



ESTUDO DO CRISTAL DE ÁCIDO DECANÓICO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIAS RAMAN E NO INFRAVERMELHO

Jhuliana da Silva Santanna¹ - Unifesspa
Layana Aquino Moura² – Unifesspa
Francisco Ferreira de Sousa³ – Unifesspa

Agência Financiadora: CNPq e CAPES

Eixo Temático/Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada

1. INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sido realizados ao longo dos anos, visando o maior entendimento das propriedades físicas de ácidos graxos [1,2], ainda assim muitas dessas propriedades continuam desconhecidas. Existe alguns ácidos graxos que ainda não foram estudados, principalmente no que tange 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 sendo representados pela fórmula química geral $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{COOH}$, onde n pode ser ímpar ou par, sendo esta paridade a responsável pela forma polimórfica que a molécula irá assumir. Eles podem ser encontrados 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' e C' [3].

Um estudo espectroscópico do cristal de ácido decanóico (10:0, ácido cáprico) na forma C submetido às condições ambiente de temperatura e pressão usando as técnicas experimentais de difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho é apresentado neste trabalho. A partir da difração de raios X foi possível identificar a fase do cristal. Em seguida, foram medidos os espectros Raman entre 25 e 3000 cm^{-1} . Com relação aos espectros de infravermelho, os mesmos foram medidos na região espectral $150\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Todos os modos vibracionais Raman ativo e no infravermelho ativo foram classificados com a ajuda da literatura que trata do estudo especializado que reporta dados de outros ácidos graxos de mesma natureza molecular.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de ácido cáprico (AC) 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. O cristal de AC foi obtido simplesmente pelo aquecimento da amostra até $80\text{ }^\circ\text{C}$ e em seguida resfriado até em torno de $20\text{ }^\circ\text{C}$.

As medidas de difração de raios X, as amostras em pó foram fixadas com ajuda de um porta amostra de silício por colagem com pasta de silício e submetidas à incidência de um feixe de raios-X. As condições de medidas devem ser: passo angular (2θ) igual a $0,02^\circ$, ângulo inicial (2θ) igual a 5° , ângulo final (2θ) igual a 45° , e velocidade angular do feixe ($2\theta/\text{min}$) igual a 0,5 para todas as amostras, no modo contínuo. O equipamento utilizado será um difratômetro *Rigaku* (DMAXB) configurado numa geometria Bragg-Bretano

¹Mestranda do Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ/ICE/Unifesspa). Bolsista da CAPES. E-mail: jhuliana@unifesspa.edu.br

²Graduanda em Engenharia dos Materiais (FEMAT/IGE/Unifesspa). Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. E-mail: layanamoura12@gmail.com

³Doutor em Física (FAMAT/ICE/Unifesspa). Bolsista de produtividade do CNPq, Nível 2. E-mail: franciscofisica@unifesspa.edu.br

também conhecida como geometria focalizante [3], operando em 40 kV/25 mA com um tubo de Cu-K α e usando um monocromador de grafite.

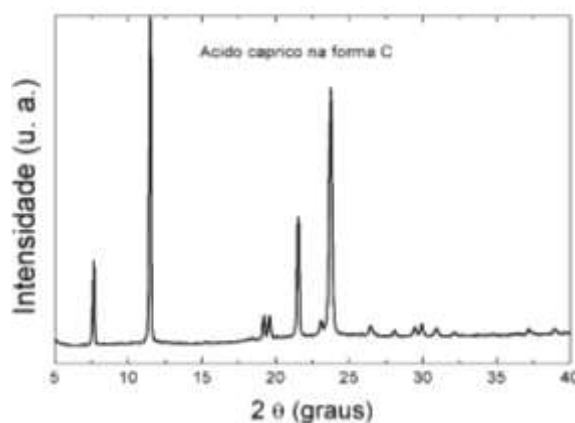
Os espectros Raman do cristal de AC obtidos neste trabalho foram medidos com a utilização de um sistema micro-Raman usando a geometria retro-espalhamento (*back-scattering*) com um laser de Argônio da Coherent modelo 70c emitindo na linha 514,5 nm. Também foi utilizado um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 e um sistema detetor CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido. A fenda foi ajustada de modo a obter medidas espectrais com resolução de aproximadamente $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Para focar o laser na amostra foi utilizado um microscópio 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.

Os espectros de absorção no infravermelho do cristal foram obtidos com um espectrômetro da marca Bruker modelo VERTEX 70v com seguintes condições de medidas, 256 *scans* de 60 segundos cada e com resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O padrão de difração foi medido na região angular entre 4 e 50° (em 2θ). A partir dos resultados experimentais e de dados encontrados na literatura pode-se afirmar que o cristal em estudo encontra-se com simetria monoclinica e na forma C, pertencendo ao grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5) com quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$). Esta fase é a mais estável quando aquecida até valores de temperatura próximos ao do ponto de fusão, enquanto que outras fases sofrem mudanças de fase polimórfica passando sempre para a forma C. No processo inverso ao aquecimento a amostra é resfriada e a forma C persiste devido a sua estabilidade térmica em altas temperaturas [3]. A medida de difração de raios X do cristal de ácido cáprico é apresentada na Figura 1.

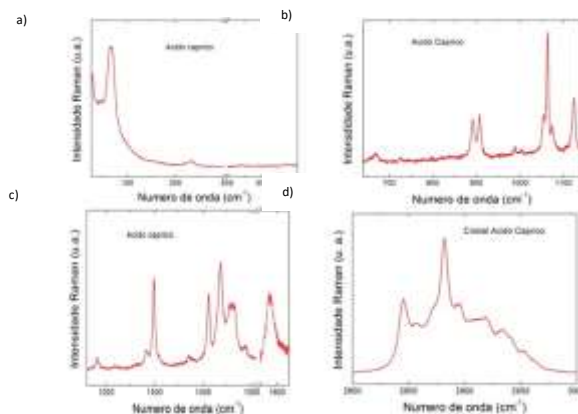
Figura 1- Padrão de difração do cristal de ácido cáprico na forma C.



Fonte: Autor

Os espectros Raman do cristal de ácido cáprico na forma C em temperatura ambiente ($T=300\text{K}$) são mostrados na Figura 2, referentes à região espectral entre 25 e 3000 cm^{-1} . Usualmente, as bandas de cristais de ácidos graxos, seja ele saturado ou insaturado, aparecem contidas nesta região, as quais correspondem aos modos de vibração da rede cristalina (ou modos externos) compreendidos entre 25 e 150 cm^{-1} e aos modos internos da molécula contidos na região espectral $150\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Com relação à segunda região, a mesma pode ser dividida em duas outras regiões, em que a primeira é $150\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ (chamada de média frequência) que possui bandas associadas com vibrações do tipo: torções e deformações da cadeia esquelética ($\tau(\text{CCCC})$, $\delta(\text{CCC})$ e $\delta(\text{CCO})$); estiramentos (*stretching*) da ligação C–C, $\nu(\text{CC})$; deformações do tipo *twisting*, *rocking* e *wagging* das unidades HCC, CH_2 e CH_3 ; deformações do tipo *scissoring* do grupo CH_2 ; e por último, tem-se em torno de 1580 cm^{-1} a vibração associada com o *stretching* da carbonila, $\nu(\text{C=O})$ [4]. A segunda é a região de alto número de onda (ou alta frequência) cujos valores estão dentro do intervalo $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, aonde se encontram os modos vibracionais relacionados aos *stretchings* (simétricos ou assimétricos) das unidades CH, CH_2 e CH_3 [4].

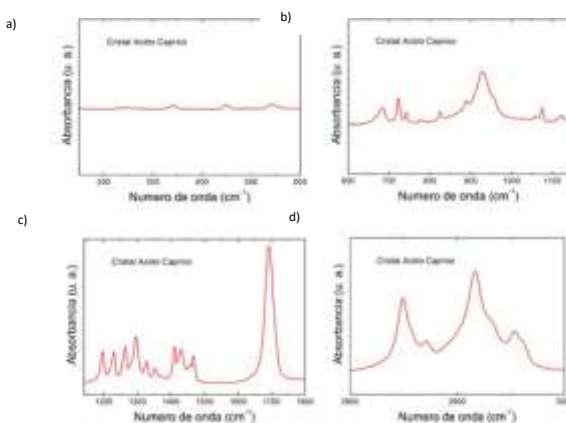
Figura 2- Regiões espectrais: a) 25–630 cm^{-1} ; b) 630–1130 cm^{-1} ; c) 1160–1650 cm^{-1} ; e d) 2800–3000 cm^{-1} .



Fonte: Autor

Os espectros correspondentes aos modos no infravermelho ativos do cristal de ácido cáprico na forma C em temperatura ambiente ($T=300\text{K}$) são dados na Figura 3.

Figura 3 - Regiões espectrais: a) 150–630 cm^{-1} ; b) 630–1140 cm^{-1} ; c) 1160–1800 cm^{-1} ; e d) 2800–3000 cm^{-1} .



Fonte: Autor

Como tais espectros de infravermelho foram medidos a partir de 200 cm^{-1} , então os modos de vibração da rede cristalina não estão apresentados neste trabalho. Para valores acima deste valor até em torno de 1300 cm^{-1} , assim como na discussão dos modos Raman ativo, muitas bandas são associadas às torções e deformações da cadeia carbônica ($\tau(\text{CCCC})$, $\delta(\text{CCC})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CCO})$, $\tau(\text{HOCC})$ e $\tau(\text{HCCH})$), bem como misturas destes tipos de vibrações com contribuições de *stretchings* da ligação C–C, $\nu(\text{CC})$ [4]. Na região entre 1300 e 1400 cm^{-1} , são observadas bandas designadas às vibrações do tipo *scissoring* do grupo CH_2 , enquanto que para valores acima, tem-se uma banda bastante intensa centrada em torno de 1690 cm^{-1} que é devido ao estiramento da carbonila, $\nu(\text{C=O})$ [4]. Por fim, na região de alta frequência (2800–3000 cm^{-1}), podem ser encontrados os *stretchings* simétricos ou assimétricos das unidades CH , CH_2 e CH_3 [4], semelhante ao que ocorre nas vibrações dos modos Raman ativo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi realizado um estudo de difração de raios X e espectroscopias Raman e no infravermelho no cristal de ácido decanóico na forma C. O experimento de difração foi importante, em razão de possibilitar a identificação da fase polimórfica do ácido cáprico, o qual se encontra na forma C com simetria monoclinica e grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5) com $Z = 4$. Com ajuda da literatura, verificou-se que os valores dos parâmetros rede a , b e c são aproximadamente iguais a 9,604; 4,953; 42,30 Å e ângulo $\beta = 139,78^\circ$. Os espectros Raman também foram obtidos e todos os modos vibracionais foram identificados e classificados tendo como base em resultados anteriormente publicados de espectroscopia Raman sobre outros ácidos graxos de mesma espécie. De forma geral, foi obtida uma boa concordância entre os resultados obtidos através com espectroscopia no infravermelho e com espalhamento Raman, apresentando apenas algumas variações nas posições e intensidade dos picos, isso pode ser explicado pelo fato do centro de inversão existente como

elemento de simetria separar os modos Raman ativo dos modos infravermelho ativo, isto é, um não possui atividade ótica no outro.

REFERÊNCIAS.

- [1] M. Bonini, E. Fratini, P. Baglioni, *Mat. Sci. Eng. C* 27 (2007) 1377.
- [2] C.S. Chen, X.H. Chen, L.S. Xu, Z. Yang, W.H. Li, *Carbon* 43 (2005) 1660.
- [3] 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.
- [4] 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, *J. Phys. Chem.* 121 (2017) 4830.