# ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO ÁCIDO LÁURICO EM BAIXAS TEMPERATURAS

# ANALYSIS OF BEHAVIOR OF LAURIC ACID AT LOW TEMPERATURES

Ana Paula Saraiva de Oliveira (Apresentador)[1] - Unifesspa
Lucas Gonçalves Melo(Apresentador)[2] - Unifesspa
Francisco Ferreira de Sousa (Coordenador do Projeto)[3] - Unifesspa

**Resumo:** Neste trabalho foi realizado o estudo do comportamento do cristal de ácido láurico na forma C em baixas temperaturas via espectroscopia Raman e difração de raios X. O intervalo de temperatura das medidas foi entre 300 e 38 K. As principais alterações nos espectros Raman foram observadas nas bandas Raman associadas às vibrações da rede cristalina e no surgimento de um pico associado a uma deformação do tipo *rocking* em torno de 909 $cm^{-1}$. Nas medidas de difração foram observados o surgimento e desaparecimento de picos que sugerem uma transição de fase com a diminuição da temperatura.

**Palavras-chave:** Cristal de ácido láurico, transição de fase, espectroscopia Raman.

**Abstract:** In this work study of behavior of lauric acid crystal in C form at low temperatures by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Measurements were carried out in the temperature range between 300 and 38K. Spectral changes were observed in the lattice and internal mode regions, as surging from one peak at about 909 $cm^{-1}$, that it was associated to *rocking* deformation of $CH_2$ unity. At measurements of X-ray diffraction were observed surging and appearance from peaks that can be associated to one phase transition at low temperatures.

**Keywords:** Lauric acid crystal, phase transition, Raman spectroscopy.

## 1. INTRODUÇÃO

Os ácidos graxos constituem-se como principais componentes dos óleos vegetais Amazônicos, influenciando nas suas propriedades químicas e físicas. O ácido láurico (C12:0) tem forte influência nas propriedades físico-químicas dos óleos dos quais ele pertence, principalmente daqueles em que há predominância nas suas composições químicas. Estes também podem ser chamados de gorduras láuricas. O ácido láurico atribui as gorduras laúricas alto índice de saponificação, ponto de fusão baixo e bem definido, alta resistência a oxidação enzimática e excelentes características para produção de biodiesel. No Brasil, os óleos de coco, babaçu e palmiste são as principais fontes de ácido láurico (LIMA et al, 2006; MACHADO, PAES & ANTONIASSI, 2007; VIANNI & BRAZ-FILHO, 1996).

O conhecimento das propriedades físicas e químicas de ácidos graxos pode contribui para o desenvolvimento de aplicações para os óleos vegetais. No que diz respeito à caracterização de materiais, as técnicas espectroscópicas são bastante utilizadas. Elas são muito importantes, porque possuem caráter não destrutivo, versatilidade e rapidez. Dentro das técnicas espectroscópicas, a espectroscopia Raman fornece uma

[1] Licenciada em Química. E-mail: oliveirasapaula@gmail.com.
[2] Graduando do Curso de Licenciatura Plena em Física (FAFIS/ICE/Unifesspa). Bolsista do Programa de Iniciação científica PIBIC/CNPq. E-mail: lucasmelo0.lm@gmail.com.
[3] Doutor em Física (FAMAT/ICE/Unifesspa). Bolsista de produtividade do CNPq, Nível 2. E-mail: franciscofisica@unifesspa.edu.br.

variedade de informações a respeito de um material, como por exemplo: ligações químicas, estrutura molecular, transições estruturais e transições entre níveis de energia (RODRIGUES; GALZERANI, 2012; SOUSA, 2010).

Considerando a predominância de ácido láurico em óleos vegetais com potencial de aplicação na indústria e a falta de informações sobre suas propriedades físicas, este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento dos modos normais de vibração do cristal de ácido láurico via espectroscopia Raman e análise de suas propriedades estruturais via difração de raios X em baixas temperaturas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Amostra

A amostra de ácido láurico foi adquirida no mercado por meio da empresa comercial Merck (U.S.A.) com nível de pureza maior ou igual a 99%. Para obter a fase polimórfica (forma C) estudada neste trabalho foi necessário recristaliza-la com variação de temperatura até um valor de temperatura acima do ponto de fusão e depois resfriada lentamente até um valor bem abaixo daquele.

### 2.2. Medidas de difração de raios X

A amostra em pó foi fixada a um porta amostra de silício por colagem com pasta de silicone e submetidas à incidência de um feixe de raios X. As condições de medidas foram: passo angular (2θ) igual a 0,02º, ângulo inicial igual a 5º, ângulo final igual a 50º, e velocidade angular do feixe (2θ/min) igual a 0,5 para todas os dois cristais, no modo contínuo. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku (DMAXB) configurado numa geometria Bragg-Bretano, operando em 40 kV/25 mA com um tubo de Cu-Kα e usando um monocromador de grafite.

### 2.3. Medidas dos espectros Raman

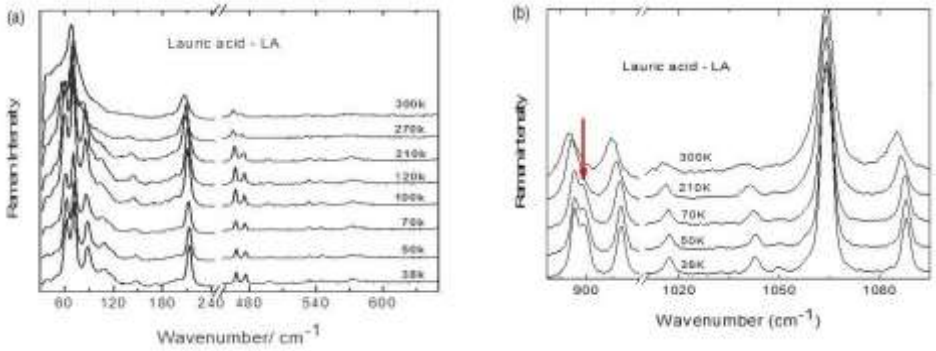
Os espectros Raman do ácido láurico obtido neste trabalho foi medido com a utilização de um sistema micro-Raman usando a geometria retro-espalhamento com um laser de Argônio da Coherent modelo 70c emitindo na linha 514,5 nm. Também foi utilizado um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 e um sistema detetor CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido. Para focar o laser na amostra foi utilizado um microscópico da marca Olympus modelo BX40, acoplado a uma câmara de vídeo, com uma lente de aumento de 20x e distância focal de 20,5 *m*m. Além destes equipamentos, foi utilizado um sistema de vácuo constituído por uma bomba de auto vácuo turbomolecular da Edwards modelo EXT 70H 24V, podendo alcançar pressões de até $2 \times 10^{-7}$ *m*bar. O Sistema de criogenia é composto por um criostato da APD Cryogenics modelo THMS 600 acoplado a um ―compressor de gás hélio de ciclo fechado‖ também da APD modelo HC-2. Os valores de temperatura foram inferidos com ajuda de um controlador da Lake Shore modelo 330 com precisão ± 0,1 K.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Espectroscopia Raman do cristal de ácido láurico na forma C em baixas temperaturas

Na Figura 1 são apresentados os espectros Raman do cristal de ácido láurico no intervalo de temperatura de 300 à 38 K. Na Figura 1a observa-se que desde os modos associados às vibrações da rede até os modos correspondentes às deformações do tipo torção e *rocking* da cadeia ocorreram poucas alterações nos modos vibracionais. Na Figura 1b pode ser observado, na região entre 880 a 1035 $cm^{-1}$, o surgimento de pequeno ombro em torno da dupla banda correspondente ao *rocking* do $CH_2$ em torno de 909 $cm^{-1}$ (GELDER, 2007).

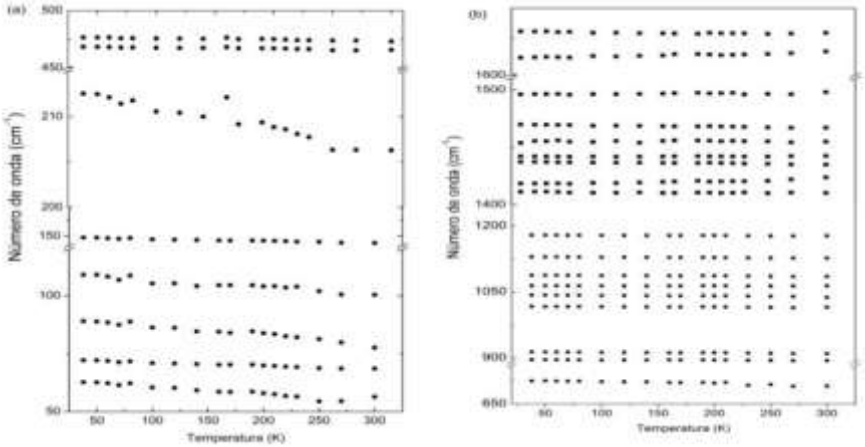
Figura 1- Espectros Raman do cristal de ácido láurico na forma C em baixas temperaturas nas regiões espectrais: (a) 50 à 700 $cm^{-1}$; (b) 885 à 1095 $cm^{-1}$.




Fonte: Próprio autor

Na Figura 2a são apresentados os modos em função da temperatura de 50 à 500 $cm^{-1}$ que são correspondentes às vibrações da rede e torção entre carbonos. As vibracionais entre 53 e 150 $cm^{-1}$ estão associados a vibrações da rede que são mais facilmente de sofrer alterações sob variação de temperatura, pois possuem acoplamentos com as ligações de hidrogênio, ligações estas que são sensíveis à variação de temperatura (SOUSA, 2015). Os modos vibracionais apresentaram comportamento linear com a diminuição da temperatura, porém, alguns deles possuem pequenas descontinuidades ~ 250 K, como por exemplo, o modo em torno de 206 $cm^{-1}$ associado à torção entre carbonos apresentou descontinuidade. Na Figura 2b encontram-se os modos associados vibrações do tipo torções e deformações da cadeia da molécula (VOGEL, 1995, 1996**)**.

Figura 2. (a) modos vibracionais em função da temperatura na região de 50 a 500 $cm^{-1}$. (b) modos vibracionais em função da temperatura na região de 650 a 1800 $cm^{-1}$.

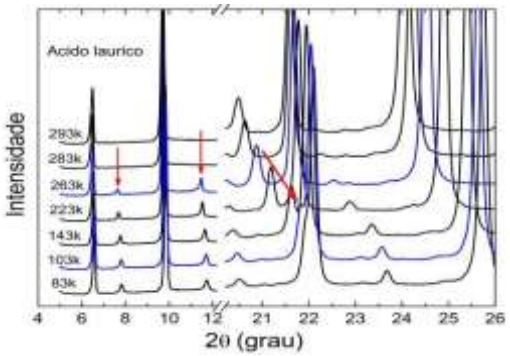



Fonte: Próprio autor

3.2. Difração de raios-X do ácido láurico em baixas temperaturas

As medidas de difração de raios X do cristal de ácido láurico em baixas temperaturas são mostradas a seguir na Figura 3. Ao analisar o espectro Raman do cristal de ácido láurico em baixas temperaturas foram observadas poucas mudanças no espectro, como: o surgimento de um ombro em uma banda associada à vibração do tipo *rocking* do $CH_2$ em trono de 210 K. Mas, ao analisar os padrões de difração do ácido láurico em baixas temperaturas é possível observar algumas mudanças com o abaixamento da temperatura a partir de 263 K. Estas modificações nos padrões podem ser vistas claramente entre 263 e 103 K (em azul), em que é observado o surgimento de picos na região de baixo (2Θ: 5 a 15°) e, médio ângulo (2Θ: 20 a 30º) em que um outro pico desaparece, o qual encontra-se destacado por uma seta inclinada (em vermelho). Essas mudanças observadas nos padrões de difração com a variação de temperatura sugerem que o ácido láurico sofre uma transição de fase com o abaixamento da temperatura.

Figura 3. Padrões de difração do ácido láurico em baixas temperaturas.




Fonte: Próprio autor

## 4. CONCLUSÃO

Analisaram-se os espectros Raman dos cristais de ácido láurico sob o resfriamento desde a temperatura ambiente até o valor mais baixo (38K). As mudanças observadas nos modos foram: aumento de intensidade nas bandas, leves descontinuidades e surgimento de um pico associado a um *rocking* do $CH_2$. Tais mudanças nos espectros podem ser traduzidas como consequência do efeito do resfriamento e podem estar ligadas alguma mudança na configuração dentro do cristal. O padrão de difração do ácido láurico apresentou mudanças com o abaixamento da temperatura com o surgimento de picos em 263 K e o desaparecimento de um pico próximo a 103 K. Estas alterações nos padrões de difração do ácido láurico sugerem uma transição de fase sofrida pelo ácido láurico, mas sem modificação na estrutura da célula unitária.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Universidade Federal do Ceará (UFC).

## REFERÊNCIAS

GELDER J, GUSSEM K, VANDENABEELE P, MOENS L. Reference database of Raman spectra of biological molecules. **J. Raman Spectrosc**. v.38p..1133–1147, 2007

LIMA, O.R.J. et al. Biodiesel de babaçu (orbignya sp.) Obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, jan., 2007

MACHADO, C.G. CHAVES, P.B.J. ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, n. 308, p. 463-470, julho, 2006.

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. SOUSA, F.F. **Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C**. Tese de Doutorado- Programa de Pós Graduação em Física, UFC, Fortaleza (CE), 2010.

VIANNI, R. BRAZ-FILHO, R. Ácido graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química nova**, v, 19, n.4, p. 400-407, 1996.

VOGEL-WEILL C, CORSET J. Espectres infrarouge et Raman de l'acide stéarique et d'une série d'acides gras forme C: modes de squellete, couplage des modes longitudinaux acoustiques (LAM1,LAM3) avec les modes dans le plan de la liaison hydrogéne du dimére en dessous de 700 cm-1. **Spectrochimica Acta Part A**. v.51, p. 2357-2377, 1995.

VOGEL-WEILL C, GRUGER, A. Etude de la conformation des acides n-nonanoique, Z et E-9 octadecenoiques à 90 K par spectrométries infrarouge et Raman II — Etude de la conformation des chaines

hydrocarbonées des acides Z et E-9 octadecenoiques à 90 K par spectrométrie infrarouge et Raman. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**.v.52, p. 1737-1755, abril, 1996.