



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ**  
**PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA**

# **PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS ÁCIDOS ESTEÁRICO E PALMÍTICO**

**EDUARDO GENNER FERREIRA DE ALMEIDA**

**Santarém – PA**  
**Junho de 2014**

**EDUARDO GENNER FERREIRA DE ALMEIDA**

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO ÁCIDO  
ESTEÁRICO E PALMÍTICO**

ORIENTADOR: Prof. Dr. MANOEL ROBERVAL PIMENTEL SANTOS

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. FRANCISCO FERREIRA DE SOUSA

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, junto ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia.

Área de Concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia.

**Santarém – PA  
Junho de 2014**

## **PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO ÁCIDO ESTEÁRICO E PALMÍTICO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia, nível de mestrado, da Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, em 30 de junho de 2014.

Prof. Dr. Luís Reginaldo Ribeiro Rodrigues (UFOPA)  
Coordenador do PGRNA

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:

---

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios (UFPA)  
Examinador 01

---

Prof. Dr. Rodrigo da Silva (UFOPA)  
Examinador 02

---

Prof. Dr. Sergio Antônio de Sousa Farias (UFOPA)  
Examinador 03

---

Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos - UFOPA  
Orientador

---

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa - UFPA  
Co-Orientador

Santarém, Junho, 2014

**Dados Internacionais de catalogação na publicação (CIP)**  
**Sistema Integrado de Gestão da Informação – SIGI/UFOPA**

---

- A447p Almeida, Eduardo Genner Ferreira de  
Propriedades vibracionais do ácido esteárico e palmítico / Eduardo Genner  
Ferreira de Almeida. - Santarém, 2014.  
73 f. : il.  
Inclui bibliografias.  
Orientador: Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos, Co-orientador: Prof.  
Dr. Francisco Ferreira de Sousa.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Programa  
de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Santarém, 2014.
1. Ácido esteárico – estudos. 2. Ácido palmítico – estudos. 3. Ácidos graxos -  
estudos. 4. Polimorfismo. 5. Plantas oleaginosas. 6. Biotecnologia – estudos.  
I. Santos, Manoel Roberval Pimentel., orient. II. Título.

CDD: 23 ed. 547.037

---

# DEDICATÓRIA

## **Dedico este trabalho**

*A Deus.*

*A minha amada mãezinha, Olgaína.*

*A todos os meus irmãos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, criador de todas as coisas, fonte de sabedoria, por ter guiado meus passos e por me carregar em seus braços nos momentos de prova e sofrimento.

A minha mãe, Olgarina Ferreira de Almeida, que sempre acreditou em mim e me deu forças quando passei por desafios.

Aos meus irmãos Kennedy, Francisco, Antônia, Alzenira, Ângela pelo apoio e incentivo.

Ao meu orientador professor Roberval Pimentel Santos pela maneira incisiva com que contribuiu em todas as etapas deste trabalho.

Ao meu co-orientador professor Francisco Ferreira de Sousa pela colaboração.

A UFOPA e ao PPGRNA pela oportunidade.

Aos colegas da turma 2012 de mestrado pelo companheirismo.

A todos os professores do PPGRNA que contribuíram para a minha formação.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela realização das medidas em Infravermelho e Raman no Laboratório de Física.

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho.

Não cesses de falar deste Livro da Lei (Bíblia); antes, medita nele dia e noite, para que tenhas cuidado de fazer segundo tudo quanto nele está escrito; então, farás prosperar o teu caminho e serás bem-sucedido.

(Josué 1:8)

ALMEIDA, Eduardo Genner Ferreira de. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS ÁCIDOS ESTEÁRICO E PALMÍTICO. 2014. 73 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de Concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia. Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2014.

## RESUMO

Neste trabalho foram caracterizados os ácidos esteárico e palmítico nas formas  $B_m$  e  $C$ , sob temperatura ambiente, através das espectroscopias de Infravermelho e Raman. Primeiramente foi obtida a cristalização dos dois ácidos graxos usando o método da evaporação lenta do solvente utilizando para isso dois solventes, o clorofórmio e o etanol, em duas temperaturas,  $\sim 16$  °C e  $\sim 0$  °C. Foram obtidos cristais simples com duas formas polimórficas chamadas na literatura científica  $B_m$  e  $C$ , as duas na simetria monoclinica com grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) e  $Z=4$  sendo estas confirmadas via difração de Raio-X. Em seguida as técnicas espectroscópicas foram aplicadas para a caracterização dos ácidos. Foram realizadas medidas de Infravermelho na região do infravermelho médio, na região de 400 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e em Raman, na região de 30 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Isto permitiu a caracterização dos ácidos esteárico e palmítico. Os espectros de Infravermelho e Raman das duas formas polimórficas para os dois ácidos mostram diferenças principalmente na intensidade e posição dos picos. A atribuição das bandas observadas foi feita através da correlação com espectros Raman e de Infravermelho de seus componentes individuais e de outros compostos encontrados na literatura.

**Palavras-chave:** Espectroscopias Raman e Infravermelho, ácidos esteárico e palmítico, polimorfismo.



ALMEIDA, Eduardo Genner Ferreira de. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS ÁCIDOS ESTEÁRICO E PALMÍTICO. 2014. 73 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de Concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia. Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém, 2014.

## ABSTRACT

In this work, stearic and palmitic acids were characterized in  $B_m$  and  $C$  forms, at room temperature, through Infrared and Raman spectroscopy. First, crystallization of the two fatty acids was obtained using the method of slow evaporation of solvent using two solvents, chloroform and ethanol, at two different temperatures:  $\sim 16\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ . Single crystals were obtained in two polymorphic forms called in the scientific literature  $B_m$  and  $C$  in both monoclinic symmetry with space group  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) and  $Z=4$ , which were confirmed by technique of X-rays diffraction. Then spectroscopic techniques were applied to characterize the acids. Infrared measurements in the mid-infrared region, between  $400$  to  $3000\text{ cm}^{-1}$ , were performed and Raman in the region  $30$  to  $3000\text{ cm}^{-1}$ . This allowed the characterization of stearic and palmitic acids. The Infrared and Raman spectra of the two polymorphic forms at the two acids mainly showed differences in the intensity and position of the peaks. The assignment of the observed bands was made by correlation with Raman and Infrared spectra of its individual components and other compounds found in the literature.

**Key-words:** Raman and Infrared, stearic and palmitic acids, polymorphism.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
1.1.1 O Espectro Eletromagnético .....	4
1.1.2 Espectroscopia Raman.....	6
1.1.3 Espectroscopia de Infravermelho.....	8
1.1.4 Difração de Raio-X .....	13
1.1.5 Polimorfismo em Ácidos Graxos .....	17
1.1.6 Justificativa .....	20
1.2 OBJETIVOS .....	21
1.2.1 Objetivo Geral.....	21
1.2.2 Objetivos Específicos.....	21
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
2.1 OBTENÇÃO DOS CRISTAIS.....	22
2.1.1 Reagentes e Solventes.....	22
2.1.2 Crescimento dos Cristais de Ácidos Graxos por Evaporação Lenta.....	22
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS .....	24
2.2.1 Caracterização dos Cristais por Difração de Raio-X .....	24
2.2.2 Caracterização por Espectroscopia Raman à Temperatura Ambiente .....	27
2.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho à Temperatura Ambiente .....	28
<b>3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>33</b>
1. INTRODUÇÃO .....	36
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1 Espectroscopia no Infravermelho.....	38
3.2 Espectroscopia Raman.....	41
CONCLUSÃO.....	43
AGRADECIMENTOS .....	44
REFERÊNCIAS.....	44
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>46</b>

1.INTRODUÇÃO .....	49
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	50
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.1 Espectroscopia no Infravermelho.....	51
3.2 Espectroscopia Raman .....	54
CONCLUSÃO.....	56
AGRADECIMENTOS .....	56
REFERÊNCIAS.....	57
<b>SÍNTESE INTEGRADORA .....</b>	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

**Figura 1:** Estrutura molecular dos principais ácidos graxos dos óleos vegetais..... 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

**Figura 2:** Decomposição da luz por um prisma ..... 4

**Figura 3:** O espectro eletromagnético..... 5

**Figura 4:** Mecanismo de espalhamento Raman ..... 7

**Figura 5:** Regiões do espectro utilizadas em espectroscopias..... 10

**Figura 6:** Tipos de vibração das moléculas ..... 11

**Figura 7:** Graus de liberdade de vibração ou vibrações fundamentais..... 12

**Figura 8:** Primeira radiografia da história ..... 14

**Figura 9:** Produção de Raios-X a nível atômico ..... 15

**Figura 10:** Difração de Raios-X pelos planos dos átomos..... 17

**Figura 11:** Padrão de difração dos ácidos esteárico e palmítico na forma C .. 25

**Figura 12:** Padrão de difração dos ácidos esteárico e palmítico na forma  $B_m$ . 26

**Figura 13:** Conjunto de equipamentos para medidas de espectros Raman .... 28

**Figura 14:** Espectrômetro VERTEX 70..... 29

### CAPÍTULO I

**Figura 1:** Estrutura molecular e célula unitária (forma B) do ácido esteárico ..... 38

**Figura 2:** Espectro de Infravermelho do ácido esteárico na forma  $B_m$  e C ..... 39

**Figura 3:** Espectro de Infravermelho do ácido esteárico na forma  $B_m$  e C ..... 41

**Figura 4:** Espectro Raman do ácido esteárico na forma  $B_m$  e C ..... 42

**Figura 5:** Espectro Raman do ácido esteárico na forma  $B_m$  e C ..... 43

### CAPÍTULO II

**Figura 1:** Estrutura molecular e célula unitária do ácido palmítico ..... 51

**Figura 2:** Espectro de Infravermelho do ácido palmítico na forma  $B_m$  e C ..... 52

**Figura 3:** Espectro de Infravermelho do ácido palmítico na forma  $B_m$  e C ..... 53

**Figura 4:** Espectro Raman do ácido palmítico na forma  $B_m$  e C ..... 54

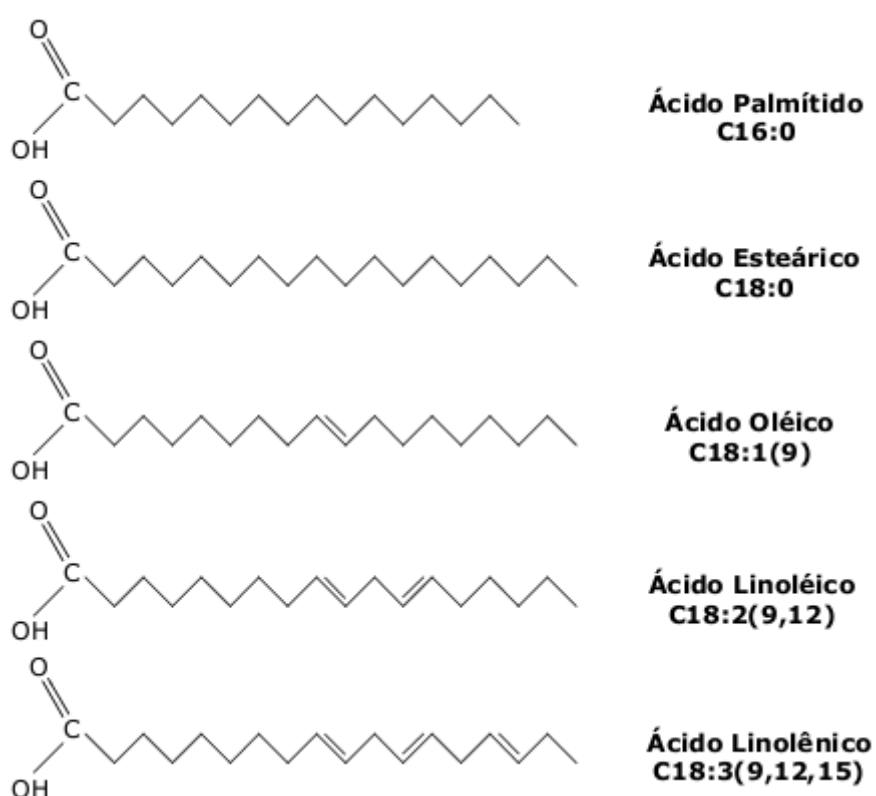
<b>Figura 5:</b> Espectro Raman do ácido palmítico na forma $B_m$ e $C$ .....	56
---	----

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Cerca de 80% de cada 100 milhões de toneladas de óleos e gorduras comestíveis produzidos ao redor do mundo anualmente são provenientes de plantas que produzem óleos vegetais (FASINA *et al.*, 2008). Os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triglicerídeos, que são compostos de três moléculas de ácido graxo com uma molécula de glicerol (CARVALHO *et al.*, 2003; KUSS *et al.*, 2007). A região amazônica possui uma enorme variedade de plantas oleaginosas (que produzem óleos vegetais) indicando que existe um grande estoque de ácidos graxos. Embora muitos pesquisadores tenham trabalhado intensamente na tentativa de compreender as características e propriedades dos ácidos graxos ainda há uma enorme lacuna no que diz respeito ao entendimento aprofundado destes ácidos (LEE *et al.*, 1998; VELKOVA e LAFLEUR, 2002; FASINA *et al.*, 2008). Como na Amazônia os óleos vegetais são muito utilizados desde a alimentação até os cosméticos, o estudo das propriedades dos ácidos graxos traria uma grande contribuição para se entender o comportamento destes óleos, pois é a composição de ácidos graxos em um óleo que determina as suas propriedades (BOHNERT *et al.*, 2008).

Os ácidos graxos são constituídos geralmente de 4 a 24 átomos de carbono e podem ser saturados (nenhuma dupla ligação), monoinsaturados (uma dupla ligação) e poliinsaturados (duas ou mais duplas ligações). As diferenças observadas nestes ácidos devem-se ao número de átomos de carbono presentes na cadeia, podendo ser curta, média ou longa, e também pela posição das duplas ligações. A maioria dos ácidos graxos saturados que ocorrem na natureza possui em sua estrutura números pares de átomos de carbono. Eles são chamados de ácidos alcanóicos normais e podem ter o prefixo “n-” como em n-hexanóico ou n-octadecanóico. Sua fórmula geral é R-COOH, em que o grupo R é um hidrocarboneto de cadeia linear de forma  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x$  ou  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (CHOW, 2008). Em relação ao tamanho da cadeia os ácidos graxos classificam-se em ácidos graxos de cadeia curta (Short-Chain Fatty Acids, SCFA) possuindo em sua cauda alifática menos de seis átomos de carbono; cadeia média (Medium-Chain Fatty Acids, MCFA) com cauda alifática

de 6 à 12 carbonos; cadeia longa (Long-Chain FattyAcids, LCFA) com cauda alifática de mais de 12 carbonos; e de cadeia muito longa (Very-Long-Chain FattyAcids, VLCFA), a cauda alifática destes ácidos graxos possui mais de 22 átomos de carbono. Ácidos graxos de 2 a 30 carbonos (ou maiores) podem ocorrer, porém é mais comum ácidos com 12 a 22 carbonos e são encontrados em uma variedade de plantas e animais, como exemplo, os ácidos láurico (12:0, C<sub>12</sub>), mirístico (14:0, C<sub>14</sub>), palmítico (16:0, C<sub>16</sub>), esteárico (18:0, C<sub>18</sub>), oléico (18:1, C<sub>18</sub>), linoléico (18:2, C<sub>18</sub>) e linolênico (18:3, C<sub>18</sub>). Entre os de cadeia mais curta estão os ácidos burítico (4:0, C<sub>4</sub>), capríco (6:0, C<sub>6</sub>), caprílico (8:0, C<sub>8</sub>) e cáprico (10:0, C<sub>10</sub>). Os ácidos graxos saturados mais comuns encontrados em óleos vegetais são o esteárico e palmítico entre os insaturados o linoléico e o linolênico (GAMBARRA NETO, 2008). Na figura 1 pode-se observar a estrutura molecular destes ácidos. Já na tabela 1 estão listadas algumas informações sobre os principais ácidos graxos saturados.



**Figura 1** - Estrutura molecular dos principais ácidos graxos dos óleos vegetais. Fonte: (GAMBARRA NETO, 2008)

Tabela 1 - Ácidos graxos saturados importantes: Fórmula molecular e nome trivial. Adaptado de CHOW, 2008.

<b>Nome químico</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Nome trivial</b>
Metanóico	CHOOH	1:0	Fórmico
Etanóico	CH <sub>3</sub> -COOH	2:0	Acético
Propanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> -COOH	3:0	Propiônico
Butanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	4:0	Butírico
Pentanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	5:0	Valérico
Hexanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	6:0	Capróico
Heptanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH	7:0	Enântico
Octanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	8:0	Caprílico
Nonanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	9:0	Pelargônico
Decanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	10:0	Cáprico
Undecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -COOH	11:0	
Dodecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH	12:0	Láurico
Tridecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -COOH	13:0	
Tetradecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH	14:0	Mirístico
Pentadecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> -COOH	15:0	
Hexadecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	16:0	Palmítico
Heptadecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH	17:0	Margárico
Octadecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	18:0	Esteárico
Nonadecanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -COOH	19:0	
Eicosanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -COOH	20:0	Araquidônico
Docosanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -COOH	22:0	Berrênico
Tetracosanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> -COOH	24:0	Lignocérico
Exacosanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> -COOH	26:0	Cerótico
Octacosanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> -COOH	28:0	Montânico
Triacontanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> -COOH	30:0	Melissico
Dotricosanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> -COOH	32:0	Laceróico
Pentatricosanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>33</sub> -COOH	35:0	Ceroplástico

Os ácidos graxos insaturados são aqueles que possuem ligação dupla ou tripla. Se o ácido graxo insaturado tem somente ligações duplas, ele é chamado de alcanóico, etanóico ou ácido olefínico. Se ele tem somente ligações triplas, ele é chamado alquinóico, etinóico ou ácido acetilênico. No intuito de caracterizar os ácidos graxos esteárico e palmítico serão realizadas medidas de Infravermelho, Raman e difração de Raio-X em temperatura ambiente após ser feito a recristalização destes ácidos através do método de evaporação lenta do solvente.



## 1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1.1 O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

Quando a luz branca passa por um prisma ela é separada em seus constituintes ou espectro, como ilustra a figura 2. O espectro da luz visível é apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético o qual mostra a distribuição da intensidade da radiação eletromagnética com relação ao seu comprimento de onda ou frequência.

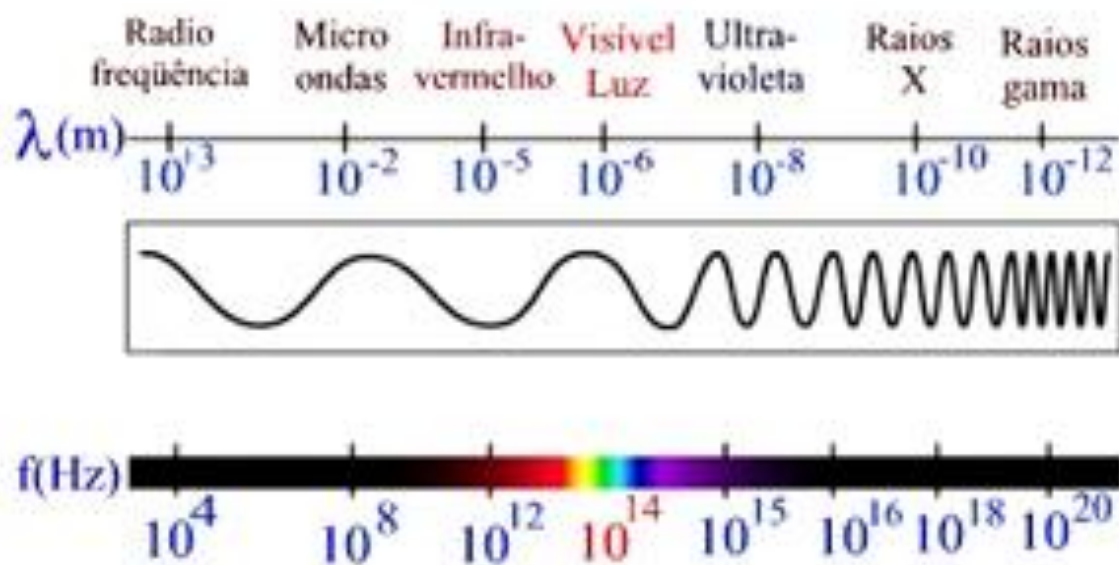


**Figura 2** - Sir Isaac Newton mostrando o uso de um prisma na decomposição da luz. Fonte: Google imagens, 2012.

A luz visível, os raios gama, as microondas apesar de apresentarem propriedades diferentes, são radiações semelhantes, pois todas elas são vibrações de campos elétricos e magnéticos que se propagam no espaço com velocidade igual a da luz, ou seja, são ondas eletromagnéticas (OLIVEIRA, 2001).

A figura 3 mostra o espectro eletromagnético construído a partir dos comprimentos de ondas (ou frequências) de todas as radiações conhecidas. O espectro eletromagnético é dividido em regiões ou bandas. Dependendo da forma com que as radiações são produzidas ou detectadas, elas recebem

diferentes denominações. É evidente que há uma enorme diferença de escala entre os extremos de comprimento de onda (ou frequência) e não é nenhuma surpresa descobrir que eles abrangem uma enorme gama de características distintas (MELCHIADES e BOSCHI, 1999).



**Figura 3** - O espectro eletromagnético. Fonte: Google, 2012.

Os raios gama possuem energia altamente penetrantes com a mais alta frequência (excedendo  $3 \times 10^{19}$  Hz) e um limite superior de 10 pm do comprimento de onda. A espectroscopia nesta região relata principalmente os processos de decaimento nuclear como no efeito Mössbauer. Os raios-x possuem energia muito intensa (comprimento de ondas abaixo de 10 pm) como também aquela menos penetrante (comprimentos de onda acima de 10 nm) com frequências entre  $3 \times 10^{19}$  e  $3 \times 10^{16}$  Hz. São muito usados na medicina para produzir imagens do interior do corpo humano. A região do infravermelho é dividida em infravermelho próximo, médio e distante. O sol é a principal fonte geradora desse tipo de radiação devido a sua alta temperatura, mas também pode ser gerada por outras fontes como, por exemplo, filamento de lâmpadas. As ondas de rádio possuem comprimentos de onda maiores que 100 mm onde as frequências são dadas em MHz ( $10^6$  Hz).

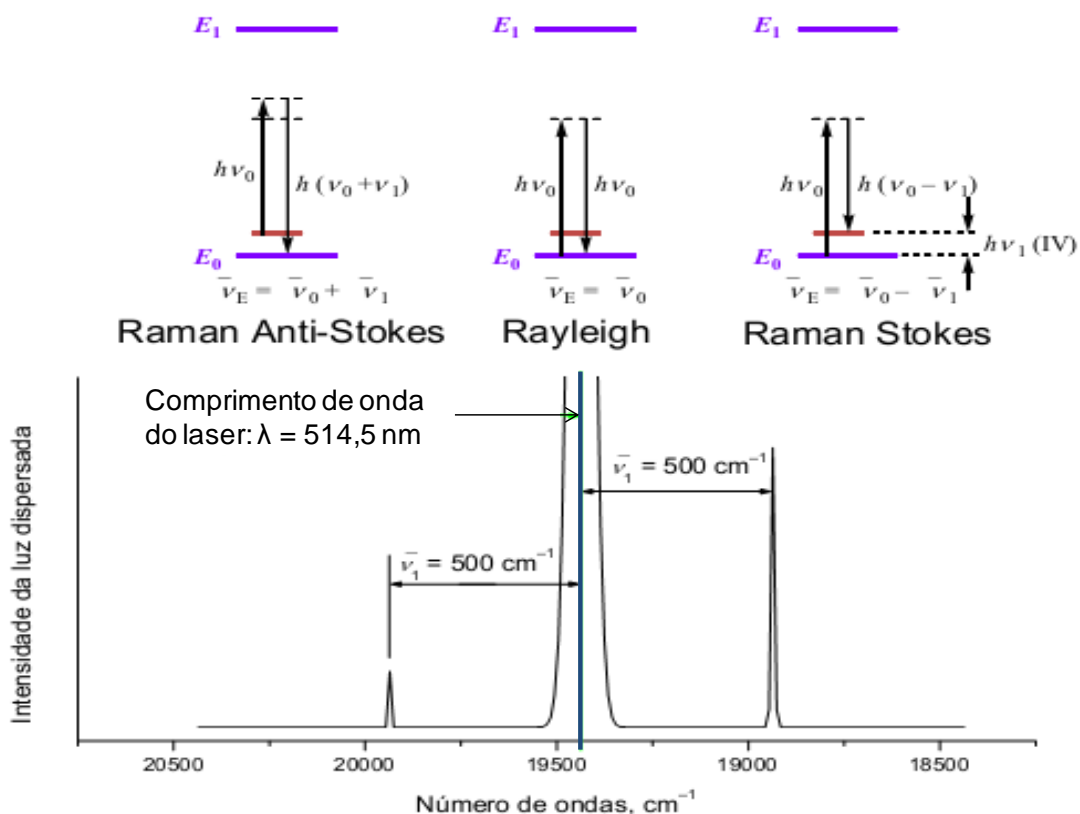
### 1.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O fenômeno de espalhamento inelástico de luz foi primeiro postulado por Smekal em 1923 e observado experimentalmente pela primeira vez por Raman e Krishnan em 1928. Desde então, o fenômeno tem sido chamado de Espectroscopia Raman. No experimento original a luz do sol estava centrada por um espectroscópio sobre uma amostra que podia ser um líquido purificado ou um vapor livre de poeiras. Uma segunda lente foi colocada para coletar a radiação dispersa. Um sistema de filtros ópticos foi usado para mostrar a existência de radiação espalhada com alteração na frequência da luz incidente – a característica básica da Espectroscopia Raman (FARIA e SANTOS, 1997; SMITH e DENT, 2005).

Quando a luz interage com a matéria, os fótons que compõem a luz podem ser absorvidos ou dispersos, ou então podem não interagir com o material passando diretamente através do mesmo. Se a energia de um fóton incidente corresponde à diferença de energia entre o estado fundamental de uma molécula e o estado excitado, o fóton pode ser absorvido levando a molécula para o estado de energia mais elevado. É esta variação que é medida em espectroscopia de absorção pela detecção da perda daquela energia de radiação da luz. No entanto, também é possível que o fóton interaja com a molécula e seja disperso (ou espalhado) a partir dela. Neste caso, não é necessário que a energia do fóton seja correspondente à diferença entre dois níveis de energia da molécula. Os fótons espalhados podem ser observados através da luz coletada de certo ângulo para o feixe de luz incidente (SMITH e DENT, 2005; RUCHITA e AGRAWAL, 2011).

A irradiação de uma molécula com uma luz monocromática sempre resulta em dois tipos de dispersão de luz: elástico e inelástico. No espalhamento elástico não ocorre nenhuma mudança de frequência do fóton ou mudança em seu comprimento de onda e energia. Por outro lado, o espalhamento inelástico é acompanhado pelo deslocamento de frequência de fótons devido à excitação ou desativações de vibrações moleculares em que tanto o fóton pode perder certa quantidade de energia como pode ganhar.

Assim três tipos de fenômenos podem ocorrer, conforme apresentado na figura 4, (RUCHITA e AGRAWAL, 2011).



**Figura 4** - Mecanismo de espalhamento Raman. Fonte: CONSTANTINO, 2006.

Da figura 4 observa-se que a maior parte da luz incidente sobre uma molécula, interage com ela, mas a troca de energia ( $E$ ) é igual a zero, então a frequência da luz dispersa é a mesma que a da luz incidente ( $E_e = E_i$ ), ou seja, uma molécula num certo nível de energia vibracional absorve um fóton, indo para outro estado excitado, de maior energia e, depois emite um fóton na mesma frequência, voltando para o mesmo nível vibracional em que estava antes. Este processo é conhecido como espalhamento Rayleigh. Uma segunda fração da luz incidente pode interagir com a molécula e a troca de energia é correspondente à energia de uma vibração molecular. Se através dessa interação o fóton ganhar energia vibracional da molécula, então a frequência da luz espalhada será maior do que a da luz incidente ( $E = E_i + E_e$ ), isto é, a molécula é promovida a um estado excitado pelo fóton luminoso e depois retorna ao estado fundamental em um nível inferior àquele em que estava

inicialmente; neste caso tem-se o processo conhecido como Raman Anti-Stokes. Porém, se na interação da luz com a molécula esta ganhar energia do fóton, então a frequência da luz espalhada será menor do que da luz incidente ( $E = E_i - E_e$ ), trata-se do processo chamado de Raman Stokes. Evidentemente, como há um número menor de moléculas nos estados de energia mais altos, o Raman Anti-Stokes tem intensidade menor do que o Raman Stokes (RUCHITA e AGRAWAL, 2011).

### 1.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

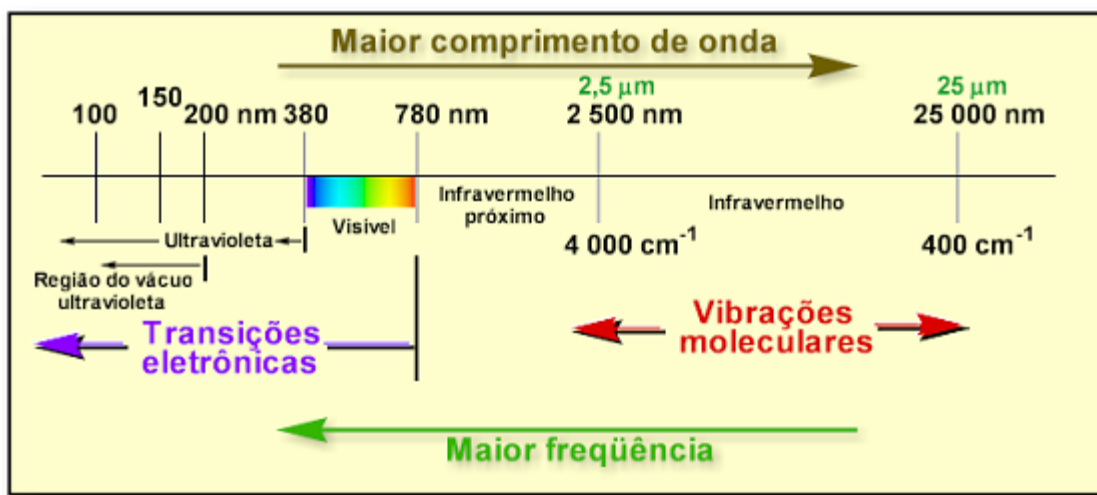
A descoberta do que se conhece hoje como banda do Infravermelho do espectro eletromagnético ocorreu de forma muito curiosa. Em 1800, um astrônomo chamado Willian Herschel, estava tentando fazer filtros para reduzir o calor em seu telescópio e percebeu que filtros de cores diferentes resultavam em temperaturas diferentes, surgiu-lhe a idéia de que luzes de cores diferentes poderiam conter diferentes quantidades de calor e resolveu medir isto. Com um prisma ele dispersou a luz solar e colocou um termômetro (com bulbo escurecido para que a absorção fosse maior) em diferentes posições, de modo que o bulbo do termômetro a cada intervalo de tempo fosse iluminado por uma luz de cor diferente, como exemplificado na figura 6. Dessa maneira, Herschel descobriu que o violeta produzia pouco aquecimento e a temperatura aumentava sempre que o termômetro era levado mais para o lado do vermelho. A surpresa maior de Herschel foi que ao colocar o bulbo do termômetro além do vermelho, a temperatura ficava ainda mais alta. Isto parecia indicar com muita clareza que logo depois do vermelho havia mais alguma radiação, uma cor a mais, invisível aos nossos olhos, mas que estava lá, pois era capaz de aquecer o termômetro. Também colocou recipientes com água entre o prisma e o termômetro e observou que a temperatura registrada no termômetro era menor naquele em que havia água, uma consequência do fato de que a água absorvia parcialmente a radiação (ALISKE, 2010).

Esta foi a primeira vez que alguém demonstrou a existência da radiação de Infravermelho, mas por muitos anos a descoberta seguiu sem utilidade

prática direta. Em meados de 1880 foram feitas as primeiras tentativas para utilizar espectros de infravermelho para análises de compostos orgânicos, por W. Abney com auxílio de E. R. Festing. Seus espectros eram fotografias que despertaram algum interesse, mas logo foram deixados de lado. Somente em 1950 é que estudos mais aprofundados e detalhados dos espectros de infravermelho de compostos orgânicos com finalidades analíticas foram iniciados (ALISKE, 2010).

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pelo produto da magnitude de carga do dipolo pela distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais (PAVIA *et al.*, 2001).

A região espectral do infravermelho compreende a radiação com números de onda no intervalo de, aproximadamente, 12800 a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Este amplo espectro é, normalmente, dividido em três partes, que são: infravermelho distante, médio e próximo. O infravermelho médio, que compreende a região de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , é a região mais usada, tanto para análises qualitativas como quantitativas (ZENI, 2005). A figura 5 mostra as radiações eletromagnéticas utilizadas nas principais técnicas de espectroscopia.



**Figura 5** - Regiões do espectro eletromagnético utilizadas em espectroscopias.

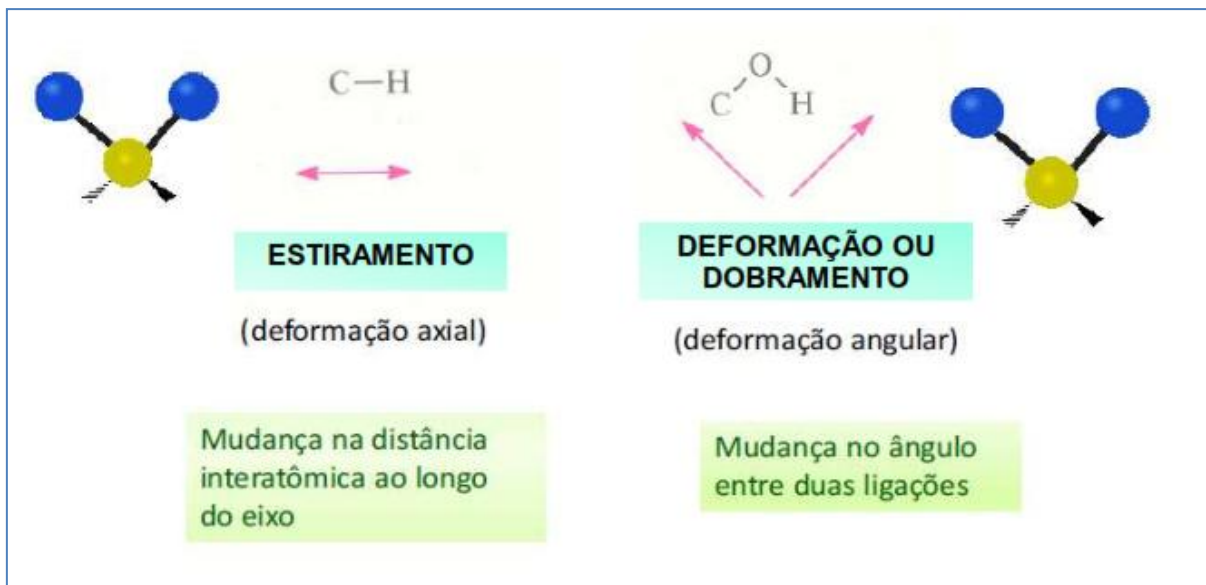
Fonte: Constantino, 2006.

A radiação de infravermelho possui fótons com energia de valor em torno da diferença de energia entre níveis vibracionais das moléculas. A absorção de radiação infravermelha provoca, portanto, aumento da amplitude das vibrações moleculares. As vibrações moleculares são movimentos periódicos que envolvem mudanças de posição relativa entre os átomos de uma mesma molécula. Daí é evidente que:

- 1) Um átomo isolado não pode ter vibrações moleculares;
- 2) Uma molécula diatômica pode ter apenas um tipo de vibração molecular, os dois átomos afastando-se e aproximando-se um do outro, periodicamente. Este tipo de vibração é chamado de estiramento.
- 3) Uma molécula poliatômica pode ter vários movimentos de vibração diferentes, cada um tendo sua própria frequência natural (CONSTANTINO, 2006).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares conforme a figura 6. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo de ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente

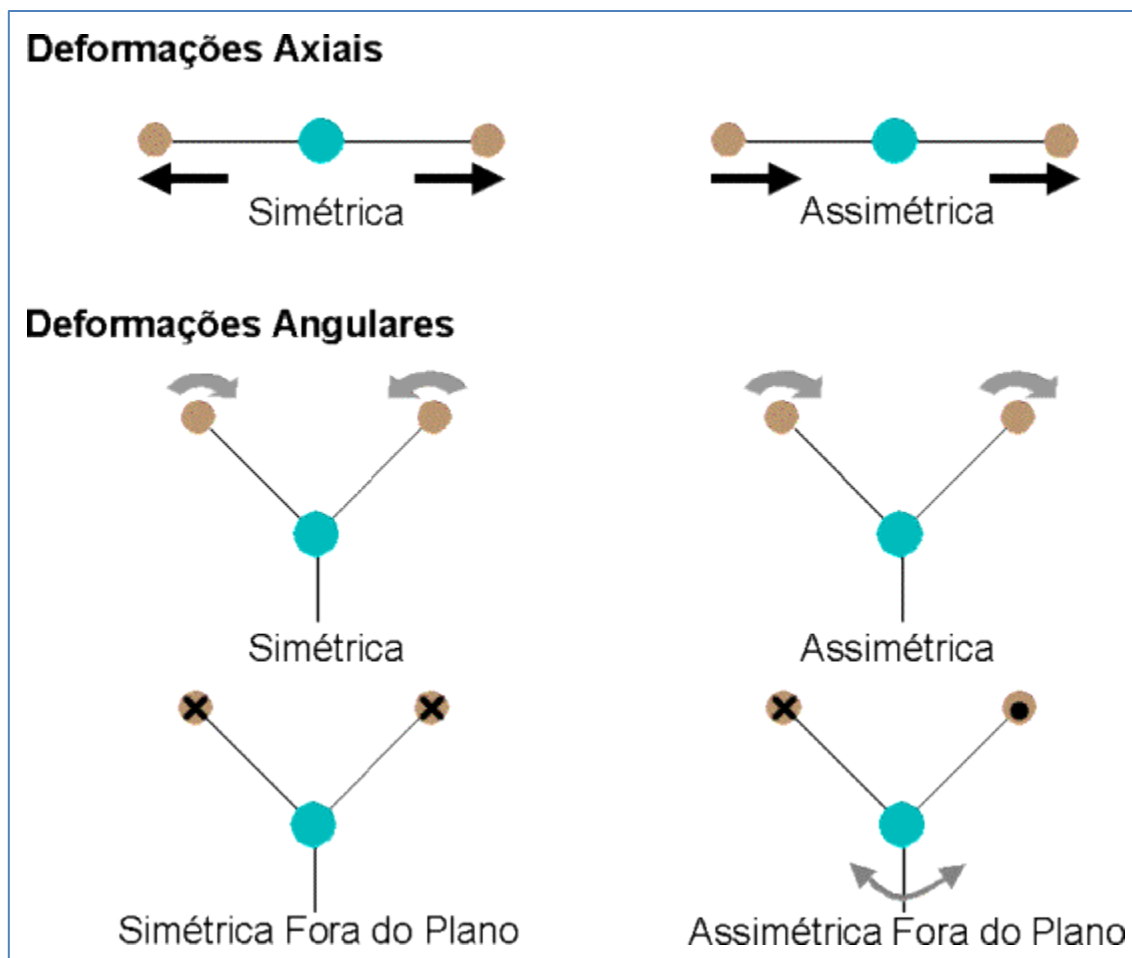
em um conjunto de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo (SILVERSTEIN *et al.*, 2000).



**Figura 6** - Tipos de vibração das moléculas. Fonte: CONSTANTINO, 2006.

As moléculas têm tantos graus de liberdade quanto o total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Como cada átomo tem três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas do sistema cartesiano ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula, uma molécula contendo  $n$  átomos terá  $3n$  graus de liberdade. Para uma molécula não linear, três dos graus de liberdade descrevem a rotação da molécula e três, a translação. Os demais  $3n-6$  graus de liberdade correspondem aos graus de liberdade de vibração ou vibrações fundamentais, como ilustra a figura 7. As moléculas lineares têm  $3n-5$  graus de liberdade vibracionais, uma vez que apenas dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular (SILVERSTEIN *et al.*, 2000).





**Figura 7** - Graus de liberdade de vibração ou vibrações fundamentais. Fonte: VIEIRA, 1998.

Experimentalmente, a espectroscopia de infravermelho fornece o espectro de absorção ou transmissão do material analisado. Os parâmetros que podem ser obtidos por esse espectro, para cada banda de absorção são: número de onda (associado à constante de força de uma dada ligação química ou de um conjunto de ligações químicas), intensidade (associada com a taxa de variação do momento de dipolo da molécula que está vibrando), forma da banda (associada com o ambiente ao redor da molécula ou do grupamento da molécula) e polarização dos diferentes modos, isto é, a direção do momento de transição na estrutura da molécula. A espectroscopia de infravermelho também permite calcular o nível de energia vibracional das moléculas (VIEIRA, 1998).

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disso, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na

identificação de compostos. Outra importante aplicação do infravermelho, mas ainda bem menos utilizada, é a análise quantitativa de misturas de compostos. Como a intensidade de uma banda de absorção é proporcional à concentração do componente que causou esta banda, a quantidade de um composto presente em uma amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (intensidade da banda versus concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão (PAVIA *et al.*, 2001).

A espectroscopia na região de infravermelho pode ser usada como uma ferramenta de identificação de compostos. Como as moléculas são constituídas de átomos, que são mantidos juntos por ligações covalentes; estes átomos vibram por energia térmica, dando a cada molécula um conjunto de vibrações de ressonância, que é análogo ao modo de ressonância de estruturas mecânicas. Por isto, quando uma radiação incidente passa através do material, ela é absorvida somente na frequência correspondente ao modo de vibração da molécula e, a intensidade da radiação transmitida é, então, colocada em um gráfico, em função da frequência, produzindo as bandas de absorção (VIEIRA, 1998).

Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligação têm frequências e intensidades distintas no infravermelho (SILVERSTEIN *et al.*, 2000). Dessa forma é possível identificar os componentes de uma amostra que são ativos nesta região do espectro.

#### **1.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Os raios-x foram descobertos a partir de experimentos com os ‘tubos catódicos’, equipamentos muito utilizados em experimentos no final do século XIX. No final desse mesmo século foi estabelecido que os raios oriundos do cátodo eram absorvidos pela matéria e que incidindo essa radiação em certos cristais era provocada a emissão de luz visível chamada fluorescência. Thomson demonstrou, em 1896, que os raios procedentes do cátodo eram constituídos de pequenas partículas carregadas negativamente com massa

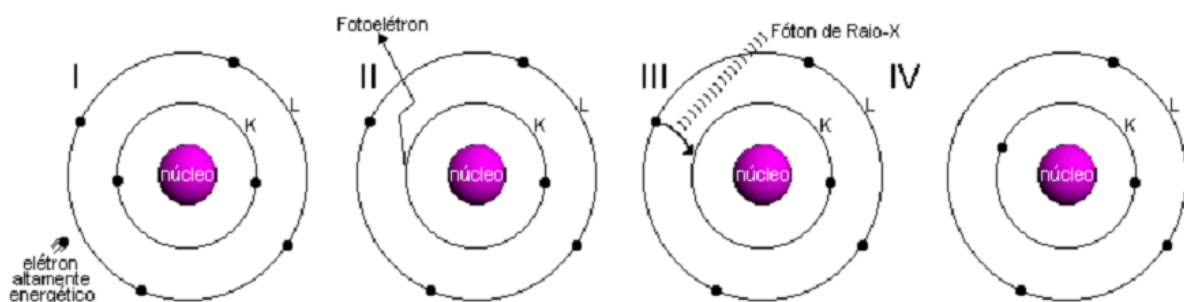
aproximada de 1/1800 do menor átomo, o átomo de hidrogênio (MEDEIROS, 2007; BLEICHER e SASAKI, 2000).

Em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, passou a estudar os chamados 'raios catódicos' e já no ano seguinte começou a observar a radiação que chamaria de Raios-X devido a sua natureza desconhecida. O dispositivo utilizado no estudo foi envolvido por uma caixa de papelão negro e guardado em uma câmara escura. Havia um pedaço de papel recoberto de platinocianeto de bário próximo à caixa. Röntgen notou que ao fornecer corrente elétrica aos elétrons do tubo, estes emitiam uma radiação que velava a chapa fotográfica. Cheio de curiosidade, ele decidiu intercalar entre o dispositivo e o papel fotográfico, corpos opacos à luz visível. Provou-se desta forma que vários materiais opacos à luz diminuía, mas não eliminavam a emissão desta estranha irradiação. Isto mostrava que a energia atravessava com facilidade muitos objetos e se comportava como a luz visível. Após realizar inúmeros experimentos utilizando objetos inanimados, Röntgen pediu para que sua esposa colocasse sua mão entre o dispositivo e o papel fotográfico. Na figura 8 está a foto que se tornou a primeira radiografia da história, revelando a estrutura óssea da mão humana. Por sua importante descoberta Röntgen recebeu em 1901 o primeiro prêmio Nobel em Física (BORGES, 1996).



**Figura 8** - Primeira radiografia de uma parte do corpo da história. Fonte: Google, 2012.

A produção de raios-X atualmente feita em laboratório consiste em dois processos: No primeiro usa-se um tubo de raios-X, onde um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colide com um alvo metálico (ânodo). A figura 9 a seguir ilustra o fenômeno a nível quântico. Quando o elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II) fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado pelo elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raios-X (IV).



**Figura 9** - Produção de Raios-X a nível atômico. Fonte: BLEICHER e SASAKI, 2000.

Diferentes transições eletrônicas geram espectros característicos, ou seja, dependendo da camada onde é extraído o elétron (L, M, N, ...) a energia liberada terá um valor diferente e teremos linhas de emissão de Raio-x diferentes  $k_{\alpha}$ ,  $k_{\beta}$ ,  $k_{\gamma}$ , ... (NOGUEIRA, 2005 p23).

Um segundo processo utiliza-se os aceleradores *síncrotron*. Nesses grandes equipamentos, elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas a da luz, por campos magnéticos, e ao serem desacelerados, produzem raios-x em vários comprimentos de onda (MEDEIROS, 2007 p24).

Muito do nosso entendimento referente aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos resultam de investigação feitas por estudos que utilizam técnicas como difração de raios-X (CALLISTER, 2007).

O fenômeno de difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados que são capazes de dispersar a onda e

têm espaçamentos que são comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram espalhadas pelos obstáculos.

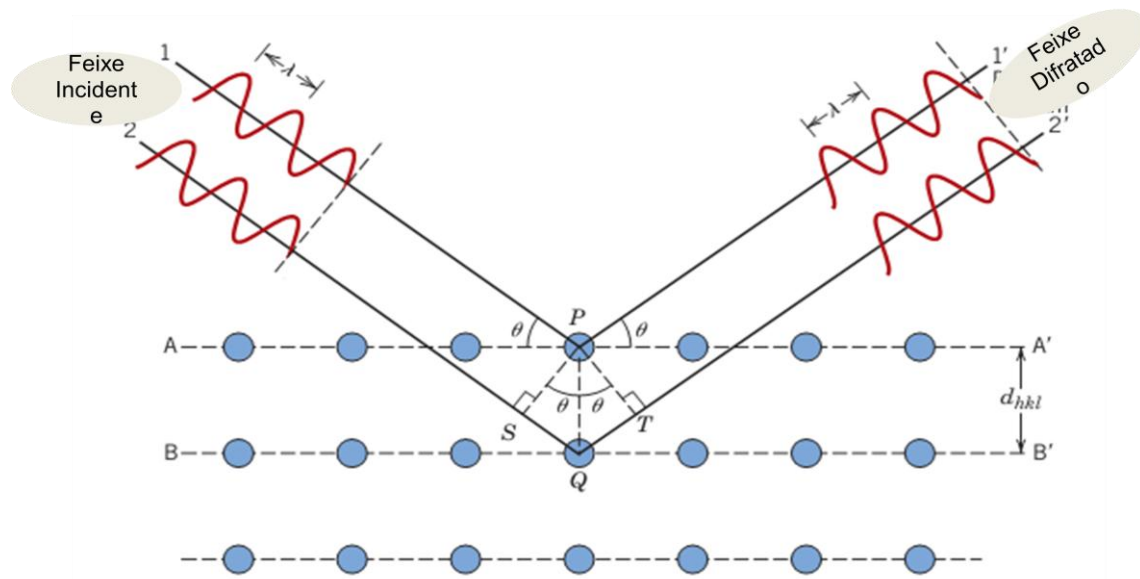
No caso dos raios-X, a difração pode ocorrer quando a radiação incide sobre um material que apresenta estrutura cristalina, pois o espaçamento interplanar,  $d_{hkl}$ , entre os planos cristalográficos do material é da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X. Considerando os dois planos paralelos de átomos  $A-A'$  e  $B-B'$  na Figura 10, separados pelo espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  e, supondo que dois feixes de raios-X, 1 e 2, paralelos, monocromáticos e em fase, com comprimento de onda  $\lambda$  sejam incididos sobre estes dois planos com um ângulo  $\theta$  em relação à normal aos planos, percebe-se que um deles atingirá um átomo do primeiro plano ( $A-A'$ ) e o segundo, um átomo do plano logo abaixo ( $B-B'$ ). Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias entre 1-P-1' e 2-Q-2' ( $SQ + QT$ ) for igual a um número inteiro,  $n$ , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' irá ocorrer também em um ângulo de  $\theta$  em relação aos planos. Logo, a condição para que ocorra a difração é:

$$n\lambda = SQ + QT \quad (1)$$

ou

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

A equação 2 é conhecida como Lei de Bragg, onde  $n$  é um múltiplo inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d_{hkl}$  é a distância entre planos e  $\theta$  é o ângulo do feixe difratado, conhecido como ângulo de Bragg (MENEZES, 2003; CALLISTER, 2007; MEDEIROS, 2007).



**Figura 10** – Difração de Raios-X pelos planos dos átomos (A-A' e B-B').  
Adaptado de CALLISTER, 2007.

Através da difração de raios-X, é possível obter todas as informações a respeito da estrutura cristalina do material como, por exemplo, os parâmetros de rede da célula unitária, a densidade, o percentual das fases cristalográficas e os tipos de estruturas cristalinas presentes no material.

### 1.1.5 Polimorfismo em ácidos graxos

O termo polimorfismo tem origem no grego *poli* (vários) e *morfos* (forma), é a capacidade que uma molécula possui de cristalizar-se em duas ou mais formas. O polimorfo é uma fase cristalina sólida de um determinado composto que embora tenha a mesma composição apresentam diferentes estruturas e propriedades. Estas diferenças devem-se às dimensões da célula unitária e aos arranjos atômicos. As formas polimórficas estão presentes no cotidiano e mesmo despercebidas há interação com elas. Um exemplo muito conhecido é o carbono nas suas formas grafite e diamante (Hawley, 1987; Aguiar *et al.* 1998). Diferentes polimorfos apresentam variações em suas propriedades físico-químicas, como por exemplo, ponto de fusão, ponto de ebulição,

condutividade, volume, densidade, cor, morfologia, higroscopicidade, solubilidade, dissolução e estabilidade química (MORENO *et al.* 2007).

Ainda hoje o polimorfismo em ácidos graxos e seu entendimento é confuso e incompleto devido à fatores como o alto número de formas cristalinas que existem, a similaridade de suas estruturas, a dificuldade de se obter formas isoladas e a dificuldade de crescimento dos cristais com uma qualidade adequada para se realizar a difração de Raio-X o qual faz a identificação e caracterização das diferentes formas cristalinas.

Ácidos carboxílicos saturados normais podem ser representados pela fórmula geral  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{COOH}$ , onde  $n$  pode ser par ou ímpar, apresentam um complexo e variado comportamento polimórfico. O polimorfismo dos ácidos graxos depende da paridade do número  $n$  e é uma função de temperatura. Quando os ácidos carboxílicos apresentam  $n$  par estes se cristalizam nas formas  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_{\text{super}}$ ,  $B_{o/m}$ ,  $C$  e  $E_{o/m}$ . Já para aqueles que apresentam  $n$  ímpar são observadas as formas cristalinas  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $C''$  e  $D'$ . O surgimento de uma determinada forma cristalina é influenciado pela temperatura, taxa de cristalização, natureza do solvente, pureza do próprio ácido e pelo número de átomos de carbono presentes na cadeia (Moreno *et al.* 2006). Geralmente a estrutura destas formas constitui-se do empacotamento de moléculas em camadas duplas com a cadeia de carbonos saturada na conformação gauche e com seus grupos carboxílicos formando dímeros através das bandas de hidrogênio.

Os polimorfos que possuem formas cristalinas  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_{\text{super}}$  correspondem à simetria triclinica [Goto e Asada, 1978; Lomer, 1963]. Já as formas  $B_{o/m}$ ,  $C$  e  $E_{o/m}$  correspondem à simetria monoclinica (Moreno *et al.* 2006; Moreno *et al.* 2007). No que diz respeito aos polimorfos designados por  $A'$  e  $B'$  pode-se obter a cristalização dos mesmos na simetria triclinica (Sydow, 1954). As formas cristalinas  $C'$  e  $C''$  pertencem à simetria monoclinica. Algumas formas polimórficas são observadas em ácidos graxos, como nos ácidos palmítico e esteárico. No ácido Esteárico podem ocorrer as fases  $A_2$  (triclinico),  $B_m$  (monoclinico),  $B_0$  (ortorrômbico),  $C$  (monoclinico),  $E_m$  (monoclinico) e  $E_0$  (ortorrômbico) (Sato e Okada, 1977). Já no ácido Palmítico ocorrem as fases

$A_2$  (triclínico),  $A_{\text{super}}$  (triclínico),  $B_m$  (monoclínico),  $C$  (monoclínico),  $E_m$  (monoclínico) e  $E_0$  (ortorrômbico) (Moreno *et al.* 2006; Moreno *et al.* 2007).



### 1.1.6 JUSTIFICATIVA

Estudar materiais provenientes dos recursos naturais da Amazônia contribui de forma significativa para o desenvolvimento sustentável desta região, além de gerar conhecimentos que até o presente não estão disponíveis na literatura. Assim, sabendo-se que os ácidos graxos como o esteárico e palmítico fazem parte da composição da maioria dos óleos vegetais encontrados na Amazônia e estão, na maioria dos casos, entre os componentes majoritários destes óleos, estudos com o intuito de conhecer melhor a estrutura destes ácidos ajudam a compreender as propriedades de uma enorme quantidade de óleos da Amazônia, o que pode possibilitar, por exemplo, a geração de subprodutos destes óleos com valor comercial agregado, de forma que o aproveitamento dos óleos em aplicações diversas desde a indústria de cosméticos, passando pela farmacêutica até a alimentícia seja favorecido. No entanto, é muito difícil extrair um ácido graxo de determinado óleo, pois este processo envolve custos financeiros elevados, equipamentos, logística, recursos humanos, entre outros. Como a Universidade Federal do Oeste do Pará ainda não dispõe destes recursos para se extrair estes ácidos, optou-se, no presente trabalho, pela aquisição de amostras comerciais do ácido esteárico e palmítico com alto grau de pureza para a realização dos estudos.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

► Caracterizar as propriedades estruturais e determinar os modos vibracionais dos ácidos esteárico e palmítico.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

→ Identificar possíveis fases polimorfas dos ácidos estudados;

→ Classificar os modos vibracionais ativos no Infravermelho e Raman;

→ Caracterizar os parâmetros de rede da estrutura cristalina dos ácidos e identificar possíveis diferenças nos arranjos cristalinos destes materiais.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção dos Cristais

#### 2.1.1 Reagentes e solventes

As amostras de ácido esteárico e palmítico foram adquiridas junto à empresa Merk & Co. Inc. com grau de pureza maior ou igual a 98%. Para se obter mais de uma forma polimórfica a partir da cristalização dos ácidos graxos por evaporação lenta utilizou-se dois tipos de solventes orgânicos polares: (a) etanol com pureza mínima de 99,5% e (b) clorofórmio também com pureza mínima de 99,5%. A tabela 2 a seguir mostra propriedades importantes dos ácidos esteárico e palmítico.

**Tabela 2:** Algumas importantes propriedades do ácido esteárico. Adaptado: Francisco F. Sousa, 2010.

Propriedades	Ácido palmítico	Ácido esteárico
Massa molar	256,43 g/mol	284,48 g/mol
Densidade	0,853 g/cm <sup>3</sup> à 62 °C	0,847 g/cm <sup>3</sup> à 70 °C
Ponto de fusão	61–64 °C	67–70 °C
Ponto de ebulição	~351 °C	~383 °C
Solubilidade em etanol	49mg/ml à 20 °C	11mg/ml à 20 °C
Solubilidade em clorofórmio	151mg/ml à 20 °C	60mg/ml à 20 °C

#### 2.1.2 Crescimento dos cristais de ácidos graxos por evaporação lenta

A escolha de um solvente com polaridade intermediária (clorofórmio) e forte (etanol) deve-se à finalidade de obtenção dos cristais de ácido esteárico e palmítico em outras formas que não sejam a mais estável (forma C). Baseado nas informações da tabela 2 foram preparadas 4 soluções para cada ácido,

sendo 2 com cada solvente, todas em temperatura ambiente. As soluções foram colocadas em bekeres de 50mL e agitadas em agitador magnético por 30 minutos. Após este processo duas soluções de cada ácido, uma para cada solvente, foram colocadas em repouso sob temperaturas diferentes de 0°C e 16°C, em sistema com controle de temperatura adequado, para que o processo de recristalização fosse realizado. A razão para se escolher diferentes temperaturas e solventes de diferentes polaridades deve-se ao fato de que estes parâmetros influenciam no poliformismo de ácidos graxos. Para a temperatura de 16°C em 15 dias aproximadamente teve-se a formação inicial dos cristais com o uso do clorofórmio e em cerca de 30 dias usando o etanol. Em temperatura de 0°C os cristais foram obtidos em cerca de 60 dias.

Segundo o que foi observado em testes de concentração, o etanol permite a cristalização do ácido esteárico para a concentração de 6g/50 ml e de 2,5g/50 ml para o ácido palmítico nas formas B<sub>m</sub> e C para as temperaturas de 0 °C e 16 °C, respectivamente. Usando o clorofórmio nas concentrações de 1g/100ml para o ácido esteárico e 1g/150 ml para o ácido palmítico obteve-se a cristalização nas formas B<sub>m</sub> e C para as temperaturas de 0 °C e 16 °C, respectivamente. No entanto na concentração de 3g/50 mL usando o clorofórmio ocorreu a cristalização do ácido esteárico apenas na forma B<sub>m</sub>. A tabela 3 mostra os resultados obtidos na cristalização dos ácidos esteárico e palmítico.

**Tabela 3:** Condições de crescimento dos cristais dos ácidos esteárico e palmítico. Adaptado: Francisco F. Sousa, 2010.

Ácido graxo	Solvente	Concentração (g/mL)	Temperaturas	Polimorfo
Palmítico	Etanol	0,05	0°C / 16 °C	B <sub>m</sub> / C
Palmítico	Clorofórmio	0,007	0°C / 16 °C	B <sub>m</sub> / C
Esteárico	Etanol	0,12	0°C / 16 °C	B <sub>m</sub> / C
Esteárico	Clorofórmio	0,01	0°C / 16 °C	B <sub>m</sub> / C
Esteárico	Clorofórmio	0,06	0°C e 16 °C	B <sub>m</sub>

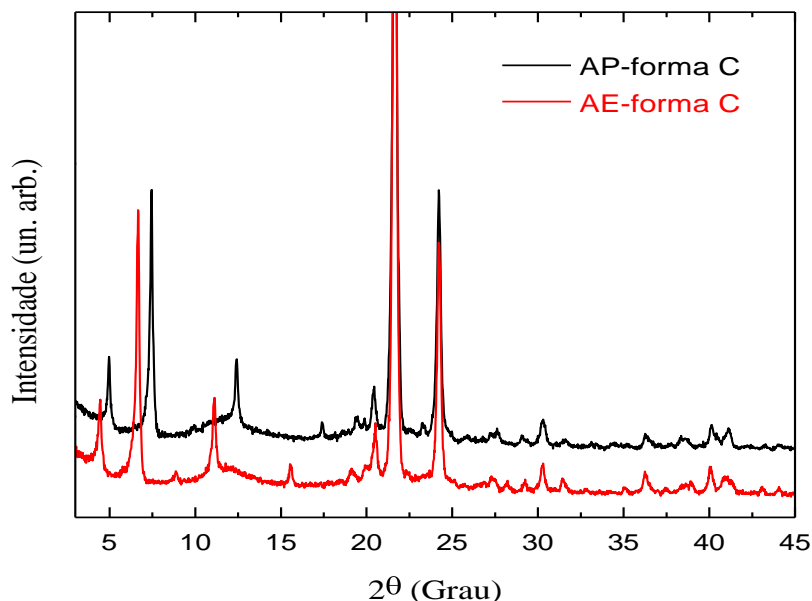
Neste trabalho foram feitas análises somente nos cristais de ácidos graxos, nas formas  $B_m$  e  $C$ , obtidas com a evaporação do solvente clorofórmio.

## 2.2 Caracterização dos Cristais

### 2.2.1 Caracterização dos cristais por difração de Raios-X

Para confirmar a fase de crescimento dos cristais com os métodos de recristalização por evaporação lenta do solvente foram realizadas medidas de difração de Raios-X com uso do método em pó. Para a identificação inicial das fases cristalográficas foi usado o software X'pertHighScore. Em seguida foi feito o cálculo dos parâmetros de rede e determinação das propriedades cristalográficas do material por refinamento através do método de Rietveld. Na preparação das amostras que foram utilizadas para difratometria de pó, os cristais foram macerados e em seguida o material resultante foi passado em uma peneira da ordem de micra  $10^{-6}$  m. Este pó passado pela peneira foi depositado sobre um substrato, de forma homogênea, para que não fossem induzidas orientações preferenciais que pudessem influenciar na intensidade relativa do padrão de difração. As medidas foram feitas à temperatura ambiente utilizando um difratômetro convencional da marca Rigaku configurado com geometria Bragg-Bretano. A radiação utilizada foi da linha  $K\alpha$  do cobre cujo comprimento de onda é de aproximadamente  $1,54056 \text{ \AA}$ , proveniente de um tubo operado com voltagem de aceleração de 40 kV e a corrente no filamento de 25 mA. O intervalo angular para todas as medidas foi entre  $3 - 45^\circ$  em  $2\theta$  e o passo foi de  $0,02^\circ$  com velocidade angular do feixe de  $0,5^\circ/\text{min}$  em modo contínuo.

Os padrões de difração dos cristais de ácido esteárico e palmítico na forma  $C$  podem ser visualizados na figura 13. Para valores abaixo de  $20^\circ$  é possível perceber diferenças entre as fases, associadas à posição dos picos, as quais devem estar relacionadas aos tamanhos diferentes das moléculas dos dois ácidos graxos em estudo (C16 e C18). Segundo análises com o uso do banco de dados do programa X'pertHighScorePhilips, a fase polimórfica  $C$  possui simetria monoclinica e grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) com quatro moléculas por célula unitária ( $Z=4$ ).



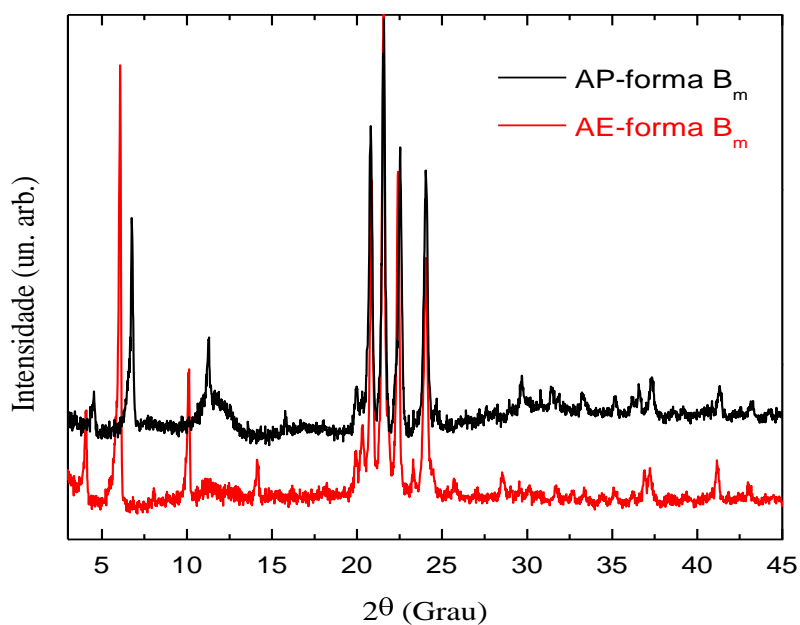
**Figura 11:** Padrão de difração dos cristais dos ácidos esteárico e palmítico na forma C.

Informações estruturais dos cristais de ácidos graxos na forma C podem ser visualizadas na tabela 4. Destacam-se nessa tabela os valores dos parâmetros  $c$  mostrando que o eixo principal do ácido palmítico associado ao subgrupo  $C_2$  é menor que do ácido esteárico devido à diferença no tamanho das moléculas e  $\beta$  confirmando a presença da fase polimórfica C, pois estes valores do ângulo de inclinação são muito próximos.

**Tabela 4:** Dados estruturais dos cristais dos ácidos esteárico e palmítico na forma C

Propriedades	Ácido palmítico	Ácido esteárico
Simetria do cristal	Monoclínica	Monoclínica
Grupo espacial	$P2_1/a$ ( $C_{2h}^5$ , $Z = 4$ )	$P2_1/a$ ( $C_{2h}^5$ , $Z = 4$ )
Parâmetros de rede	$a=9,44$ ; $b=4,975$ ; $c=45,74 \text{ \AA}$	$a=9,354$ ; $b=4,96$ ; $c=50,82 \text{ \AA}$
Ângulos ( $\alpha$ , $\delta$ e $\beta$ )	90, 90 e $128,65^\circ$	90, 90 e $128,38^\circ$
Volume da célula	$1677,5 \text{ \AA}^3$	$1848,3 \text{ \AA}^3$

A figura 12 mostra os difratogramas dos ácidos esteárico e palmítico na forma B. Novamente, pode-se observar um deslocamento dos nos picos de difração para valores abaixo de  $20^\circ$  entre os picos dos dois ácidos, associado à diferença de tamanhos das moléculas destes ácidos. Os picos de difração foram analisados a partir do banco de dados do programa X'pertHighScore Philips. De acordo com esta análise os cristais encontram-se na forma B. A tabela 5 mostra informações estruturais dos ácidos graxos esteárico e palmítico na forma  $B_m$ .



**Figura 12:** Padrão de difração dos cristais dos ácidos esteárico e palmítico na forma  $B_m$ .

**Tabela 5:** Dados estruturais dos cristais dos ácidos esteárico e palmítico na forma  $B_m$ .

Propriedades	Ácido palmítico	Ácido esteárico
Simetria do cristal	Monoclínica	Monoclínica
Grupo espacial	$P2_1/a$ ( $C_{2h}^5$ , $Z = 4$ )	$P2_1/a$ ( $C_{2h}^5$ , $Z = 4$ )
Parâmetros de rede	$a=5,592$ ; $b=7,415$ ; $c=46,30\text{Å}$	$a=5,598$ ; $b=7,397$ ; $c=49,44\text{Å}$
Ângulos ( $\alpha$ , $\delta$ e $\beta$ )	90, 90 e $121,80^\circ$	90, 90 e $117,24^\circ$
Volume da célula	$1631,5\text{Å}^3$	$1820,3\text{Å}^3$

Portanto, pode ser observado nas Figuras 11 e 12, que tanto o ácido palmítico como o ácido esteárico podem se cristalizar em duas formas distintas ( $B_m$  e C), dependendo das condições de temperatura.

### 2.2.2 Caracterização por espectroscopia Raman à temperatura ambiente

Após o crescimento dos cristais de ácidos palmítico e esteárico, alguns destes cristais foram usados para a realização das medidas em Raman. Quanto maior for o crescimento dos cristais melhor se torna o processo de realização de medidas, uma vez que podem ser selecionados diferentes planos para a incidência do laser. As medidas em Raman à temperatura ambiente foram realizadas utilizando um sistema micro-raman (figura 13) que usa 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-Y von modelo T 64000 e um sistema detector CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido. As medidas espectrais foram obtidas com resolução de aproximadamente  $2\text{ cm}^{-1}$ . Também foi utilizado um microscópio da marca Olympus modelo BX40 para focar o laser na amostra. Acoplado a ele há uma câmera de vídeo com uma lente de aumento de 20x e distância focal



de 20,9 mm. Para que se tenha pelo menos duas geometrias de espalhamento o cristal sofreu um giro de 90°. Estas medidas foram realizadas em parceria da UFOPA com a UFC.

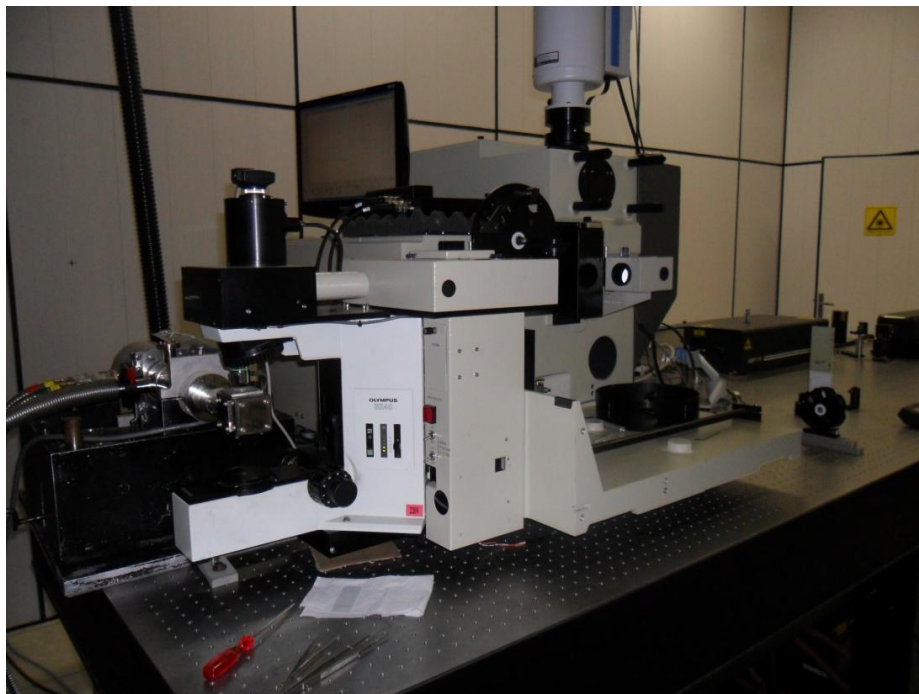
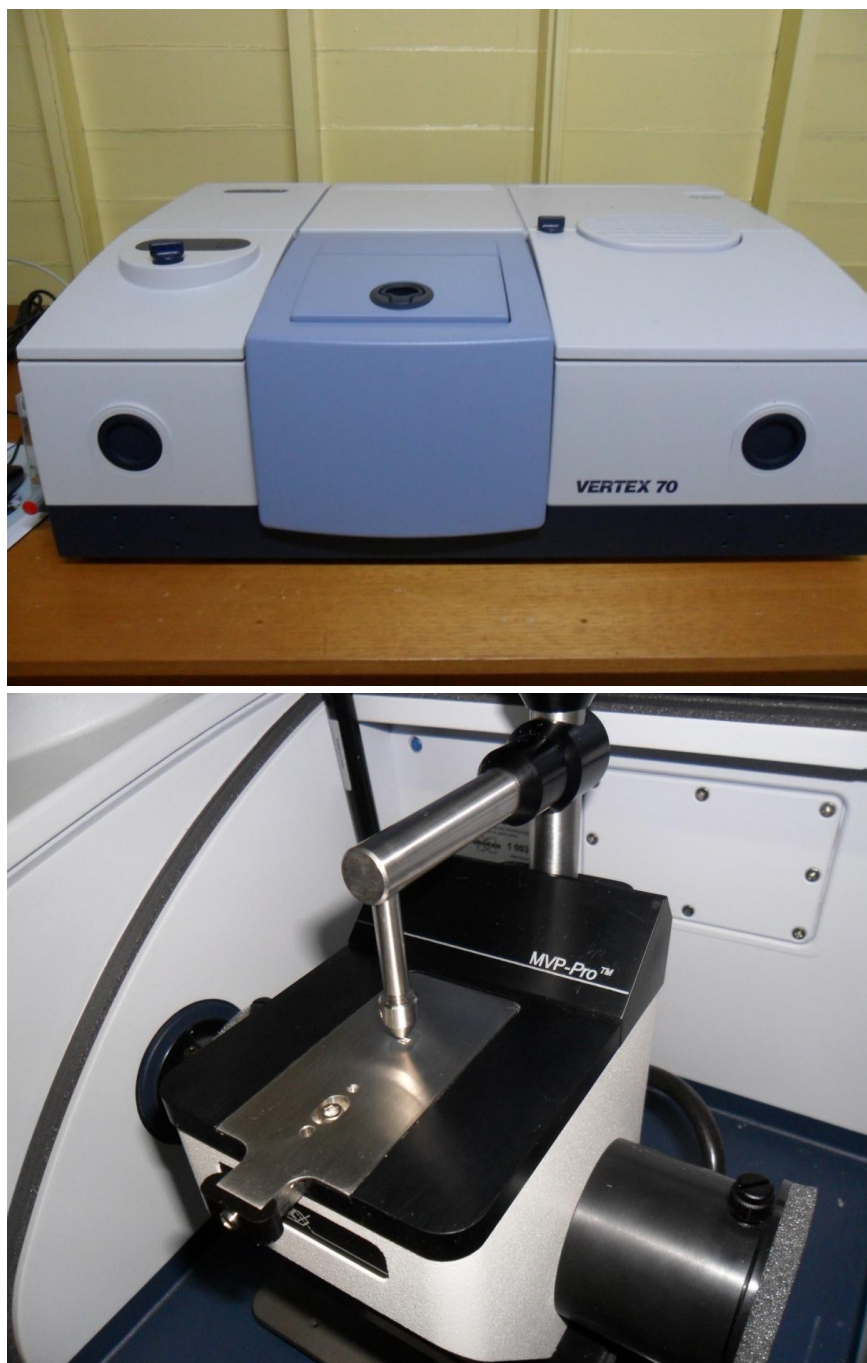


Figura 13: Conjunto de equipamentos para medidas de espectros Raman. Fonte: Eduardo Almeida, 2013.

### 2.2.3 Caracterização por espectroscopia de Infravermelho

Para a realização de medidas na região do Infravermelho não é necessário uma grande quantidade de amostras. Na técnica de transmitância é feito uma pastilha de 13 mm usando KBr e a amostra na proporção de 3% (o ácido graxo representa 3%). A pastilha é colocada no porta-amostra do equipamento e então se realizam as medidas. Estas foram obtidas usando um espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier – o VERTEX 70 da Bruker, figura 14 – do Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho e UV-Vis da UFOPA. O equipamento opera com temperatura em torno de 25 °C. Cada espectro é obtido com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , através de 16 varreduras.



**Figura 14:** Espectrômetro VERTEX 70 e o porta-amostra. Fonte: Eduardo Almeida, 2012.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; GEMAL, A. L.; GIL, R. A. S. S. **Caracterização de polimorfismo em fármacos por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.** Química Nova 22(4) (1999) 553-564.

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no Infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel.** Dissertação de Mestrado/UFPR, 2010.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raio-x em cristais.** UFC, 2000.

BOHNERT, H. J.; NGUYEN, H.; LEWIS, N. G. **Advances in plant biochemistry and molecular biology.** 1 (2008) 161-200.

BORGES, F. S. **Elementos de cristalografia.** 2 ed. Lisboa: Fundação CalousteGulbenkian, 624p, 1996.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering – An introduction.** 7<sup>th</sup> ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2007. 975 p.

CARVALHO, P. O.; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. A.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M.. **Aplicações de lípases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados.** Quim.Nova, Vol. 26, No. 1, 75-80, 2003.

CHOW, C. K. **Fatty acids in foods and their health implications.** 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press. 2008.

CONSTANTINO, M. G. **Curso básico universitário – Química orgânica, volume 3.** Universidade de São Paulo. 2006.

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C. **Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman.** Química Nova, 20(3) (1997) 319-323.

FASINA, O. O.; CRAIG-SCHMIDT, M.; COLLEY, Z.; HALLMAN, H. **Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition.** LWT – Food Science and Technology. 41 (2008) 1501-1505.

GAMBARRA NETO, F. F. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos.** Dissertação de mestrado/UFPB, 2008.

GOTO, M.; ASADA, E. **Form Super A-lauric acid.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 51 (1978) 70.

Hawley, G. G. **Condensed chemical dictionary,** 11 sted. Van Nostrand Reinhold, New York, USA. 1987

KUSS, F.; RESTLE, J.; KOSLOSKI, G. V.; DESCHAMPS, F.; MOLLETA, J. L.; SANTOS, A. P.; FIAMONCINI, J. **Perfil de ácidos graxos da gordura**

**intramuscular da carne de vacas de descarte de diferentes grupos genéticos terminadas em confinamento, abatidas com distintos pesos.** *Revista Ciência Rural*, Santa Maria, 37 (2007) 815-820.

LEE, D. S.; NOH, B-S.; BAE, S-Y.; KIM, K. **Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics.** *Analytica Chimica Acta*. 358 (1998) 163 – 175.

LOMER, T. R. **The crystal and molecular structure of lauric acid (form A).** *Acta Crystallographica*. 16 (1963) 984-988.

MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método sol-gel protéico.** Dissertação de mestrado/UFC, 2007.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos.** *Cerâmica industrial* 4 (1999) 1–6.

MENEZES, C. T. **Propriedades elétricas e estruturais de óxidos de manganês obtidos via processo Sol-Gel protéico.** Dissertação de mestrado/UFSE, 2003.

MORENO, E.; CORDOBILLA, R.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; GBABODE, G.; NEGRIER, P.; MONDIEIG, D.; OONK, H. A. J. **Polymorphism of even saturated carboxylic acids from *n*-decanoic to *n*-eicosanoic acid.** *New Journal of Chemistry* 31(2007) 947-957.

MORENO, E.; CORDOBILLA, R.; CALVET, T.; LAHOZ, F. J.; BALANA, A.I. **The C form of *n*-hexadecanoic acid.** *Acta Crystallographica* C62 (2006) 129-131.

NOGUEIRA, N. A. S. **Sinterização de nanopartículas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por gelatina comestível.** Dissertação de mestrado/UFC, 2005.

OLIVEIRA, L. F. C. **Espectroscopia molecular.** Cadernos temáticos de Química Nova Escola. Nº 4 – Maio, 2001.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy.** 3<sup>th</sup> ed. Thomson Learning, Inc. 2001.

RUCHITA, S. D.; AGRAWAL, Y. K. **Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications.** *Vibrational spectroscopy* 57 (2011) 163–176.

SATO, K.; OKADA, M. **Growth of large single crystals of stearic acid from solution.** *Journal of Crystal Growth*. 42 (1977) 259-263.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 5<sup>th</sup> ed. Guanabara Koogan, 2000.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy – A practical approach.** 1<sup>st</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005.

SYDOW, E. V. **On the structure of the crystal form B' of *n*-pentadecanoic acid.** *Acta Crystallographica*. 7 (1954) 823-826.

SYDOW, E. V. **On the structure of the Crystal form C' of *n*-hendecanoic acid.** *Acta Crystallographica* 8 (1955) 810-813

VELKOVA, V.; LAFLEUR, M. **Influence of the lipid composition on the organization of skin lipid model mixtures: An Infrared spectroscopy investigation.** *ChemistryandPhysics of Lipids* 117 (2002) 63 – 74.

VIEIRA, L. P. **Estudo de propriedades do sistema macromolecular amido por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.** Dissertação de Mestrado/ Universidade Federal de Viçosa, 1998.

ZENI, D. **Determinação de cloridrato de propranolol em medicamentos por espectroscopia no infravermelho com calibração multivariada (PLS).** Dissertação de Mestrado/ UFSM, 2005.

# CAPÍTULO I

## ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E RAMAN DO ÁCIDO ESTEÁRICO NAS FORMAS $B_m$ E $C$ EM TEMPERATURA AMBIENTE\*

---

\* Capítulo escrito de acordo com as normas da revista *Vibrational Spectroscopy* (<http://www.elsevier.com/journals/vibrational-spectroscopy/0924-2031/guide-for-authors>). Este será submetido após sua finalização e tradução para o idioma inglês.

## Espectroscopia de Infravermelho e Raman do ácido esteárico nas formas $B_m$ e $C$ em temperatura ambiente

<sup>a</sup>E. G. F. Almeida, <sup>b</sup>M. R. P. Santos, <sup>c</sup>F. F. de Sousa

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, Cep 68035-110, Santarém, Pará, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Engenharia e Geociências, Universidade Federal do Oeste do Pará, Cep 68035-110, Santarém, Para, Brazil

<sup>c</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará Cep 68507-970, Marabá, Pará, Brazil

### RESUMO:

Monocristais de ácido esteárico nas formas  $B_m$  e  $C$  foram obtidos através da evaporação lenta de solvente em temperaturas de 0 °C e 16 °C, respectivamente. Estas fases polimórficas foram confirmadas por difração de Raios-X e os espectros Raman na região de 30 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e de Infravermelho entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  realizados em temperatura ambiente, foram analisados neste trabalho. A atribuição das bandas observadas foi feita através da correlação com espectros Raman e de Infravermelho de seus componentes individuais e de outros compostos encontrados na literatura.

**Palavras-chave:** Ácidos graxos, Espectroscopia Raman e Infravermelho, Polimorfismo

**ABSTRACT:**

Single crystals of stearic acid in  $B_m$  and  $C$  forms were crystallized by slow evaporation of the solvent at temperatures of 0 °C and 16 °C, respectively. These polymorphic phases were confirmed by the X-ray diffraction and the Raman spectra in the region 30-3000  $\text{cm}^{-1}$  and Infrared from 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , performed at ambient temperature, were analyzed in this work. The assignment of the observed bands was made by correlation with infrared and Raman spectra of its individual components and other compounds founded on scientific literature.

**Keywords:** Fatty acids, Raman and Infrared Spectroscopy, Polymorphism.



## 1. Introdução

Na Amazônia há uma enorme variedade de plantas oleaginosas. A partir destas plantas é possível extrair óleo vegetal, uma matéria-prima importante na criação de novos produtos e/ou processos usando novos insumos [1]. Os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triglicerídeos, que são compostos de três moléculas de ácido graxo com uma molécula de glicerol [2]. A região amazônica possui uma enorme variedade de plantas oleaginosas (que produzem óleos vegetais) indicando que existe um grande estoque de ácidos graxos.

Estudos aprofundados no sentido de se obter as propriedades físicas destes ácidos graxos seriam importantes para a compreensão do comportamento de muitos óleos da Amazônia, uma vez que, em muitos casos estes ácidos são os componentes majoritários e as propriedades físicas e químicas dos óleos variam de acordo com o perfil de ácidos graxos presentes na cadeia [3]. Os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triglicerídeos, que são compostos de três moléculas de ácido graxo com uma molécula de glicerol [2]. Os ácidos graxos estão presentes nas mais diversas formas de vida, desempenhando funções importantes na estrutura das membranas celulares e nos processos metabólicos [4,5]. São os principais elementos dos triacilgliceróis, componentes de óleos e gorduras comestíveis e que representam 95% dos lipídeos da dieta humana. Constituem as principais formas de armazenamento de energia nos animais (adipócitos) e vegetais (sementes) [6,7].

O ácido esteárico (AE) é um dos ácidos graxo saturado mais comumente encontrado em vegetais e tem sido objeto de pesquisa em alguns trabalhos científicos. Recentemente Francisco *et al.* [8] realizaram estudos de espalhamento Raman dependente da pressão em cristais de ácido esteárico na forma *C* na região de 20 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ . O AE misturado em sílica já foi usado para preparar um novo material estável em mudanças de fase capaz de armazenar energia térmica de calor latente em edifícios [9]. L. Lua *et al* adicionaram ácido esteárico em montmorillonita de sódio e cálcio e fizeram estudos através de espectroscopia de Infravermelho [10]. Já Ghazzal *et al.* [11] usaram microscopia óptica para observar a decomposição fotocatalítica de ácido esteárico em filme de titânia durante exposição a uma iluminação solar simulada. Embora nos últimos anos muitos estudos tenham sido feitos sobre os ácidos graxos existem aqueles que

ainda não foram objeto de pesquisa científica, sobretudo, em relação as suas propriedades estruturais, elétricas e óticas [12-15]. O objetivo principal deste trabalho é fazer a caracterização espectroscópica do AE em temperatura ambiente na região de 20 a 3000 cm usando as técnicas de absorção de Infravermelho e Raman.

## 2. Material e Método

O ácido esteárico foi adquirido junto à empresa Merk & Co. Inc. e não foi feita nenhuma purificação adicional. Os cristais de ácido esteárico nas formas  $B_m$  e  $C$ , analisados, neste estudo foram cristalizados através da evaporação lenta de uma solução de clorofórmio em temperaturas de 0 °C e 16 °C, respectivamente. As amostras obtidas são cristais largos, com formato de plaquetas finas e geometria de losango. As medidas em Raman à temperatura ambiente foram realizadas utilizando um espectrômetro triplo da Jobin-Y von modelo T 64000 e um sistema detector CCD (Charge-CoupledDevice) com um laser de argônio emitindo na linha 514,5 nm. As medidas espectrais foram obtidas com resolução de aproximadamente 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para focar o laser na amostra foi utilizado um microscópio da marca Olympus e acoplado a ele há uma câmera de vídeo com uma lente de aumento de 20x e distância focal de 20,9 mm. Os espectros de absorção no infravermelho foram gerados na região do infravermelho médio, por meio de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, VERTEX 70 da Bruker, com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foi utilizada a técnica de transmitância a partir de pastilhas de Kbr com espessura de 13 mm onde as amostras de ácido esteárico representam 3% do material. Os padrões de difração de Raio-X foram realizados usando o método de pó com a utilização de um difratômetro convencional da marca Rigaku configurado numa geometria Bragg-Betano. A fonte de radiação usada foi da linha  $K_\alpha$  do cobre. O intervalo angular para todas as medidas foi entre 3-45° em  $2\theta$  e o passo foi de 0,02° com velocidade angular do feixe de 0,5°/min no modo contínuo.

### 3. Resultados e Discussão

Ácido esteárico (C18:0, ácido octadecanoico) com estrutura molecular  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOH}$  é constituído de átomos de carbono ligados entre si através de ligações simples (Figura 1). Para caracterizar a fase da amostra dos cristais foram realizadas medidas de difração de Raios-X em temperatura ambiente. A estrutura do cristal encontrada tanto na forma  $B_m$  quanto na  $C$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ), possui simetria monoclinica com quatro moléculas por célula unitária. Para a forma  $B_m$  os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  foram estimados em 5.598, 7.397 e 49,44 Å, respectivamente. O ângulo monoclinico  $\beta$  foi estimado em  $117.24^\circ$  confirmando que o cristal encontra-se na forma  $B_m$  [16]. Para a forma  $C$  os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  foram estimados em 9.354, 4.96, e 50.82 Å, respectivamente. O ângulo monoclinico  $\beta$  foi estimado em  $128.38^\circ$  mostrando que a amostra está na forma  $C$  [16]. Os modos ópticos Raman e Infravermelho distribuem-se dentre as representações irreduzíveis do grupo fator  $C_{2h}$  com  $\Gamma_{\text{IR}} = 167A_u + 166B_u$  para o Infravermelho e  $\Gamma_{\text{R}} = 168A_g + 168B_g$  para o Raman [17].

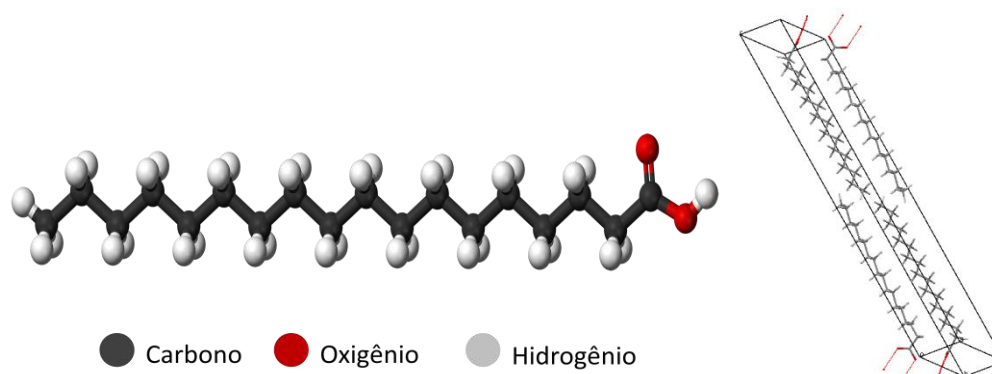


Figura 1: Estrutura molecular e célula unitária (forma B) do ácido esteárico

#### 3.1 Espectroscopia no Infravermelho

A figura 2 mostra o espectro de infravermelho do ácido esteárico na forma  $B_m$  e  $C$  entre a região de  $400$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em Infravermelho localizadas entre  $400$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações do  $\text{CH}_2$  ou  $\text{C-C}$  [18]. A banda observada em  $644\text{ cm}^{-1}$  para a forma  $B_m$  e  $675\text{ cm}^{-1}$  para a forma  $C$  corresponde à deformação de  $\text{&O-C=O}$  [16].

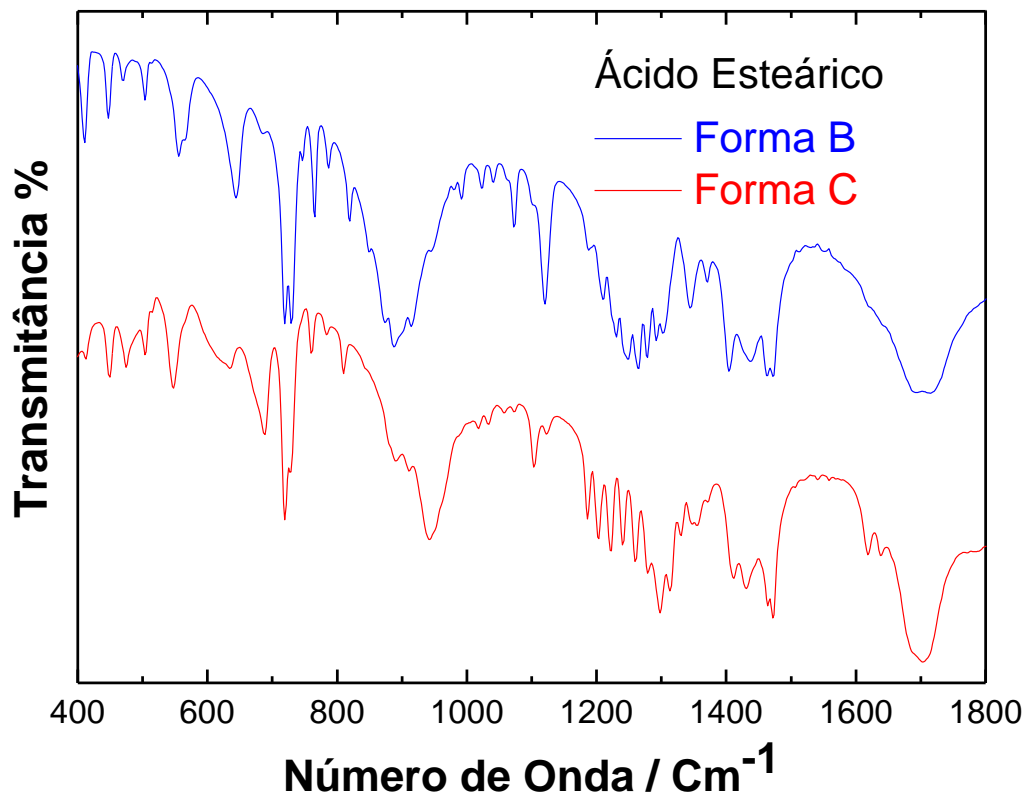


Figura 2: Espectro de Infravermelho do ácido esteárico na forma  $B_m$  e C

A banda em torno de  $724\text{ cm}^{-1}$  nas duas formas polimórficas é atribuída à vibração *rocking* de  $\text{CH}_2$  sendo também observada em óleos e triglicerídeos [19]. A banda larga e de intensidade média em  $888\text{ cm}^{-1}$  na forma  $B_m$ ,  $930\text{ cm}^{-1}$ , na forma C, é atribuída à deformação angular fora do plano do grupo O-H em ligação de hidrogênio sendo esta uma banda característica dos ácidos carboxílicos diméricos [20]. Na região de  $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  as vibrações de  $\nu(\text{C-C})$  são afetadas pela conformação *gauche* das moléculas na forma  $B_m$ . A banda em  $1120\text{ cm}^{-1}$  está associada à vibração *stretching* do C-C juntamente com o grupo carboxílico enquanto que a banda em  $1072\text{ cm}^{-1}$  está associada ao acoplamento com o grupo metil mostrando na forma  $B_m$  a banda em  $1120\text{ cm}^{-1}$  mais intensa do que em  $1072\text{ cm}^{-1}$  [16].

Tanto para a forma  $B_m$  quanto para a C as bandas entre  $1210$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$  são provenientes de deformação axial de C-O e as bandas entre  $1395$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações angulares de O-H. Estas bandas envolvem certa interação entre a deformação angular no plano de C-O-H e a deformação axial de C-O. Como mostra o espectro, a banda de deformação angular de C-O-H na região de  $1395\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> é de intensidade moderada ocorrendo na mesma região em que se observa a vibração de deformação angular simétrica no plano de CH<sub>2</sub> adjacente à carbonila [20]. A banda observada em torno de 1703 cm<sup>-1</sup> nas duas formas é atribuída ao stretching assimétrico do grupo carbonila C=O,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Como o dímero dos ácidos carboxílicos possui um centro de simetria apenas o modo de deformação axial assimétrico de C=O absorve no Infravermelho [20]. Em ácidos com cadeias menores esta banda aparece por volta de 1744 cm<sup>-1</sup> [19].

A figura 3 mostra o espectro de Infravermelho do ácido esteárico na forma B e C na região espectral de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup>. Nesta região, os espectros para as duas formas polimórficas também são muito semelhantes na espectroscopia de Infravermelho e em Raman (figura 5), observando-se absorção de deformação axial de O-H intensa e muita larga causada pelos dímeros de ácidos carboxílicos [20]. Para o Infravermelho as duas bandas em 2920 cm<sup>-1</sup>, 2848 cm<sup>-1</sup> (forma B) e 2918 cm<sup>-1</sup>, 2850 cm<sup>-1</sup> (forma C) devem-se às vibrações stretching assimétrica e simétrica do CH<sub>2</sub>, respectivamente [19,20]. A banda fraca em 2956 cm<sup>-1</sup> (forma B) e 2954 cm<sup>-1</sup> (forma C) atribuiu-se à vibração do tipo stretching assimétrico do grupo CH<sub>3</sub> [18].

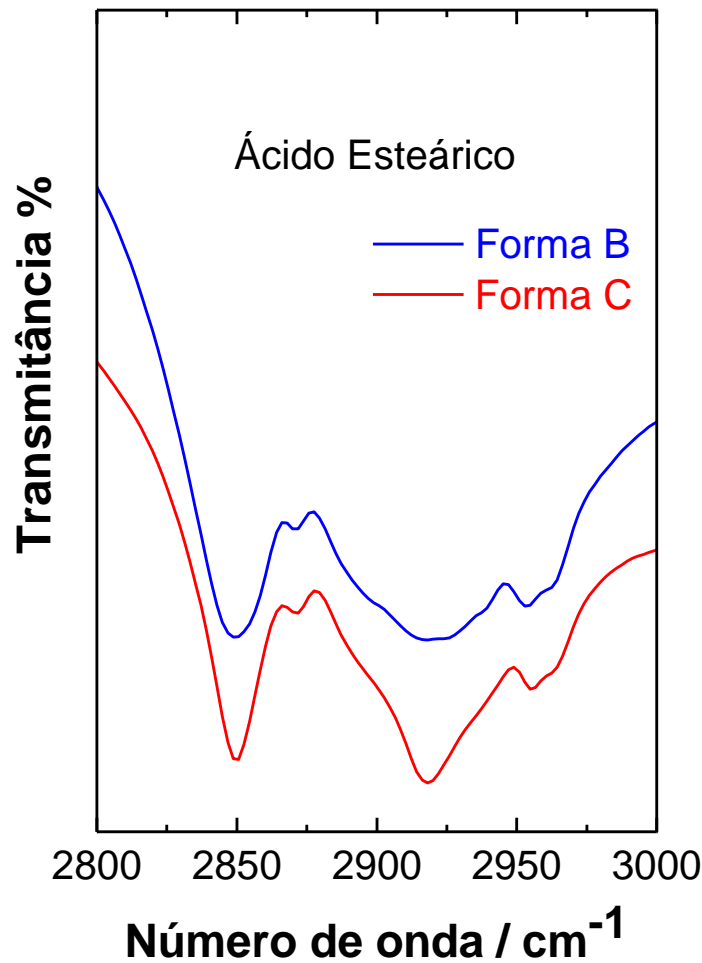


Figura 3: Espectro de Infravermelho do ácido esteárico na forma  $B_m$  e  $C$ .

### 3.2 Espectroscopia Raman

A figura 4 mostra o espectro Raman do ácido esteárico na forma B e C em temperatura ambiente na região de 30 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em Raman observadas nesta região, com número de onda menor que  $200 \text{ cm}^{-1}$ , geralmente correspondem aos modos externos da rede cristalina sendo também descritas como vibrações intermoleculares que referem-se às vibrações da cadeia e a algumas contribuições das ligações de hidrogênio. Enquanto que os modos localizados entre 200 e 670 podem estar relacionados às deformações da estrutura esquelética da molécula [18].

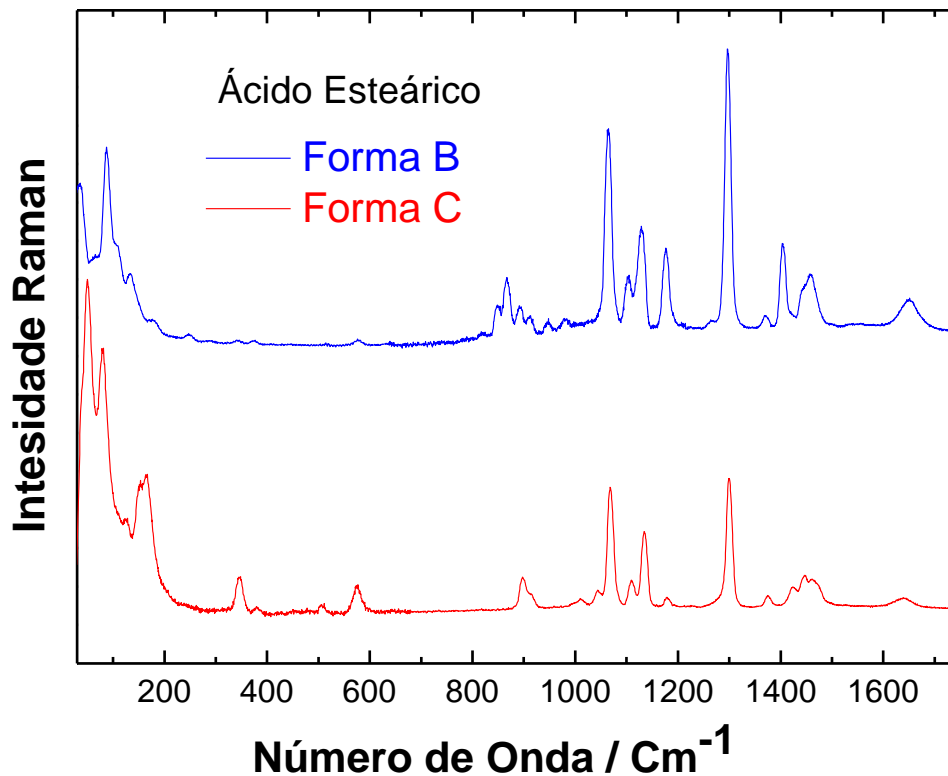


Figura 4: Espectros Raman do ácido esteárico nas formas  $B_m$  e  $C$

As bandas localizadas em  $893\text{ cm}^{-1}$  e  $912\text{ cm}^{-1}$ , no espectro da forma B,  $892\text{ cm}^{-1}$  e  $909\text{ cm}^{-1}$  na forma C são devidas a uma vibração do tipo rocking,  $\rho(\text{CH}_2)$ . Na região de  $1000\text{--}1135\text{ cm}^{-1}$  as bandas são decorrentes das deformações stretching de C-H [21]. Particularmente, as bandas em  $1063\text{ cm}^{-1}$  (forma B e C),  $1103\text{ cm}^{-1}$  e  $1104\text{ cm}^{-1}$  para as formas B e C, respectivamente, estão associadas ao stretching assimétrico e em  $1129\text{ cm}^{-1}$  (forma B) e  $1130\text{ cm}^{-1}$  (forma C) ao stretching simétrico [22]. A banda observada por volta de  $1177\text{ cm}^{-1}$  nas formas B e C estão associadas à vibração de deformação do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  [23].

A banda intensa que aparece em  $1297\text{ cm}^{-1}$  (forma B) e  $1295\text{ cm}^{-1}$  (forma C) corresponde ao tipo de vibração twisting do  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ . As bandas em  $1440$ ,  $1458$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$  para a forma B e  $1441$ ,  $1456$ ,  $1467\text{ cm}^{-1}$  para a forma C na região de  $1400$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às deformações do tipo *scissoring*  $\delta(\text{CH}_2)$  e também podem estar relacionadas ao tipo *scissoring*  $\delta(\text{CH}_3)$  [21,24]. A banda de baixa intensidade em  $1649\text{ cm}^{-1}$  (forma B) e  $1637\text{ cm}^{-1}$  (forma C) foi associada ao *stretching* do grupo carbonila C=O,  $\nu(\text{C=O})$  [21].

Na região de altas frequências, de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , os modos normais de vibração estão associados às vibrações *stretching* das unidades  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . No espectro Raman, figura 5, a banda em 2852  $\text{cm}^{-1}$  (forma B) e 2885  $\text{cm}^{-1}$  (forma C) é atribuída ao *stretching* simétrico do  $\text{CH}_2$ , a banda 2885  $\text{cm}^{-1}$  (forma B) e 2886  $\text{cm}^{-1}$  (forma C) ao *stretching* assimétrico do  $\text{CH}_2$  [25] e 2931  $\text{cm}^{-1}$  (forma B) e 2930  $\text{cm}^{-1}$  (forma C) ao *stretching* de  $\text{CH}_2$  [26].

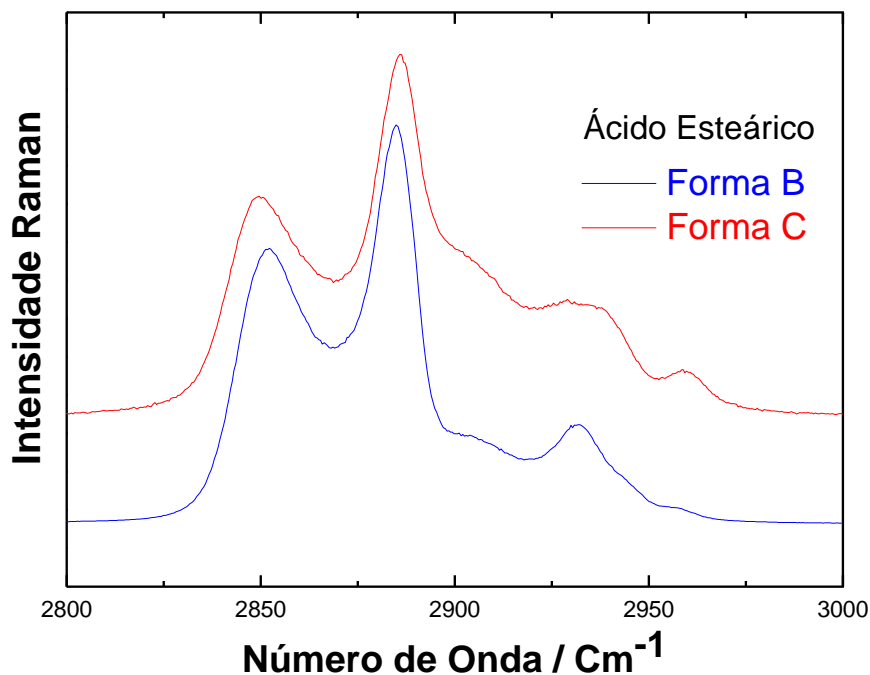


Figura 5: Espectro Raman do ácido esteárico na forma  $B_m$  e C

#### 4. Conclusão

Medidas em Espectroscopia de Infravermelho e Raman em temperatura ambiente foram feitas no ácido esteárico, forma B e C, na região de 30 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . As principais diferenças observadas foram na posição dos picos e na intensidade. Como as duas formas polimórficas têm a mesma simetria (monoclínica) e pertencem ao mesmo grupo espacial ( $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ )) estas diferenças são devidas basicamente ao ângulo  $\beta$  com 117,24° para a forma B e 128,38° para a forma C. Os modos ativos no Infravermelho e Raman foram classificados a partir de resultados publicados previamente sobre ácidos graxos e alguns aminoácidos.



## Agradecimentos

EGFA agradece à CAPES pela bolsa de estudos e à UFOPA. Os autores agradecem...

## Referências

- [1] ABRANTES, J.S. Bio(Sócio) Diversidade e Empreendedorismo Ambiental na Amazônia. Rio de Janeiro: Garamond, 2002.
- [2] P. O. Carvalho, P. R. B. Campos, M. A. Noffs, J. G. Oliveira, M. T. Shimizu, D. M. Silva. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 1, 75-80, 2003
- [3] J. V. Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe, G. National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-36244, 2004).
- [4] K. A. Youdim, A. Martin, J. A. Joseph. *Int. J. Dev. Neurosci.* 18(4/5) (2000) 383-99.
- [5] S. Yehuda, S. Rabinovitz, R. L. Carasso, D. I. Mostofsky. *Neurobiol Aging.* 23(5) (2002) 843-53.
- [6] E. G. Bligh, W. J. Dyer. *Canadian Journal Biochemistry Physiology.* 37 (1959) 911-917
- [7] P. Chanmugam, M. Boudreau, T. Boutte, R. S. Park, J. Herbert, L. Berrio, D. H. Hwang. *Poultry Science.* 71 (1992) 516-521.
- [8] F. F. de Sousa, P. T. C. Freire, G. D. Saraiva, J. A. Lima Jr, P. Alcântara Jr. *Vibrational Spectroscopy* 54 (2010) 118-122.
- [9] Yi Wang, T. D. Xia, H. Zheng, H. X. Feng. *Energy and Buildings* 43 (2011) 2365-2370.
- [10] L. Lu, J. Cai, R. L. Frost. *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010) 960–963.
- [11] M. N. Ghazzal, N. Barthen, N. Chaoui. *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 85–90.
- [12] F. F. de Sousa, S. G. C. Moreira, S. J. S. Silva, J. D. Nero, P. Alcantara Jr. *Journal of Bionanoscience.* 3 (2009) 139.
- [13] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, F. J. Lahoz, A. I. Balana. The C form of *n*-hexadecanoic acid. *Acta Crystallographica C* 62 (2006) 129-131
- [14] F. Kaneko, K. Yamazaki, K. Kitagawa, T. Kikyo, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, K. Sato, M. Susuki, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1803.
- [15] R. Benages, L. Bayes, R. Cordobilla, E. Moreno, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, *Crystal Growth & Design.* 9 (2009) 1762.
- [16] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig, H. A. J. Oonk. *New Journal of Chemistry* 31 (2007) 947-957.

- [17] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto. *Journal of Raman Spectroscopy*. 101 (1981) 253-290.
- [18] C. Vogel-Weill, J. Corset. *Spectrochimica Acta A51* (1995) 2357-2377.
- [19] M.L.S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr., S.G.C. Moreira. *Vibrational Spectroscopy* 33 (2003) 127–131.
- [20] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, J.C. Morrill (Eds.), *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1991, pp. 91–164.
- [21] J. Gelder, K. Gussem, P. Vandenabeele, M. Vancanneyt, P. Vos, L. Moens. *Analytica Chimica Acta*. 603 (2007) 167-175.
- [22] M. Wegener, R. Neubert, W. Retting, S. Wartewig. *International Journal of Pharmaceutics*. 128 (1996) 203-213.
- [23] C. Vogel-Weil, A. Gruger. *Spectrochimica Acta A52* (1996) 1737-1755.
- [24] J. R. Beattie, S. E. J. Bell, B. W. Moos, *Lipids* 39 (2004) 407.
- [25] [27] R. Neubert, W. Rettig, S. Wartewig, M. Wegener, A. Wienhold. *Chemistry and Physics of Lipids*. 89 (1997) 3-14.
- [26] P. F. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, K. C. V. Lima, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, P. S. Pizani. *Brazilian Journal of Physics*. 38 (2008) 131-137.

## CAPÍTULO II

# ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E RAMAN DO ÁCIDO PALMÍTICO NAS FORMAS $B_m$ E $C$ EM TEMPERATURA AMBIENTE\*

---

\* Capítulo escrito de acordo com as normas da revista *Vibrational Spectroscopy* (<http://www.elsevier.com/journals/vibrational-spectroscopy/0924-2031/guide-for-authors>). Este será submetido após sua finalização e tradução para o idioma inglês.

## Espectroscopia de Infravermelho e Raman do ácido palmítico nas formas $B_m$ e $C$ em temperatura ambiente

<sup>a</sup>E. G. F. Almeida, <sup>b</sup>M. R. P. Santos, <sup>c</sup>F. F. de Sousa

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Oeste do Pará, Cep 68035-110, Santarém, Pará, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Engenharia e Geociências, Universidade Federal do Oeste do Pará, Cep 68035-110, Santarém, Para, Brazil

<sup>c</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará Cep 68507-970, Marabá, Pará, Brazil

### RESUMO:

Monocristais de ácido palmítico nas formas  $B_m$  e  $C$  foram obtidos através da evaporação lenta de solvente em temperaturas de 0 °C e 16 °C, respectivamente. Estas fases polimórficas foram confirmadas por difração de Raios-X e os espectros Raman na região de 30 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e de Infravermelho entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  realizados em temperatura ambiente, foram analisados neste trabalho. A atribuição das bandas observadas foi feita através da correlação com espectros Raman e de Infravermelho de seus componentes individuais e de outros compostos encontrados na literatura.

**Palavras-chave:** Ácidos graxos, Espectroscopia Raman e Infravermelho, Polimorfismo

**ABSTRACT:**

Single crystals of palmitic acid in  $B_m$  and  $C$  forms were crystallized by slow evaporation of the solvent at temperatures of 0 °C and 16 °C, respectively. These polymorphic phases were confirmed by the X-ray diffraction and the Raman spectra in the region 30-3000  $\text{cm}^{-1}$  and Infrared from 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , performed at ambient temperature, were analyzed in this work. The assignment of the observed bands was made by correlation with infrared and Raman spectra of its individual components and other compounds founded on scientific literature.

**Key-words:** Fatty acids, Raman and Infrared Spectroscopy, Polymorphism.

## 1. Introdução

Sabe-se que a Amazônia apresenta uma enorme biodiversidade. Há muitas espécies de plantas e animais que ainda não foram identificados. Um dos principais produtos extraídos das plantas atualmente são os óleos vegetais e mais de 90% é usado nas indústrias de alimento, remédios e cosméticos [1]. Os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triglicerídeos, que são compostos de três moléculas de ácido graxo com uma molécula de glicerol [2]. Os ácidos graxos são cadeias hidrocarbônicas retas em cujas extremidades há um grupo carboxila e um grupo metila.

O ácido palmítico (AP) é um dos ácidos graxo saturado mais comumente encontrado em vegetais, em muitos casos, como componentes majoritários destes óleos. AP (C 16:0, ácido hexadecanóico) com fórmula química ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$ ) é constituído de átomos de carbono ligados entre si através de ligações simples. Os ácidos graxos estão presentes nas mais diversas formas de vida, desempenhando funções importantes na estrutura das membranas celulares e nos processos metabólicos [3,4]. São os principais elementos dos triacilgliceróis, componentes de óleos e gorduras comestíveis e que representam 95% dos lipídeos da dieta humana. As diferenças observadas nestes ácidos devem-se ao número de átomos de carbono presentes na cadeia e aos tipos de ligação (simples, duplas, triplas) [5].

A espectroscopia Raman foi usada para estudar o ácido palmítico sob altas pressões [6]. Técnicas espectroscópicas têm sido usadas para caracterizar as substâncias presentes em ácidos graxos [7,8]. Recentemente, a técnica de absorção de Infravermelho foi usada para identificar a constituição de cada ácido graxo majoritário no óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) [9]. O objetivo principal deste trabalho é fazer a caracterização espectroscópica do AP em temperatura ambiente na região de 20 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  usando as técnicas de absorção de Infravermelho e Raman.

## 2. Material e Método

O ácido palmítico foi adquirido junto à empresa Merk & Co. Inc. e não foi feita nenhuma purificação adicional. Os cristais de ácido palmítico nas formas  $B_m$  e  $C$ , analisados, neste estudo foram cristalizados através da evaporação lenta de uma solução de clorofórmio em temperaturas de 0 °C e 16 °C, respectivamente. As amostras obtidas são cristais largos, com formato de plaquetas finas e geometria de losango. As medidas em Raman à temperatura ambiente foram realizadas utilizando um espectrômetro triplo da Jobin-Y von modelo T 64000 e um sistema detector CCD (Charge-CoupledDevice) com um laser de argônio emitindo na linha 514,5 nm. As medidas espectrais foram obtidas com resolução de aproximadamente 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para focar o laser na amostra foi utilizado um microscópio da marca Olympus e acoplado a ele há uma câmera de vídeo com uma lente de aumento de 20x e distância focal de 20,9 mm. Os espectros de absorção no infravermelho foram gerados na região do infravermelho médio, por meio de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, VERTEX 70 da Bruker, com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foi utilizada a técnica de transmitância a partir de pastilhas de Kbr com espessura de 13 mm onde as amostras de ácido esteárico representam 3% do material. Os padrões de difração de Raio-X foram realizados usando o método de pó com a utilização de um difratômetro convencional da marca Rigaku configurado numa geometria Bragg-Betano. A fonte de radiação usada foi da linha  $K_\alpha$  do cobre. O intervalo angular para todas as medidas foi entre 3-45° em  $2\theta$  e o passo foi de 0,02° com velocidade angular do feixe de 0,5°/min no modo contínuo.

## 3. Resultados e Discussão

O ácido palmítico (C 16:0, ácido hexadecanóico) com estrutura molecular  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-COOH}$  é constituído de átomos de carbono ligados entre si através de ligações simples (Figura 1). Primeiramente o ácido palmítico foi caracterizado por Difração de Raio-X em temperatura ambiente. A estrutura do cristal encontrada para as formas  $B_m$  e  $C$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ), possuem simetria monoclinica com quatro moléculas por célula unitária. Para a forma  $B_m$  os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  foram estimados em 5.59, 7.41 e 46.30Å, respectivamente. O ângulo monoclinico  $\beta$  foi estimado em 121.80° confirmando a existência da forma  $B_m$  [10]. Para a forma  $C$  os parâmetros de

rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  foram estimados em 9.44, 4.97 e 45.74 Å, respectivamente. O ângulo monoclinico  $\beta$  foi estimado em  $128.65^\circ$  mostrando que a amostra de ácido palmítico está na forma  $C$  [11,12]. Os modos ópticos Raman e Infravermelho distribuem-se dentre as representações irredutíveis do grupo fator  $C_{2h}$  com  $\Gamma_{IR} = 149A_u + 148B_u$  para o Infravermelho e  $\Gamma_R = 150A_g + 150B_g$  para o Raman [13].

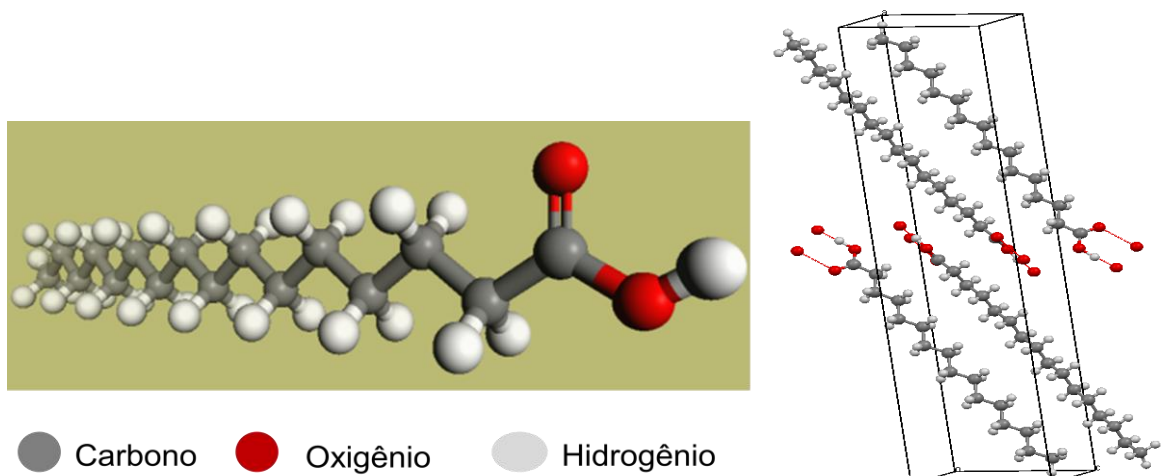


Figura 1: Estrutura molecular e célula unitária (forma  $C$ ) do ácido palmítico

### 3.1 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho do ácido palmítico na forma  $B_m$  e  $C$  entre a região de 400 a  $1800\text{ cm}^{-1}$  são mostrados na figura 2. Pequenas diferenças são observadas principalmente na intensidade e posição dos picos. Na região de 400 a  $600\text{ cm}^{-1}$ , as bandas podem ser atribuídas às vibrações do  $\text{CH}_2$  ou  $\text{C-C}$ . A banda localizada em  $644\text{ cm}^{-1}$  na forma  $B_m$  e  $686\text{ cm}^{-1}$  para a forma  $C$  estão associadas à deformação de  $\delta(\text{O-C=O})$  [12].



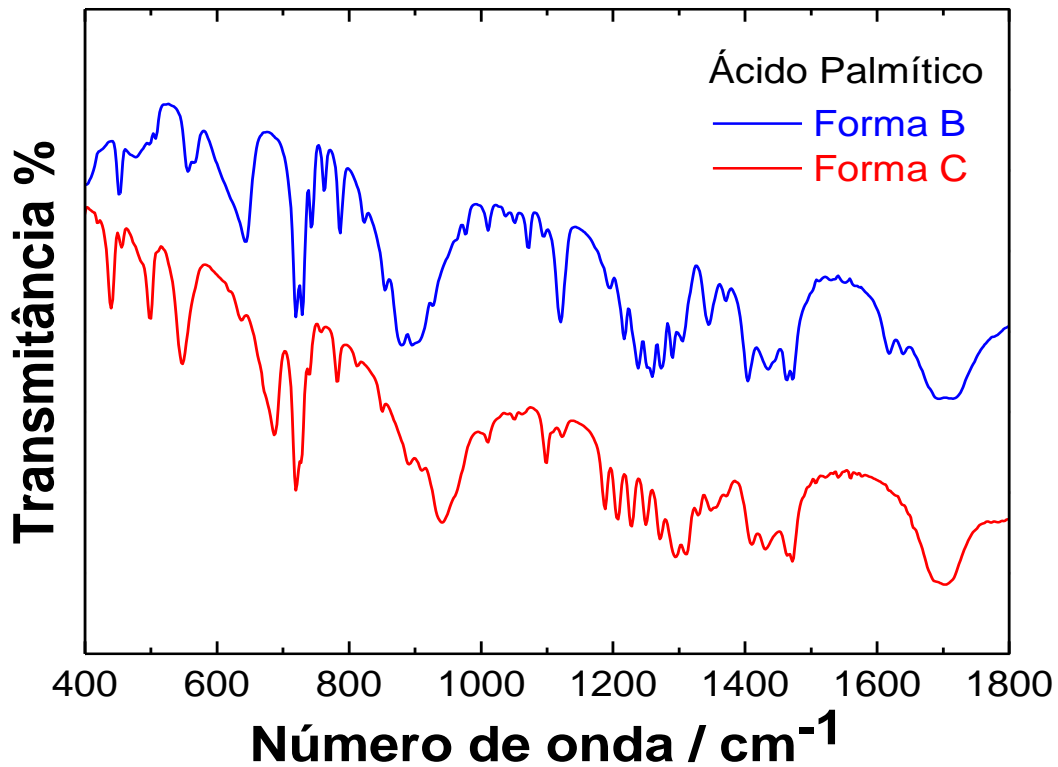


Figura 2: Espectro de Infravermelho do ácido palmítico na forma  $B_m$  e C

A banda em  $719\text{ cm}^{-1}$  (forma C) e  $725$  (forma  $B_m$ ) além de serem observadas nos espectros de ácidos graxos também são vistas em triglicérides e estão associadas às vibrações *rocking* de  $\text{CH}_2$  [9]. Nos ácidos carboxílicos díméricos, uma das bandas mais características observadas em seu espectro são causadas pela deformação angular fora do plano do grupo O-H em ligações de hidrogênio. Geralmente a banda aparece em torno de  $920\text{ cm}^{-1}$ , sendo larga e de intensidade média. No espectro do ácido palmítico esta banda é facilmente identificada, ocorrendo em torno de  $895\text{ cm}^{-1}$  para a forma  $B_m$  e  $937\text{ cm}^{-1}$  para a forma C [14]. A conformação *gauche* da molécula da forma  $B_m$  afeta as vibrações  $\nu(\text{C-C})$  na região  $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Então as bandas observadas em  $1010$ ,  $1072$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  associadas às vibrações *stretching* do C-C [12].

As bandas observadas na região de  $1210$  a  $1320\text{ cm}^{-1}$ , para as formas C e  $B_m$ , podem ser associadas à deformação axial de C-O e já as bandas entre  $1395$  a  $1440\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações angulares de O-H [14]. Desse modo as bandas em  $1217$ ,  $1238$ ,  $1259$  e  $1290\text{ cm}^{-1}$  na forma  $B_m$  e  $1210$ ,  $1228$ ,  $1249$ ,  $1272$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  na forma C

estão associadas à deformação axial de C-O. Enquanto que as bandas em 1431, 1411  $\text{cm}^{-1}$  (forma C) e 1404, 1434  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações angulares de O-H [15]. As bandas em torno de 1700  $\text{cm}^{-1}$  (forma C) e 1706  $\text{cm}^{-1}$  (forma  $B_m$ ) foram assinaladas como vibrações *stretching* assimétrico do grupo carbonila C=O. Como o dímero dos ácidos carboxílicos possui um centro de simetria apenas o modo de deformação axial assimétrico de C=O absorve no Infravermelho [14].

Na figura 3 são mostrados os espectros de Infravermelho do ácido palmítico nas formas  $B_m$  e C de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros nesta região espectral para as duas formas polimórficas são muito semelhantes. Geralmente a absorção intensa e larga na região de 3300 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  são de deformações axiais de O-H causadas pelos dímeros [15,14]. Nos espectros de Infravermelho as bandas observadas em 2849  $\text{cm}^{-1}$  (forma C), 2850  $\text{cm}^{-1}$  (forma  $B_m$ ) e 2917  $\text{cm}^{-1}$  (forma C), 2919  $\text{cm}^{-1}$  (forma  $B_m$ ) ocorrem devido às vibrações *stretching* simétrica e assimétrica do  $\text{CH}_2$ , respectivamente [14]. A banda fraca observada em 2953  $\text{cm}^{-1}$  (forma  $B_m$ ) e 2954  $\text{cm}^{-1}$  (forma C) foram associadas à vibração do tipo *stretching* assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$  [16].

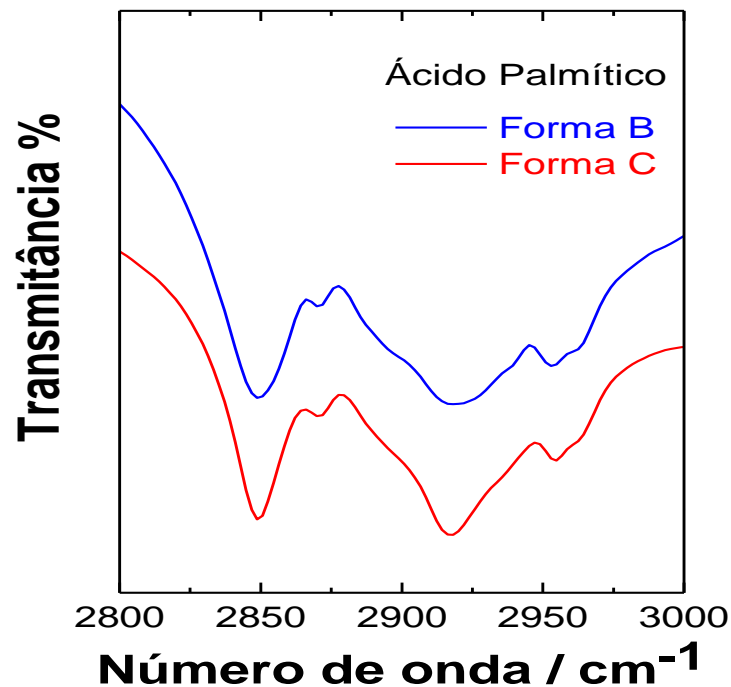


Figura 3: Espectro de Infravermelho do ácido palmítico na forma  $B_m$  e C.

### 3.2 Espectroscopia Raman

Na figura 4 são mostrados os espectros Raman do ácido palmítico na forma  $B_m$  e  $C$  em temperatura ambiente na região de 30 a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região as bandas observadas com números de onda menor que  $200\text{ cm}^{-1}$ , de modo geral estão associados aos modos externos da rede cristalina sendo descritas também como vibrações intermoleculares, referindo-se às vibrações da cadeia e a algumas contribuições das ligações de hidrogênio [17].

Vogel et al. [16] reportaram um estudo de espectroscopia Raman em ácidos graxos de cadeia longa, com números pares de átomos de carbono ( $C_{12}$  ao  $C_{18}$ ), afirmando que todos os modos localizados em baixos números de onda estão acoplados às vibrações das características de ligação de hidrogênio, responsáveis pela formação dos dímeros. Então os modos localizados na região de  $200$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionados às deformações da estrutura esquelética da molécula [18].

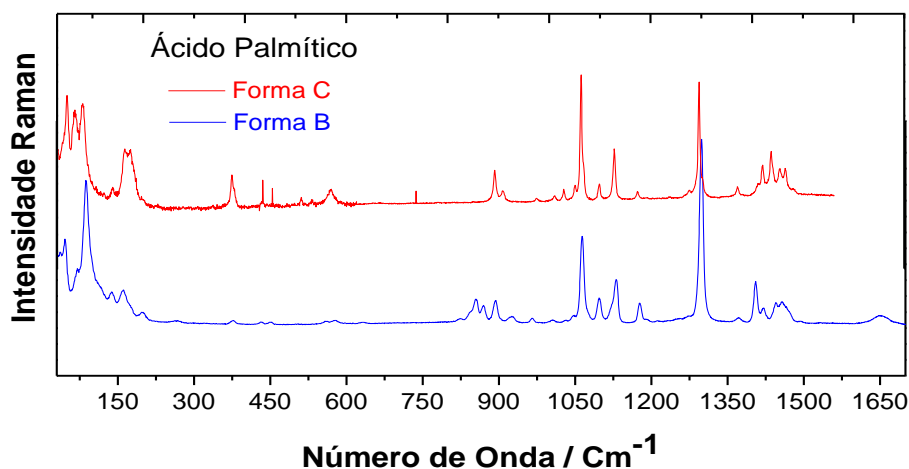


Figura 4: Espectros Raman do ácido palmítico nas formas  $B_m$  e  $C$

Bandas muito características de gorduras e ácidos graxos são observadas em  $1298$  e  $455\text{ cm}^{-1}$  devido às deformações de  $\text{CH}_2$  e  $\text{C-H}$ , respectivamente. Ácidos graxos saturados apresentam picos de absorção em torno de  $1063$ ,  $1097$ ,  $1130\text{ cm}^{-1}$  causados vibração *stretching* de  $\text{C-C}$ , enquanto que ácidos graxos insaturados absorvem em torno de  $1655\text{ cm}^{-1}$  devido à vibração *stretching* de  $\text{C=C}$  [19].

Segundo [18,20], na região espectral entre 1400 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas Raman de ácidos graxos são, em sua maioria, associadas à deformação *scissoring* do  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ , enquanto que uma parcela muito pequena delas podem ser em decorrência das vibrações *scissoring* de  $\text{CH}_3$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$ . Foram observadas nesta região bandas centradas em 1420, 1437, 1453, 1465  $\text{cm}^{-1}$  para a forma *C* e 1405, 1420, 1450  $\text{cm}^{-1}$  para a forma *B<sub>m</sub>*. Todas estas vibrações foram associadas às vibrações do tipo *scissoring* da unidade  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$ .

É possível observar muita semelhança entre as propriedades vibracionais dos ácidos esteárico e palmítico. A diferença entre eles só é em relação ao número de carbonos, conseqüentemente, tamanhos diferentes o que causa mudança e intensidade de picos para um mesmo tipo de vibração. As bandas localizadas em 1634  $\text{cm}^{-1}$  (forma *C*) e 1652  $\text{cm}^{-1}$  (forma *B<sub>m</sub>*) podem ser associados ao *stretching* do grupo carbonila  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [8]. Estas bandas podem ser observadas nos espectros do ácido esteárico próximo a estes valores de comprimento de onda.

Nesta região espectral de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  há certa similaridade entre os espectros das formas *B<sub>m</sub>* e *C* do ácido palmítico indicada pelo perfil e número de modos. Entre 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  (figura 5) os modos estão associados aos grupos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . As bandas em 2849  $\text{cm}^{-1}$  (forma *B<sub>m</sub>*) e 2844  $\text{cm}^{-1}$  (forma *C*) foram assinaladas como uma vibração do tipo *stretching* simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\text{VS}(\text{CH}_2)$ . As duas bandas de maior intensidade observada nos espectros em torno de 2884  $\text{cm}^{-1}$  (forma *B<sub>m</sub>*) e 2881  $\text{cm}^{-1}$  (forma *C*) foram associadas às vibrações *stretching* assimétrico do  $\text{CH}_2$ ,  $\text{vas}(\text{CH}_2)$  [21]. Em estudos de espectroscopia Raman nos cristais de L-leucina, Façanha Filho et al. [22] associaram as bandas Raman em 2900 e 2927  $\text{cm}^{-1}$  às vibrações do tipo *stretching* simétrico do  $\text{CH}_3$ ,  $\text{vs}(\text{CH}_3)$  e *stretching* do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ , respectivamente. Logo, os modos normais localizados em 2904  $\text{cm}^{-1}$  (forma *B<sub>m</sub>*) e 2931, 2924  $\text{cm}^{-1}$  (forma *C*) também foram associados às vibrações *stretching* simétrico do  $\text{CH}_3$ ,  $\text{vs}(\text{CH}_3)$  e do *stretching* do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ . As bandas Raman em 2955 (forma *C*) e 2956  $\text{cm}^{-1}$  (forma *B<sub>m</sub>*) foram assinaladas como uma vibração do tipo *stretching* assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$ ,  $\text{vas}(\text{CH}_3)$  [23].

Nesta região é possível obter informações importantes sobre a conformação das moléculas na célula unitária. Quando comparados espectros de diferentes ácidos graxos leves mudanças conformacionais podem ser observadas. Estas mudanças conformacionais não estão associadas às diferenças na estrutura, mas sim às diferentes

posições da molécula na célula unitária. Estas pequenas mudanças no espectro podem ser observadas tanto nesta região espectral quanto na região de vibração dos modos da rede.

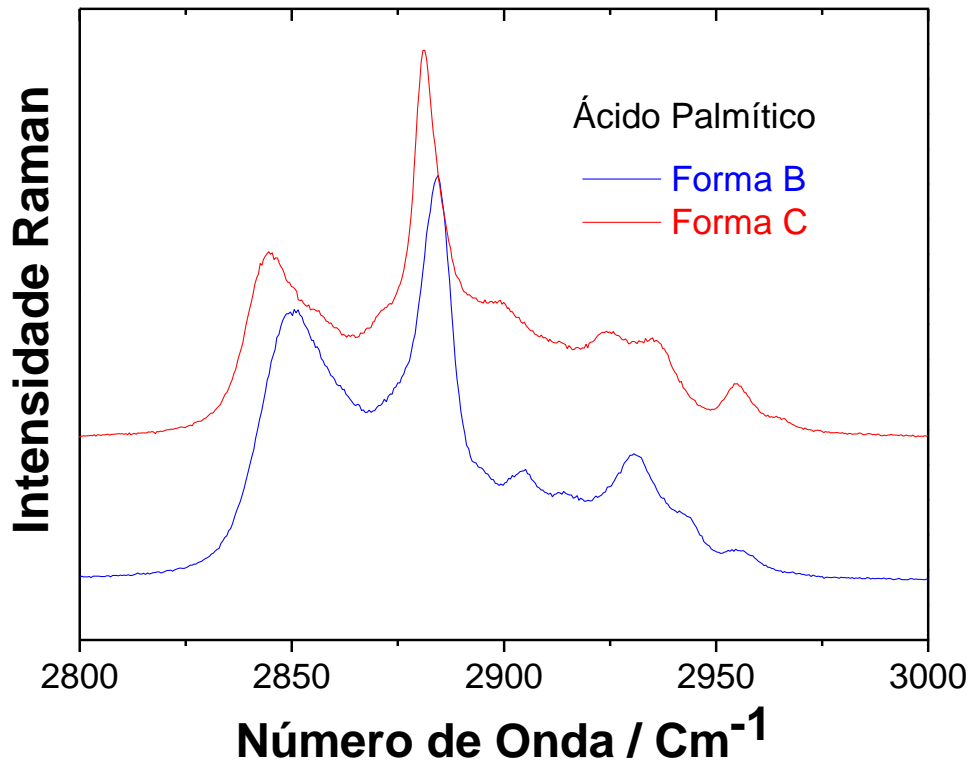


Figura 5: Espectro Raman do ácido palmítico na forma  $B_m$  e C

#### 4. Conclusão

Medidas em Espectroscopia de Infravermelho e Raman em temperatura ambiente foram feitas no ácido palmítico, forma  $B_m$  e C, na região de 30 a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . As principais diferenças observadas foram na posição dos picos e na intensidade. Partindo da análise das bandas Raman é possível verificar diferença nos perfis, nas posições das bandas e na quantidade de modos vibracionais em toda região espectral estudada. Os modos ativos no Infravermelho e Raman foram classificados a partir de resultados publicados previamente sobre ácidos graxos e alguns aminoácidos.

#### Agradecimentos

EGFA agradece à CAPES pela bolsa de estudos e à UFOPA. Os autores agradecem...

## Referências

- [1] MIGUEL, L. M., Uso sustentável da biodiversidade na Amazônia brasileira: Experiências atuais e perspectivas das bioindústrias de cosméticos e fitoterápicos, 2007
- [2] [2] P. O. Carvalho, P. R. B. Campos, M. A. Noffs, J. G. Oliveira, M. T. Shimizu, D. M. Silva. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 1, 75-80, 2003
- [3] K. A. Youdim, A. Martin, J. A. Joseph. *Int. J. Dev. Neurosci.* 18(4/5) (2000) 383-99.
- [4] S. Yehuda, S. Rabinovitz, R. L. Carasso, D. I. Mostofsky. *Neurobiol Aging.* 23(5) (2002) 843-53.
- [5] CHOW, C. K. **Fatty acids in foods and their health implications**. 3<sup>rd</sup>. ed. CRC Press. 2008.
- [6] F.F. Sousa, G.D.Saraiva, P.T.C. Freire, J.A.Lima Jr, P. Alcântar Jr, F.E.A.Melo, J.Mendes Filho. *Journal of Raman Spectroscopy.* 43 (2012) 146-152.
- [7] G. Zerbi, G. Conti, G. Minoni, S. Pison, A. Bigotto, J. Phys. Chem. 91 (1987) 2386.
- [8] P. Tandon, G. Forster, R. Neubert, S. Wartewig, *J. Mol. Struct.* 524 (2000) 201.
- [9] M.L.S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr., S.G.C. Moreira. *Vibrational Spectroscopy* 33 (2003) 127–131.
- [10] A. R. Verma. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 228 (1955) 34-50
- [11] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, F. J. Lahoz, A. I. Balana. The C form of *n*-hexadecanoic acid. *Acta Crystallographica C* 62 (2006) 129-131
- [12] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig, H. A. J. Oonk. *New Journal of Chemistry* 31 (2007) 947-957.
- [13] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto. *Journal of Raman Spectroscopy.* 101 (1981) 253-290.
- [14] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, J.C. Morrill (Eds.), *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1991, pp. 91–164.
- [15] B. Stuarts. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons Inc., 2004. p 71-93.
- [16] C. Vogel-Weill, J. Corset. *Spectrochimica Acta A* 51 (1995) 2357-2377.
- [17] G. Vergoten, G. Fleury. *J. Raman Spectrosc.* 12 (1982) 206-210.
- [18] J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele, L. Moens, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 1133-1147.
- [19] E. Smith, G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley and Sons Inc, 2005, p 23-91.
- [20] J. R. Beattie, S. E. J. Bell, B. W. Moos. *Lipids*, 39 (2004). 407-419.

- [21] R. Neubert, W. Rettig, S. Wartewig, M. Wegener, A. Wienhold, *Chem. Phys. Lipids* 89 (1997) 3-14.
- [22] P. F. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, K. C. V. Lima, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, P. S. Pizani. *Brazilian Journal of Physics*. 38 (2008) 131-137.
- [23] C. Vogel-Weill, A. Gruger, *Spectrochim. Acta A-Mol. Biomol. Spectrosc.* 52 (1996) 1737-1755.

## **SÍNTESE INTEGRADORA**

Técnicas espectroscópicas como de Infravermelho e Raman apresentam bons resultados quando se trata de caracterização de materiais. Como foi observado neste estudo, informações a cerca dos ácidos graxos palmítico e esteárico foram obtidas através destas técnicas.

O polimorfismo em ácidos graxos é outro ramo da pesquisa bastante promissor, uma vez que, o polimorfismo ocorre com todos os ácidos graxos e estes estão presentes em diversas substâncias, principalmente em óleos vegetais e gorduras.

Como na Amazônia há uma enorme quantidade de plantas oleaginosas que tem em sua composição os ácidos graxos, estudos posteriores envolvendo outros ácidos graxos poderiam apresentar bons resultados. Também seria interessante analisar os ácidos graxos sob mudanças de temperatura e pressão.