ESTUDO DO CRISTAL DE ÁCIDO MIRÍSTICO POR ESPALHAMENTO RAMAN

STUDY OF MYRISTIC ACID CRYSTAL BY RAMAN SCATTERING

Lucas Gonçalves Melo[1] - Unifesspa
Francisco Ferreira de Sousa[2] - Unifesspa

Resumo: O trabalho consiste no estudo das propriedades vibracionais do cristal de ácido mirístico na forma C em condições de baixas temperaturas via espectroscopia Raman. As bandas Raman em função da temperatura mostraram várias modificações como descontinuidades e aparecimento de modos, as quais foram observadas entre 150 e 85 K. Medidas de difração de raios X, também variando temperatura, foram realizadas e apresentaram mudanças que estão associadas ao aparecimento de planos cristalinos, corroborando bem os resultados Raman. A partir dos resultados obtidos por difração e espectroscopia Raman, foi possível identificar pelo menos uma transição de fase do tipo conformacional.

Palavras-chave: cristal de ácido mirístico, transição de fase, difração de raios X e espalhamento Raman.

Abstract: The study of the vibrational properties of myristic acid crystal in C form under low-temperature conditions by Raman spectroscopy is aim this work. Raman bands as a function from temperature have shown various modifications as discontinuities and appearance of modes, which were observed between 150 and 85K. X-ray diffraction measurements also varying the temperature were carried out, and presented changes which are associated to surging of crystalline planes, corroborating well the Raman results. From the results obtained by diffraction and Raman spectroscopy it was possible to identify at least one phase transition of the type conformational.

Keywords: Myristic acid crystal, phase transition, X-ray diffraction and Raman scattering.

1. INTRODUÇÃO

Muitos esforços na busca da compreensão de propriedades físicas de ácidos graxos foram realizados ao longo dos anos, mesmo assim várias dessas propriedades ainda continuam desconhecidas. Além disso, 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 em diversos ramos científicos e tecnológicos.

Ácidos graxos monocarboxílicos são sistemas moleculares que podem ser de cadeias curta, média e longa sendo representados pela formula química geral $CH_3(CH_2)_{n+2}COOH$, onde *n* pode ser ímpar ou par. Eles podem ser encontrados na fase cristalina em diversas formas polimórficas classificando-se da seguinte forma: se *n* for par cristalizam-se nas formas A, B, C e E; e se *n* for ímpar podem ocorrer as formas A', B', C' e E' [1].

O ácido graxo estudado neste trabalho é o ácido mirístico, sendo um acido monocarboxilado e saturado, também conhecido por seu nome químico de ácido tetradecanóico e sua formula química $CH_3(CH_2)_{12}COOH$.

O ácido mirístico é uma substância pode ser encontrada em diversos óleos vegetais amazônicos, entre eles: no óleo de palmiste, no óleo de macaúba e no óleo de babaçu. Esse derivado, assim como, os ácidos láurico e palmítico, não elevam o colesterol. Os ácidos láurico, mirístico e caprílico, entre outras, são substâncias que auxiliam na perda de peso e, ao mesmo tempo, trazem muitas vantagens à saúde [2].

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

Este trabalho é voltado para o estudo experimental das propriedades vibracionais e estruturais do cristal do ácido mirístico na forma C em condições de baixas temperaturas com objetivo de sua estabilidade, bem como compreender os mecanismos sofridos pelo cristal durante o processo de transformação ao passar desta fase polimórfica para outra fase. Por este motivo, realizaram-se experimentos de difração de raios X e de espectroscopia Raman variando a temperatura deste 300 até 14 K.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de ácido mirístico 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 variar a temperatura do cristal até um valor superior ao do ponto de fusão e, em seguida, resfriado lentamente até um valor abaixo da temperatura ambiente, obtendo assim a forma C.

As medidas de difração de raios X em condições ambiente e em baixas temperaturas foram realizadas no Laboratório de raios X do Departamento de Física da UFC. As condições de medidas foram as seguintes: passo angular (2θ) igual a 0,02º, ângulo inicial (2θ) igual a 3º, ângulo final (2θ) igual a 45º, e velocidade angular do feixe (2θ/min) igual a 0,5 para todas as amostras, no modo contínuo.

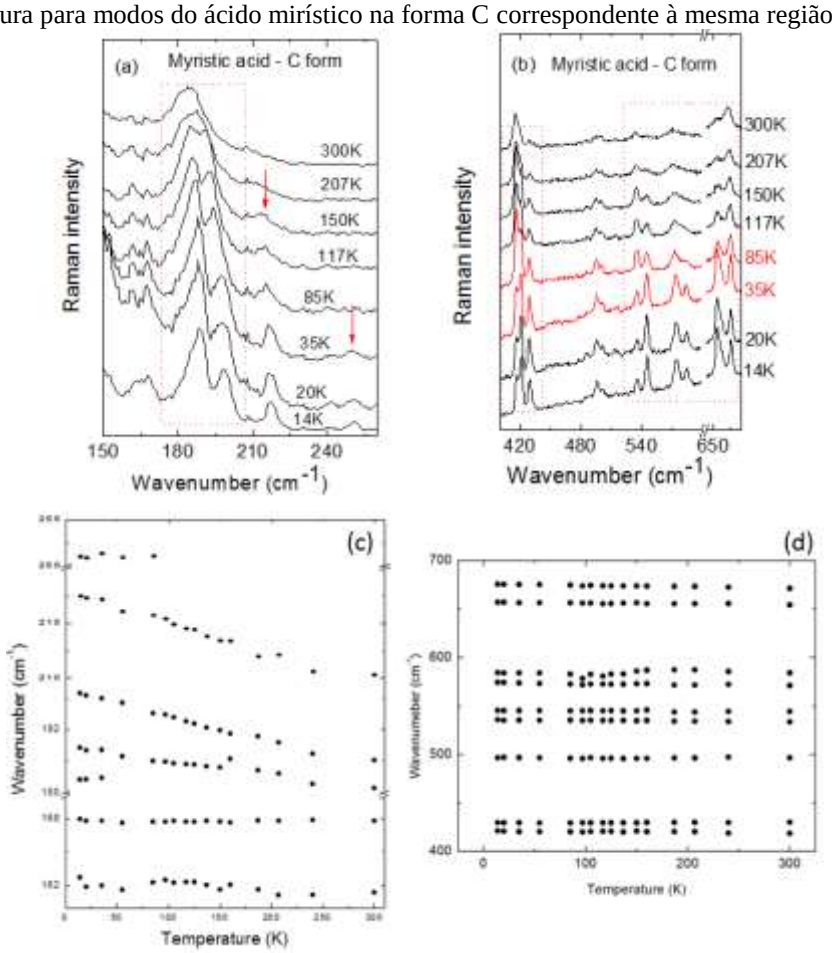
Os espectros Raman do cristal de ácido mirístico foram medidos com a utilização de um sistema micro-Raman usando a geometria retro-espalhamento (back-scattering) com um laser de Argônio da Coherent modelo 70C emitindo na linha 514,5 nm. Também foi utilizado um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 e um sistema detetor CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido. 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 x 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

Os espectros Raman do cristal de ácido mirístico na forma C em baixas temperaturas são apresentados na Figura 1a e b, na região espectral 150–700 cm^{-1} desde a temperatura ambiente (T=300 K) até a temperatura mais baixa do experimento (14 K). O efeito da temperatura sobre muitas bandas, como mudanças nas intensidades (inclusive inversão de intensidade), descontinuidades de modos e o aparecimento de novas bandas, pode ser claramente observado nas Figuras 1 (a-d). Na mesma Figura 1(a), também pode ser visto o aparecimento de duas bandas Raman, como aquelas indicadas pelas duas setas (em vermelho). Apesar de mostrado aqui, mas outras regiões espectrais (700-1660 cm^{-1}) foram medidas e apresentaram modificações tanto no perfil das bandas como no aparecimento de modo vibracional.

Como pode ser observado, há um conjunto de modificações presentes no comportamento dos modos normais de vibração durante a variação de temperatura do cristal desde 300 até 14 K, as quais podem ser interpretadas como uma transição de fase estrutural do tipo conformacional, porque as mudanças espectrais não são muito bruscas. Esta transição conformacional, muito provavelmente, aconteça porque a molécula deve adotar nova configuração dentro da célula unitária, que pode ser entendida como rotação ou *twisting* em consequência de rearranjos nas ligações (entre os grupos COOH) admitidos devido ao resfriamento, sem que haja modificação na simetria do cristal de ácido mirístico.

Figura 1: Espectro Raman para as bandas de baixas frequências (região espectral: 150–700 cm^{-1}) e número de onda *vs.* temperatura para modos do ácido mirístico na forma C correspondente à mesma região espectral

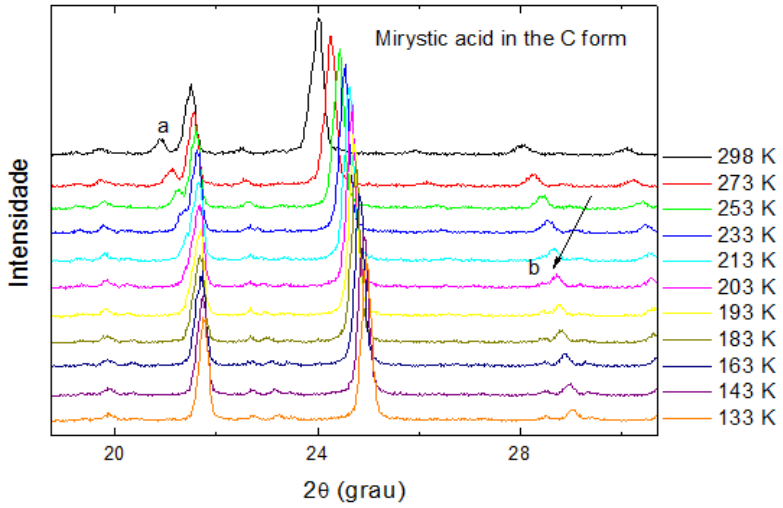


Fonte: Próprio autor

Difração de Raio-X

Na figura 2 é mostrado o padrão de difração do cristal do acido mirístico por difração de Raio-X que vai da região angular de 18 a 30º(2θ). As mudanças observadas como o desaparecimento do modo identificado e definido com 'a' e o surgimento de outro modo também definido como 'b' na figura, corroboram com o que foi mostrado pela espectroscopia em que houve uma transição de fase conformacional sofrida dentro da molécula da celular unitária sem afetar suas propriedades.

Figura 2: Padrão de difração do cristal de acido mirístico, região angular: 18- 30º (2θ).



Fonte: Próprio autor

4. CONCLUSÃO

Por meio dos experimentos de espalhamento Raman em baixas temperaturas e, por meio da análise das bandas espectrais Raman, foi possível notar um conjunto de modificações nas bandas vibracionais do cristal, como aumento e diminuição simultâneos nas intensidades e o aparecimento de pelo menos três modos vibrações, principalmente na região de baixas frequências (baixo número de onda: 150–700 cm^{-1}) e na região de médias frequências (1268 e 1660 cm^{-1}). Estas mudanças podem estar associadas a uma mudança conformacional sofrida pela molécula dentro da célula unitária, que pode ser entendida como rotação ou *twisting* em consequência de rearranjos nas ligações (entre os grupos COOH), sem que haja modificação na simetria do cristal de ácido mirístico.

AGRADECIMENTOS

Nós agradecemos ao CNPq pela bolsa de iniciação de científica, a UNIFESSPA pelo apoio logístico na realização de atividades atreladas ao plano de trabalho e a UFC pela realização dos experimentos de difração de raios X e espalhamento Raman.

REFERÊNCIAS.

[1] MORENO, E., CORDOBILLA, R., CALVET, T., CUEVAS-DIARTE, M.A., GBABODE, G., NEGRIER, P., MONDIEIG, D., OONK, H.A.J. **New Journal of Chemistry**. 31, 947-957, 2007.

[2] FARIA, J.P. *et al.*, “Caracterização química da amêndoa de coquinho-azedo (*Butia capitata* var *capitata*)”, Revista Brasileira de Fruticultura, v.30, n.2, 2008.