

## **Aplicação da espectroscopia ATR-FTIR no infravermelho para caracterização do óleo de *Licania rigida* Benth**

Emilly Soares Gomes da Silva<sup>1</sup>, Bruna da Silva Cruz<sup>1</sup>, Mariana Alves Ferreira<sup>1</sup>, Vinícius Borges Taquetti<sup>1</sup>, Sinval dos Santos Marques<sup>1</sup>, Fabricio Gomes Gonçalves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Jerônimo Monteiro/ES, Brasil. [fabricio.goncalves@ufes.br](mailto:fabricio.goncalves@ufes.br)

**Resumo:** A aplicação da técnica de FTIR para identificar constituintes químicos de óleos vegetais é uma alternativa promissora que tende a contribuir com a valorização de subprodutos de base biológica. O trabalho teve como objetivo efetuar a caracterização do óleo da semente da espécie oiticica (*Licania rigida*), utilizando a técnica de FTIR. O óleo foi extraído e submetido a um espectrômetro para identificação dos seus constituintes principais. De acordo com os resultados, o óleo da oiticica apresenta um conteúdo de ácidos graxos insaturados, permitindo que modificações químicas sejam realizadas e o deixando apto para diferentes aplicações. O óleo possui grupos funcionais similares a de óleos vegetais já explorados cientificamente e comercialmente, sendo recomendado mais estudos quanto a sua constituição química. Conclui-se que o método do FTIR é uma prática promissora na identificação dos constituintes químicos e que tende a contribuir com o melhor aproveitamento de subprodutos de origem florestal.

**Palavras-chave:** Óleo vegetal, Oiticica, Constituição química.

### **Application of infrared ATR-FTIR spectroscopy to characterize *Licania rigida* Benth oil**

**Abstract:** The application of the FTIR technique to identify chemical constituents of vegetable oils is a promising alternative that tends to contribute to the valorization of bio-based by-products. The objective of this study was to characterize the oiticica (*Licania rigida*) seed oil using the FTIR technique. The oil was extracted and subjected to a spectrometer to identify its main constituents. According to the results, oiticica oil has a content of unsaturated fatty acids, allowing chemical modifications to be carried out, making it suitable for different applications. The oil has functional groups similar to those of vegetable oils already scientifically and commercially explored, and further studies are recommended regarding its chemical constitution. It is concluded that the FTIR method is a promising practice in identifying chemical constituents and tends to contribute to the better use of by-products of forest origin.

**Keywords:** Vegetable oil, Oiticica, Chemical constitution.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os óleos vegetais são substâncias consideradas promissoras e que apresentam boa aceitação industrial, sendo o óleo, um elemento composto por misturas complexas de vários compostos, onde abrangem um conjunto de ésteres de ácidos

graxos derivados de glicerol e compostos voláteis menores (Youzbachi *et al.*, 2019), onde esses, são responsáveis por diversificar a aplicação da substância, como na indústria alimentícia, farmacêutica, madeireira e entre outros, o que amplia o viés ecológico do mercado e promove o aproveitamento da matéria-prima de origem vegetal (Mahmoud *et al.*, 2019).

Para que o óleo vegetal possa ser explorado de forma eficiente, é importante conhecer sua composição, o que permite que possíveis modificações possam ser aplicadas a substância, a deixando apta para as mais distintas finalidades, sendo a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – “Fourier-Transform Infrared Spectroscopy”), um método que serve como ferramenta de impressão digital do óleo, fornecendo informações sobre seus constituintes, o que permite que possíveis inferências possam ser efetuadas (Guillén e Cabo, 1997; Al-Kahtani *et al.*, 2017).

A técnica de FTIR é um procedimento rápido, ecológico e não destrutivo que fornece uma análise qualitativa de compostos orgânicos, onde os picos característicos de cada grupo funcional encontrado em diferentes substâncias, promovem o aparecimento de bandas no espectro em frequências específicas, gerando informações sobre seus constituintes, sendo essa, uma excelente ferramenta para análise quantitativa e que apresenta alta confiabilidade e baixo custo (Souza e Poppi, 2012; Ruschel *et al.*, 2014).

O FTIR é caracterizado ainda como uma ferramenta que promove o conhecimento sobre diversas matérias-primas, onde seu uso em algumas substâncias ainda é desconhecido, o que contribui na desvalorização de materiais de base biológica, limitando a exploração de óleos vegetais nos mais variados segmentos.

No caso do óleo vegetal da espécie *Licania rigida* Benth (oiticica), foram encontradas na literatura poucas informações quanto a sua constituição química, e nesse sentido, a técnica de FTIR, ser uma alternativa fundamental na elucidação de informações sobre a substância, possibilitando assim, um leque de possibilidades para exploração do óleo em questão.

O óleo da oiticica é um subproduto proveniente das suas sementes. A espécie é pertencente à família Chrysobalanaceae, e encontrada em cursos d'água do semiárido nordestino onde apresenta relevância, uma vez que atua na preservação das margens de rios e córregos da região da Caatinga, nas bacias do Piauí, Ceará, Paraíba e no Rio Grande do Norte (Queiroga *et al.*, 2014; Guimarães *et al.*, 2018).

Seu óleo é considerado propício para fabricação de tintas para automóveis e impressoras, e uso em vernizes devido à alta secatividade que a substância apresenta, sendo necessário mais estudos que impulsionem a exploração do óleo gerado pela espécie, contribuindo assim para sua valorização econômica, e também pela preservação ambiental (Oliveira *et al.*, 2011).

Em decorrência da importância que a espécie representa, da necessidade de gerar alternativas ecológicas por meio do aproveitamento de subprodutos de origem vegetal e da necessidade de avaliar o potencial uso de ferramentas para caracterização de diferentes substâncias, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar o óleo da oiticica por meio da técnica de FTIR, fornecendo assim informações quanto aos seus grupos funcionais existentes e avaliando o potencial da aplicação da ferramenta na descrição de matérias-primas de origem florestal.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Coleta e preparo do material**

O material utilizado no estudo foi coletado na zona rural do município de Jucás, Ceará, na localidade de Umari dos Teixeiras, situada nas coordenadas 6°22'39,7' e 39°32'21,9' W. Os frutos (sementes) da espécie *Licania rigida* Benth (oiticica) selecionadas para coleta apresentavam boas condições, sem nenhum dano mecânico visível e sem qualquer registro de doenças. O material obtido foi conduzido ao Laboratório Multiusuário de Painéis – LABPA, situado no Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo.

Os frutos foram submetidos à estufa a uma temperatura de 60° C durante um período de 24 horas para remoção do tegumento, e obtenção da baga em seu interior. Posteriormente foram trituradas e submetidas a extração do óleo com uma extratora, sem a uso de qualquer tipo de reagente. O óleo extraído foi armazenado em tubos de ensaio e acondicionados no interior de uma centrífuga durante 20 minutos e força de 4000 RCF para purificação da substância.

### **2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier ATR- FTIR**

A análise de FTIR do óleo foi efetuado conforme metodologia descrita por Delatorre *et al.* (2021), onde as amostras foram digitalizadas na faixa de 4000–600

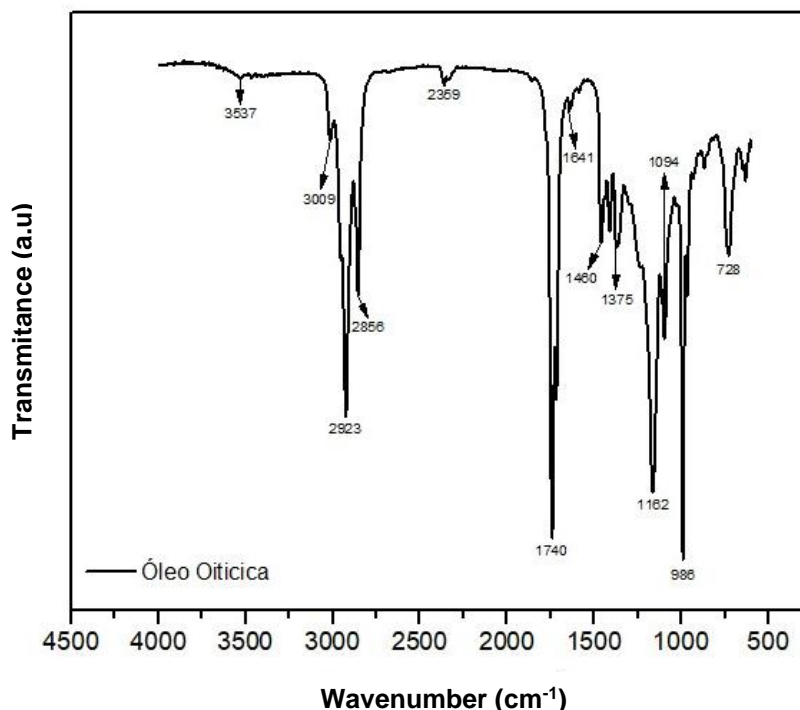
$\text{cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  em um espectrômetro (Bruker, Tensor 27), utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR).

A identificação dos constituintes químicos do óleo se deu por meio da análise de componentes principais (PCA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), aplicada para o óleo de oiticica, estão representados na Figura 1.

**Figura 1.** Espectros de FTIR do óleo vegetal bruto da espécie *Licania rigida* Benth



De acordo com a Figura 1, pode-se verificar a presença de uma banda de absorção em torno de  $3009 \text{ cm}^{-1}$  que é atribuída a vibrações de alongamento C-H, o que indica um conteúdo relativo de ácidos graxos insaturados no óleo puro (Shi *et al.*, 2017). Bandas em torno de  $2923 \text{ cm}^{-1}$  a  $2856 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibrações assimétricas e simétricas de C-H de grupos alifáticos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente, encontradas em grandes quantidades nos óleos vegetais (Poiana *et al.*, 2012).

É importante salientar que os óleos vegetais que possuem em sua constituição ácidos graxos insaturados; são considerados menos estáveis devido a oxidação que

ocorre nas ligações duplas, o que pode promover à acidificação durante o armazenamento, levando a corrosão do óleo puro (Naji *et al.*, 2021; Zeng *et al.*, 2024).

No entanto, apesar da possibilidade dessa variável limitar o uso do óleo vegetal, práticas podem ser aplicadas como forma de modificar a substância pura, como é o caso do óleo da oiticica, que devido a sua constituição química pode ser modificado quimicamente, melhorando assim a sua estabilidade oxidativa e conduzindo a novas possibilidades de aplicação da substância em diferentes segmentos industriais. Os métodos comuns de modificação, como a hidrogenação seletiva, a transesterificação, e a epoxidação são bons exemplos (Sonthalia e Kumar, 2019; Orege *et al.*, 2022; Mao *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024).

A banda de absorção em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$  identificada no óleo puro da oiticica foi atribuída a vibração de estiramento de ligação C=O para grupo carbonila (Vlachos *et al.*, 2006; Souza; Olenka e Peternella, 2020). Nas bandas em torno de  $1460\text{ cm}^{-1}$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$  os picos foram atribuídos a deformação angular das ligações CH<sub>2</sub> (grupos metileno) e vibração de flexão C-H (CH<sub>3</sub> – grupos metila terminais), respectivamente, estando ambos associados aos grupos alifáticos (Nakason *et al.*, 2024).

Pizzo *et al.* (2022) encontraram bandas similares às supracitadas para os óleos brutos de soja (*Glycine max*), girassol (*Helianthus annuus*), amêndoa de coco (*Prunus dulcis*) e óleo de coco (*Cocos nucifera*) que são amplamente comercializados para diferentes segmentos, onde os mesmos, apresentaram bandas em torno de  $1378\text{--}1361\text{ cm}^{-1}$  e  $1466\text{--}1456\text{ cm}^{-1}$ . Tais bandas foram atribuídas aos grupos alifáticos identificados nesse trabalho, o que segundo Carvalho *et al.* (2020), evidencia uma forte característica de moléculas de ácidos graxos.

Bandas de absorção em torno de  $1162\text{ cm}^{-1}$  e  $1094\text{ cm}^{-1}$  identificadas no óleo de oiticica, se devem a vibrações de estiramento da ligação C=O e CH<sub>2</sub> dos grupos éster, respectivamente (De La Mata *et al.*, 2012). No espectro de absorção da banda de  $986\text{ cm}^{-1}$ , o pico foi atribuído ao teor de glicerídeos de ácidos graxos *trans* de olefinas, o que também foi verificado por Shi *et al.* (2017) para diferentes óleos vegetais.

Os autores supracitados destacaram que, tanto a presença quanto a quantidade de ácidos graxos insaturados devem ser considerados de forma minuciosa, uma vez que, a diminuição do grau de insaturação e aumento de ácidos graxos *trans* podem causar alterações na essência dos ácidos graxos, resultando na redução do valor nutricional do óleo, o que o torna inadequado para fins alimentares, podendo promover efeitos adversos na saúde.



Além das bandas já abordadas para o óleo de oiticica, foi identificado para o pico em torno de  $728\text{ cm}^{-1}$ , uma vibração oscilante de metileno ( $\text{CH}_2$ ), atribuída a oscilações dos grupos  $\text{HC}=\text{CH}$  (*cis*), característico de ácidos graxos insaturados de cadeia longa, com bandas similares encontradas por Kadamne *et al.* (2009) e Pereira *et al.* (2022) para óleos brutos de soja e babaçu.

De modo geral, a caracterização química por meio da técnica de FTIR permitiu a identificação de importantes componentes do óleo de oiticica, o que pode ser uma informação fundamental para estudos futuros e possível implementação da substância, uma vez que, a mesma apresenta grupos funcionais similares a de óleos vegetais que já são explorados a nível comercial.

#### 4. CONCLUSÃO

- O óleo bruto da oiticica apresenta um conteúdo relativo de ácidos graxos insaturados, o que permite a sua modificação química, podendo torna-lo adequado para diferentes aplicações;
- O óleo da oiticica possui grupos funcionais similares a de óleos vegetais já explorados comercialmente, sendo recomendado mais estudos quanto a sua constituição química, o que pode conduzir a valorização da espécie florestal;
- O método do FTIR é uma prática promissora na identificação dos constituintes químicos de diferentes substâncias, sendo essa uma técnica que pode contribuir com o aproveitamento de subprodutos de base florestal.

#### 5. REFERÊNCIAS

AL-KAHTANI, H. A.; AHMED, M. A.; ABOU-ARAB, A. A. *et al.* Identification of lard in vegetable oil binary mixtures and commercial food products by FTIR. **Quality Assurance and Safety of Crops & Foods**. v. 9, p. 11-22, 2017.

CARVALHO, G. C.; MOURA, M. D. V.; CASTRO, H. G. C. *et al.* Influence of the atmosphere on the decomposition of vegetable oils: study of the profiles of FTIR spectra and evolution of gaseous products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 140, p. 2247-2258, 2020.

DE LA MATA, P.; DOMINGUEZ-VIDAL, A.; BOSQUE-SENDRA, J. M. *et al.* Olive oil assessment in edible oil blends by means of ATR-FTIR and chemometrics. **Food Control**. v. 23, p. 449-455, 2012.

DELATORRE, F. B.; PEREIRA, A. K. S.; SILVA, A. M. *et al.* The addition of charcoal fines can increase the photodegradation resistance of polymeric biocomposites. **Environmental Sciences Proceedings**. v. 68, p. 7, 2021.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Characterization of edible oils and lard by Fourier transform infrared spectroscopy. Relationships between composition and frequency of concrete bands. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 74, p. 1281-1286, 1997.

GUIMARÃES, A. K. V.; JESUS, A. A.; OLIVEIRA, H. N. M. *et al.* Biodiesel from oiticica oil (*Licania rigida*, Benth): production, thermogravimetric, and oxidative stability studies. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**. v. 12, p. 107-122, 2018.

KADAMNE, J. V.; JAIN, V. P.; SALEH, M. *et al.* Measurement of Conjugated Linoleic Acid (CLA) in CLA-Rich soy oil by attenuated total reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 57, p. 10483-10488, 2009.

MAHMOUD, A. A.; ABBAS, A.; ADAMU, H. M. *et al.* Extraction, nutrition and anti-nutritional analysis of oil from *Terminalia Mantaly* seed. **International Journal of Advanced Chemistry Research**. v. 1, p. 28-32, 2019.

MAO, Q.; HE, C.; CHEN, B. *et al.* Enzymatic synthesis of TMP esters based on pelargonic acid from the cleavage of oleic acid: Evaluation of synthetic process, physicochemical properties and lubrication performance. **Biochemical Engineering Journal**. v. 204, p. 109238, 2024.

NAJI, S. Z.; TYE, C. T.; ABD, A. A. *et al.* State of the art of vegetable oil transformation into biofuels using catalytic cracking technology: Recent trends and future perspectives. **Process Biochemistry**. v. 109, p. 148-168, 2021.

NAKASON, C.; CHEWCHANWUTTIWONG, S.; HATHAK, C. *et al.* Sustainable multi-functional additives: Zinc soaps from vegetable oil and fatty acids in natural rubber compounds. **Industrial Crops and Products**. v. 217, p. 118827, 2024.

OLIVEIRA, F. A. G.; PINTO, V. L.; DI SOUZA, L. *et al.* Síntese, caracterização e avaliação comparativa de biodiesel de óleo de oiticica (*Licania rigida* Benth) e de ácido licânico isolado deste. In: I ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA: CIÊNCIA, TECNOLOGIA E SOCIEDADE, 1, 2011, Rio Grande do Norte. **Anais [...]**. Rio Grande do Norte: ERQ, 2011. p. 1-9.

OREGE, J. I.; ODERINDE, O.; KIFLE, G. A. *et al.* Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification. **Energy Conversion and Management**. v. 258, p. 115406, 2022.

PEREIRA, S. N. G.; LIMA, A. B. S.; OLIVEIRA, T. F. *et al.* Non-destructive detection of soybean oil addition in babassu oil by MIR spectroscopy and chemometrics. **LWT - Food Science and Technology**. v. 154, p. 112857, 2022.

PIZZO, J. S.; CRUZ, V. H. M.; SANTOS, P. D. S. *et al.* Instantaneous characterization of crude vegetable oils via triacylglycerols fingerprint by atmospheric solids analysis probe tandem mass spectrometry with multiple neutral loss scans. **Food Control**. v. 134, p. 108710, 2022.

POIANA, M-A.; MOUSDIS, G.; ALEXA, E. *et al.* Application of FT-IR spectroscopy to assess the olive oil adulteration. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**. v. 18, p. 277-282, 2012.

QUEIROGA, V. P.; BARBOSA, C. R. C.; FIRMINO, P. T.; *et al.* **Oiticica: Exploração agrônômica e aproveitamento energético**. 1 ed. Campina Grande: Editora: Ronaldo Gonçalves de Campina Grande, 2014.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; *et al.* Análise exploratória aplicada a Espectros de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. **Química Nova**. v. 37, p. 810-815, 2014.

SHI, L. LIU, Z.; LI, J. *et al.* Analysis of edible vegetable oils by Infrared Absorption Spectrometry. **Advances in Engineering Research**. v. 86, p. 286-289, 2017.

SONTHALIA, A.; KUMAR, N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. **Journal of the Energy Institute**. v. 92, p. 1-17, 2019.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**. v. 35, p. 223-229, 2012.

SOUZA, T. R. P.; OLENKA, L.; PETERNELLA, W. S. A Study of degradation in vegetable oils by exposure to sunlight using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Materials Sciences and Applications**. v. 11, p. 678-691, 2020.

VLACHOS, N.; SKOPELETIS, Y.; PSARUDAKI, M. *et al.* Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**. v. 573-574, p. 459-465, 2006.

YOUZBACHI, N.; TRABELSI, H.; ELFALLEH, W. *et al.* Fatty acids and triacylglycerols composition from *Tunisian Acacia* species seed oil. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 12, p. 3302-3308, 2019.

ZENG, Y.; SHANG, Z.; ZHENG, Z. *et al.* A review of chemical modification of vegetable oils and their applications. **Lubricants**. v. 12, p. 180, 2024.

ZHANG, R.; YANG, S.; LIU, T. *et al.* Comprehensive quality evaluation of anti-wear properties and oxidation stability of different vegetable oils based on QSPR-factor analysis. **Fuel**. v. 358, p. 130120, 2024.