II SIMPÓSIO DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA DA UNIFESSPA
A Pesquisa Científica e as Interações com a Realidade Amazônica
1 E 2 DE FEVEREIRO DE 2018

Transformações de fase induzidas por temperatura no cristal de ácido esteárico investigadas por calorimetria e espalhamento Raman polarizado

L. G. Melo[1]; J. R. S. Miranda[2]; F. F. de Sousa[3]

[1]*Graduando do Curso de Licenciatura em Física (FAFIS/ICE/Unifesspa). Bolsista de Iniciação Científica do CNPq, 68500-000, Marabá-Pará, Brasil*
[2]*Doutorando em Física (ICEN/UFPA). Bolsista da CAPES, CEP 66075-110, Belém, PA, Brasil.*
[3]*Doutor em Física (FAFIS/ICEN/UFPA). Bolsista de produtividade do CNPq, Nível 2, CEP 66075-110, Belém, PA, Brasil.*

Palavras-Chave: Ácido esteárico, Transformação de fase, Polimorfismo, calorimetria, Espalhamento Raman polarizado.

1. INTRODUÇÃO

Moléculas de ácidos graxos são compostos formados por uma longa cadeia de carbono ligada a um grupo carboxílico em uma de suas extremidades e outro, metil. Como ocorre com inúmeros sistemas moleculares orgânicos na fase cristalina, também é possível obter cristais de ácidos graxos e, devido vários arranjos que as ligações de hidrogênio podem admitir, surge nestes tipos de sistemas o que conhecemos por como polimorfismo. Várias possibilidades de disposição molecular no processo de empilhamento dentro do cristal dão origem ao polimorfismo. O polimorfismo é uma caraterística intrínseca aos materiais no estado sólido e que está relacionado às diferentes possibilidades de empacotamento molecular durante a sua cristalização. Este fenômeno é frequentemente observado em moléculas orgânicas, como proteínas, aminoácidos e parafinas, dentre outros sistemas. O estudo do polimorfismo em ácidos graxos é uma tarefa complicada devido à dificuldade em identificar a origem real do comportamento polimórfico. Isso porque a diversidade de formas estruturais depende de vários fatores, por exemplo: do comprimento, da paridade e do número de carbonos contidos na cadeia alquila. Segundo a literatura [1], quando o número de carbonos da cadeia molecular for igual a par, pode ter as seguintes formas A, C, $B_{o/m}$ e $E_{o/m}$; e quando for ímpar, são observadas para as formas A ', B', C ', e E'. As duas últimas fases exibem dois tipos de polítipos, sendo um monoclínico B_m e o outro ortorrômbico, B_o.

No que diz respeito ao estudo da estabilidade termodinâmica de polimorfos de ácidos graxos, praticamente não há trabalhos na literatura relatando sobre o assunto, principalmente, relacionado ao estudo espectroscópico com a variação da temperatura. Por exemplo, o ácido esteárico na forma B_m (monoclínico) do ponto de vista de sua estabilidade termodinâmica tendo como parâmetro a temperatura, ainda não foi estudando a fundo. Por isso, estamos propondo este trabalho sobre o estudo das transformações de fase induzida por temperatura do cristal de ácido esteárico na forma B_m em altas temperaturas usando calorimetria de exploratória diferencial (em inglês: *DSC*), calor específico e espalhamento Raman polarizado.

2. MATERIAL 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%. Em seguida o cristal na conformação Bm foi obtido pelo método da evaporação lenta do solvente orgânico, no qual utilizou-se o clorofórmio como solvente.

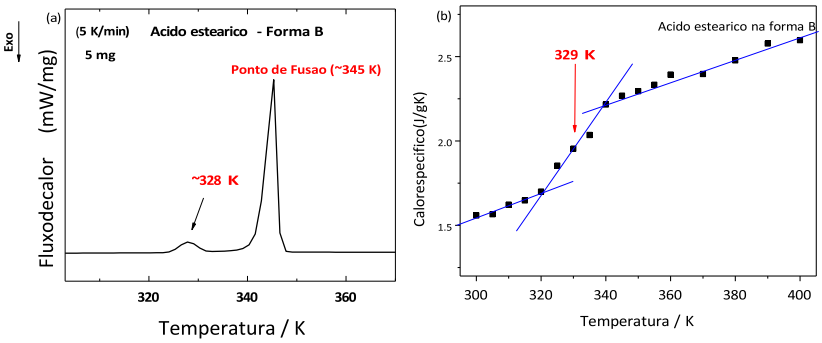
As medidas de análise térmica apresentadas neste trabalho foram feitas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará com uso de um equipamento da Netzsch Instrument, modelo DSC 204 F1 – Phoenix. A técnica de DSC consiste em monitorar em função do tempo ou da temperatura uma propriedade física 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 DSC, amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra [2], 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 dois cadinhos através de suas bases (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 DSC é expresso em termos de fluxo de calor - miliwatts (mW) versus temperatura (°C), ou tempo em minutos. Tais medidas são muito úteis para ajudar a interpretar os dados obtidos por espectroscopia Raman em função da temperatura.

Os espectros Raman polarizado do cristal de ácido esteárico foram medidos com a utilização de um sistema micro-Raman usando a geometria retro-espalhamento (backscattering) 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 no espectrômetro foi ajustada de modo a obter medidas espectrais com resolução de 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. Para realizar os experimentos em altas temperaturas, foi necessário neste caso um forno caseiro com capacidade de variar temperatura desde à ambiente até 400 oC. Os valores de temperatura foram inferidos com o auxílio de um controlador com precisão de 0,1 oC.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

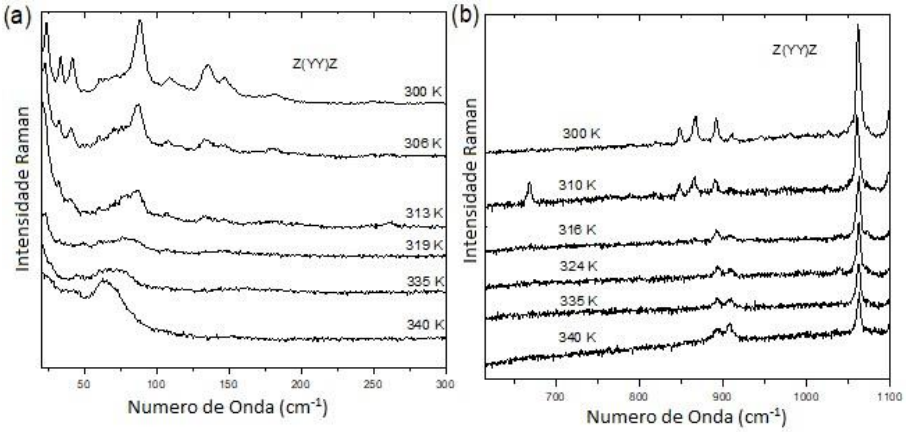
Nos resultados de calorimetria exploratória diferencial (Figura 1(a)) e de calor especifico (Figura 1(b)), é possível notar pelo menos uma transição de fase sofrido em torno de 328 K na forma de ombro e que, a partir do valor próximo de 345 K, o cristal atinge o seu ponto de fusão. Na curva de calor específico uma inflexão é observada no seu comportamento com a variação da temperatura, a qual está associada com a mesma transformação de fase observada por calorimetria exploratória diferencial (differential scanning calometry, DSC). Tal transição de fase é conhecida na literatura como uma transformação da forma Bm (monoclínico) para a forma C (monoclínico) [1], que é irreversível.

Figura 1: Análise térmica do cristal de ácido esteárico na forma B_m. Em (a) curva de *DSC* entre 300 e 370 K. Em (b) calor específico de 300 à 400 K.



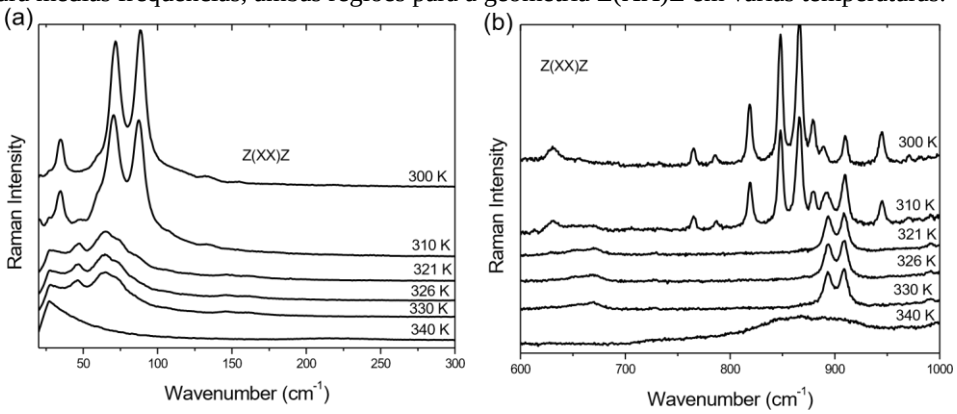
Em seguida, na Figura 2, são apresentados os espectros Raman polarizado do cristal de ácido esteárico na forma Bm para a geometria de espalhamento Z(YY)Z em função da temperatura, os quais foram medidos na região espectral de 20 à 1100 cm–1 variando a temperatura de 300 até 340 K. É possível perceber 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 do grupo 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 (do tipo: red shift) de modos vibracionais. De fato, isso está associado com a transformação de fase sofrida pelo cristal ao passar da fase polimórfica Bm para C.

Figura 2: Espectros Raman do cristal de ácido esteárico na forma Bm: em (a) para bandas de baixas frequências; e em (b) para médias frequências, ambas regiões para a geometria Z(YY)Z em várias temperaturas.



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 Bm nem ao da forma C. Por tanto, acredita-se que esta fase nova deva pertencer ao sistema cristalino monoclínico, uma vez que a mudança ocorre essencialmente na região das vibrações correspondentes à deformações do grupo CH2. Por ser uma fase intermediária a denominamos de Im e, como sua estrutura pertence ao sistema monoclínico, então atribuímos o índice “m”. Quando observamos o comportamento dos espectros Raman para a geometria Z(XX)Z, mostrados na Figura 3, notam-se mudanças espectrais muito claras nos modos de vibração pertencentes à rede do cristal (< 200 cm–1) entre 310 e 321 K. Além disso, as bandas compreendidas entre 600 e 1000 cm–1, as quais possuem contribuições predominantes de movimentos dos grupos CH2, 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 3a), indicando que o cristal sofre perda total do campo cristalino (cristalinidade), o que está em bom acordo com os dados obtidos a partir das técnicas de análise térmica.

Figura 3: Espectros Raman do cristal de ácido esteárico na forma Bm: em (a) para bandas de baixas frequências; e em (b) para médias frequências, ambas regiões para a geometria Z(XX)Z em várias temperaturas.



4. CONCLUSÃO

Espectros Raman polarizados do cristal de ácido esteárico na forma Bm (monoclínico) foram medidos em função da temperatura na faixa de 300 –340 K. Além disso, medidas de propriedades térmicas foram obtidas usando as técnicas de DSC e calor específico. 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 às vibrações dos grupos CH2. Entre muitos aspectos importantes observados, podemos destacar dois bem marcantes, tais como a diminuição de intensidade em praticamente todas as bandas e o desaparecimento de diversos modos vibracionais da rede cristalina e internos da molécula. Todas essas anomalias estão associadas com pelo menos duas transformações de fase sofridas pelo cristal, as quais foram interpretas como mudanças conformacionais. Além disso, a fase inédita observada entre 300 e 316 K foi entendida como sendo uma transformação que ocorre entre as fases já conhecidas pela literatura (Bm e C), dessa forma, sugerimos que sua nomenclatura seja adotada por Im (fase intermediária), e com sua estrutura pertencente ao sistema monoclínico, 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 Bm→Im→C.

REFERÊNCIAS

E. Moreno *et al.*, *New Journal Chem.*, 2007.

C. BERNAL *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>.