (HCCC) ³
844 <i>m</i>	-
877 <i>w</i>	δ (HCC) ² + τ (HCCC) ²
920 <i>vw</i>	-
986 <i>vs</i>	τ (HCCC) ¹
1016 <i>w</i>	ν (CC) ^{1,2} + τ (HCCC) ²
1054 <i>m</i>	τ (HCCC) ¹
1080 <i>s</i>	-
1168 <i>m</i>	ν (CC) ^{1,2} + δ (HC1CS) ^{1,2}
1215 <i>s</i>	δ (CCO) ¹
1234 <i>m</i>	-
1306 <i>w</i>	-
1361 <i>s</i>	-
1375 <i>s</i>	<i>wag</i> (CH) ^{1,2}
1446 <i>m</i>	<i>sc</i> (CH) ^{2,3}
1466 <i>s</i>	<i>sc</i> (CH) ¹
2855 <i>s</i>	-
2881 <i>vs</i>	ν (CH) ^{2,3}
2923 <i>vs</i>	ν (CH) ^{1,2,3}
2968 <i>vs</i>	ν_s (CH) ^{2,3}
2987 <i>vs</i>	ν_{as} (CH) ^{1,3}

Na caracterização e correlação entre as bandas vibracionais dos constituintes e as frequências experimentais obtidas por FT-IR pelo OE foi observada as seguintes associações: As bandas em 787cm^{-1} , 877cm^{-1} , 916cm^{-1} , 1016cm^{-1} , 1054cm^{-1} , é caracterizado um movimento tipo torção (τ) entre 3C e 1H nas três moléculas de estudo. A 986 e 1086 temos um movimento bend (δ), no 1,8-cineole e limoneno apresentando este tipo de vibração ao mesmo tempo nas duas moléculas consideradas na última frequência vibracional citada. E deformação do tipo

scissoring (tesoura) e *wag* (sacudida) a 1446cm^{-1} , 1466cm^{-1} e 1375cm^{-1} , respectivamente.

Em 1016cm^{-1} e 2881cm^{-1} em diante foi identificado estiramentos (ν) entre CC-CH e estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_{as}) entre CH. A única frequência correspondente a 2923cm^{-1} foi evidenciada um estiramento para os três componentes de objeto de estudo deste trabalho.

Conclusões:

Foram obtidas 22 bandas experimentais para o Espectro Infravermelho e 9,8 e 6 bandas calculadas para os seguintes constituintes: 1,8-Cineole, Limoneno e α -pineno.

A caracterização das bandas em relação aos dados experimentais do OE não foi bem correlacionada, devido a diferença registrada entre os valores calculados e os dados experimentais do óleo. Somado ao número pequeno de banda(s) apresentar(em) a mesma vibração para dois ou três componentes considerados em relação a mesma frequência vibracional do óleo.

Agradecimentos:

Nós agradecemos o CENAPAD-SP pelo uso do software Gaussian09 proporcionadas através do projeto "proj373", bem como o suporte financeiro da FUNCAP and the CNPq. Os autores também agradecem o Prof. Dr. Luiz Everson da Silva da Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral - Matinhos-PR pelo fornecimento da amostra.

Referências bibliográficas

- [1] Pinto, A. C., D. H. S. Silva, V. d. S. Bolzani, N. P. Lopes and R. d. A. Epifanio (2002). "Produtos naturais: atualidade, desafios e perspectivas." *Química nova* **25**(1): 45-61.
- [2] Pereira, J. L. (2010). *Composição química dos óleos essenciais de espécies de Eucalyptus L'Herit (Myrtaceae)*, Universidade Federal de Viçosa.
- [3] Silva, J., W. Abebe, S. Sousa, V. Duarte, M. Machado and F. Matos (2003). "Analgesic and anti-inflammatory effects of essential oils of Eucalyptus." *Journal of ethnopharmacology* **89**(2): 277-283.
- [4] Cruz, G. L. d. (1965). "Livro verde das plantas medicinais e industriais do Brasil." *Belo Horizonte* **1**: 234.

- [5] Lavabre, M. (2001). "Aromaterapia: a cura pelos óleos essenciais." Rio de Janeiro: Nova Era.
- [6] Lorenzi, H., F. J. Matos and J. M. Francisco (2002). Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas.
- [7] Abdel, H. A. and T. Morsy (2005). "The insecticidal activity of *Eucalyptus globulus* oil on the development of *Musca domestica* third stage larvae." Journal of the Egyptian Society of Parasitology **35**(2): 631-636.
- [8] Lucia, A., P. GONZALEZ AUDINO, E. Seccacini, S. Licastro, E. Zerba and H. Masuh (2007). "Larvicidal effect of *Eucalyptus grandis* essential oil and turpentine and their major components on *Aedes aegypti* larvae." Journal of the American Mosquito Control Association **23**(3): 299-303.
- [9] Maciel, M. V., S. M. Morais, C. M. Bevilaqua, R. A. Silva, R. S. Barros, R. N. Sousa, L. C. Sousa, L. K. Machado, E. S. Brito and M. A. Souza-Neto (2010). "Atividade inseticida in vitro do óleo de sementes de nim sobre *Lutzomyia longipalpis* (Diptera: Psychodidae)." Revista Brasileira de Parasitologia Veterinária (Online).
- [10] VITTI, A. M. S. and J. O. Brito (2003). "Óleo essencial de eucalipto." Documentos florestais 17: 1-26.
- [11] Zapata, R. B., A. L. Villa, C. M. de Correa and C. T. Williams (2009). "In situ Fourier transform infrared spectroscopic studies of limonene epoxidation over PW-Amberlite." Applied Catalysis A: General **365**(1): 42-47.
- [12] Read, J. and F. D. Gunstone (1958). A text-book of organic chemistry: historical, structural & economic, G. Bell.
- [13] Lee, C., W. Yang and R. G. Parr (1988). "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." Physical review B **37**(2): 785.
- [14] Becke, A. D. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange." The Journal of chemical physics **98**(7): 5648-5652.
- [15] PARR, R. G.; YANG, W. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford university press, 1989.
- [16] Wong, M. W. (1996). "Vibrational frequency prediction using density functional theory." Chemical Physics Letters **256**(4): 391-399.