



ESTUDO TERMODINÂMICO DO CRISTAL DE ÁCIDO ESTEÁRICO NA FORMA B_m

Lucas Gonçalves Melo¹ – Unifesspa
Francisco Ferreira de Sousa² – Unifesspa

Agência Financiadora: CNPq e CAPES

Eixo Temático/Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada

1. INTRODUÇÃO

Muitos esforços na busca da compreensão e medidas de propriedades físicas de ácidos graxos foram realizados ao longo dos anos desde o final da década de 40 [1], mesmo assim várias propriedades ainda continuam desconhecidas. Atualmente há algumas propriedades que ainda não foram estudadas, tais como propriedades estruturais, elétricas, dielétricas e óticas, as quais podem contribuir efetivamente nos diversos ramos científicos e tecnológicos.

Ácidos graxos, neste caso monocarboxiliados saturados, são sistemas moleculares que podem ser de cadeias curta, média e longa sendo representados pela fórmula química geral $CH_3(CH_2)_{n+2}COOH$, onde n pode ser ímpar ou par. 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' [2].

Neste trabalho, é proposto um estudo da estabilidade termodinâmica do cristal de ácido esteárico (18:00, ácido octadecanóico) na forma B_m (monoclínico) via espalhamento Raman e difração de raios X com a variação de temperatura na faixa de 300 até 10 K. Os espectros Raman em função da temperatura foram obtidos na região espectral de 50–1680 cm^{-1} . Adicionalmente, padrões de difração foram medidos na região angular 5–30° (2θ) sob condições de resfriamento, mas somente até a temperatura do Nitrogênio líquido (83 K). A partir da obtenção dos resultados, uma análise rigorosa dos modos normais de vibrações em função da temperatura com intuito de avaliar vários efeitos induzidos pela variação da temperatura, como mudanças no comportamento de cada modo associados aos grupos químicos da molécula de ácido e da anarmonicidade do cristal, também é realizada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de 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. Em seguida o cristal na conformação B_m foi obtido pelo método de recristalização de materiais orgânicos conhecido como evaporação lenta do solvente orgânico, no qual utilizou-se o clorofórmio como solvente.

Os espectros Raman polarizado do cristal de ácido esteárico 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 detector 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 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. Para realizar os experimentos em baixas temperaturas, foi necessário neste caso um sistema de vácuo constituído por uma

¹Graduando do Curso de Licenciatura em Física (FAFIS/ICE/Unifesspa). Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. E-mail: lucasmelo0.lm@gmail.com

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

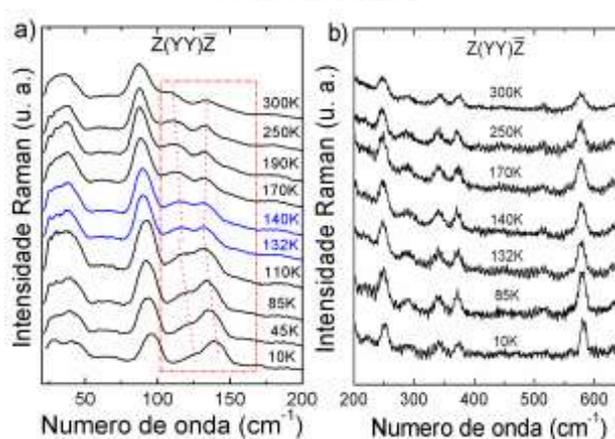
bomba de auto vácuo turbomolecular da Edwards modelo EXT 70H 24V, podendo alcançar pressões de até 2×10^{-7} mbar. O Sistema de criogenia é composto por um criostato da APD *Cryogenics* modelo THMS 600 acoplado a um “compressor de gás hélio de ciclo fechado” também da APD modelo HC-2. Este conjunto permite baixar a temperatura da amostra desde 300 K até valores próximos à 7 K. Os valores de temperatura podem ser inferidos com ajuda de um controlador da Lake Shore modelo 330 com precisão $\pm 0,1$ K.

Com relação as medidas de difração de raios X, as amostras em pó foram fixadas a 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 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. O difratômetro possui um sistema de baixas temperaturas acoplado que permite alcançar temperaturas até em torno de 85 Kelvin.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros Raman (Z(Y \bar{Y})Z) do cristal de ácido esteárico na forma B_m em função da temperatura medidos na região espectral 25–650 cm^{-1} são apresentados na Figura 1.

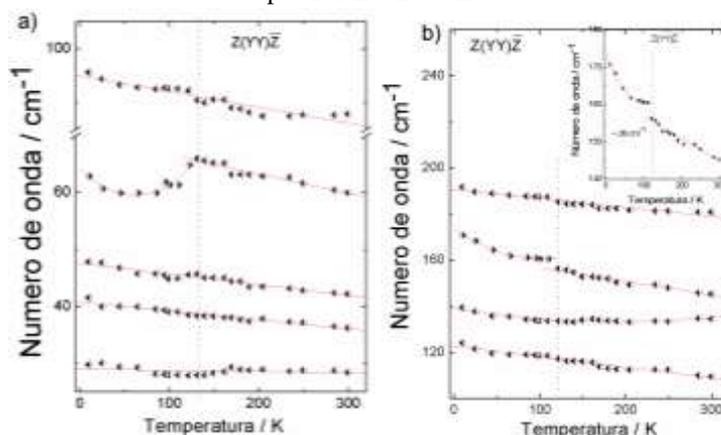
Figura 1: Espectro Raman para as bandas de baixas frequências (região espectral: 25–600 cm^{-1}) do cristal de ácido esteárico na forma B.



Fonte: Próprio autor.

O efeito da temperatura provocou mudanças sobre muitas bandas, tais como mudanças nas intensidades e nos deslocamentos de modos vibracionais. De fato, foram observadas várias modificações como a inversão de intensidade entre duas bandas vizinhas localizadas entre 100 e 150 cm^{-1} as quais são destacadas com um retângulo tracejado em vermelho. É possível identificar ainda outras mudanças como largos deslocamentos e fortes discontinuidades (~ 120 K) no comportamento alguns modos de vibração, como o que ocorre com o modo em torno de 60 cm^{-1} (Figura 2a) e com outro modo por volta de 145 cm^{-1} (Figura 2b). Tais comportamentos podem ser avaliados melhor quando observamos os “plots” do número de onda (ω) vs. temperatura (T) da Figura 2, no qual também contém o comportamento de todos os modos correspondentes a região espectral 25–650 cm^{-1} . Como pode ser observado na própria figura, a maior parte dos modos possui comportamento próximo de uma reta, sendo que dois deles possuem fortes anomalias incluindo uma dinâmica não-linear, sendo portanto melhor ajustados com função não-linear.

Figura 2: Número de onda vs. temperatura para modos do ácido esteárico na forma B correspondente à mesma região espectral: 20–200 cm^{-1} .



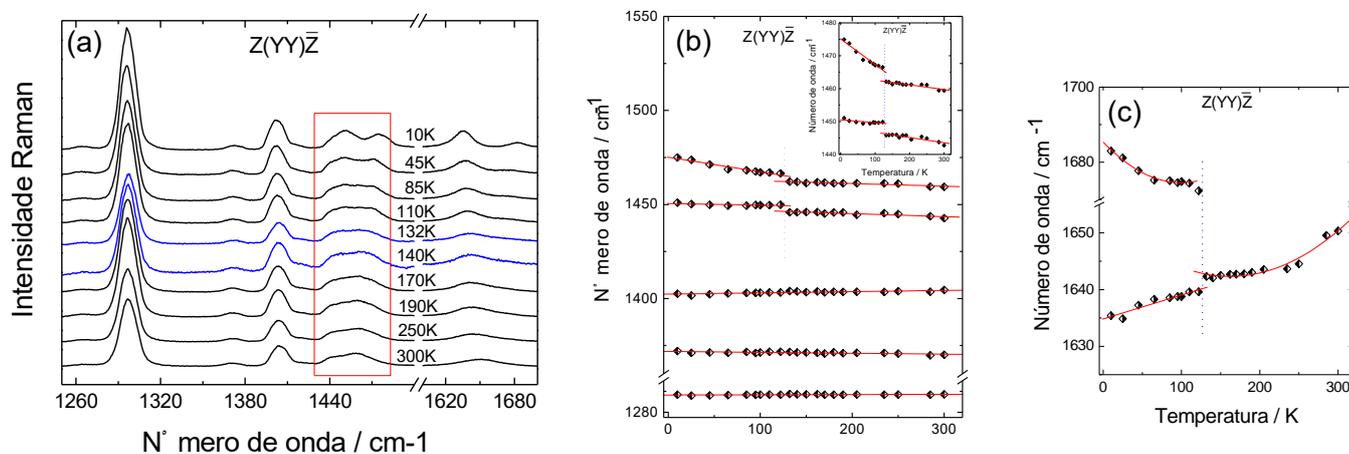
Fonte: Próprio autor

Em seguida, a Figura 3 mostra os espectros Raman entre 1260 e 1700 cm^{-1} , incluindo o comportamento de cada modo vibracional através dos “plots” de $\omega \times T$ para todas as temperaturas. As principais alterações nos espectros, estão em destaque no retângulo vermelho, como pode ser visto na Figura 3a. Essas mudanças ocorrem em dois modos no intervalo 1400–1500 cm^{-1} que sofrem com uma forte descontinuidade, mas todos os valores de ω foram ajustados com uma função linear tanto antes como depois desta descontinuidade, como observado em Figura 3b. Na Figura 3c é mostrado o comportamento do modo da carbonila (C=O), o qual parece ser muito sensível ao efeito da temperatura, pois sofre um largo deslocamento e um forte “split” em torno de 120 K. Além destas anomalias, é muito visível o seu comportamento não-linear com a variação da temperatura para todo o experimento.

Vale destacar que todas essas anomalias ocorridas nas bandas Raman do cristal de ácido esteárico na forma B_m pode está associado com uma transição conformacional, por se tratar de modificações do tipo: inversões de intensidade de bandas e descontinuidades no comportamento de modos sob a diminuição de temperatura. O que significa que o efeito da temperatura deve está provocando apenas um rearranjo nas ligações de hidrogênios entre os dímeros responsáveis pela formação do cristal.

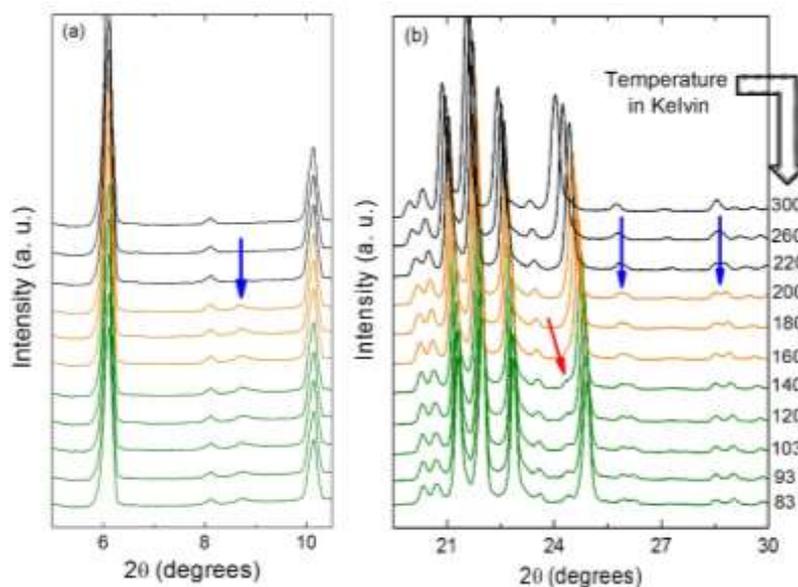
As medidas dos padrões raios X, estão apresentadas na Figura 4 logo abaixo. Os padrões foram medidos de 300 à 83 K na região angular de 5–30° (2θ). Todas as principais mudanças estão em destaques por meios de várias setas (para baixo), em que as setas em azul indicam o início de um evento e a seta em vermelho aponta o seu térmico, o que deve está associado com a transição de fase observada a partir do estudo dos espectros Raman em função da temperatura. Como pode ser visto na própria figura, tais modificações ocorrem predominantemente em torno da faixa temperatura 200–140 K.

Figura 3: Em (a): espectros Raman para a região espectral: 1250–1680 cm^{-1} ; Número de onda vs. temperatura correspondente as seguintes regiões espectrais: (b): 1280–1550 cm^{-1} e (c): 1600–1700 cm^{-1} . Todos os dados são obtidos na faixa de temperatura 300–10 K.



Fonte: Próprio autor

Figura 4: Padrões de difração do cristal de ácido esteárico na forma B_m na faixa de temperatura 300–10 K para: (a) região 5–11° (2θ); e (b) região 20–30° (2θ).



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas, foi possível notar um conjunto de modificações nas bandas vibracionais do cristal com o resfriamento (até 10 K) do cristal de ácido esteárico (forma B_m), como aumento e diminuição simultâneos nas intensidades de algumas bandas Raman e as discontinuidades no comportamento de vários modos. Tais mudanças ocorrem essencialmente em torno de 120 K. Nos resultados de raios X também surgiu vários eventos devido à variação de temperatura, os quais foram prolongados por uma longa faixa de temperatura até o valor mínimo próximo de 140 K. Acredita-se que as observações obtidas a partir do estudo das bandas Raman do cristal estão em bom acordo com o estudo feito por difração de raios X.

REFERÊNCIAS.

- [1] VAND, V.; AITKEN, A.; CAMPBELL, R. K. Crystal structure of silver salts of fatty acids. *Acta Crystallographica*, v. 2, p. 398–403, 1949.
- [2] 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.
- [3] L. V. Azàroff, M. J. Buerger, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, 1958.