

Estudo vibracional em matéria oleica originária da Amazônia legal por espectroscopia Raman

Willian Felipe Medeiros Alves¹, Marcelino Pereira da Silva², Jorge Luiz Brito de Faria³,
Quesle da Silva Martins⁴

Submetido 01/04/2017 – Aceito 29/06/2017 – Publicado on-line 09/07/2017

Resumo

A região amazônica, riquíssima em sua biodiversidade de fauna e flora, tem sido objeto de inúmeras pesquisas científicas, uma vez que é conhecida como a maior floresta tropical do mundo. Nessa encontra-se em abundância uma diversidade de plantas, que são estudadas e utilizadas para os mais diversos fins, onde podemos citar a Copaíba (*Copaifera* spp.) e a Andiroba (*Carapa guianensis*) que fornecem óleos muito utilizados em várias aplicações cotidianas. Assim faz-se importante um estudo técnico que possam trazer informações mais detalhadas da composição desde compostos e nesse caso aplica-se a espectroscopia Raman. Através desta técnica pode ser obtido conhecimento da natureza vibracional, podendo assim ser inferida informações sobre o comportamento atômico e molecular, estrutura e arranjo de seus átomos, transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais das moléculas entre outros. A análise dos óleos extraídos de plantas tem despertado grande interesse da indústria em geral em vários segmentos, a exemplo na indústria farmacêutica, cosmética, na produção de tintas e vernizes, dentre outras. Nessa abordagem inicial, aqui é estudado os óleo de *Copaifera* ssp e *Carapa guianensis*, plantas típicas da região amazônica. Os óleos foram submetidos à espectroscopia Raman utilizando-se fonte monocromática com frequência de excitação de 633 nm, visando conhecer a natureza das bandas vibracionais. O presente trabalho também visa proporcionar um aprofundamento da técnica de espectroscopia Raman para o estudo e análise em óleos naturais diversos.

Palavras-Chave: Estudo vibracional, caracterização de materiais, óleos naturais.

Vibrational study on oleic matter originating from the legal Amazon by Raman spectroscopy. The Amazon region, with great biodiversity in fauna and flora, has been subject to various scientific researches, due to it being the largest rain forest of the world. There is found a huge diversity of plants, that is studied and used for all purposes, for example; Copaiba (*Copaifera* spp) and Andiroba (*Carapa guianensis*) provide oils that are widely used for common requests, from traditional medicine to applications by large companies. Therefore is very important make a technical study that can bring more detailed information about the composition of compounds, and in this case Raman spectroscopy is applied. Using this technique, it is possible to obtain knowledge about vibrational features, and so to deduce information about molecules and atomic behavior, atom's structure and disposes, molecular rotational and vibrational electronic transitions, and so forth. The analysis of oils extracted from plants is raising interest in pharmaceutical and cosmetic industries for the production of paints and varnishes, among others. In this first approach, here are studied the Copaiba oils (*Copaifera* ssp) and Andiroba (*Carapa guianensis*), a common plant in the Amazon region. Oils were subjected to Raman spectroscopy, using 633nm monochromatic excitation

¹ Aluno voluntário em projeto de pesquisa, Universidade Federal de Rondônia campus Ji-paraná.

² Assistente em Administração lotado no DEFIJI. Técnico Florestal. Graduando em Pedagogia pela Unir e Direito pela Ulbra

³ Professor do Instituto de Física e Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367 - Boa Esperança, Cuiabá - MT, 78068-600.

⁴ Professor no departamento de Física (DEFIJI), R. Rio Amazonas, 351 - Jardim dos Migrantes, RO, 78960-000, Ji-paraná, Rondônia, Brasil, quesle.martins@unir.br (autor para correspondência)

sources, in order to know the nature of vibrational bands. The present work also aims to provide a deepening of the technique of Raman spectroscopy for the study and analysis in various natural oils.

Keywords: Vibration study, material characterization, natural oils.

1. Introdução

Riquíssima em sua biodiversidade de fauna e flora e conhecida por ter a maior floresta tropical do mundo a região amazônica é objeto de inúmeras pesquisas científicas. Dentro desse território encontra-se em abundância uma diversidade de plantas, que são estudadas e utilizadas para os mais diversos fins, dentre elas destacamos a Copaíba (*Copaifera spp.*) e a Andiroba (*Carapa guianensis*). De tais plantas são extraídos óleos muito utilizados nos mais variados fins, especialmente associados à medicina, comprovado nas ações anti-inflamatórias, diurética e efeitos *in vivo* e antimicrobianos (CAVALCANTI, 2006; COSTA, 2017; COSTA-LOTUFO, 2002; HENRIQUE, 2014; PAIVA, 1998), cosmética (ALMEIDA, C. I. M., 2006; ALMEIDA, S. P., 1998) e até no controle de pragas (FREIRE, 2016).

As *Copaiferas spp.* são um gênero com considerável distribuição na faixa equatorial do globo, ocorrendo incidências na África (4 spp.), nas Américas Central (4 spp.) e do Sul (cerca de 37 spp.) e, provavelmente, na Ásia (1 spp.) (HAYNE, 1827; BENTHAM, 1870; LÉONARD, 1949, 1950; DWYER, 1951; ENRECH et al. 1983; POVEDA, et al. 1989; HOU, 1994). Diante desta distribuição geográfica considera-se possível a ocorrência de variações entre os compostos químicos e orgânicos presentes em amostras coletadas de óleos em regiões diversas. Para Oliveira et al. (2006), as características físico-químicas do óleo-resina também se diferenciam de acordo com a espécie.

No Brasil, a espécie *Copaifera spp.* pode ser encontrada distribuída por todo o território nacional (VEIGA JÚNIOR & PINTO, 2002), sendo a maior parte distribuída no norte brasileiro (Figura 1), e em países latinos como Argentina, Bolívia e Paraguai (CARVALHO, 2003). A Figura 1 descreve a distribuição das espécies na região amazônica e dentre elas destacamos a espécie *Copaifera multijuga*,

endêmica da região de Lábrea - AM, origem de uma das amostras. Em estudo de Alencar (1982), a textura do solo (arenoso ou argiloso) é fator decisivo na produção de óleo-resina da espécie *Copaifera multijuga*, relatando que a maior produção foi observada em solo argiloso, assim como a ocorrência de maior frequência de indivíduos de copaíba. A tipologia florestal, floresta aberta ou floresta densa, e a posição da árvore no relevo, estudadas por Rigamonte-Azevedo et al. (2006), não encontrou qualquer dependência da produção de óleo-resina em *Copaifera spp.* com os fatores citados.

De acordo com Ribeiro (1999) o óleo de Andiroba também apresenta propriedades anti-inflamatórias e é utilizado como repelente de insetos (MIOT, et al, 2004) algo já descrito por Pinto (1963), ao citar algumas tribos indígenas e determinadas comunidades tradicionais. No Brasil, a Andiroba ocorre em toda a Bacia Amazônica, principalmente em regiões de várzeas e áreas alagáveis ao longo dos igapós. Com tais potenciais a Fundação Oswaldo Cruz desenvolveu e colocou no mercado a vela de Andiroba, na finalidade de ajudar no combate a mosquitos que transmitem doenças como dengue (SILVA, O. S., et al, 2004; de MENDONÇA, F. A., et al, 2005) e malária (FERRAZ, 2002).

Nesse contexto, em ampliar a qualidade da pesquisa científica e caracterização dos respectivos óleos, eles foram submetidos à espectroscopia Raman (ER), técnica estudada por físicos e químicos no âmbito da matéria condensada, com objetivo de verificar as contribuições dos modos normais de vibração de diversos materiais após incidência da radiação eletromagnética monocromática (FARIA, 1996; LARKIN, 2011; OLIVEIRA, 2001; RODRIGUES, 2012) e com base nessas informações, obter a assinatura vibracional do material, assim podendo discutir suas peculiaridades no contexto físico-químico dos óleos vegetais.

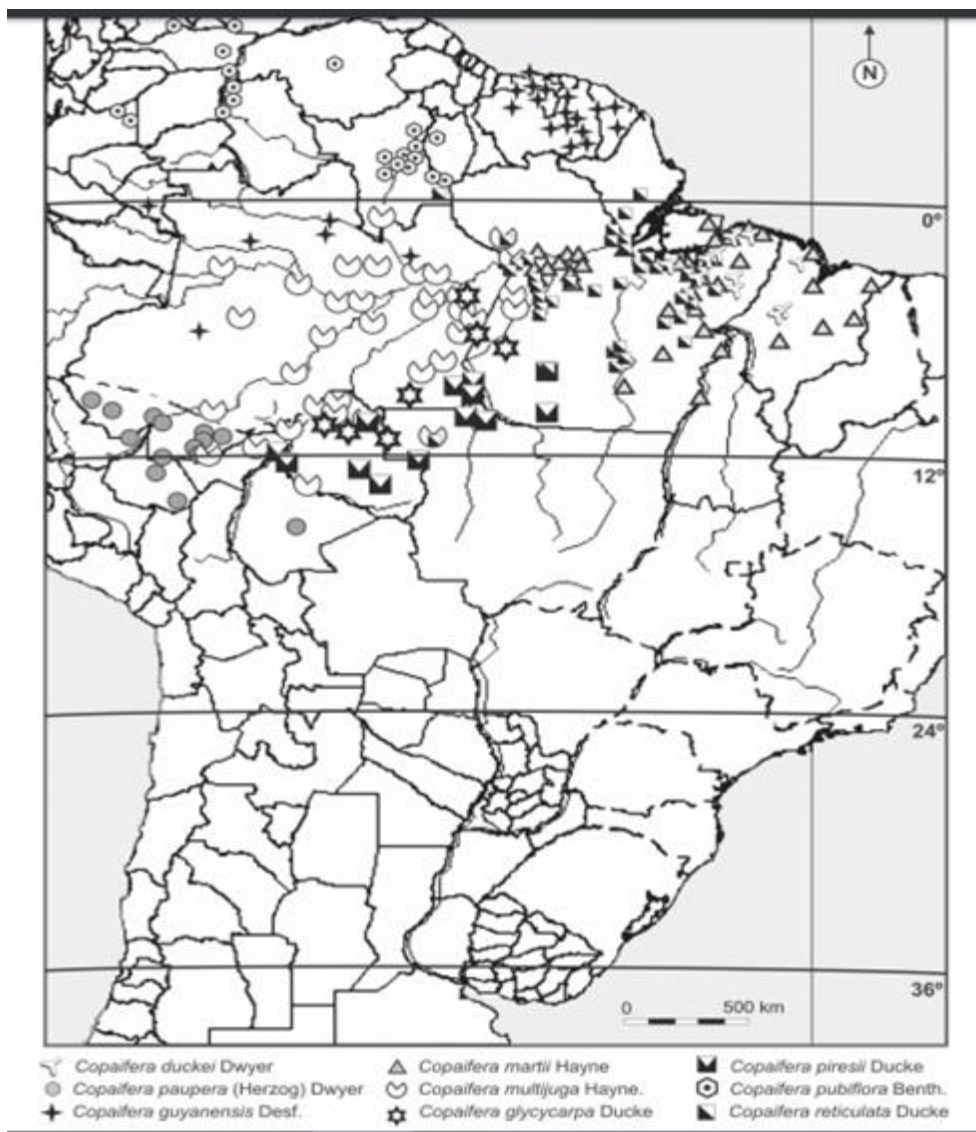


Figura 1. Distribuição geográfica das espécies de Copaifera da Amazônia brasileira. (Fonte: http://rodriguesia.jbrj.gov.br/FASCICULOS/rodrig59_3/004.pdf)

O processo de análise em ER foi realizado à temperatura ambiente com espalhamento despolarizado e com o auxílio de um microscópio Olympus e lente com distância focal $f = 50$ mm e abertura numérica $N. A. = 0,35$.

2. Resultados e Discussão

As medidas em Raman revelam espectros muitos parecidos quanto a sua natureza vibracional, isso pode ser verificado na Figura 2.

Nos gráficos da Figura 2, as amostras de óleos estão identificadas como Copaíba C2 (a) e C1 (b) e Andiroba A1 (c). Os modos vibracionais em destaque para os óleos de copaíba estão presentes em 1294, 1491 e 2756 cm^{-1} (Figura 2a) e 1318, 1545 e 2819 cm^{-1}

(Figura 2b). Neste último uma configuração espectral dentro do esperado em relação ao anterior, exceto pelo deslocamento sutil desses modos para o lado crescente em número de onda.

Em 2b (C1) é observado a presença de uma banda discreta, 2967 cm^{-1} , que em sua essência pode ser um elemento volátil que conserva suas características vegetais. No óleo C2 ele não é observado, e isso pode ser indicado pelo fato de o produto ter sido manuseado ou armazenado de forma irregular ou até mesmo conter impurezas ou mais ainda, representar produto nativo de região diferente. Por outro lado, essa banda (2967 cm^{-1}) pode ser interpretada fisicamente como sendo uma relação da direção do campo elétrico incidente (E_0) sobre a amostra naquela região (uma

discussão bem detalhada em LONG, D. A., 2002).

Assim, esse resultado não impõe diretamente uma impureza na amostra, mas sim uma característica específica no efeito local da medida, portanto, poderíamos conjecturar que ambos os óleos contêm os mesmos componentes químicos majoritários.

Na Figura 2c temos A1 apresentando modos praticamente em toda faixa espectral de leitura analisada. Destacamos os modos em 359, 651, 1073, 1304, 1442, 1658, 2106, 2851 2898 e 3007 cm^{-1} .

Com relação aos espectros anteriores, o gráfico em 2c apresenta uma série de vibrações no entorno de 1500 cm^{-1} , uma característica da assinatura da Andiroba. Quando observamos a faixa espectral que vai de 2500 a 3200 cm^{-1} , percebemos um comportamento bem parecido com os demais óleos vegetais, que apreciando a matéria, indica um comportamento comum dos componentes majoritários de cada elemento

Observa-se que as bandas ativas para excitação em 633 nm podem ser resultados das combinações dos vários ácidos graxos encontrados na composição química dos óleos em estudo, entre eles o ácido linoleico e oleico.

3. Conclusão

A partir das medidas realizadas em ER os resultados mostraram uma aceitável semelhança dentro do aspecto vibracional para óleos vegetais.

Aos óleos C1 e C2, sendo coletados em diferentes regiões geográficas, pode-se verificar uma leve mudança na assinatura vibracional, podendo indicar como um produto contém componentes químicos diversos oriundos a partir de sua distribuição geográfica, pois segundo alguns autores, descritos como provenientes de algum óleo de copaíba existem, 72 sesquiterpenos e 27 ou 28 diterpenos, (VEIGA JUNIOR & PINTO, 2002; RIGAMONTE-AZEVEDO et al., 2004; PACHECO et al., 2006), embora para Veiga Junior & Pinto (2002), apenas 5 espécies de copaíba tiveram a composição descrita na literatura, totalizando apenas 17 relatos químicos (LIMA NETO et al., 2008).

Para A1 a assinatura vibracional apresenta modos em toda a região analisada. O que pode estar diretamente associado à sua

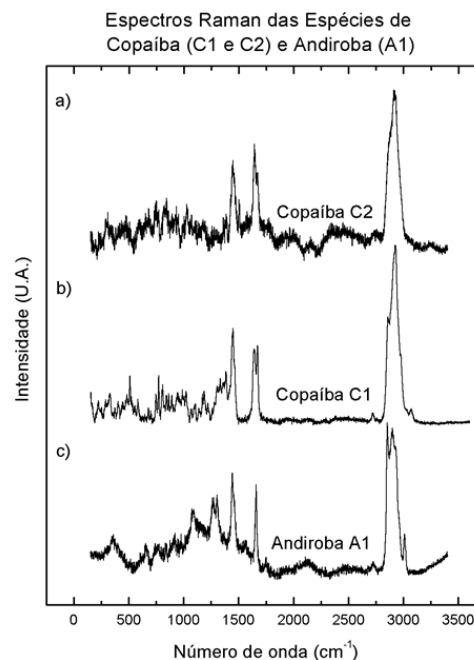


Figura 2: Espectro Raman dos óleos de Copaíba C2 (a), Copaíba C1 (b) e Andiroba A1 (c).

complexa composição química, como apresenta Araújo (2007).

De qualquer forma, tem-se presente 3 modos mais intensos que são destaque na maioria de óleos vegetais e estão presentes em C1, C2 e A1.

Por fim aprecia-se que a ER é uma importante ferramenta na compreensão de natureza química e identificação de materiais, o que poderá orientar ou servir de parâmetro na originalidade de produtos, sobre o correto manuseio e aplicações em vários seguimentos. Os resultados com alguma diferença poderão futuramente ser apurados considerando um controle mais acurado na obtenção das amostras estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Propesq/PIBIC/UNIR, ao LFA/DEFIJI ao Laboratório de espalhamento de luz do Instituto de Física da UFMT e ao IFAM/Lábrea.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor (es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a



permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

ALENCAR, J. C. Estudos silviculturais de uma população natural de *Copaifera multijuga* Hayne – Leguminosae, na Amazônia Central. 2 – Produção de óleo-resina. *Acta Amazônica*, v.12(1), p.75-89. 1982.

ALMEIDA, C.I.M.; LEITE, G.L.D.; ROCHA, S.L.; MACHADO, M.M.L.; MALDONADO, W.C.H. Fenologia e artrópodes de *Copaifera langsdorffii* Desf. no cerrado **Rev. Bras. Pl. Med.**, Botucatu, v.8, n.2, p.64-70, 2006.

ALMEIDA, S. P. et al. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina: **EMBRAPA - CPAC**, p.464, 1998.

ARAÚJO, V. F., PASTORE Jr., F. (coord.) et al. Plantas da Amazônia para produção cosmética: uma abordagem química - 60 espécies do extrativismo florestal não-madeireiro da Amazônia. p. 244, 2005.

BENTHAM, G. Leguminosae II. Swartzieae et Caesalpinieae. In: Martius, C. F. P. von; Eicher, A.W. & Urban, I. (eds.). *Flora brasiliensis*. Munchen, Wien, Leipzig, 15(2): 239-249. 1870.

CARVALHO, P. E. R. Espécies Florestais Brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira. Colombo-PR: EMBRAPA/CNPQ, 2003.

CAVALCANTI, B. C. et al. Genotoxicity evaluation of kaurenoic acid, a bioactive diterpenoid present in Copaiba oil. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, issue 3. 2006.

COSTA, R. S. T.; MARTINS, D. Uma revisão bibliográfica das atividades farmacológicas e substâncias isoladas da *Carapa procera*. **Scientia Amazonia**, v. 6, n. 1, p. 54-60, 2017. ISSN:2238.1910

COSTA-LOTUFO, L. V. et al. The cytotoxic and embryotoxic effects of kaurenoic acid, a diterpene isolated from *Copaifera langsdorffii* oleo-resin. **Toxicon**, v. 40, Issue 8. 2002.

De MENDONÇA, F. A., et al. Activities of some Brazilian plants against larvae of the mosquito *Aedes aegypti*. **Fitoterapia**. v. 76 n. 7-8, p. 629-36, 2005.

DWYER, J. D. The Central American, West Indian and South American species of *Copaifera* (Caesalpinieae). **Brittonia**, v. 7, n. 3, p. 143-172, 1951.

ENRECH, X. N.; ARROYO, M. T. K. & LANGENHEIM, J. Sistemática del género *Copaifera* L. (Leguminosae: Caesalpinioideae, Detarieae) em Venezuela. **Acta Botanica Venezuelica**, v. 14, p. 239-290. 1983.

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 4953, 1996.

FREIRE, D. C. B.; BRITO-FILHA, C. R. C.; CARVALHO-ZILSE, G. A. Efeito dos óleos vegetais de andiroba (*Carapa sp.*) e Copaíba (*Copaifera sp.*) sobre forídeo, pragas de colméias, (Diptera: Phoridae) na Amazônia Central. **Acta Amazônica**, Manaus, v.36, n.3, p.365-8, set.2006.

HAYNE, F. G. Getreue Darstellung und Beschreibung der in der Arzneykund gebräuchlichen Gewächse, wie auch solcher, welche mit ihnen verwechselt werden können. **Auf. Kosten des Verfassers**, Berlin, 10. 1827.

HENRIQUES M.D., PENIDO C. The therapeutic properties of *Carapa guianensis*. **Curr Pharm Des.** v. 20, n. 6. Review. 2014.

HOU, D. Studies in Malesian *Caesalpinioideae* (Leguminosae). 1. The genera *Acrocarpus*, *Azalia*, *Copaifera* and *Instisia*. **Blumea**, v. 38: p. 313-330, 1994.

LARKIN, P. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. 1ª Ed. Elsevier, 2011.

LÉONARD, J. Notulae Systematicae IV (Caesalpinieae-Amherstieae africanae americanaeque). **Bulletin du Jardin Botanique de l'Etat Bruxelles**, v. 19, n. 4, p. 383- 407, 1949.

LIMA NETO, J.S.; GRAMOSA, N.V.; SILVEIRA, E.R. Constituintes químicos do fruto de *Copaifera langsdorffii* Desf. **Química Nova**, v.31, n.5, p.1078-80, 2008.

LONG, D. A. The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. John Wiley & Sons Ltd, Copyright 2002.

MIOT, H. A., et al. Comparative study of the topical effectiveness of the Andiroba oil (*Carapa guianensis*) and DEET 50% as repellent for *Aedes sp.* **Rev. Inst. Med. Trop.** Sao Paulo. v. 46, n. 5, p. 253-6, 2004.



OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, 2001.

PACHECO, T. A. R. C. et al. Antimicrobial activity of copaíba (*Copaifera spp*) balsams. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.8, p.123-4, 2006.

PAIVA, L. A. F.; RAO, V. S. N.; GRAMOSA, N. V.; SILVEIRA, E. R. Gastroprotective effect of *Copaifera langsdorffii* oleo-resin on experimental gastric ulcer models in rats J. **Ethnopharm.**, v. 62, Issue 1. 1998.

PINTO, P. G. Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil – **Boletim Técnico 18**, Ministério da Agricultura, Recife/ PE, Brasil, 1963.

POVEDA, L. J.; ZAMORA, N. & SÁNCHEZ-VINDAS, P. E. Una nueva especie de *Copaifera L.* (*Caesalpinaceae: Leguminosae*) para Costa Rica. **Brenesia**, v. 31, p. 117-120. 1989.

RIBEIRO, J. E. L. S. et al. Flora da Reserva Ducke: Guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra firme na Amazônia Central. INPA, Manaus, Amazonas. p. 816, 1999.

RIGAMONTE-AZEVEDO, O. C.; WADT, P. G. S.; WADT, L. H. de O. Copaíba: Ecologia e Produção de óleo-resina. Rio Branco: **Embrapa Acre**, Documentos 91. p. 28, 2004.

RIGAMONTE-AZEVEDO, O. C.; WADT, P. G. S.; WADT, L. H. O. Potencial de produção de óleo-resina de copaíba (*Copaifera spp.*) de populações naturais do sudoeste da Amazônia. *Revista Árvore*, ViçosaMG, v.30, n.4, p.583-591, 2006.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.

SANTOS, B. M. N. Espectroscopia: Princípios de Química - Física, 2012.

SILVA, O. S., et al. The use of andiroba *Carapa guianensis* as larvicide against *Aedes albopictus*. **J. Am. Mosq. Control Assoc.** v. 20, n. 4, p. 456-7, 2004.

VEIGA JR, V. F.; PINTO, A. C. O gênero *Copaifera L.* **Química Nova**, v. 25, n. 2 p. 273-286, 2002.