



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

FACULDADE DE FÍSICA

LUCAS GONÇALVES MELO

**Estudo do cristal de ácido esteárico na forma B_m em altas temperaturas por
espalhamento Raman**

MARABÁ/PA

2018

LUCAS GONÇALVES MELO

Estudo do cristal de ácido esteárico na forma B_m em altas temperaturas por espalhamento Raman

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Física da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará-UNIFESSPA, como requisitos necessários para obtenção do Grau de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Tarciso Silva de Andrade Filho

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa

MARABÁ/PA

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Melo, Lucas Gonçalves

Estudo do Cristal de ácido esteárico na forma Bm em altas temperaturas por espalhamento Raman / Lucas Gonçalves Melo; orientador, Tarciso Silva de Andrade Filho, coorientador, Francisco Ferreira de Sousa. — 2018.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Ciências Exatas, Faculdade de Física, Curso de Física, Marabá, 2018.

1. Física – Estudos e ensino. 2. Raman, Espectroscopia de. 3. Polimorfismo. I. Andrade, Tarciso Silva de, orient. II. Sousa, Francisco Ferreira de, coorient. III. Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. III. Título.

CDD: 22. ed.: 530.07

Elaborado por Nádya Lopes Serrão
Bibliotecária-Documentalista CRB2/575

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sempre a Deus, por em sua infinita misericórdia nunca me abandonar nos momentos de fraqueza e solidão, por ser meu guia, escudo e proteção.

Aos meu pais, João Meires e Maria do Socorro, e minha irmã, Mylene Melo, por todas as palavras de conforto e de incentivo. Por todo esforço e dedicação para que esse sonho se concretizasse. Por todo o amor, a credibilidade e confiança, que em mim depositaram. Por sempre serem tão fortes quanto as dificuldades que surgiram ao longo desse caminho. Essa vitória é nossa!

À minha namorada, amiga e companheira, Eduarda Gonçalves. Que sempre se mostrou paciente nessa jornada. Pelos conselhos e incentivos, por me acompanhar e me ouvir por horas sobre minhas angústias e medos, e sempre me acalmar e firmar meus pés ao chão.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa, por me oportunizar a chance para participar de seu projeto em iniciação científica. Por entender as dificuldades ao qual eu enfrentava, pela paciência em explicar o máximo de vezes possível, por todos trabalhos apresentados, concluídos e publicados.

À todos da minha família Gonçalves e família Melo, pela torcida, preocupação, incentivo e orações. Em especial as minhas primas; Adriane Gonçalves, por desde novo pude perceber o seu amor pela licenciatura o qual foi decisiva para minha escolha profissional; E Silviane Melo, aquela que divide kitnet comigo desde o início do curso, que sabe e entende as dificuldades que se tem ao morar longe de casa. Por me ouvir e aconselhar, e não esquecendo de todas as vezes que tirou minhas dúvidas quanto ao significado das palavras. Obrigado!

Aos meus colegas de turma de Física 2014, a todos que estudaram, desistiram e/ou caíram de bloco, sem restrições. Por todas as conversas, trabalhos, seminários e debates, em que vivenciamos dentro e fora da sala de aula. Pois podem ter certeza que eu aprendi um pouco com cada um.

Agora a aqueles que além de colegas se tornaram amigos, como Deoclécio Dias, Ednaldo Bonfin, Eudimar Flor, Ismael Paiva, Plácido Rodrigues, Samuel Costa e Silvio Allan Barreto. Valeu meus amigos pelos momentos de concentração e descontração.

Às minhas amigas de bolsas de iniciação científica, Ana Paula Saraiva e Jhuliana Santana, pela ajuda, explicações e amizade.

À as amizades da qual o conviveu diário me deu, Helyton Corrêa e Lu Vieira. Por todas as conversas e os momentos alegres, dos quais vivemos na Vila Santa.

E a todos amigos (as) de Igarapé-Miri, que mesmo sem os encontros e as conversas diários e apesar de toda a distância e os rumos diferente que tomamos, eu sei que torcem e acreditam em mim, pôs o carinho é recíproco.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro durante os quatro anos de participação nos projetos de pesquisa atrelados à Iniciação Científica. Agradeço a Unifesspa pelo apoio por meio de sua estrutura ao curso e apoio financeiro para participação em eventos.

Á todos professores da Faculdade de Física, pelo conhecimento e aprendizado que puderam repassar ao longo desses anos.

E a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram na realização desse trabalho, ou que durante esses anos estiveram do meu lado, seja perto ou longe, meu sincero e atencioso obrigado.

RESUMO

As moléculas de ácidos graxos possuem uma longa cadeia de carbono ligada a um grupo carboxílico em uma de suas extremidades e um grupo de metil do outro. Várias possibilidades de disposição molecular no processo de empilhamento originam polimorfismo em cristais de ácidos graxos. O polimorfismo é um fenômeno de estado sólido relacionado às diferentes possibilidades de empacotamento molecular no processo de cristalização. O estudo do polimorfismo em ácidos graxos é uma tarefa complicada devido à dificuldade em identificar a origem real do comportamento polimórfico. A diversidade das possíveis formas cristalinas depende do comprimento da cadeia, da paridade e do número de carbonos não saturados na cadeia de alquilo. Neste trabalho a estabilidade do cristal de ácido esteárico na forma B_m foi avaliada. Para tal objetivo foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de Raman polarizado e análise térmica em altas temperaturas. Os espectros Raman polarizados foram medidos para duas geometrias $Z(YY)Z$ e $Z(XX)Z$ no intervalo de temperatura de 300 à 350 K. Adicionalmente, todos os modos vibracionais foram classificados de acordo com dados Raman experimentais e calculados de outros ácidos graxos já disponíveis na literatura. Com relação aos dados Raman obtidos em altas temperaturas, muitas mudanças foram observadas tanto nos modos da rede cristalina, bem como nos internos do cristal, que ocorreram em cerca de 320 K. Todas essas mudanças espectrais foram associadas a duas transformações de fase sofridas pelo cristal de ácido esteárico. As curvas de análise térmica (calorimetria exploratória diferencial) obtidas na faixa 300-380 K, também exibiram anomalias e estão de acordo com os resultados de Raman. Essa transformação pode ser interpretada como sendo da forma B_m à C, ambas pertencente a simetria monoclínica. A partir dos resultados Raman em altas temperaturas, fomos hábeis a observar uma nova transformação de fase ocorrendo em torno de 410K, a qual foi interpreta como sendo uma transição de fase puramente conformacional devido à uma rotação em torno dos grupos carboxílicos que se refleti pelo dímero formado por um par de moléculas de ácido esteárico.

Palavras chave: Cristal de ácido esteárico; Transformação de fase; Espalhamento Raman polarizado.

SUMÁRIO

Lista de tabelas	9
Lista de figuras	10
Capítulo 1	12
Introdução	12
Capítulo 2	17
Fundamentação teórica	17
2.1- Redes cristalina	17
2.2 – Vibrações moleculares	19
2.2.1 – <i>Estiramento (stretching)</i>	19
2.2.2 – <i>Dobramento (bending)</i>	19
2.2.3 - Torção	20
2.3 – Difração de raios X	20
2.4 – Espalhamento Raman	22
2.5 - Fluxo de calor na medida de CED	23
CAPITULO 3	24
Materiais e métodos	24
3.1 – Amostra	24
3.2 - Descrição dos experimentos e instrumentação	24
3.3 - Difração de raios X	25
3.4 - Experimento de espectroscopia Raman	25
3.5 – Análise térmica (CED) do cristal	26
CAPITULO 4	27
Resultados e discussão	27
4.1 - Caracterização estrutural do cristal de ácido esteárico em temperatura ambiente	
27	
4.2 – Espectros Raman polarizado do cristal de AE na forma B_m	28
4.2.1 – Espectros Raman do cristal na região 20–300 cm ⁻¹	29
4.2.2 – Espectros Raman do cristal na região 300–750 cm ⁻¹	30
4.2.3 – Espectros Raman do cristal na região 750–1000 cm ⁻¹	31
4.2.4 – Espectro Raman do cristal na região 1000–1350 cm ⁻¹	32
4.2.5 – Espectro Raman do cristal na região 1350–1700 cm ⁻¹	34
4.2.6 – Espectro Raman do cristal na região 2800–3000 cm ⁻¹	35

4.3 – Estudo de espalhamento Raman polarizado do cristal de AE na forma B_m em altas temperaturas para a geometria Z(YY)Z	37
4.3.1 - Espectros Raman na região 20–1100 cm ⁻¹	37
4.3.2 - Espectros Raman na região 1250–1700 cm ⁻¹	38
4.3.3 - Espectros Raman na região 2800 – 3000 cm ⁻¹	39
4.4 - Espectros Raman do cristal de AE na forma B_m em altas temperaturas para a geometria Z(XX)Z	39
4.4.1 - Espectros Raman na região 20 – 1000 cm ⁻¹	39
4.4.2 - Espectros Raman na região 1000 – 1800 cm ⁻¹	40
4.4.3 - Espectros Raman na região 2800 – 3000 cm ⁻¹	41
4.6 – Calorimetria exploratória diferencial (CED) do cristal de AE	42
CAPITULO 6	44
Conclusões	44
Referências	45

Lista de tabelas

Tabela 1: Ácidos graxos carboxílicos que se encontram em alimentos ou em óleos vegetais.	13
Tabela 2: Sistemas cristalinos e suas respectivas ilustrações de célula unitária e os parâmetros de rede.....	18
Tabela 3: Dados estruturais dos cristais de ácido esteárico na forma B.....	27
Tabela 4: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B _m em condições ambiente para a região espectral entre 20 e 300 cm ⁻¹	30
Tabela 5: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B _m em condições ambiente para a região espectral entre 300 e 750 cm ⁻¹	31
Tabela 6: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B _m em condições ambiente para a região espectral entre 750 e 1000 cm ⁻¹	32
Tabela 7: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B _m em condições ambiente para a região espectral entre 1000 e 1350 cm ⁻¹	33
Tabela 8: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B _m em condições ambiente para a região espectral entre 1350 e 1700 cm ⁻¹	34
Tabela 9: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B _m em condições ambiente para a região espectral entre 2800 e 3000 cm ⁻¹	36

Lista de figuras

Figura 1: Configurações (a) all trans, (b) gauche das ligações entre os dímeros da molécula.	15
Figura 2: Polimorfos do cristal de AE na conformação all-trans para a forma E em (a) e, conformação gauche para a forma B _m em (b).	15
Figura 3: Estados da matéria. Ilustração da disposição molecular nos três estados.....	17
Figura 4: Representação vibracional do tipo Estiramento (a) simétrico e (b) assimétrico.	19
Figura 5: Representação vibracional do tipo dobramento (a) Scissoring (corte) e (b) Rocking (balanço em fase).....	20
Figura 6: Representação vibracional do tipo dobramento em (a) Twisting (balanço fora de fase) e (b) Wagging (oscilação).....	20
Figura 7: Representação vibracional do tipo torção.....	20
Figura 8: Esquema representativo mostrando a geometria de difração de Bragg [16].	21
Figura 9: Diagrama das transições de energia para o espelhamento Raman normal.	22
Figura 10: Espectro Raman hipotético	23
Figura 11: Aparato experimental para medidas dos espectros Raman.....	26
Figura 12: Padrão de difração do cristal de ácido esteárico na forma B _m	27
Figura 13: Hábito de crescimento do cristal do ácido esteárico na forma B _m	28
Figura 14: Espectros Raman para a região espectral de 20 à 300 cm ⁻¹ para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B _m	29
Figura 15: Espectros Raman para a região espectral de 300 á 750 cm ⁻¹ para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B _m	31
Figura 16: Espectros Raman para a região espectral de 750 à 1000 cm ⁻¹ para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B _m	32
Figura 17: Espectros Raman para a região espectral de 1000 à 1350 cm ⁻¹ para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B _m	33
Figura 18: Espectros Raman para a região espectral de 1350 á 1700 cm ⁻¹ para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B _m	34
Figura 19: Espectros Raman para a região espectral de 2800 á 3000 cm ⁻¹ para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B _m	36
Figura 20: Espectros Raman para a região espectral: 20–1000 cm ⁻¹ do cristal de ácido esteárico na forma B _m para a geometria Z(YY)Z em altas temperaturas.	37

Figura 21: Espectros Raman para a região espectral: 1250–1700 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(Y Y)Z em altas temperaturas.	38
Figura 22: Espectros Raman para a região espectral: 2800–3000 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(Y Y)Z em altas temperaturas.	39
Figura 23: Espectros Raman para a região espectral: 20–1000 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(X X)Z em altas temperaturas.	40
Figura 24: Espectros Raman para a região espectral: 1000–1800 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(X X)Z em altas temperaturas.	41
Figura 25: Espectros Raman para a região espectral: 2800–3000 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(X X)Z em altas temperaturas.	42
Figura 26: Curva de CED do cristal de ácido esteárico na forma B_m em baixas temperaturas.	43

Capítulo 1

Introdução

Óleos vegetais são gorduras extraídas de diversas partes das plantas. Como das raízes, polpa, flores, caules, folhas e sementes. Representam um dos principais produtos extraídos de plantas nos dias atuais. Cerca de 70% são usados em produtos alimentícios fazendo parte da dieta humana. Os lipídeos, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, além de inúmeras outras aplicações [1].

Essas gorduras são constituídas em sua maioria por triglicerídeos, e também por diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos saturados e insaturados. Compostos a base de glicerídeos são formados por moléculas de ácidos graxos com uma ou mais moléculas de glicerol [2].

Para obter os óleos vegetais de forma bruta são utilizados métodos físicos e químicos, onde se usa solvente como extrator e prensagem nas sementes oleaginosas [3]. Em sua fase inicial, o óleo vegetal contém impurezas como ácidos graxos livres, fosfolipídios como a lecitina que promovem emulsões estáveis com água, e tocoferol que confere odor e gosto extremamente desagradáveis, que são prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto. Para torná-lo adequado para uso em alimentação humana, ou para diversos processos industriais, o óleo bruto deve passar por um refino, onde estas impurezas são retiradas, para isso é necessário à remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização [1,4].

Na região Amazônica, existe em abundância plantas oleaginosas, das quais se podem extrair ácidos graxos. Muitos esforços na busca da compreensão e medidas de propriedades físicas de ácidos graxos foram realizados ao longo dos anos [5], mesmo assim várias dessas propriedades ainda continuam desconhecidas. Atualmente há alguns ácidos graxos que ainda não foram estudados, principalmente no que diz respeito às suas propriedades estruturais, elétricas, dielétricas e óticas, as quais podem contribuir efetivamente nos diversos ramos científicos e tecnológicos.

Ácidos graxos monocarboxilados são sistemas moleculares que podem ser de cadeias curta, média e longa, em geral, contêm cadeias de ácidos carboxílicos e são fundamentais da maioria dos lipídeos possuindo de 4 a 24 átomos de carbono, dentre eles, os

mais comuns na natureza são os de cadeias longas, contendo em geral mais de dez átomos de carbono em sua estrutura molecular. São representados pela fórmula química geral $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{COOH}$, onde n pode ser ímpar ou par. A extremidade em que os hidrocarbonetos (CH_3) se encontram corresponde à parte hidrofóbica das moléculas de ácido graxo, enquanto que a outra extremidade, na qual se encontra o grupo funcional carboxílico (COOH), corresponde a parte hidrofílica da molécula.

Na Tabela 1 estão listados alguns dos ácidos graxos mais comuns, mostrando suas fórmulas químicas, nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), seus pontos de fusão e onde podem ser encontrados.

Tabela 1: Ácidos graxos carboxílicos que se encontram em alimentos ou em óleos vegetais.

Nome do ácido	Nomenclatura	Fórmula química molecular	Símbolo	Fusão °C	Fonte
Butírico	Butanóico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4:0	-8	Manteiga
Capróico	Hexanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	6:0	-3	Óleo de coco
Caprílico	Decanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	8:0	-17	Óleo de palma
Cáprico	Decanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	10:0	31	Óleo de palma
Láurico	Dodecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	12:0	44	Óleo de coco
Mirístico	Tetradecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	14:0	54	Óleo de coco
Palmítico	Hexadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0	63	Óleo de Palma
Esteárico	Octadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0	70	Óleo de Palma

Fonte: Adaptado de J. Giese [6]

Como as ligações entre os átomos de carbono são tetraédricas, elas obrigam a cadeia a adotar uma forma em zig-zag. Ao cristalizarem-se, obtém a forma de placa fina, ou seja, em cristais finos em forma de pastilha com uma estrutura de camada bimolecular limitada por hidrogênio empilhada perpendicular à placa de superfície. Para o caso dos ácidos de cadeia longa, tal capacidade dá a eles altos pontos de fusão.

As moléculas de ácidos graxos quando cristalizados, cristalizam-se na forma de placas finas, ou seja, em cristais finos em forma de pastilha com uma estrutura de camada bimolecular limitada por hidrogênio empilhada perpendicular à placa de superfície. Por meio das ligações de hidrogênio, as moléculas podem formar em sua estrutura cristalina cadeias infinitas, de dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e etc. As forças intermoleculares no empacotamento cristalino podem ser facilmente dobradas, alongadas e comprimidas [7]. As

alterações dessas ligações de hidrogênio causam uma mudança na conformação das moléculas em sua estrutura cristalina, essa habilidade de um sólido de existir em mais de uma estrutura cristalina é chamada de polimorfismo.

O polimorfismo é um fenômeno do estado sólido relacionado às diferentes possibilidades de empacotamento molecular no processo de cristalização. Este efeito é observado com frequência em moléculas orgânicas, como proteínas, aminoácidos e parafinas, dentre outras. O estudo do polimorfismo em ácidos graxos é uma tarefa complicada devido à dificuldade em identificar a origem real do comportamento polimórfico. Estas moléculas se ajustam de tal modo formando uma rede cristalina [8].

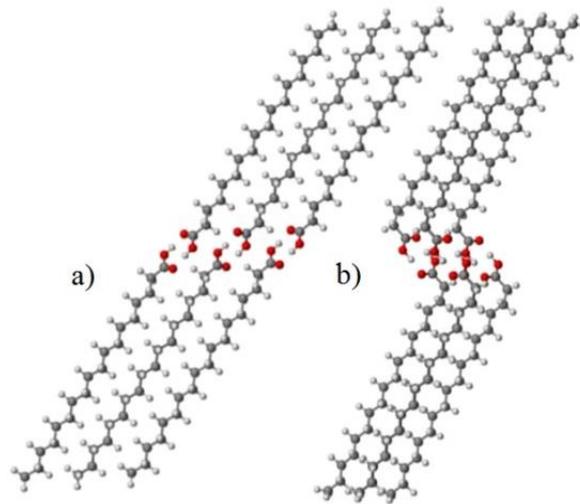
Este efeito é observado com frequência em moléculas orgânicas, como proteínas, aminoácidos e parafinas, dentre outras. O estudo do polimorfismo em ácidos graxos é uma tarefa complicada devido à dificuldade em identificar a origem real do comportamento polimórfico [8]. Um polimorfo é uma fase cristalina sólida de um determinado composto que, apesar de apresentar a mesma composição química possui diferentes estruturas e propriedades [9].

Eles podem ser encontrados em diversas formas polimórficas classificando-se da seguinte forma: se n for par cristalizam-se nas formas A_1 , A_2 , A_3 , A_{super} , $B_{o/m}$, C e $E_{o/m}$ e se n for ímpar podem ocorrer as formas A' , B' e C' , C'' e D' . As formas B_m e E_o exibem dois politipos, sendo um monoclinico e o outro sendo ortorrômbico. [10]

As ligações através do grupo CH_3 e as ligações de hidrogênio nos grupos carboxílicos são fundamentais na formação da estrutura cristalina permitindo várias modificações polimórficas. O grupo carboxílico permite arranjos através das ligações de hidrogênio que acarretam na constituição dos dímeros [7,10].

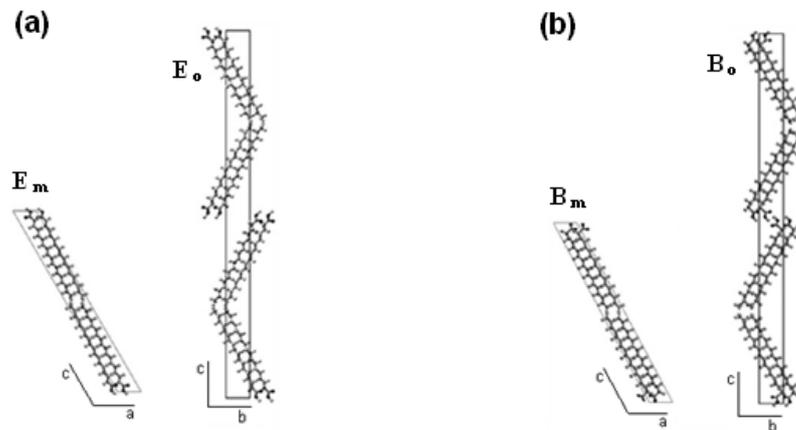
Em geral, a estrutura destas formas consiste do empacotamento de moléculas em bicamadas contendo duas moléculas, com a cadeia de carbonos saturada. As formas E e C apresentam as moléculas de ácido em configuração *all trans* (plano do grupo carboxílico é quase paralelo ao plano do esqueleto hidrocarbônico) e a formas B em *gauche* [10]. Na Figura 1 são representadas as configurações relacionadas às ligações de hidrogênio responsáveis pelos dímeros na molécula.

Figura 1: Configurações (a) all trans, (b) gauche das ligações entre os dímeros da molécula.



Os politipos B_o e E_o são formados por 8 moléculas na célula unitária numa configuração de dupla bicamada alternando os grupos carboxílico e os grupos metílico (Veja Figura 2). Estas fases cristalinas são encontradas na literatura e atribuídas para vários ácidos graxos e suas estruturas estão bem resolvidas.

Figura 2: Polimorfos do cristal de AE na conformação all-trans para a forma E em (a) e, conformação gauche para a forma B_m em (b).



Fonte: Adaptada da ref. [8].

Entender o polimorfismo destes sistemas orgânicos e determinar suas propriedades físicas por meio de técnicas espectroscópicas pode contribuir significativamente para diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, já dito inicialmente, nas indústrias de fármacos, cosméticos e alimentos, e na medicina.

Por este motivo, neste trabalho de conclusão de curso, realizou-se um estudo vibracional do cristal de ácido esteárico (18:0, ácido octadecanóico) na forma B_m em altas temperaturas por meio de técnicas de espalhamento Raman polarizado. Todos os espectros foram medidos na região espectral entre 20 e 3100 cm^{-1} em duas geometrias de espalhamento do cristal, neste caso $Z(XX)Z$ e $Z(YY)Z$ de 300 a 340 K. Além dessa técnica, também foi realizado difração de raios X para identificar a geometria, parâmetros de rede, entre outras informações, e calorimetria exploratória diferencial (CED) e de calor específico com a intenção de provar a veracidade dos resultados de espectroscopia realizado.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

Neste capítulo, serão apresentados alguns dos princípios físicos referente ao estudo vibracional do cristal de ácido esteárico na forma B_m em altas temperaturas, como por exemplo, rede cristalina, polimorfismo e os tipos de vibrações, além das abordagens qualitativas das técnicas que foram utilizadas, como, os conceitos básicos de difração de raios X, calorimetria e espalhamento Raman.

2.1- Redes cristalina

Essencialmente, o que identifica o estado sólido das restantes fases gasosa e líquida, é que nos sólidos, os átomos oscilam em torno de posições de equilíbrio fixas, como pode ser visto da Figura 2. A distribuição espacial destas posições de equilíbrio confere aos sólidos uma estrutura fixa e serve de critério para a sua classificação em três categorias principais: cristalinos, amorfos e poli cristalinos.

Figura 3: Estados da matéria. Ilustração da disposição molecular nos três estados.



Fonte: Shutterstock.com

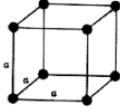
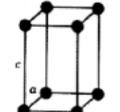
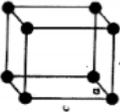
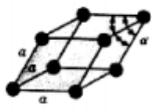
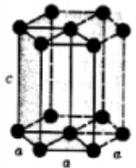
Em um sólido cristalino, as posições dos átomos, moléculas ou íons são organizadas em um padrão tridimensional, bem definido que se repete periodicamente no espaço milhões de vezes, formando uma estrutura regular, chamada estrutura cristalina. Nos sólidos amorfos, não se manifesta qualquer regularidade nas posições de equilíbrio dos átomos. Já nos sólidos poli cristalinos são constituídos por um grande número de pequenos cristais, com orientações e dimensões arbitrárias [11].

2.1.1 – Célula unitária

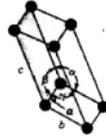
Uma célula unitária é a menor porção do cristal que conserva as propriedades originais. Através da adoção de valores específicos, como parâmetros e ângulos da rede, pode se obter células unitárias de diversas naturezas. O estudo da estrutura interna dos materiais necessita da utilização de sete arranjos atômicos básicos, que podem representar as estruturas de todas as substâncias cristalinas conhecidas.

Os parâmetros da rede são definidos por: a , b , c , α , β e γ . Onde a , b e c são os modos dos vetores fundamentais que definem a rede do cristal e α , β , γ são os ângulos internos entre os vetores unitários de rede (a , b e c) e que contribuem para definir a simetria da célula unitária. Na Tabela 2, são mostradas as simetrias encontradas na natureza e seus respectivos parâmetros de rede.

Tabela 2: Sistemas cristalinos e suas respectivas ilustrações de célula unitária e os parâmetros de rede

Sistema cristalino	Geometria da célula unitária	Parâmetro de rede
Cúbico		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

Triclínico



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Fonte: Adaptada de Caram, R. 2000 [12]

2.2 – Vibrações moleculares

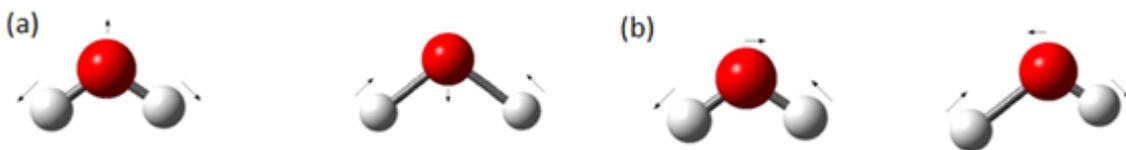
Modos normais de vibrações podem ser compreendido como um movimento no qual todas as suas partes se movem com a mesma frequência. Essas frequências são conhecidas como frequências naturais ou ressonantes. Podem ser encontrados em sistemas cristalinos, sistemas massa-mola, cordas tensionadas, etc.

Os movimentos de vibração ou modos normais de vibração de uma molécula podem ser de três tipos, são eles: estiramento (*stretching*), dobramento (*bending*) e torção [8] A seguir são ilustrados os movimentos de estiramento, dobramento e torção para uma molécula triatômica.

2.2.1 – Estiramento (*stretching*)

Nas vibrações do tipo estiramento (Figura 4), os átomos se afastam e se aproximam de um átomo central, podendo ocorrer de forma simétrica (Figura 4(a)) ou assimétrica (Figura 4(b)). No estiramento simétrico os átomos deslocam-se em uma mesma fase, enquanto no assimétrico os átomos deslocam-se em fases diferentes.

Figura 4: Representação vibracional do tipo Estiramento (a) simétrico e (b) assimétrico.



2.2.2 – Dobramento (*bending*)

No dobramento (*bending*), as distâncias entre os átomos não se alteram, os ângulos é que variam. Os tipos de dobramento são *scissoring*(corte), *rocking*(balanço em fase), *twisting*(balanço fora de fase) e *wagging*(oscilação).

Figura 5: Representação vibracional do tipo dobramento (a) *Scissoring* (corte) e (b) *Rocking* (balanço em fase)

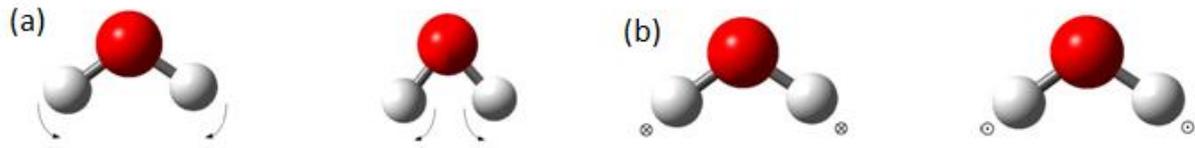
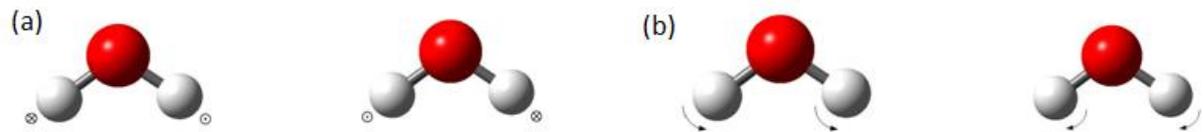


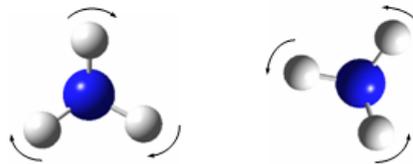
Figura 6: Representação vibracional do tipo dobramento em (a) *Twisting* (balanço fora de fase) e (b) *Wagging* (oscilação)



2.2.3 - Torção

Na torção as distâncias e os ângulos entre os átomos são constantes, sendo que os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula.

Figura 7: Representação vibracional do tipo torção.



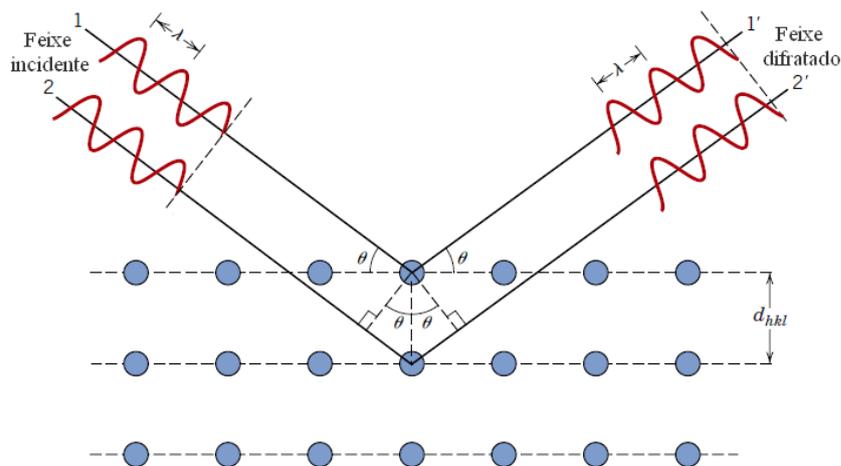
2.3 – Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma técnica experimental geralmente utilizada na determinação de estruturas cristalinas, quantificação de fases de materiais cristalinos, simetria do grupo espacial que o cristal pertence, bem como os parâmetros de rede [13].

A DRX consiste no fenômeno em que um feixe de luz incidente interage com os elétrons dos átomos que constitui um determinado material cristalino para, a partir desta interação, se obter os fótons que compõe o feixe difratado. A radiação dos raios X possui um comprimento de onda da ordem de alguns angstroms (Å), a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal, isto é, da ordem de 10^{-10} m [14].

Em 1915, William Lawrence Bragg e seu pai William Henry Bragg revelaram que quando um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, da qual a distância interplanar seja igual a d , formando um ângulo de incidência θ , os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (será observado picos de difração); caso contrário, haverá superposição destrutiva e não será observado qualquer sinal de raios X [15] (Na Figura 8, é mostrado um esquema que resume, de forma qualitativa, o fenômeno da difração de raios X para uma rede cristalina bidimensional, na qual os átomos são representados por bolas destacados em azul). A partir da análise do padrão de difração, através das posições e intensidades relativas aos picos de Bragg, a mesma permite identificar os planos cristalográficos, quantificar a fase cristalina presente e a composição do material. Assim, os máximos e mínimos das ondas, que sofrem interferência coincidem e o feixe refletido resultante apresentará maior intensidade.

Figura 8: Esquema representativo mostrando a geometria de difração de Bragg [16].



Com isso, é possível escrever a diferença de caminho na forma escrita abaixo.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda$$

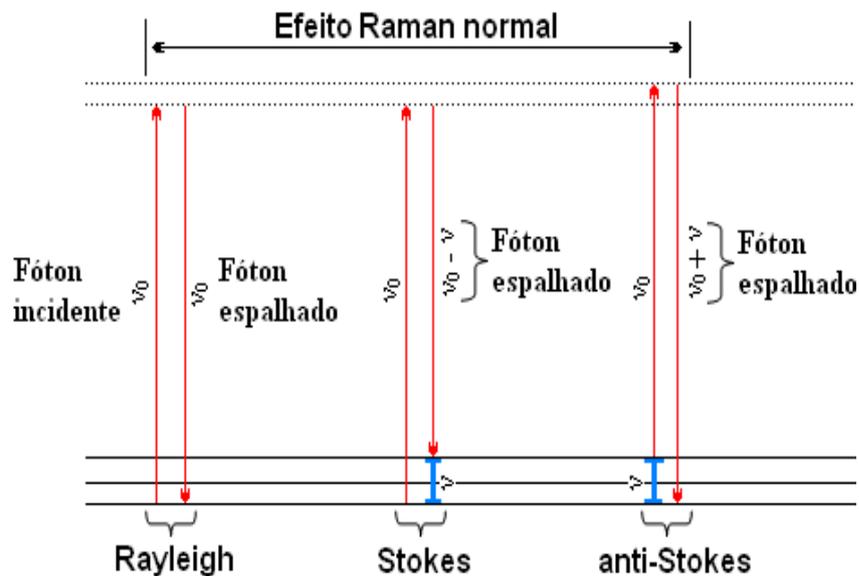
na qual, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina, θ é o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente e n a um número inteiro (ordem de difração). Esta equação é conhecida como Lei de Bragg [17]. O comprimento de onda pode ser determinado por meio de medições do ângulo de espalhamento, em 2θ , entre os feixes transmitidos e difratados.

2.4 – Espalhamento Raman

Através da espectroscopia vibracional é possível obter informações sobre as ligações químicas, a estrutura molecular de materiais, transições estruturais e até transições entre níveis de energia, desempenhando desta técnica uma ferramenta poderosa na caracterização dos mais variados tipos de sistemas moleculares. As técnicas espectroscópicas adquirirão prestígios por descreverem com eficiência as vibrações moleculares dos materiais, as quais permitem a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas, e isso se deve ao fato da interação direta da radiação eletromagnética com a matéria. O movimento vibracional das moléculas excitadas pela radiação eletromagnética dá origem aos espectros Raman [18].

O espalhamento Raman, se dá por espalhamento inelástico pode ser classificado de duas formas: espalhamento Stokes e anti-Stokes. Na Figura 9, é possível visualizar o efeito Raman de maneira qualitativa e os três tipos de espalhamento, que estão associados a transição em energia vibracional. No espalhamento anti-Stokes ($\nu_0 + \nu$) a radiação espalhada tem frequência maior que a da radiação incidente. No espalhamento Stokes ($\nu_0 - \nu$) a radiação espalhada tem frequência menor que a radiação incidente.

Figura 9: Diagrama das transições de energia para o espalhamento Raman normal.



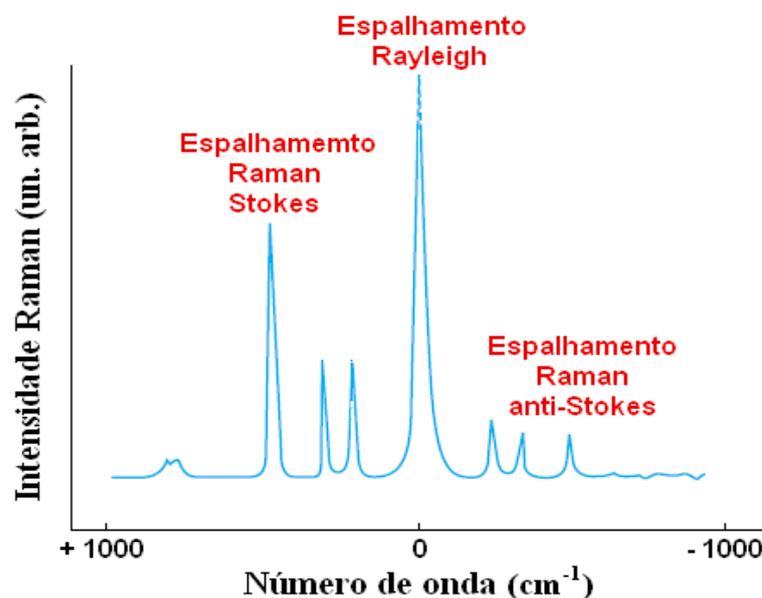
Fonte: SOUSA, F.F., 2010.

Quando uma luz monocromática incide sobre a amostra, uma pequena parcela dos fótons interage com as moléculas, que estão em um estado vibracional fundamental, e promove-as a um estado vibracional excitado que é chamado de estado virtual. Ao retornar do

estado virtual ao fundamental a energia absorvida pelas moléculas será espalhada numa frequência diferente da qual foi incidida. Essa diferença de energia entre os fótons que entram e saem é igual a diferença dos níveis de energia vibracionais quantizados [19].

Geralmente apenas a parte Stokes do espectro é utilizada, pois as bandas possuem maior intensidade. No eixo das abcissas de um espectro Raman está expressa a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, também chamada de deslocamento Raman. No eixo das ordenadas está expressa a intensidade Raman, como mostrado na Figura 10 [20, 21].

Figura 10: Espectro Raman hipotético



2.5 - Fluxo de calor na medida de CED

Na técnica de CED, amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal [22] e aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base (geralmente platina). Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento de temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença da capacidade térmica entre a amostra e a referência [23]. O registro da curva de DEC é expresso em termos de fluxo de calor - miliwatts (mW) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$), ou tempo em minutos.

CAPITULO 3

Materiais e métodos

Este capítulo descreve informações sobre as propriedades e como foi obtido o cristal de AE, além de explicar as técnicas experimentais utilizadas para se obter e estudar as propriedades estruturais e vibracionais. As técnicas de difração de raios X, CED e espectroscopia Raman certificaram ser úteis para investigar o cristal em estudo, pois permitiram descrever com máxima precisão a influência do aumento de temperatura neste material.

A Tabela 3 mostra algumas propriedades físicas e químicas do ácido esteárico, mostrando-se bastante útil para a realização de alguns experimentos.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do ácido esteárico.

Propriedades físico-químicas	Ácido Esteárico
Fórmula molecular	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$
Nomenclatura IUPAC	Ácido Octadecanóico
Massa molecular	284,48 g/mol
Ponto de fusão	67 - 70 °C
Ponto de ebulição	383 °C
Densidade	0,847 g/cm ³ a 70 °C

3.1 – Amostra

A amostra do ácido esteárico foi adquirida da empresa comercial Merck (U.S.A.) com nível de pureza maior ou igual a 99%. Este grau de pureza é importante, porque impurezas podem alterar diversas propriedades, tais como: mecânicas, elétricas e dielétricas, polimórficas, térmicas e transições de fase.

3.2 - Descrição dos experimentos e instrumentação

Para estudar as propriedades vibracionais dos cristais de ácidos graxos sob condições ambiente e em função da temperatura, inicialmente foi feito a DRX no material para qual obtivemos informações sobre o cristal do AE e foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica experimental será nosso principal instrumento para o estudo que estamos propondo. Como o Campus de Marabá não dispõem de equipamentos para o desenvolvimento dos experimentos, será necessária a colaboração do Grupo de Pesquisa Espalhamento de Luz

e Medidas Elétricas do Departamento de Física da UFC e do Grupo de Física de Materiais da Amazônia da UFPA, com os quais o autor desta proposta possui forte colaboração.

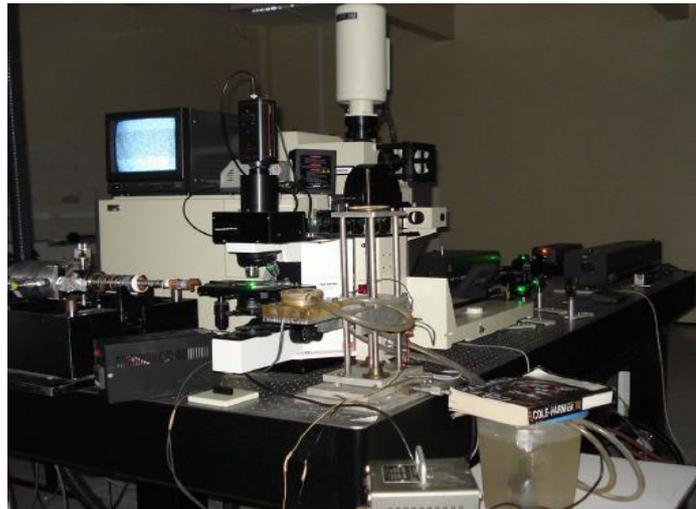
3.3 - Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é utilizada na identificação da estrutura cristalina de um material. As medidas de DRX padrão foram obtidas utilizando um difratometro da marca Bruker, modelo D8 *advance* com fonte de radiação utilizadas das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do cobre, com comprimento de onda de 1.54060 Å e 1.54439 Å, respectivamente, operando com uma corrente de 40V e 40mA. Os padrões foram registrados em uma configuração horizontal (Bragg-Brentano) no intervalo de 5 a 60 ° em 2θ com o passo de 0,05 ° com velocidade angular de 0,05 ° por segundo.

3.4 - Experimento de espectroscopia Raman

Os espectros Raman do ácido esteárico obtidos neste trabalho foram medidos com a utilização de um sistema micro-Raman usando a geometria retro-espalhamento (*back-scattering*) com um laser de Argônio da Coherent modelo 70c emitindo na linha 514,5 nm. Também foi utilizado um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 e um sistema detetor CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido. As fendas foram ajustadas de modo a obter medidas espectrais com resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} . Para focar o laser na amostra foi utilizado um microscópico da marca Olympus modelo BX40, que é acoplado a uma câmara de vídeo, com uma lente de aumento de 20x e distância focal de 20,5 mm. O aparato experimental usado nas medidas dos espectros Raman à temperatura e pressão ambiente é mostrado na Figura 11, logo a seguir.

Figura 11: Aparato experimental para medidas dos espectros Raman.



Fonte: SOUSA, F. F (2010)

3.5 – Análise térmica (CED) do cristal

Foi mencionado no capítulo 2, na seção 2.6, que a técnica de calorimetria exploratória diferencial permite obter informações sobre processos endotérmicos e exotérmicos referentes às alterações nas propriedades físicas ou químicas de determinado material, seja no estado sólido ou estado líquido. As medidas de análise térmica apresentadas neste trabalho foram feitas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará com uso de um equipamento da *Netzsch Instrument*, modelo *DSC 204 F1 – Phoenix*. A CED consiste em monitorar em função do tempo ou da temperatura uma propriedade física ou química de uma substância, a qual é observada através de pequenas variações nas curvas de fluxo de calor, denominadas de eventos térmicos. A temperatura da amostra, sob uma determinada pressão específica é sistematicamente controlada. Na técnica de CED, amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal e aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base (geralmente platina). Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento de temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. O registro da curva de CED é expresso em termos de fluxo de calor - miliwatts (mW) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$), ou tempo em minutos. Tais medidas são muito úteis para ajudar a interpretar os dados obtidos por espectroscopia Raman em temperatura ambiente.

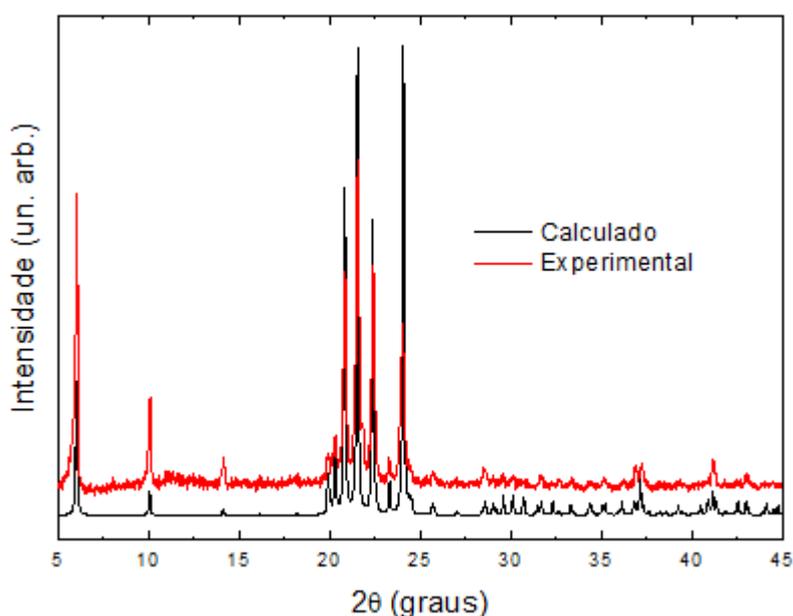
CAPITULO 4

Resultados e discussão

4.1 - Caracterização estrutural do cristal de ácido esteárico em temperatura ambiente

A medida de difração de raios X do cristal de ácido esteárico e o padrão de difração obtido a partir da ficha CIF (código: 1263281), encontrada no banco de dados cristalográficos do banco CCDC de Cambridge, estão apresentados na Figura 12, que pode ser vista logo abaixo.

Figura 12: Padrão de difração do cristal de ácido esteárico na forma B_m .



O padrão de difração foi medido na região angular entre 5 e 45° (em 2θ). Com ajuda da literatura [10], verificou-se que a estrutura do cristal se encontra na forma B_m com simetria monoclínica do grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5) com $Z = 4$ por célula unitária. Os valores dos parâmetros da célula unitária do cristal de ácido esteárico na forma B_m podem ser vistos na Tabela 3, abaixo. Tais dados cristalográficos foram retirados da ref. [10].

Tabela 3: Dados estruturais dos cristais de ácido esteárico na forma B_m [10].

Propriedades	Ácido esteárico
Simetria do cristal	Monoclínica
Grupo espacial	$P2_1/a$ (C_{2h}^5 , $Z = 4$)
Parâmetros de rede	$a=5,598$; $b=7,397$; $c=49,44$ Å

Ângulos (α , δ e β)	90, 90 e 117,24°
Volume da célula	1820,3 Å ³

Fonte: E. Moreno, 2007

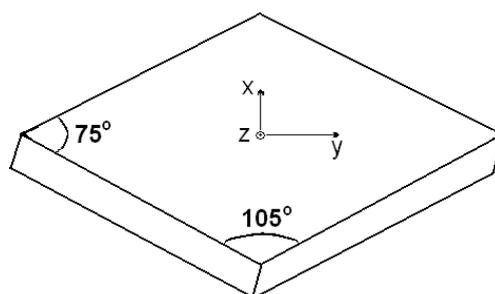
4.2 – Espectros Raman polarizado do cristal de AE na forma B_m

Nesta seção será realizada a caracterização de cada modo vibracional com a ajuda de trabalhos já publicados na literatura [25] para região espectral do cristal de AE de 20 a 3000 cm⁻¹ para as duas geometrias de espalhamento Z(YY)Z e Z(XX)Z em temperatura ambiente. As letras que aparecem antes e depois dos parênteses são iguais porque as medidas Raman foram obtidas na geometria de retro-espalhamento, significando que a direção da radiação incidente é a mesma da radiação espalhada.

Como as propriedades vibracionais do cristal de AE na forma B_m em altas temperaturas são discutidas via espalhamento Raman polarizado, então deve-se considerar algumas convenções com relação aos eixos de polarização: o eixo-y foi definido como sendo a dimensão mais longa da plaqueta fina; o eixo-x foi definido como perpendicular ao eixo anterior, os quais estão contidos no mesmo plano; e o eixo-z foi definido como perpendicular ao plano da plaqueta. Os ângulos e os eixos cristalográficos dos cristais simples na forma de losango foram determinados como mostrado na Figura 13, segundo um esquema proposto pela literatura [24].

Nos experimentos não foram medidos espectros Raman em outras geometrias de espalhamentos em decorrência do hábito de crescimento e da espessura dos cristais, que são muito finos. Além disso, a geometria de retro-espalhamento não permite obter uma geometria cruzada do tipo Y(XZ)Y ou X(YZ)X, uma vez que não é possível focalizar a luz do laser numa direção perpendicular ao plano do cristal, no caso específico das amostras estudadas neste trabalho.

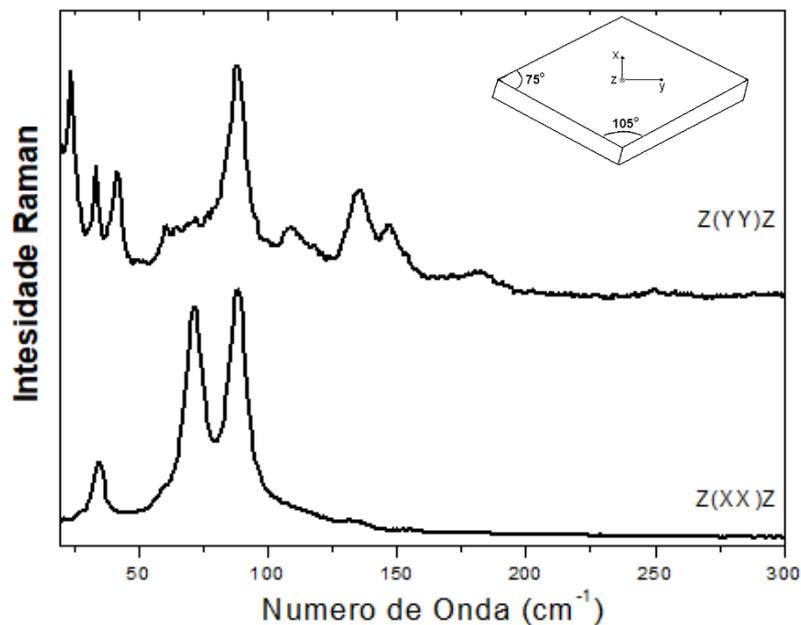
Figura 13: Hábito de crescimento do cristal do ácido esteárico na forma B_m



4.2.1 – Espectros Raman do cristal na região 20–300 cm^{-1}

As bandas presentes na região espectral que varia de 20 a 200 cm^{-1} correspondem aos modos externos da rede cristalina, e os modos internos são regularmente associadas aos modos de rede cristalina estão presentes na região entre 200 e 300 cm^{-1} . Essa região possui contribuições com as ligações de hidrogênio do cristal, o que pode revelar informações quanto à estabilidade estrutural do material e definir com clareza e precisão a existência de uma transição de fase quando o cristal é submetido a uma variação de temperatura ou pressão[26]. Essas bandas são associadas também à formação de dímeros [27]. Na Figura 14, são vistos os espectros Raman na região entre 20 e 300 cm^{-1} . É possível notar que há diferenças significativas entre as duas geometrias de espalhamento.

Figura 14: Espectros Raman para a região espectral de 20 à 300 cm^{-1} para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B_m .



Na região entre 200 e 300 cm^{-1} , as bandas observadas estão relacionadas a movimentos de torção e/ou deformação da estrutura esquelética da molécula [26]. Os resultados experimentais podem ser melhores observados na Tabela 4 e os modos vibracionais presentes nas duas geometrias de espalhamento (Z(X X)Z e Z(Y Y)Z) foram designados baseando-se na literatura.

Tabela 4: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B_m em condições ambiente para a região espectral entre 20 e 300 cm⁻¹.

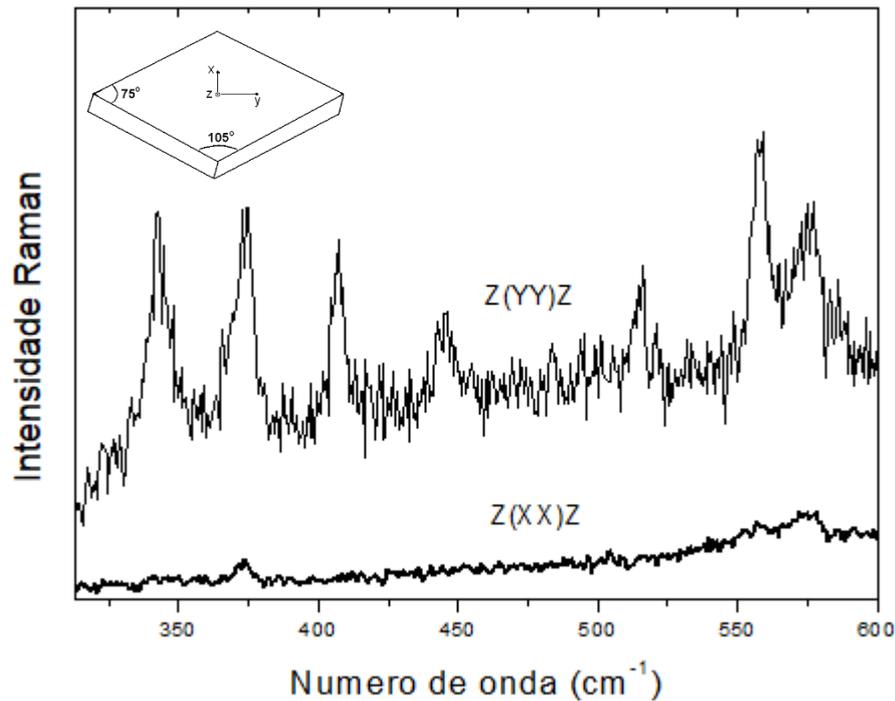
Z(YY)Z	Z(XX)Z	LITERATURA	CLASSIFICAÇÃO
24	25	-	rede
33	35	35(exp)	rede
42	-	40(exp)	rede
51	-	-	rede
61	58	59 (exp)	rede
71	72	72(exp)	rede
88	88	88(exp)	rede
108	110	108(exp)	rede
118	-	117(exp)	τ(CCCC)
134	134	134(exp)	δ(CCC) + τ(CCCC)
147	-	148 (exp)	δ(CCC)
154	155	149 (cal)	δ(CCC)
183	-	179 (exp)	τ(CCCC)
192	-	-	-
-	218	-	-
249	-	248(exp)	τ(HCCC)

δ=deformação; τ=torção; exp= experimental; cal=calculado

4.2.2 – Espectros Raman do cristal na região 300–750 cm⁻¹

A Figura 15 apresenta os espectros Raman compreendidos entre 300 e 750 cm⁻¹. Nesta região, nota-se uma diferença significativa na posição e na intensidade de alguns picos. As bandas presentes nessa região do espectro estão associadas às vibrações do tipo deformações do grupo de ligação CCC, bem como às torções HCOO, como mostra na Tabela 5.

Figura 15: Espectros Raman para a região espectral de 300 á 750 cm^{-1} para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B_m .



Fonte: Próprio autor

Tabela 5: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B_m em condições ambiente para a região espectral entre 300 e 750 cm^{-1} .

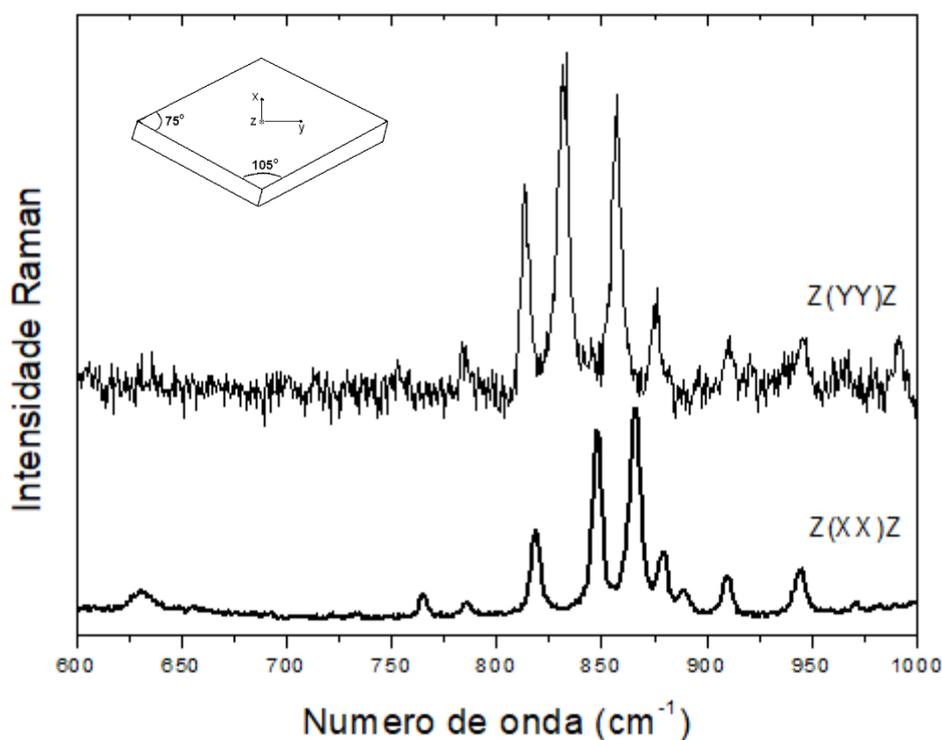
Z(YY)Z	Z(XX)Z	LITERATURA	CLASSIFICAÇÃO
343	347	342(cal)	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCO})$
374	373	373(exp)	$\delta(\text{CCC})$
407	-	-	-
445	-	-	-
514	-	514 (exp)	$\delta(\text{CCC})$
558	559	557 (exp)	$\delta(\text{CCC})$
576	575	575 (exp)	$\tau(\text{HCOO})$
-	631	631 (exp)	$\tau(\text{HCOO})$

δ =deformação; τ =torção; exp= experimental; cal=calculado

4.2.3 – Espectros Raman do cristal na região 750–1000 cm^{-1}

Na Figura 16 são apresentados os espectros polarizados compreendidos entre 750 e 1000 cm^{-1} . Nesta região, nota-se a semelhança na posição e na intensidade de alguns picos. As bandas presentes nessa região do espectro estão associadas às vibrações do tipo deformação + torção do grupo de ligação HCC, CH_2 e HCCC ($\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCC})$), bem como estiramento CC e estiramento com torção. Outros picos também são relacionados aos movimentos do tipo deformação do grupo HCC. Todas as classificações de modos podem ser observadas na Tabela 6.

Figura 16: Espectros Raman para a região espectral de 750 à 1000 cm^{-1} para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B_m .



Fonte: Próprio autor

Tabela 6: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B_m em condições ambiente para a região espectral entre 750 e 1000 cm^{-1} .

Z(YY)Z	Z(XX)Z	LITERATURA	CLASSIFICAÇÃO
-	765	764 (exp)	$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCC})$
-	786	786 (exp)	$\tau(\text{HCCC})$
-	819	818 (exp)	$\nu(\text{CC})$
848	848	847 (exp)	$\tau(\text{OCOC})$
866	866	865 (exp)	-
-	879	876 (cal)	$\nu(\text{CC}) + \tau(\text{HCCC})$
892	889	888 (exp)	$\nu(\text{CC}) + \tau(\text{HCCC})$
910	910	909 (exp)	$\tau(\text{HCCC})$
930	-	936 (cal)	$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{HCC})$
944	945	944 (exp)	$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{HCC})$
955	-	-	-
-	971	-	-
978	-	979 (cal)	$\nu(\text{CC})$
1001	-	-	-

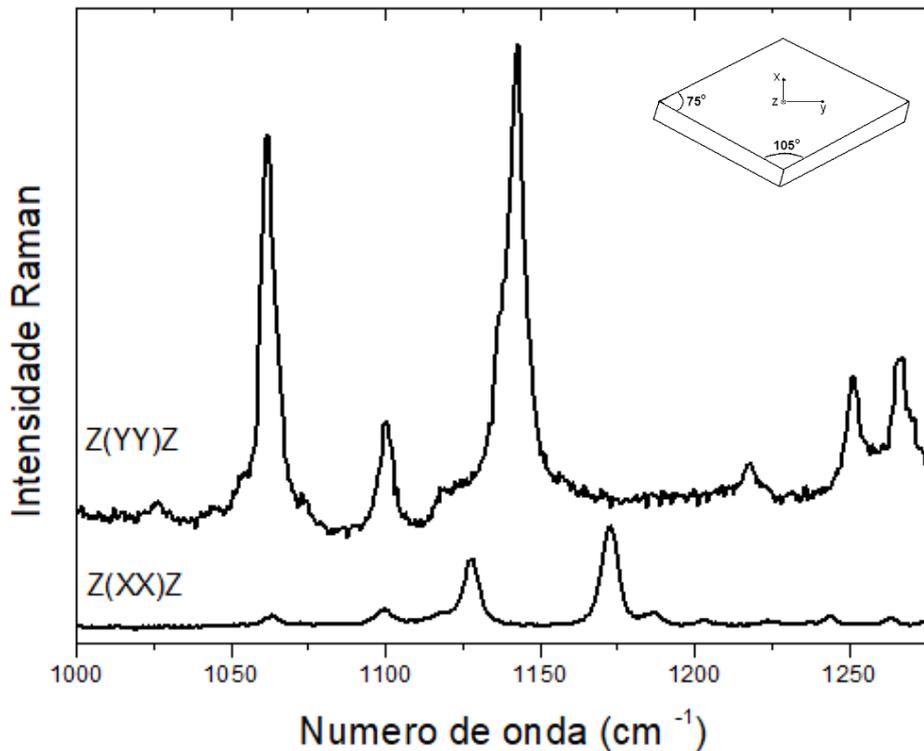
δ = deformação; τ = torção; ν =estiramento; exp= experimental; cal=calculado

4.2.4 – Espectro Raman do cristal na região 1000–1350 cm^{-1}

Esta região exibe algumas diferenças espectrais nas duas geometrias de espalhamento, como indica a Figura 17. Diferenças notáveis nas intensidades das bandas

como aquela apresentada pelas bandas localizadas em 1061 e 1063 cm^{-1} para as geometrias Z(YY)Z e Z(XX)Z, respectivamente. Estes dois modos foram identificados como sendo correspondentes à vibração do tipo estiramento do CC, $\nu(\text{CC})$. Os modos normais de vibrações localizados entre 1099 e 1297 cm^{-1} foram relacionados a vibrações de estiramento, deformação e torção dos grupos CC, CCC, CH_2 , HCC, HCCC, HCCO, e HOC. Pode ser visto na Tabela 7.

Figura 17: Espectros Raman para a região espectral de 1000 à 1350 cm^{-1} para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B_m



Fonte: Próprio autor

Tabela 7: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B_m em condições ambiente para a região espectral entre 1000 e 1350 cm^{-1} .

Z(YY)Z	Z(XX)Z	LITERATURA	CLASSIFICAÇÃO
1026	-	-	-
1045	-	1050 (cal)	$\nu(\text{CC})$
1061	1063	1062 (exp)	$\nu(\text{CC})$
1074	-	1073 (exp)	$\nu(\text{OC})$
1099	1099	1099 (exp)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
1120	1117	1117 (exp)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC}) + \tau(\text{HCCC})$
1128	1128	1127 (exp)	$\delta(\text{HOC}) + \tau(\text{HCCO})$
1174	1172	1173 (exp)	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCC})$
1187	1187	1187 (exp)	$\delta(\text{CH}_2)$
-	1204	1204 (exp)	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCC})$
-	1224	1125 (exp)	$\delta(\text{HCC})$
-	1236	1233 (cal)	$\delta(\text{HCC})$

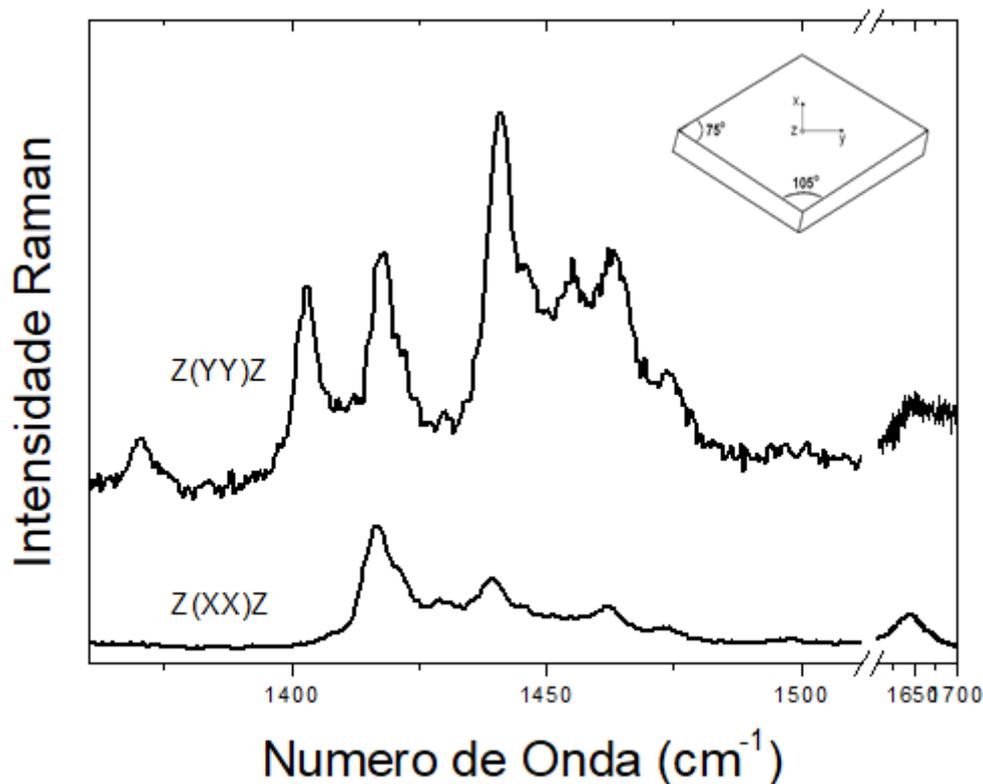
-	1244	-	-
1265	1263	1263 (exp)	$\delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCC}) + \tau(\text{HCCC})$
-	1275	-	-
-	1281	-	-
1292	1292	1294 (exp)	$\delta(\text{HOC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1297	-	1297 (cal)	$\delta(\text{HOC}) + \delta(\text{CH}_2)$

ν =estiramento; δ = deformação; τ =torção; exp= experimental; cal=calculado

4.2.5 – Espectro Raman do cristal na região 1350–1700 cm^{-1}

Com ajuda de trabalhos previamente publicados [25], muitas bandas Raman de ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos encontradas na região espectral entre 1350 e 1500 cm^{-1} estão associadas com deformações do tipo *scissoring* da unidade CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$. Desta forma, as bandas dos modos Raman observadas entre as regiões 1370 a 1497 cm^{-1} , para ambas das geometrias $Z(\text{YY})Z$ e $Z(\text{XX})Z$ foram atribuídas à *scissoring* do CH_2 .

Figura 18: Espectros Raman para a região espectral de 1350 á 1700 cm^{-1} para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B_m .



Fonte: Próprio autor

Tabela 8: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B_m em condições ambiente para a região espectral entre 1350 e 1700 cm^{-1} .

$Z(\text{YY})Z$	$Z(\text{XX})Z$	LITERATURA	CLASSIFICAÇÃO
-----------------	-----------------	------------	---------------

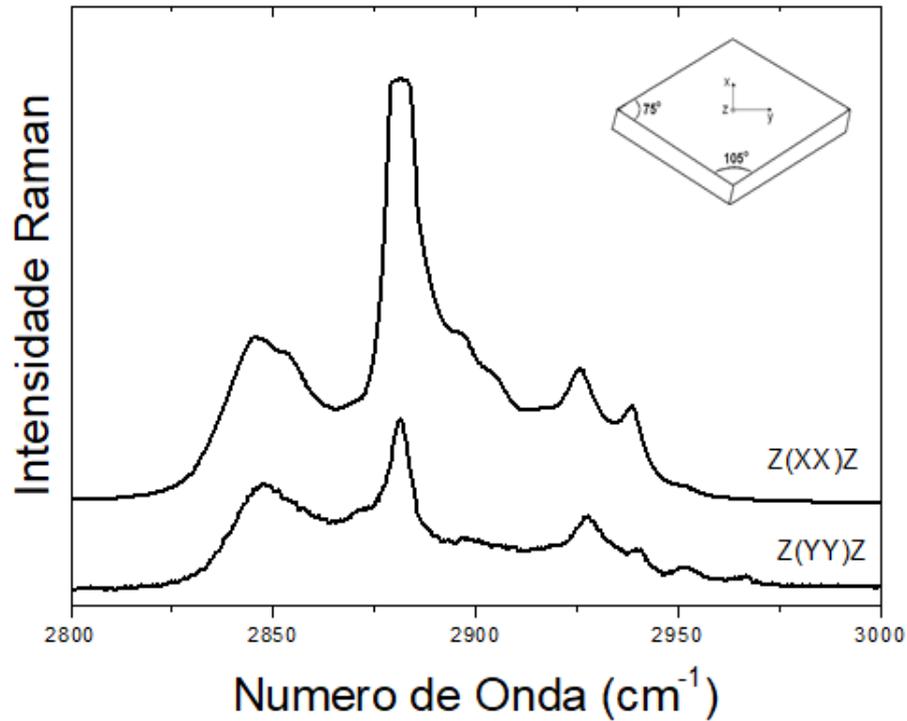
1371	1370	1372 (exp)	$\delta(\text{CH}_2)$
1403	-	1402 (exp)	$\delta(\text{CH}_2)$
1417	1417	1417 (exp)	sc(CH ₂)
1422	1422	1418 (exp)	sc(CH ₂)
-	1429	-	-
1442	1439	1439 (exp)	sc(CH ₂)
1446	1445	1444 (exp)	sc(CH ₂)
1454	-	1453 (cal)	sc(CH ₂)
1464	1462	1462 (exp)	sc(CH ₂)
1474	1473	1474 (exp)	sc(CH ₂)
-	1497	1497 (exp)	sc(CH ₂)
-	1632	1636 (exp)	v(C=O)
-	1648	1649 (exp)	v(C=O)
1653	-	1651 (exp)	v(C=O)
1671	-	-	-

δ = deformação; Sci = deformação tesoura; v = estiramento; exp= experimental; cal=calculado

4.2.6 – Espectro Raman do cristal na região 2800–3000 cm^{-1}

Na Figura 19 são mostradas as bandas correspondentes à região de alta frequência que aparecem na região espectral 2800–3000 cm^{-1} nas duas geometrias de espalhamento. Nesta região, os espectros Raman para as duas geometrias são muito semelhantes. Todas as bandas nesta região são associadas às vibrações do tipo estiramento das unidades CH₂ e CH₃. Os modos localizados em torno de 2847 a 2881 cm^{-1} , respectivamente, para as geometrias Z(YY)Z e Z(XX)Z, foram assinalados como estiramento simétrico do CH₂, $\nu_s(\text{CH}_2)$. A vibração do tipo estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ foram identificados para os modos normais entre 2900 a 2940 cm^{-1} para as geometrias de espalhamento Z(XX)Z e Z(YY)Z, respectivamente. E os modos 2952 e 2966 cm^{-1} a estiramento do CH₃, $\nu(\text{CH}_3)$. Consulte a Tabela 9 para visualizar os valores e as classificações de todos os modos.

Figura 19: Espectros Raman para a região espectral de 2800 á 3000 cm^{-1} para duas geometrias de espalhamento do cristal de ácido esteárico na forma B_m .



Fonte: Próprio autor

Tabela 9: Modos normais de vibração Raman ativos e suas respectivas atribuições para o cristal de AE na forma B_m em condições ambiente para a região espectral entre 2800 e 3000 cm^{-1} .

Z(YY)Z	Z(XX)Z	LITERATURA	CLASSIFICAÇÃO
2847	2844	2845 (exp)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2859	2854	2855 (exp)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2870	2868	2870 (exp)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2881	2881	2880 (exp)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
-	2888	-	-
-	2897	2897 (exp)	$\nu(\text{CH}_3)$
2900	2905	2905 (exp)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2915	2918	2916 (exp)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2928	2926	2827 (exp)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2940	2938	2939 (exp)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2952	2952	2951 (exp)	$\nu(\text{CH}_3)$
2966	-	2960 (cal)	$\nu(\text{CH}_3)$

ν_s = estiramento simétrico / ν_{as} = estiramento assimétrico / exp = experimental / cal = calculado

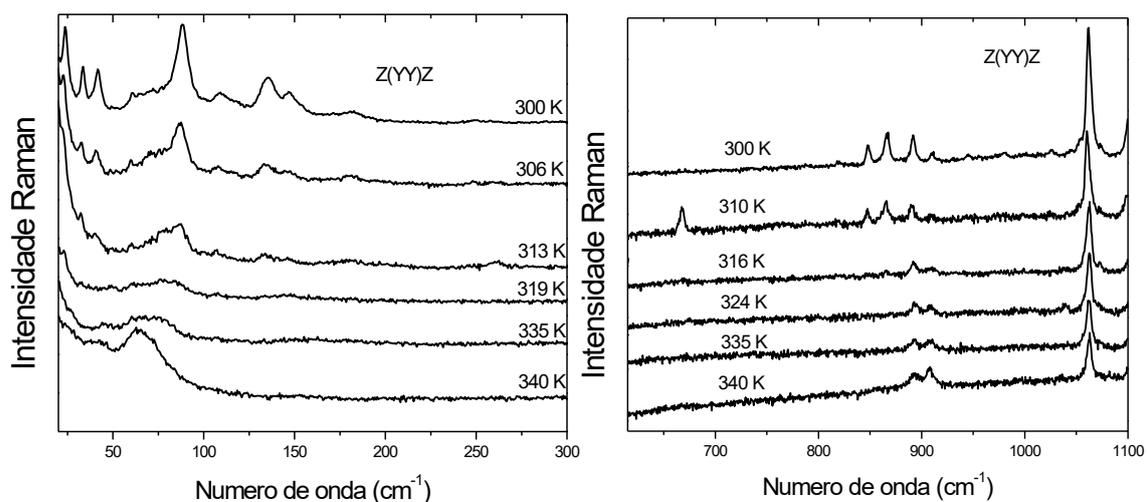
4.3 – Estudo de espalhamento Raman polarizado do cristal de AE na forma B_m em altas temperaturas para a geometria Z(Y_Y)Z

Esta sessão é dedicada às propriedades vibracionais do cristal de AE na forma B_m como função da temperatura via espalhamento Raman. As medidas espectrais foram realizadas de acordo com o aumento da temperatura ambiente até 340 K na região entre 20 e 3000 cm⁻¹ para a geometria de espalhamento Z(Y_Y)Z.

4.3.1 - Espectros Raman na região 20–1100 cm⁻¹

Na Figura 20, são apresentados os espectros Raman polarizado do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria de espalhamento Z(Y_Y)Z em função da temperatura, os quais foram medidos na região espectral de 20 à 1100 cm⁻¹ variando a temperatura de 300 até 340 K. É possível perceber nesta figura que o efeito da temperatura provocou mudanças sobre muitas bandas, notadamente naquelas relacionados aos modos de vibrações da rede cristalina (modos intermoleculares), que geralmente são encontradas em valores de número de onda abaixo de 200 cm⁻¹. Para bandas associadas às vibrações do tipo deformações e torções dos grupos CH₂ (~600–900 cm⁻¹) foram observadas muitas outras mudanças. Entre essas modificações, algumas são notáveis, tais como diminuição nas intensidades das bandas, desaparecimento e fortes deslocamentos de modos vibracionais. De fato, isso está associado com a transformação de fase sofrida pelo cristal ao passar da fase polimórfica B_m para C.

Figura 20: Espectros Raman para a região espectral: 20–1000 cm⁻¹ do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(Y_Y)Z em altas temperaturas.



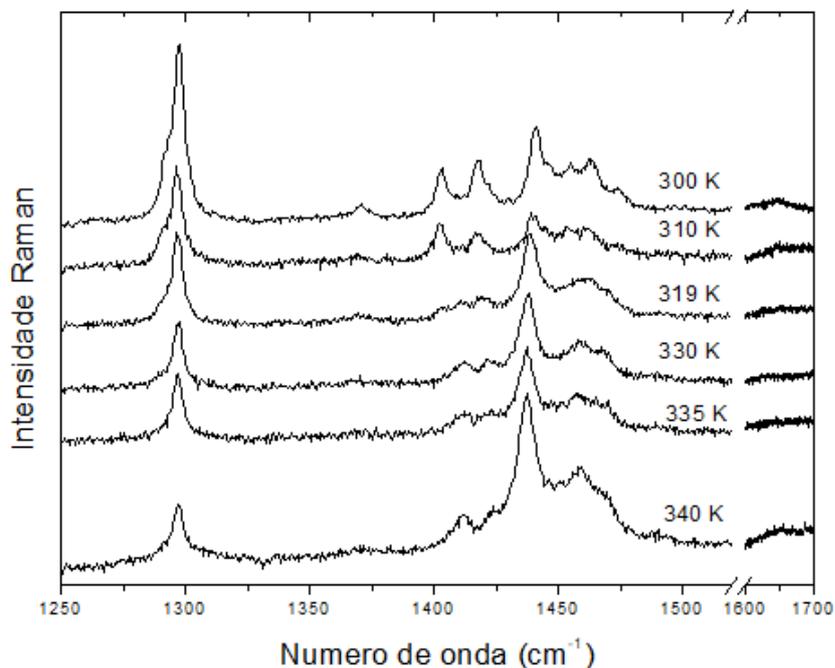
Fonte: Próprio autor

Ainda, no espectro Raman em 310 K, é observado claramente um novo pico associado a um modo centrado em 668 cm^{-1} que corresponde a uma nova fase para o cristal de ácido esteárico, pois tal pico não pertence nem ao espectro da forma B_m nem ao da forma C. Por tanto, acredita-se que esta fase nova deva pertencer ao sistema cristalino monoclinico, uma vez que a mudança ocorre essencialmente na região das vibrações correspondentes à deformações do grupo CH_2 . Por ser uma fase intermediária a denominamos de I_m e, como sua estrutura pertence ao sistema monoclinico, então atribuímos o índice “m”.

4.3.2 - Espectros Raman na região $1250\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$

A região de 1250 a 1700 cm^{-1} para geometria $Z(\text{YY})Z$ pode ser visto na Figura 21, onde de acordo com o aumento da temperatura é possível notar a diminuição da intensidade das bandas Raman. Principalmente no modo próximo a 1300 cm^{-1} que foi designado com uma dupla vibração do tipo *deformação* entre HOC e o CH_2 , ($\delta(\text{HOC}) + \delta(\text{CH}_2)$). Além do desaparecimento quase total do modo em 1371 cm^{-1} e da perda de intensidade dos dois modos em 1403 e 1417 cm^{-1} , designados *deformação* e dobramento do tipo *Scissoring* ambos do CH_2 , ($\delta(\text{CH}_2)$, $sc(\text{CH}_2)$), respectivamente.

Figura 21: Espectros Raman para a região espectral: $1250\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria $Z(\text{YY})Z$ em altas temperaturas.

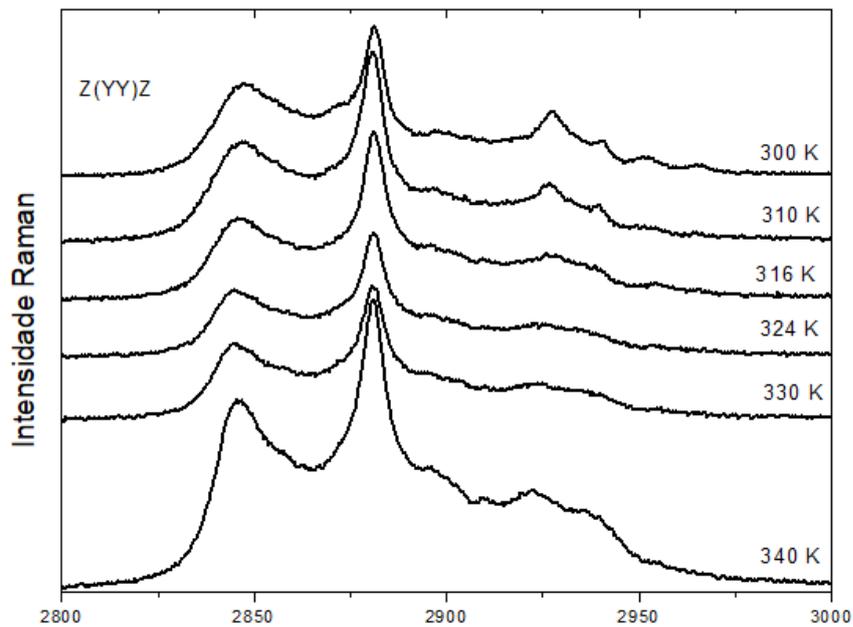


Fonte: Próprio autor

4.3.3 - Espectros Raman na região 2800 – 3000 cm^{-1}

Nesta seção, são apresentados espectros polarizados, como apresenta a Figura 22. Os espectros para região espectral 2800–3000 cm^{-1} não sofreram alterações relevantes a transição de fase apontada anteriormente. O que é observado, resume-se a um ganho nas intensidades de todas as bandas Raman em decorrência do aumento da temperatura.

Figura 22: Espectros Raman para a região espectral: 2800–3000 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(Y Y)Z em altas temperaturas.



Fonte: Próprio autor

4.4 - Espectros Raman do cristal de AE na forma B_m em altas temperaturas para a geometria Z(X X)Z

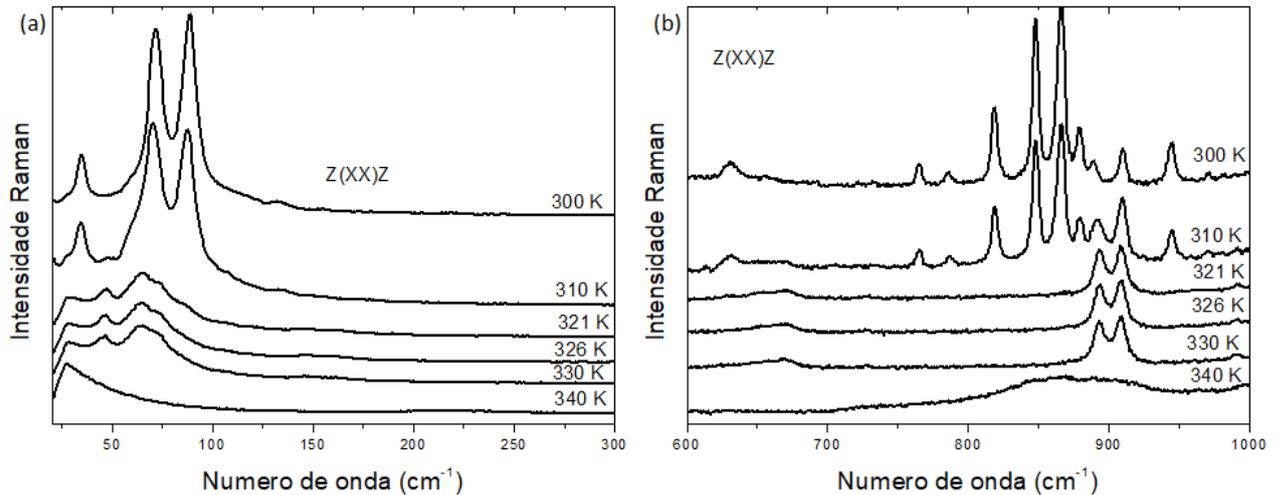
O comportamento das bandas Raman do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(X X)Z em alta temperatura será discutido a partir daqui. Apesar de poucas mudanças observadas nos modos, existem evidências que fortalecem a hipótese de uma transição de fase sofridas pelo polimorfo B_m de ácido esteárico.

4.4.1 - Espectros Raman na região 20 – 1000 cm^{-1}

Na Figura 23, são mostrados os espectros Raman polarizado na região 20–1000 cm^{-1} para a geometria Z(X X)Z com a variação de temperatura no intervalo 300–340 K. Se nota mudanças espectrais muito claras nos modos de vibração pertencentes à rede do cristal (< 200 cm^{-1}) entre 310 e 321 K. Além disso, na Figura 23b, as bandas compreendidas entre 600 e

1000 cm^{-1} , sofreram inúmeras modificações como variações nas suas intensidades e o desaparecimento de vários modos. Outro ponto importante a ser mencionado, é o desaparecimento de todos os modos intermoleculares, como pode ser observado no espectro de 340 K (Figura 23a), indicando que o cristal sofre perda total do campo cristalino (cristalinidade).

Figura 23: Espectros Raman para a região espectral: $20\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ do cristal de ácido esteárico na forma Bm para a geometria Z(XX)Z em altas temperaturas.

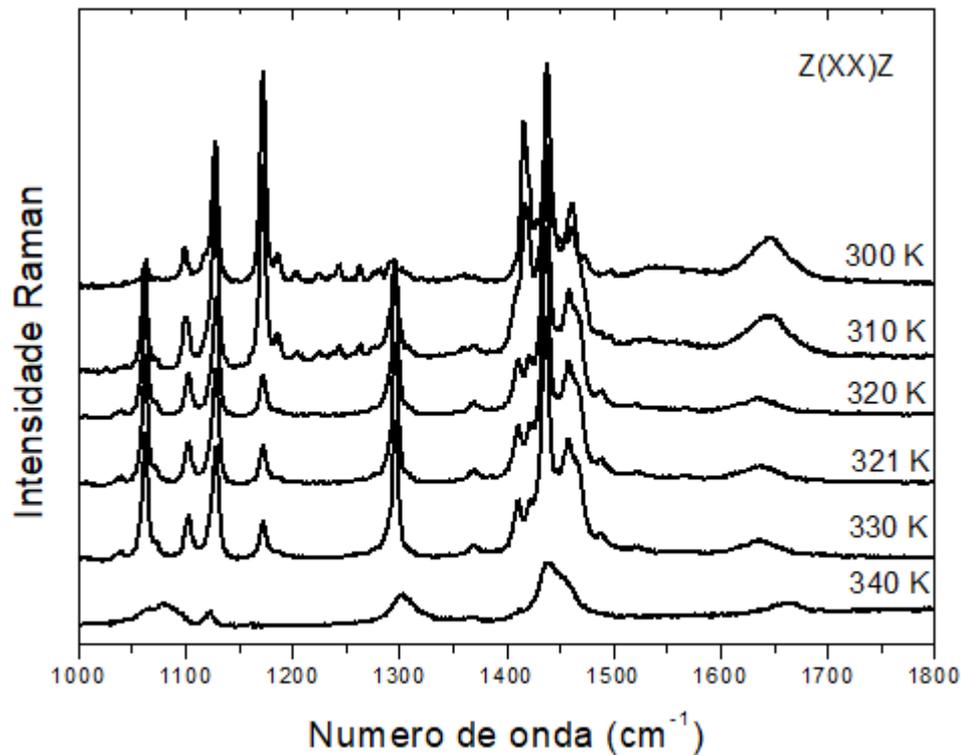


Fonte: Próprio autor

4.4.2 - Espectros Raman na região $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$

Os espectros Raman polarizados da região entre $1000\text{ e }1800\text{ cm}^{-1}$ para a geometria de espalhamento Z(XX)Z são dados na Figura 24. Com o efeito da temperatura sobre as bandas Raman, podemos muitas mudanças a partir de 10 K , como o desaparecimento de modos entre $1200\text{ e }1300\text{ cm}^{-1}$ classificados como *deformação* do HCC, ($\delta(\text{HCC})$), e perda de intensidade em vários outros modos. Que estão de acordo com os demais resultados sobre a mudança de fase que acontece

Figura 24: Espectros Raman para a região espectral: 1000–1800 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma Bm para a geometria Z(XX)Z em altas temperaturas.

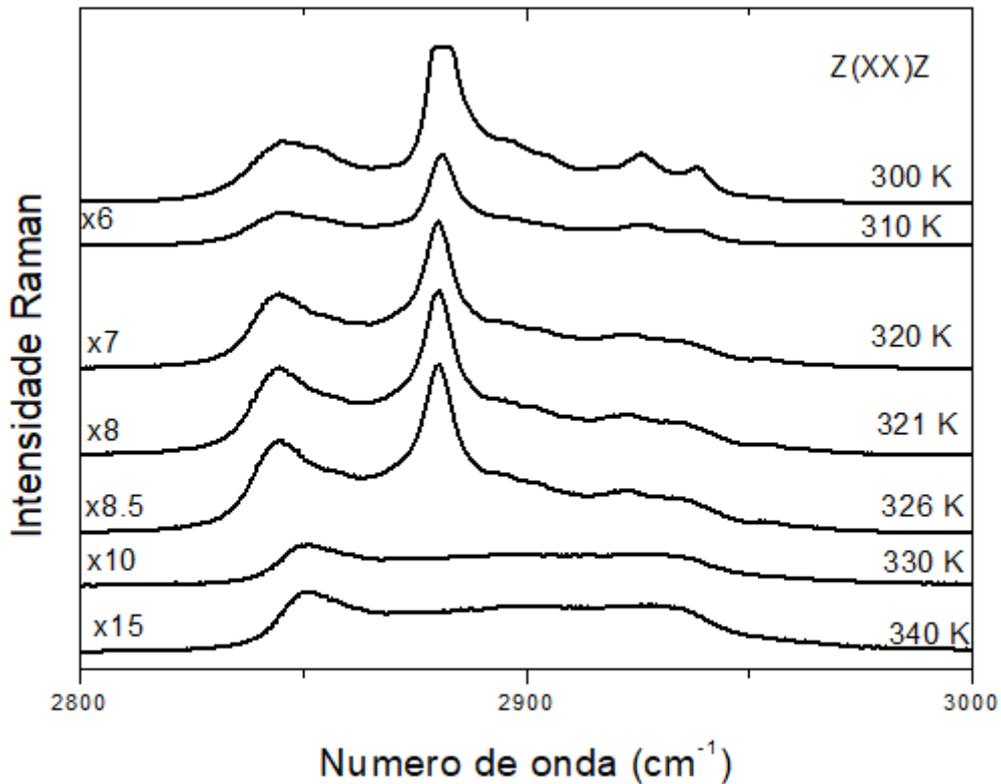


Fonte: Próprio autor

4.4.3 - Espectros Raman na região 2800 – 3000 cm^{-1}

Na Figura 25, são mostrados os espectros Raman polarizados medidos na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} para a geometria espalhamento Z(XX)Z. Na literatura, é conhecida como a região de alto número de onda, aonde localizam-se bandas Raman de ácidos graxos correspondentes aos *estiramento* das unidades CH, CH₂ e CH₃, sofreu mudança razoáveis sob variação de temperatura no experimento em altas temperaturas, como a perda da intensidade até perde-los completamente.

Figura 25: Espectros Raman para a região espectral: 2800–3000 cm^{-1} do cristal de ácido esteárico na forma B_m para a geometria Z(XX)Z em altas temperaturas.



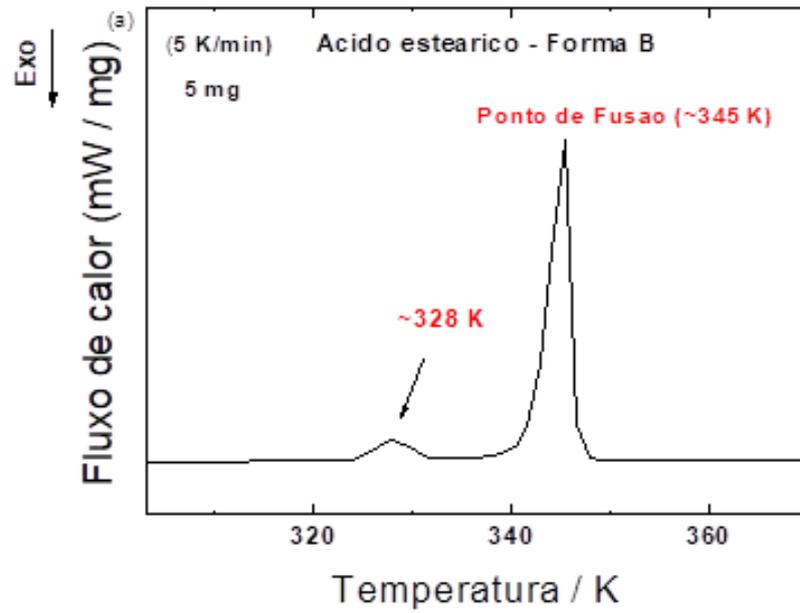
Fonte: Próprio autor

4.6 – Calorimetria exploratória diferencial (CED) do cristal de AE

Foi mencionado no capítulo 3, na seção 3.4, que a técnica de calorimetria exploratória diferencial permite obter informações sobre processos endotérmicos e exotérmicos referentes às alterações nas propriedades físicas ou químicas de determinado material, seja no estado sólido ou estado líquido. O registro das curvas de CED pode ser expresso em termos de fluxo de calor em miliWatts (mW) por miligramas (mg) *versus* temperatura em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) ou Kelvin (K).

Nos resultados de CED (Figura 26), é possível notar pelo menos uma transição de fase sofrida pelo cristal de ácido esteárico em torno de 328 K na forma de ombro e que, a partir do valor próximo de 345 K, o cristal atinge o seu ponto de fusão. Tal transição de fase é conhecida na literatura como uma transformação da forma B_m (monoclínico) para a forma C (monoclínico) [10], que é irreversível. Essas transformações também foram observadas via espalhamento Raman. Tais medidas são muito úteis para ajudar a interpretar os dados obtidos por espectroscopia Raman em altas temperaturas.

Figura 26: Curva de CED do cristal de ácido esteárico na forma B_m em baixas temperaturas.



Fonte: Próprio autor

CAPITULO 6

Conclusões

Este trabalho apresentou um estudo vibracional do cristal de AE na forma B_m em altas temperaturas por espalhamento Raman polarizado. Além disso, foi realizado o experimento de difração de raios X, o qual foi fundamental uma vez que possibilitou a identificação da fase polimórfica do AE, que se encontra na forma B_m com simetria monoclinica de grupo espacial C_{2h}^5 com quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$).

Os espectros Raman polarizados foram obtidos em condições ambiente de temperatura e pressão e todos os modos ativos foram identificados e classificados à partir de resultados de outros ácidos graxos previamente publicados na literatura. Estas classificações foram de extrema importância para estudar o comportamento do cristal em altas temperaturas.

Os espectros Raman do cristal de AE na forma B_m foram medidos em função da temperatura na faixa de 300–340 K. O efeito da temperatura promoveu muitas mudanças espectrais tanto na região de vibração da rede cristalina, bem como na região de modos internos associados com vibrações dos grupos CH_2 . Entre muitos aspectos importantes observados, podemos destacar dois bem marcantes, tais como a diminuição de intensidade em praticamente de todas as bandas e o desaparecimento de diversos modos vibracionais da rede cristalina e internos da molécula. Todas essas anomalias observadas na região 300–321 K foram associadas com pelo menos duas transformações de fase sofridas pelo cristal, as quais foram interpretadas como mudanças conformacionais. Outro importante, ocorrido entre 310 e 316 K, é o surgimento de um novo modo Raman em torno de 610 cm^{-1} para a geometria $Z(YY)Z$, que foi associado à uma fase inédita. Tal fase pode ser entendida como sendo uma transformação que ocorre entre as fases já conhecidas pela literatura (B_m e C), dessa forma, sugerimos que sua nomenclatura seja adotada por I_m (fase intermediária), e com sua estrutura pertencente ao sistema monoclinico, por isso o índice “m”. Em decorrência do surgimento desta fase nova, atribuímos um novo esquema de transformação de fase em altas temperaturas, sendo representado da seguinte forma $B_m \rightarrow I_m \rightarrow C$. Essas transformações ($B_m \rightarrow I_m \rightarrow C$) estão associadas com modificações nas ligações de hidrogênio que são responsáveis pela formação dos dímeros entre cada duas moléculas dentro da célula do cristal de ácido esteárico.

Referências

- [1] REDA , S. Y.; CARNEIRO , P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. Revista Analytica. 2007 Fevereiro/Março. Nº27. Pag 60-67
- [2] CARVALHO *et. al*, 2003; KUSS *et al*, 2007
- [3] GONÇALVES, C.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A.J.A. *Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K*. **J. Chem. Eng. Data**, v.47, n.3, p.416 – 420, 2002.
- [4] BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; *et al*. *Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short – Chain Alcohols*. **J. Chem. Eng. Data**, v.44, n.6, p.1360 – 1364, 1999).
- [5] VAND, V.; AITKEN, A.; CAMPBELL, R. K. Crystal structure of silver salts of fatty acids. *Acta Crystallographica*, v. 2, p. 398-403, 1949.
- [6] J. Giese, *Food Technology - Especial Repot*, 1996.
- [7] DESIJARU, G. R.; STEINER, T. **The Weak Hydrogen Bond in structural chemistry and biology**. Oxford University Press: Oxford, 1999.)
- [8] SOUSA, F. F. Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C [tese]. Fortaleza (CE): Universidade Federal do Ceará; 2010.
- [9] HAWLEY, G. G. **Condensed chemical dictionary**, 11ª ed. Van Nostrand Reinhold, New York, USA. 1987
- [10] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig, H.A.J. Oonk, *New J. Chem.* 31 (2007) 947.
- [11] AMOREIRA, L. J. M; JESUS, M. E. P. Física Do Estado Solido. Departamento de Física da Universidade da Beira Interior. (<http://www.dfisica.ubi.pt/~amoreira/lectnotes/fesnts.pdf>)
- [12] CARAN, R. Estrutura e Propriedade dos materiais. Campinas - SP. Universidade Estadual de Campinas. 2000.
- [13] B. D. CULLITY. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1978, 555 p.

- [14] I.S. OLIVEIRA, V.L.B. JESUS. **Introdução a Física do Estado Sólido**. São Paulo: Livraria da Física, 2005. 360p.
- [15] W. H. BRAGG, W. L. BRAGG, **X Rays and Crystal Structure**. London. G. Bell & Sons. (1915)
- [16] W. D. CALLISTER, D. G. RETHWISCH. **Materials Science and Engineering: Introduction**. 8. ed., New York: John Wiley & Sons, 2010, p. 44-149.
- [17] W.L. BRAGG, **The diffraction of X-rays by crystals**. Nobel Lecture. (1922)
- [18] G. Vergoten, G. Fleury, *J. Raman Spectrosc.* 12 (1982) 206.
- [19] BALL. W, D. **Físico Química**. 2 ed. v .2. São Paulo: Thomson Learning, 2006.
- [20] RODRIGUES, A.; GALZERANI, J. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.
- [21] SKOOG, D.HOLLER, F.; CROUCH, S. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução. 6. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- [22] C. BERNAL, C., et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 5, 2002. Disponível em: <<http://dx.Doi.org/10>>. Acesso em: 15 fev. 2018.
- [23] I. R. RODRIGUES. **Efeito de Solventes Orgânicos e da Temperatura em Filmes Multicamadas**. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [24] K. Sato, M. Okada, *J. Crystal Growth* 42 (1977) 259.
- [25] L. F. L. da Silva, T. Andrade-Filho, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J.G. da Silva Filho, G.D. Saraiva, S.G.C. Moreira, F.F. de Sousa. *The Journal of Physical Chemistry* 121 (2017) 4830–4842.
- [26] BENTO et al. 2000; TEIXEIRA et al. 2007
- [27] VOGEL-WEILL & CORSET. 1995