



Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO ÁCIDO LÁURICO

Ana Paula Saraiva de Oliveira¹ - Unifesspa
Paulo de Tarso Cavalcante Freire² - UFC
Josué Mendes Filho³ - UFC
Francisco Ferreira de Sousa⁴ - Unifesspa

Agência Financiadora: CNPq, PROPIT

Eixo Temático/Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada

1. INTRODUÇÃO

Os ácidos graxos pertencem ao grupo das biomoléculas e são componentes de gorduras e óleos, ocorrem geralmente em quantidades pequenas. Eles podem ser definidos como sistemas moleculares que podem ser de cadeias curta, média e longa sendo representados pela fórmula química geral $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n+2\text{COOH}$, onde n pode ser ímpar ou par. Eles podem ser classificados em saturados e insaturados, essenciais e não essenciais. A presença de insaturações nos ácidos graxos atribuem a eles diferentes propriedades físico-químicas. Mesmo estando em pequenas quantidades os ácidos graxos tem influência nas propriedades dos óleos e gorduras em que está presente (SOUSA, 2010).

Os ácidos graxos tem sido utilizados em diversas áreas da indústria, como por exemplo, nas áreas farmacêutica, cosmética e alimentícia. O conhecimento das propriedades físicas e químicas de ácidos graxos contribui para essas áreas citadas e muitas outras. Informações a respeito das propriedades de materiais como os ácidos graxos podem ser obtidas de maneira precisa por meio de técnicas espectroscópicas (SOUSA, 2010).

Dentre as técnicas espectroscópicas, pode-se destacar a espectroscopia Raman que fornece informações sobre as propriedades vibracionais, ligações químicas, a estrutura molecular, transições estruturais e até mesmo de transições entre níveis de energia do material estudado (SOUSA, 2010). Diversos óleos vegetais da Amazônia ricos em ácidos graxos “livres” tem sido utilizados nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Os óleos de palmiste, babaçu e macaúba são exemplos de óleos vegetais amazônicos utilizados na indústria. Esses óleos são ricos em ácidos graxos como ácido láurico, esteárico, palmítico, oléico e linoléico (VIANNI; BRAZ-FILHO, 1995). Em termos de ácidos graxos, o ácido láurico é um dos que aparece em maior quantidade nos óleos de palmiste, babaçu e óleo da amêndoa da macaúba. O ácido láurico possui funções diversificadas e contribui para que o óleo de babaçu possua excelentes características para produção de biodiesel em relação aos demais óleos (SILVA, 2013)

Devido a importância de se obter informações sobre ácidos graxos e levando em consideração que o ácido láurico está presente em diversos óleos vegetais, este trabalho tem como objetivos a caracterização das vibrações do cristal de ácido láurico e a avaliação de sua estabilidade no intervalo de temperatura de 300 a 38K usando a espectroscopia Raman. Adicionalmente, sua fase polimórfica e estrutura cristalina têm sido confirmadas com auxílio da difração de raios X.

¹Graduando do Curso de Licenciatura Plena em Química (FAQUIM/ICE/Unifesspa). Bolsista de Iniciação Científica. E-mail: oliveirasapaula@gmail.com

²Doutor em Física (Dep. de Física/PPGF/UFC). Bolsista de produtividade do CNPq, Nível 1C. E-mail: tarso@fisica.ufc.br

³Doutor em Física (Dep. de Física/PPGF/UFC). Bolsista de produtividade do CNPq, Nível 1A. E-mail: josue@fisica.ufc.br

⁴Doutor em Física (FAMAT/ICE/Unifesspa). Bolsista de produtividade do CNPq, Nível 2. E-mail: francisconfisica@unifesspa.edu.br

Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de ácido láurico foi adquirida no mercado por meio da empresa comercial Merck (U.S.A.) com nível de pureza maior ou igual a 99%. Para obter a fase polimórfica (forma C) estudada neste trabalho foi necessário recristalizá-la com variação de temperatura até um valor em temperatura maior que o ponto de fusão e depois resfriada lentamente até um valor bem abaixo daquele, obtendo assim a forma C.

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

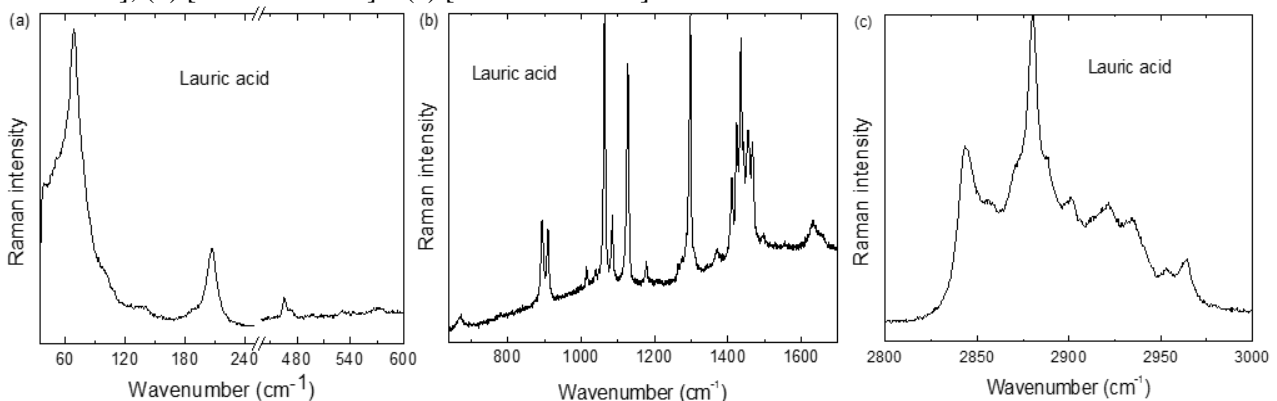
Nos experimentos a baixas temperaturas, além dos equipamentos descritos anteriormente foi utilizado um sistema de vácuo constituído por uma bomba de auto vácuo turbomolecular da Edwards modelo EXT 70H 24V, podendo alcançar pressões de até 2×10^{-7} mbar. As medidas de difração de raios X em condições ambiente foram realizadas no Laboratório de raios X do Departamento de Física da UFC. As condições de medidas foram as seguintes: passo angular (2θ) igual a $0,02^\circ$, ângulo inicial (2θ) igual a 3° , ângulo final (2θ) igual a 45° , e velocidade angular do feixe ($2\theta/\text{min}$) igual a 0,5 para todas as amostras, no modo contínuo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O padrão de difração foi medido na região angular entre 10 e 50° (em 2θ). Com ajuda da literatura (MORENO et al, 2007), verificou-se que a estrutura do cristal encontra-se na forma C com simetria monoclinica do grupo espacial $P21/a$ (C_{2h}^5) com quatro moléculas ($Z = 4$) por célula unitária.

Nas Figuras 1a, 1b e 1c, são apresentados os espectros Raman do cristal de ácido láurico na forma C. Observam-se na Figura 1a os modos da rede cristalina na região espectral de 35 - 200 cm^{-1} e, aqueles não região 200 - 3000 cm^{-1} estão associados aos modos vibrações internos da molécula (VOGEL et al, 1996)

Figura 1: Espectros Raman para as bandas do ácido láurico na forma C na região espectral: (a) [35 - 600 cm^{-1}]; (b) [640 - 1700 cm^{-1}] e (c) [2800 - 3000 cm^{-1}].



Fonte: elaboração do autor

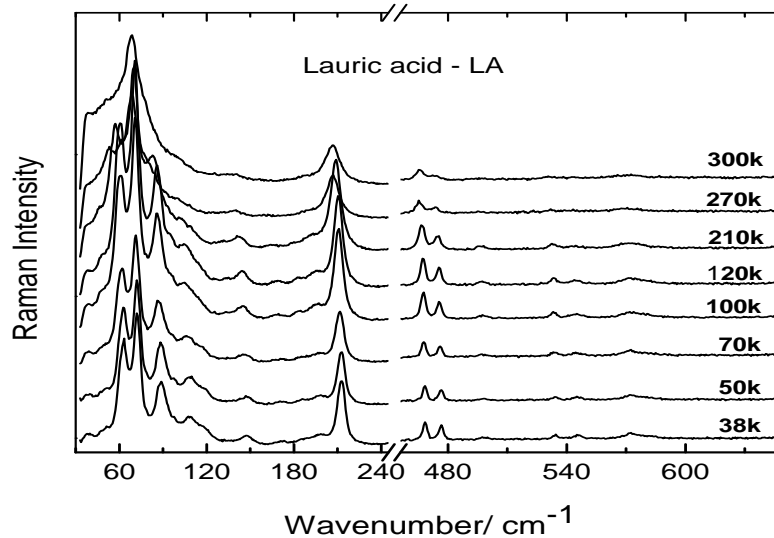
3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN DO CRISTAL DE ÁCIDO LÁURICO NA FORMA C EM BAIXAS TEMPERATURAS

O efeito da temperatura sobre as bandas Raman da região de baixa frequência (região espectral: 30 - 700 cm^{-1}) provocou poucas modificações, como pode ser observado na Figura 2. De fato, ocorreram fracas mudanças nos espectros desta região, neste caso apenas deslocamentos e um pequeno aumento nas intensidades de algumas bandas.

Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

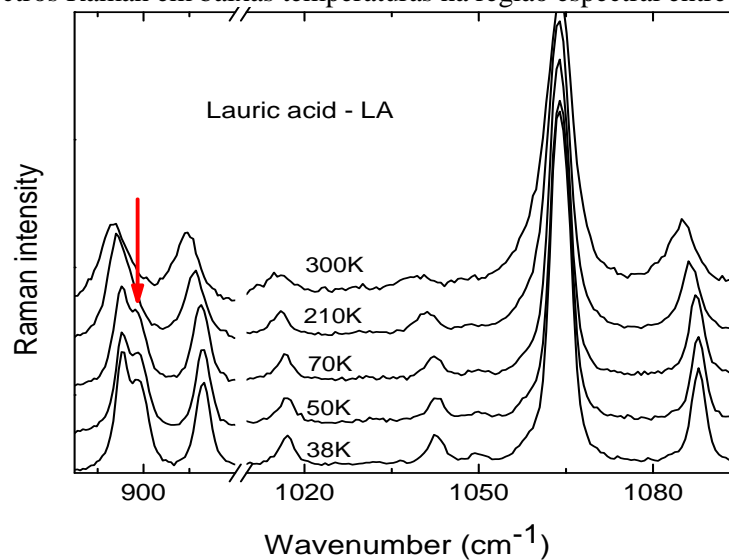
Figura 2: Espectros Raman em baixas temperaturas na região espectral entre 30 e 650 cm^{-1} .



Fonte: Elaboração do autor

Na Figura 3, são apresentados os espectros Raman do ácido láurico em função da temperatura na região espectral 885–1095 cm^{-1} , que permite visualizar as poucas mudanças nas bandas e nos modos vibracionais, o que se traduz praticamente a pequenos deslocamentos e fraco aumento de intensidade em algumas bandas Raman. O que nos chama atenção é o surgimento de pequeno ombro em torno da dupla banda correspondente ao *rocking* do CH_2 . Porém, isto não pode ser uma garantia que a molécula sofreu alguma mudança em sua conformação dentro do cristal.

Figura 3: Espectros Raman em baixas temperaturas na região espectral entre 885 e 1095 cm^{-1} .



Fonte: Elaboração do autor



Unifesspa - 21 a 25 de Setembro de 2015

I Seminário de Projetos Integrados
I Jornada de Extensão
I Seminário de Iniciação Científica
I Encontro de Pós-Graduação

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho foi dedicado ao estudo do ácido láurico por meio da difração de raios X e espectroscopia Raman. O experimento de difração foi fundamental, porque possibilitou identificar a fase polimórfica do ácido láurico, o qual encontra-se na forma C com simetria monoclinica de grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5) com quatro moléculas ($Z = 4$) por célula unitária. Com ajuda da literatura, determinaram-se os valores dos parâmetros da célula unitária a , b e c do cristal que são aproximadamente iguais a 9,604; 4,953; 42,30 Å e $\beta = 139,78^\circ$.

Os espectros Raman em condições ambiente de temperatura e pressão também foram obtidos, e todos os modos ativos Raman foram identificados e classificados a partir de resultados previamente publicados da espectroscopia Raman sobre os ácidos esteárico e oléico e alguns aminoácidos. Estas classificações são de extrema importância para estudar o polimorfismo e o comportamento de cristais moleculares sob condições extremas de temperatura e pressão. Em seguida realizaram-se experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas e, por meio da análise das bandas espectrais Raman, tanto da região dos modos da rede cristalina, bem como, dos modos internos da molécula, notou-se que o cristal de ácido láurico na forma C é bem estável com variação de temperatura na faixa 300–38K.

5. REFERÊNCIAS

- SOUSA, F.F. **Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C.** 152. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física – UFC, Fortaleza. Dezembro de 2010.
- MORENO, E. CORDOBILLA, R. CALVET, T. CUEVAS-DIARTE, M.A. GBABODE, G., NEGRIER, P. MONDIEIG, D. OONK, H.A.J. **New Journal of Chemistry.** 31, 947-957, 2007.
- VOGEL, C., ROMAIN, F., SAGON, G., COSERT, J. **Journal of Molecular Structure.** 143, 407-410, 1996.
- SILVA, W. C. **Produção enzimática de biodiesel a partir de óleos láuricos em reatores de leito fixo duplo estágio incorporando coluna extratora do glicerol formado como subproduto.** Dissertação (mestrado)- Programa de pós-graduação em engenharia química - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.
- VIANNI, R. BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, 19(4), p. 400-407, dez, 1995