



Universidade Federal do Ceará  
Centro de Ciências  
Departamento de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Francisco Ferreira de Sousa**

*Estudo de espalhamento Raman nos ácidos  
palmítico e esteárico: forma C*

Fortaleza – CE

Dezembro de 2010

Francisco Ferreira de Sousa

*Estudo de espalhamento Raman nos ácidos  
palmítico e esteárico: forma C*

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Co-orientador:

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

DOUTORADO EM FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Fortaleza – CE

Dezembro de 2010

Tese de Doutorado sob o título Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C, defendida por Francisco Ferreira de Sousa em dezembro de 2010, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Josué Mendes Filho  
Departamento de Física  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva  
Universidade Estadual do Ceará

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Alcinéia Conceição Oliveira  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Petrus Agrippino de Alcantara Jr.  
Universidade Federal do Pará

Com muito carinho, à minha mãe e meu  
pai (*in memoriam*) e, especialmente,  
àquelas que preenchem minha vida,  
Khiara, Fernanda e Kislane.

# Agradecimentos

– Primeiramente agradeço ao Criador pelas brilhantes oportunidades da vida e por nos permitir a desvendar a natureza.

– Quero deixar registrado aqui toda a minha sincera gratidão ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho pela confiança em minha pessoa e por reservar parte do seu tempo em acompanhar este trabalho desde o princípio quando ele ainda era apenas uma idéia discutida nos corredores. Também agradecê-lo por me permitir e fornecer todas as condições necessárias à fazer o concurso para professor efetivo da UFPA, onde atualmente estou empregado.

– Também agradeço ao Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo o qual sempre estive disposto em colaborar através do acesso e uso dos equipamentos existentes em seu laboratório.

– Quero também destacar a minha enorme gratidão ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire por essencial acompanhamento nas discussões de todos os resultados obtidos e analisados durante o desenvolvimento desta Tese, principalmente na composição da mesma, pois suas sugestões e correções foram vitais para a conclusão do trabalho.

– Ao Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva da UECE por acompanhar com seriedade todos os trabalhos desenvolvidos durante o meu doutorado e por sua grande colaboração na obtenção, análise e discussões de vários resultados contidos nesta Tese.

– Ao Prof. Dr. José Alves Lima Jr. por sua importante colaboração na obtenção e discussão de alguns resultados desta Tese.

– Também deixar minha enorme gratidão às Pesquisadoras Dr. Alcinéia Conceição Oliveira e Dr. Jacqueline do Carmo Barreto que, além de grandes colaboradoras nos trabalhos de pesquisa, também contribuíram para meu tivesse êxito no concurso da UFPA.

– Aos Professores Dr. Alejandro Pedro Ayala e Dr. Ilde Guedes por sempre estarem dispostos a fornecer esclarecimentos a respeito da operação e do funcionamento dos equipamentos dos laboratórios. Especialmente ao Prof. Dr. Antonio Gomes Souza

Filho pela extrema simplicidade e sempre estar disposto em nos atender para discutir sobre conceitos relacionados a materiais carbonosos e mesmo aqueles fora desta classe e também na seriedade sobre as correções de alguns manuscritos dos trabalhos desenvolvidos durante o período de doutorado.

– Ao Laboratório de Difração de raios-X do Departamento de Física da UFC pelas medidas dos difratogramas dos cristais de ácidos palmítico e esteárico que constam nesta Tese, em nome da técnica Josiane Alves Souza.

– Aos Professores Dr. Petrus Alcantara Jr., Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira e Dr. Jordan Del Nero por terem acreditado em meu potencial para pesquisa e indicado ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física da UFC.

– À todos os Professores que compõem a Pós-graduação em Física da UFC, pela formação nesta importante etapa de minha vida.

– À todos os amigos de laboratório, em especial, Cleânio da Luz, Bartolomeu C. V. Neto, Arian Paulo, Gardênia de Sousa Pinheiro, Sara B. Honorato, Clenilton Costa dos Santos, Jonny Peter M. Feitosa.

– Ao colega de doutorado Alexandre Rocha Paschoal por sua presteza em reservar um pouco do seu tempo na obtenção e interpretação das imagens Confocais dos cristais crescidos neste trabalho.

– Aos colegas de república que me deram todo apoio necessário logo em que cheguei a Fortaleza para cursar o Doutorado, nos nomes de Manoel Roberval Pimentel, Marília, Cristiano Teles de Menezes e Jusciane Costa.

– Aos colegas da Pós-graduação, especialmente Ivan Carneiro Jardim, Francisco Wagner Vasconcelos da Costa, Ana Tereza de Abreu Lima, Nizomar de Sousa Gonçalves, Aldilene Saraiva Souza, João Cláudio Nunes Carvalho, Daniel Valim, Ricardo Bento, Manoel Pereira da Silva Junior, Wanessa David Canedo Melo, Acrísio Lins de Aguiar e Eduardo Costa Girão.

– Às funcionárias das secretarias de graduação e pós-graduação do curso de Física da UFC, Maria Creusa, Michele, Ana Cleide e Rejane Coelho, pela atenção e presteza na orientação de assuntos acadêmicos;

– Aos grandes amigos Wesley Costa da Silva e Roseilson Souza do Vale, por terem colaborado financeiramente na época em que iniciei o meu mestrado em Belém. Quero também deixar registrado, meus especiais agradecimentos à amiga Cláudia da Silva

Castro, por me induzir a voltar para o Estado do Pará no sentido de cursar o mestrado em física em Belém, pois naquela minha pretensão era ficar trabalhando em Boa Vista.

– Quero ainda agradecer aos Professores da UFPA, Dr. Elinei Pinto dos Santos e Dr. Rubens Silva que sempre contribuíram para com minha formação, além de serem inseridos como peça chave ao iniciar esta carreira e pela preocupação com minha pessoa.

– Aos Professores: João Furtado de Souza, Zínia de Aquino Valente e Fátima Nazaré Baraúna Magno, pelas devidas contribuições e apoio na época do mestrado, sinceramente, muito obrigado.

– À minha considerável amiga Senhorita Maria Sandra Santos de Almeida, pela carinhosa amizade e preocupação para com minha mãe.

– À Sra. Sara da Silva Rodrigues e Caio Rodrigues Ribeiro pela amizade, carinho e paciência.

– À toda minha família pela compreensão e paciência, especialmente, à minha irmã Rosely Ferreira de Souza.

– À agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de doutorado.

– E finalmente, àqueles que não estão citados aqui, mas que contribuíram de alguma forma com minha formação, mesmo indiretamente.

# Resumo

Este trabalho visa estudar as propriedades vibracionais dos cristais dos ácidos palmítico e esteárico via espectroscopia Raman. Inicialmente foi obtida a cristalização dos dois ácidos graxos utilizando o método por evaporação lenta do solvente usando dois solventes com níveis diferentes de polaridade (etanol e clorofórmio) em duas diferentes temperaturas sendo uma  $\sim 16$  °C e a outra  $\sim 0$  °C. Sendo assim, obtiveram-se cristais simples com duas formas polimórficas conhecidas na literatura como formas  $B_m$  e C, ambas na simetria monoclinica com grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) com  $Z=4$ , as quais foram confirmadas por meio da técnica de difração de raios X. Em seguida, com o intuito de avaliar a estabilidade termodinâmica dos cristais escolhidos para este estudo, foram realizadas medidas de espectros Raman tanto em condições ambiente como em baixas temperaturas e altas pressões. Primeiramente, com objetivo de se determinar os modos normais de vibração do material, foram feitos experimentos de espectroscopia Raman polarizado nos cristais de ácidos esteárico e palmítico ambos na forma C em duas diferentes geometrias de espalhamento, neste caso, nas polarizações  $Z(YY)Z$  e  $Z(XX)Z$ , na região espectral  $30\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Para isto, foram feitas as respectivas classificações dos modos Raman ativos utilizando-se resultados disponíveis na literatura especializada de moléculas de ácidos esteárico, palmítico e oléico e com auxílio de alguns aminoácidos. Como segundo propósito, estudou-se o comportamento dos espectros Raman (polarizados) do cristal de ácido esteárico na forma C como função da temperatura desde a temperatura ambiente até 8 K na região espectral  $30\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . A partir das mudanças observadas em várias regiões espectrais através do experimento de resfriamento, notou-se pelo menos duas transições de fase para o cristal, às quais propomos que sejam a primeira delas do grupo fator  $C_{2h}$  para  $C_2$  (210-180 K) e a segunda transição (30-8 K) deste último grupo para outro correspondente a um de maior simetria. Adicionalmente, analisou-se a evolução das bandas Raman variando a pressão de 0,0 GPa até cerca de 9,5 GPa também do cristal de ácido esteárico na forma C em três regiões distintas:  $25\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ . Nesta etapa, verificaram-se modificações muito claras nos modos externos (intermoleculares), assim como, nos modos internos da molécula (intramoleculares) dentro do intervalo de 0,0 até  $\sim 2,5$  GPa, as quais foram associadas à mudanças conformacionais; para valores acima até 3,3 GPa em que o cristal deve sofrer uma transição de primeira ordem; e entre 3,3 e 3,8 GPa, onde o mesmo sofre mais uma transição de natureza conformacional. Adicionalmente, os estudos de espectroscopia Raman do cristal de ácido palmítico na forma C em altas pressões foram desenvolvidos na região espectral entre 25 e  $3120\text{ cm}^{-1}$  variando a pressão de 0,0 até 21,0 GPa. Foram observadas modificações pronunciadas em todas as regiões do espectro medido, notadamente na região dos modos da rede cristalina. Tais modificações, possivelmente estejam associadas à uma série de transições de fase sofridas pelo cristal que podem ser traduzidas como transições de primeira ordem e de segunda ordem que acontecem próximos (ou dentro) dos seguintes intervalos de pressão [0;1,0] GPa, [3,0;5,5] GPa e [5,5;9,7] GPa. Além disso, as anomalias observadas somente nos modos internos  $\sim 14,0$  GPa foram atribuídas à mudanças conformacionais e que talvez



sejam decorrentes de rotações na molécula; algumas modificações observadas acima de 18,0 GPa foram consideradas como um início de um processo de perda da cristalinidade do material, mas de modo a permitir que o cristal volte a sua estrutura original à pressão atmosférica.

# Abstract

In this work vibrational properties of crystals of palmitic and stearic acids have been studied by Raman spectroscopy. Initially we were able to crystallize the fatty acids using the method of slow evaporation of the solvent. Two solvents with different levels of polarity (ethanol and chloroform) were used at two different controlled temperatures at  $\sim 16$  °C and another at  $\sim 0$  °C. Thus, we obtained single crystals with two polymorphic phases known in the literature as  $B_m$  and C forms, both with monoclinic symmetry of space group  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) with  $Z=4$ , which were identified by technique of X-ray diffraction. In order to evaluate the thermodynamic stability of the crystals obtained in this study, we measured Raman spectra at room conditions, low temperatures and high pressures. Firstly, in order to determine the vibration normal modes of the crystals of stearic and palmitic acids both in the C form, experiments were performed using polarized Raman spectroscopy at room conditions in two different scattering geometries, in this case,  $Z(YY)Z$  and  $Z(XX)Z$  at the spectral range between 30 and 3000  $\text{cm}^{-1}$ . The mode assignment of the observed bands associated to the Raman active modes was done based on Raman data correlations already published for compounds such as stearic, palmitic and oleic acids among others. Secondly, the behavior of the polarized Raman spectra of the stearic acid crystal in C form was studied as function of the temperature from room temperature down to 8 K in the 30-3000  $\text{cm}^{-1}$  spectral region. From the changes observed in several spectral regions on cooling, it was noticed at least two phase transitions undergone by the crystal: a first transition is related to change of the point group  $C_{2h}$  to  $C_2$  (210-180 K); and the second transition (30-8 K) from the latter group to another corresponding to a higher symmetry. Additionally, we analyzed the evolution of the Raman bands of the crystal of stearic acid in the C form by varying the pressure from 0.0 GPa up to about 9.5 GPa in three different spectral regions: 25-200  $\text{cm}^{-1}$ , 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  and 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$ . With increase of the pressure, various modifications have been observed in both the external and the internal modes and they were understood as follows: from 0.0 up to  $\sim 2.5$  GPa, the crystal presents conformational changes; for values above 3.3 GPa the crystal undergoes one first order phase transition; and between 3.3-3.8 GPa, it undergoes another phase transition of conformational nature. Additionally, Raman spectroscopy studies on palmitic acid crystal in the C form at high pressures have been performed in the spectral region between 25 and 3120  $\text{cm}^{-1}$ , by varying the pressure from 0.0 up to 21.0 GPa. Pronounced modifications were observed in all regions of the measured spectra, especially in the region of the lattice modes. Such modifications, are possibly associated with a series of phase transitions undergone by the crystal that can be understood as first and second order transitions that occurs near (or within) the following pressure intervals [0;1.0] GPa, [3.0;5.5] GPa and [5.5;9.7] GPa. Furthermore, anomalies are observed in internal modes at about 14 GPa; they were associated with conformational changes and possibly are related with rotations of the molecule. Some modifications above of 18.0 GPa were considered as beginning of a process of loss of crystallinity, although the process allows the crystal recovers its original structure at atmospheric pressure.

# Sumário

## Lista de Figuras

## Lista de Tabelas

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 20
<b>2</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	p. 27
2.1	Abordagem geral sobre espectroscopia Raman . . . . .	p. 27
2.2	Tipos de vibrações moleculares . . . . .	p. 29
2.2.1	<i>Stretching</i> (estiramento) . . . . .	p. 29
2.2.2	<i>Bending</i> (Dobramento) . . . . .	p. 30
2.2.3	Torção . . . . .	p. 31
2.3	Espectroscopia por espalhamento Raman . . . . .	p. 31
2.3.1	Um pouco da história . . . . .	p. 31
2.3.2	Espectroscopia Raman: tratamento clássico . . . . .	p. 32
2.3.3	Espectroscopia Raman: tratamento quântico . . . . .	p. 33
<b>3</b>	<b>Procedimentos experimentais</b>	p. 38
3.1	Sistema de medidas dos espectros Raman à temperatura ambiente . . .	p. 38
3.2	Sistema de baixas temperaturas . . . . .	p. 39
3.3	Sistema para medidas com variação de pressão hidrostática . . . . .	p. 39
<b>4</b>	<b>Crescimento dos cristais</b>	p. 43
4.1	Polimorfismo em ácidos graxos saturados monocarboxilados . . . . .	p. 43

4.2	Obtenção dos cristais . . . . .	p. 47
4.2.1	Reagentes e solventes . . . . .	p. 47
4.2.2	Crescimento dos cristais de ácidos graxos utilizando um forno de DSC . . . . .	p. 48
4.2.3	Crescimento dos cristais de ácidos graxos por evaporação lenta . . . . .	p. 49
4.3	Caracterização dos cristais por difração de raios-X . . . . .	p. 53
<b>5</b>	<b>Propriedades vibracionais e estruturais do cristal de ácido esteárico na forma C à temperatura ambiente</b>	<b>p. 56</b>
5.1	Teoria de grupos do cristal de ácido esteárico . . . . .	p. 56
5.2	Espectros Raman do ácido esteárico à temperatura ambiente . . . . .	p. 58
5.2.1	Região espectral entre 30 e 640 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 59
5.2.2	Região espectral entre 640 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 60
5.2.3	Região espectral entre 1250 e 1700 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 61
5.2.4	Região espectral entre 2800 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 62
5.3	Conclusões . . . . .	p. 65
<b>6</b>	<b>Propriedades vibracionais do cristal de ácido esteárico na forma C em baixas temperaturas</b>	<b>p. 66</b>
6.1	Região espectral entre 30 e 600 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 66
6.2	Região espectral entre 880 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 73
6.3	Região espectral entre 1250 e 1700 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 78
6.4	Região espectral entre 2800 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 85
6.5	Conclusões . . . . .	p. 87
<b>7</b>	<b>Propriedades vibracionais do cristal de ácido esteárico na forma C e sua dependência com a pressão</b>	<b>p. 90</b>
7.1	Região espectral entre 25 e 200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 90
7.2	Região espectral entre 800 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 94

7.3	Região espectral entre 2800 e 3100 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 97
7.4	Conclusões . . . . .	p. 101
<b>8</b>	<b>Propriedades vibracionais e estruturais do cristal de ácido palmítico na forma C à temperatura ambiente</b>	<b>p. 102</b>
8.1	Teoria de grupos do cristal de ácido palmítico . . . . .	p. 102
8.2	Espectros Raman do ácido palmítico à temperatura ambiente . . . . .	p. 103
8.2.1	Região espectral entre 30 e 600 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 104
8.2.2	Região espectral entre 600 e 1110 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 105
8.2.3	Região espectral entre 1100 e 1700 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 106
8.2.4	Região espectral entre 2800 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 108
8.3	Conclusões . . . . .	p. 111
<b>9</b>	<b>Propriedades vibracionais do cristal de ácido palmítico na forma C e sua dependência com a pressão</b>	<b>p. 113</b>
9.1	Região espectral entre 25 e 450 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 113
9.2	Região espectral entre 870 e 1250 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 117
9.3	Região espectral entre 1390 e 1680 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 123
9.4	Região espectral entre 2800 e 3120 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 127
9.5	Conclusões . . . . .	p. 133
	<b>Perspectivas Futuras</b>	<b>p. 137</b>
	<b>Trabalhos publicados (ou desenvolvidos) durante o doutorado</b>	<b>p. 138</b>
	<b>Referências</b>	<b>p. 141</b>

# Lista de Figuras

1	Representação geométrica da variação da polarizabilidade. Adaptada da ref. [65] . . . . .	p. 32
2	Diagrama das transições de energia para o espalhamento Raman normal e o efeito Raman ressonante. . . . .	p. 36
3	Espectro Raman típico de intensidade <i>vs.</i> número de onda. . . . .	p. 36
4	Aparato experimental de medidas dos espectros Raman. . . . .	p. 39
5	Acessórios utilizados nos experimentos de baixas temperaturas. O criostato em (a); o sistema de compressão de gás hélio em (b); controlador de temperatura em (c); e a bomba de auto vácuo em (d). . . . .	p. 40
6	Esquema do sistema de medidas em altas pressões. Em (a) representação de uma célula de pressão a extremos de diamante e (b) vista esquemática do interior da célula. . . . .	p. 41
7	Dímeros formados pelo grupo carboxílico em um cristal de AP na forma C vistos a partir do plano <i>ac</i> . Os bastões em cinza escuro, cinza claro e vermelho representam as ligações, respectivamente, dos átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. . . . .	p. 44
8	Polimorfos do cristal de AE na conformação <i>all-trans</i> para a forma E em (a) e, conformação <i>gauche</i> para a forma $B_m$ em (b). Esta figura foi adaptada da ref. [10]. . . . .	p. 45
9	Células unitárias do cristal de AP na forma C (monoclínica) em (a) e do cristal de $A_E$ na forma $B_m$ (monoclínica) em (b). . . . .	p. 46
10	Imagens de cristais de AP recristalizados no forno do DSC. Em (a) com um aumento de 100x e (b) aumento de 200x. . . . .	p. 49
11	Imagens de cristais de AE recristalizados no forno do DSC em dois aumentos diferentes. Em (a) foi utilizado um aumento de 100x e em (b), de 200x. . . . .	p. 49

12	Imagens dos cristais simples de AE na forma $B_m$ . Em (a) a imagem foi adquirida com luz polarizada e em (b), obtida com luz não polarizada.	p. 51
13	Imagens dos cristais simples de AE na forma C. Em (a) a imagem foi adquirida com luz polarizada e em (b), obtida com luz não polarizada.	p. 51
14	Imagens confocais dos cristais do AE na forma $B_m$ . Em (b) é mostrada uma imagem ampliada de (a) obtida com uma lente de 10x, mas para escalas diferentes, respectivamente: 100 $\mu\text{m}$ e 10 $\mu\text{m}$ . A imagem em (c) foi medida usando uma lente de 100x na escala de 7 $\mu\text{m}$ .	p. 52
15	Imagens confocais dos cristais de AE na forma $B_m$ obtidas com uma lente de 10x, mas em escalas diferentes: (a) 100 $\mu\text{m}$ e (b) 10 $\mu\text{m}$ .	p. 52
16	Padrão de difração dos cristais simples de AP e AE na forma C.	p. 54
17	Padrão de difração dos cristais simples de AP e AE na forma $B_m$ .	p. 55
18	Esquema do hábito de crescimento dos cristais de AE na forma C e os seus respectivos eixos cristalinos $x$ , $y$ e $z$ .	p. 58
19	Espectros Raman polarizados para as bandas de baixas frequências do cristal de AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 30 - 640 $\text{cm}^{-1}$ . <i>Inset</i> : esquema similar ao da fig. 18.	p. 59
20	Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 640-1200 $\text{cm}^{-1}$ .	p. 61
21	Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 1250-1700 $\text{cm}^{-1}$ .	p. 62
22	Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 2800-3000 $\text{cm}^{-1}$ .	p. 63
23	Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral correspondente aos modos da rede cristalina: (a) 30-200 $\text{cm}^{-1}$ e, aos modos internos: (b) 290-600 $\text{cm}^{-1}$ .	p. 67

24	Número de onda <i>vs.</i> temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento Z(YY)Z correspondendo à mesma região espectral da figura 23. A barra de erro em (c) foi obtida com $2\text{ cm}^{-1}$ . . .	p. 68
25	Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral: (a) $50\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ e (b) $220\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	p. 70
26	Número de onda <i>vs.</i> temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento Z(XX)Z correspondente a mesma região espectral da figura 25. . . . .	p. 71
27	Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral $880\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	p. 74
28	Número de onda <i>vs.</i> temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento Z(YY)Z correspondendo à mesma região espectral da figura 27. . . . .	p. 75
29	Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral $630\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	p. 76
30	Número de onda <i>vs.</i> temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento Z(XX)Z correspondente à mesma região espectral da figura 29. . . . .	p. 77
31	Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral $1260\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	p. 79
32	Número de onda <i>vs.</i> temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento Z(YY)Z correspondendo à mesma região espectral da figura 31. . . . .	p. 80
33	Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral $1270\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	p. 82



34	Número de onda <i>vs.</i> temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento Z(XX)Z correspondente à mesma região espectral da figura 33. . . . .	p. 83
35	Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C nos extremos de temperatura na região espectral 2800-3000 $\text{cm}^{-1}$ para as geometrias de espalhamento Z(YY)Z em (a) e Z(XX)Z em (b). . . . .	p. 87
36	Espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da pressão para a região espectral 25-200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 91
37	Número de onda <i>vs.</i> pressão para modos do AE na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 36. . . . .	p. 92
38	Espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da pressão para a região espectral 880-1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 95
39	Número de onda <i>vs.</i> pressão para modos do AE na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 38. . . . .	p. 96
40	Espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da pressão para a região espectral 2800-3100 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 98
41	Número de onda <i>vs.</i> pressão para modos do AE na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 40. . . . .	p. 100
42	Espectros Raman polarizados para as bandas de baixas frequências do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 30-600 $\text{cm}^{-1}$ . <i>Inset</i> : esquema permitindo visualizar os eixos cristalográficos no plano <i>xy</i> do cristal. . . . .	p. 105
43	Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 600-1110 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 106
44	Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 1100-1700 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 107
45	Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 2800-3000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 108

46	Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 25-450 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 115
47	Número de onda <i>vs.</i> pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 46. . . . .	p. 116
48	Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 870-1250 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 119
49	Número de onda <i>vs.</i> pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 48. . . . .	p. 120
50	Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 1390-1680 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 124
51	Número de onda <i>vs.</i> pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 50. . . . .	p. 125
52	Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 2800-3120 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 128
53	Número de onda <i>vs.</i> pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 52. . . . .	p. 129

# Lista de Tabelas

1	Polimorfos apresentados pelos cristais de AP e AE seguido por suas respectivas simetrias e número de moléculas por célula unitária (Z). . . . .	p. 47
2	Algumas propriedades importantes dos ácidos palmítico e esteárico [Aldrich (1999)]. . . . .	p. 48
3	Condições de crescimento dos cristais simples de AP e AE obtidos neste trabalho. . . . .	p. 50
4	Dados estruturais dos cristais de AP e AE na forma C, baseados nos dados da ref. [10]. . . . .	p. 53
5	Dados estruturais dos cristais de AP e AE na forma $B_m$ , baseados nos dados da ref. [10]. . . . .	p. 55
6	Tabela de caracteres para o grupo fator $C_{2h}$ do cristal de simetria monoclinica [93]. . . . .	p. 57
7	Modos normais de vibração ativos no Raman e respectivas atribuições para o cristal de ácido esteárico na forma C à temperatura ambiente. . . . .	p. 64
8	Modos normais de vibração ativos no Raman do cristal de ácido esteárico na forma C para a geometria de espalhamento Z(Y $Y$ )Z na temperatura ambiente (300 K) e na mais baixa temperatura (8 K), coeficientes dos ajustes linear ( $\omega_0$ em $\text{cm}^{-1}$ e $\beta_1$ em $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ) e dos coeficientes não-linear ( $\beta_1$ e $\beta_2$ em $\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	p. 85
9	Modos normais de vibração ativos no Raman do cristal de ácido esteárico na forma C para a geometria de espalhamento Z(X $X$ )Z na temperatura ambiente (300 K) e na mais baixa temperatura (8 K), coeficientes dos ajustes linear ( $\omega_0$ em $\text{cm}^{-1}$ e $\beta_1$ em $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ) e dos coeficientes não-linear ( $\beta_1$ e $\beta_2$ em $\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	p. 86

10	Classificação das vibrações de baixa frequência em 0 GPa, valores experimentais do número de onda ( $\omega_{exp}$ ) em 0 GPa; 1,27 GPa; 2,47 GPa; 3,82 GPa e coeficientes do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$ ) para o cristal de ácido esteárico na forma C na região espectral 25-200 $\text{cm}^{-1}$ . Os coeficientes $\omega_0$ e $\alpha$ são dados, respectivamente, em $\text{cm}^{-1}$ e $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ . . . . .	p. 93
11	A classificação das vibrações de média frequência a 0 GPa, valores experimentais do número de onda ( $\omega_{exp}$ ) em 0 GPa; 2,07 GPa; 3,82 GPa e os coeficientes dos ajustes linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$ ) e quadrático ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P + \beta \cdot P^2$ ) para o cristal de ácido esteárico na forma C na região espectral 800-1200 $\text{cm}^{-1}$ . As unidades de $\omega_0$ e $\alpha$ são as mesmas da Tabela 10 e $\beta$ é dado em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$ . . . . .	p. 97
12	A classificação das vibrações de alta frequência, valores experimentais do número de onda ( $\omega_{exp}$ ) em 0,5 GPa; 2,0 GPa; 3,1 GPa; 5,0 GPa; 6,8 GPa; 7,9 GPa e os coeficientes dos ajustes linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$ ) para o cristal de ácido esteárico na forma C na região espectral 2800-3100 $\text{cm}^{-1}$ . As unidades de $\omega_0$ e $\alpha$ são as mesmas da Tabela 10. . . . .	p. 99
13	Modos normais de vibração ativos no Raman e respectivas atribuições para o cristal de ácido palmítico na forma C à temperatura ambiente. . . . .	p. 110
14	Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 3,0; 4,4; 5,5; 9,7 GPa (em $\text{cm}^{-1}$ ) e coeficientes do ajuste linear $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) . . . . .	p. 118
15	Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 3,0; 5,5; 8,0; 9,7 GPa (em $\text{cm}^{-1}$ ) e coeficientes do ajuste linear $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) . . . . .	p. 121
16	Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 3,7; 5,5; 6,6 GPa (em $\text{cm}^{-1}$ ) e coeficientes do ajuste linear $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) . . . . .	p. 126
17	Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 5,5; 8,0; 9,7; 14 GPa (em $\text{cm}^{-1}$ ) e coeficientes do ajuste linear $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) . . . . .	p. 130

---

# 1 Introdução

---

Muitos esforços na busca da compreensão e medidas de propriedades físicas de ácidos graxos foram realizados ao longo dos anos [1–11], mesmo assim várias dessas propriedades ainda continuam desconhecidas. Atualmente há alguns ácidos graxos que ainda não foram estudados, principalmente no que diz respeito às suas propriedades estruturais, elétricas, dielétricas e óticas, as quais podem contribuir efetivamente nos diversos ramos científicos e tecnológicos.

Em particular, a obtenção das propriedades físicas desses ácidos graxos na fase líquida pode contribuir no entendimento do comportamento de alguns óleos vegetais, principalmente aqueles extraídos em grande abundância na região amazônica, como os extraídos das palmas *Mauritia flexuosa* L. e *Elaeis guineensis*, popularmente conhecidas como buritizeiro e dedeizeiro, respectivamente. Estes óleos têm recebido grande atenção por suas propriedades e possíveis aplicações industriais de âmbito geral, como lubrificantes, biocombustíveis, produtos derivados para cosméticos, fármacos e produtos medicinais, tornando os mesmos mais valorizados pelas indústrias e de grande destaque na economia local das regiões onde são encontrados. Para se ter idéia da importância econômica que esses óleos possuem, o óleo de buriti há vários anos é muito utilizado na alimentação diária daquela região e atualmente está sendo usado como filtro solar e em linhas de produtos de cosméticos no Brasil [12]. O óleo de dendê (óleo de Palma), através da empresa AGROPALMA (Companhia Agroindustrial do Pará), faz com que a sua produção conduza o país ao título de maior produtor da América Latina em óleos e gorduras [13], sendo que o Estado do Pará destaca-se como maior produtor de óleo de palma do Brasil chegando a superar a multinacional CARGILL.

Estudos conduzidos no Brasil tais como os diversos trabalhos iniciados pelo Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GMFA) da Universidade Federal do Pará (UFPA), têm direcionado suas linhas de pesquisas no estudo de propriedades físicas de óleos vegetais

como os óleos de babaçu, copaíba, andiroba, buriti e dendê no interesse de compreender o comportamento das propriedades do óleo e seus constituintes majoritários [14–19]. Estes pesquisadores realizaram diversos estudos espectroscópicos, de constante dielétrica e de propriedades térmicas nos óleos vegetais amazônicos em estado bruto (*in natura*), como também em seus constituintes majoritários em ácidos graxos livres,  $\beta$ -caroteno e alguns triglicerídeos. Os esforços desse grupo de pesquisa são ampliados com trabalhos conjuntos por meio de simulação computacional com os mais variados métodos para materiais nas fases sólida e líquida no intuito de corroborar os resultados experimentais [20]. A investigação desses óleos objetiva aplicações, explorando o seu poder energético, o uso como fonte de alimento, aplicações práticas na produção de protetores solar dos mais diversos tipos, materiais de gêneros biodegradáveis como fonte de matéria prima, dentre outras [21–23].

Nos óleos vegetais podem ser encontrados triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres, carotenóides, tocoferóis (tocotrienóis), esteróis, alcoóis tri-terpênicos, fosfolipídeos, glicolipídeos e hidrocarbonetos parafínicos [14–17, 24]. Os ácidos graxos de interesse neste trabalho são compostos orgânicos monocarboxilados de cadeia longa que compõem quimicamente grande parte dos óleos vegetais da região Amazônica. Os ácidos graxos pertencem ao grupo das biomoléculas e são componentes das gorduras, ocorrem geralmente em quantidades pequenas. No entanto, eles têm uma participação importante na constituição das moléculas dos glicerídeos e dos não glicerídeos chegando a representar até 96% do peso total molecular, e assim contribuem razoavelmente para as propriedades físicas e químicas dos diferentes óleos e gorduras [17, 25].

Esses materiais são compostos orgânicos considerados como unidades fundamentais da maioria dos lipídeos possuindo de 4 a 24 átomos de carbono, diferenciam-se pelo número de átomos em sua cadeia (que pode ser curta, média ou longa) e pela posição das duplas ligações. Dentre eles, os mais comuns na natureza são os de cadeias longas, contendo em geral mais de dez átomos de carbonos em sua estrutura molecular, podendo ser citados como exemplos 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>). Mas existem ácidos graxos com menor número de átomos de carbono menor, por exemplo, os ácidos burítico (4:0, C<sub>4</sub>), caprótico (6:0, C<sub>6</sub>), caprílico (8:0, C<sub>8</sub>) e cáprico (10:0, C<sub>10</sub>) [21, 22]. A maioria desses ácidos são monocarboxilados e possui número par de átomos de carbono.

No caso dos ácidos graxos monocarboxilados, os mesmos são constituídos por

uma estrutura esquelética de átomos de carbono na qual uma das extremidades existe os hidrocarbonetos ( $\text{CH}_3$ ) que constituem a parte hidrofóbica, e na outra um grupo funcional carboxílico  $\text{COOH}$  (parte hidrofílica). São geralmente insolúveis em água, porém facilmente solúveis em diversos solventes orgânicos, como etanol, metanol, acetona, etc. Os ácidos graxos podem ser divididos em saturados e insaturados. Nos ácidos graxos saturados a cadeia de carbonos é constituída de átomos ligados entre si por ligações simples C-C (ligações  $\sigma$  ou  $\text{sp}^3$ ), enquanto que nos insaturados essas ligações podem ser simples e duplas  $\text{C}=\text{C}$  (ligações  $\pi$  ou  $\text{sp}^2$ ). Suas cadeias carbônicas podem conter insaturações e quando a molécula possui uma dupla ligação diz-se que o ácido graxo é mono-insaturado, se possuir mais ligações, tal ácido é denominado polinsaturado. Essas insaturações conferem a estes ácidos diferentes propriedades físico-químicas, apesar da semelhança estrutural entre eles. Quando saturados, devido às ligações simples entre os átomos de carbono, possuem pouca reatividade química. Os ácidos graxos insaturados, por sua vez, que contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico são mais reativos e mais suscetíveis a termoxidação [21].

O tipo e a configuração dos ácidos graxos nas gorduras são responsáveis pelas diferenças no sabor (propriedades organolépticas), na textura, no ponto de fusão e na absorção. Por exemplo, o ácido oléico, um monoinsaturado com 18 átomos de carbono, que é predominante no azeite de oliva, é responsável pelas características organolépticas desse óleo, como o aroma e sabor característicos [26, 27]. Ultimamente, nas áreas da nutrição e bioquímica, verifica-se uma tendência em agrupar os ácidos graxos insaturados em famílias conhecidas como  $\omega$ -9, tendo como principal representante o ácido oléico, o  $\omega$ -6 representado pelo ácido linoléico, e  $\omega$ -3, onde estão incluídos os ácidos  $\alpha$ -linolênico [28].

Como conseqüência de suas peculiaridades, os ácidos graxos apresentam interessantes propriedades físicas e químicas, e por isso, têm recebido grande atenção nos campos tecnológico e industrial com diversas aplicações nos ramos automobilístico, medicina, biociência, indústria de alimentos, indústria de fármacos, cosméticos, química industrial, indústria oleoquímica e indústrias de lubrificantes e biocombustíveis, e ainda com baixo impacto ambiental e toxicidade [29–35].

Particularmente, o ácido oléico (AO) cuja fórmula química é  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ : *cis-9-octadecenóico*, possui grande importância nos setores de alimentos e fármacos por causa de suas habilidades em reduzir os riscos de doenças cancerígenas [36–39]. Pelo fato de sua estrutura molecular possuir uma parte hidrofóbica, ele é conside-

rado eficiente na interação com nanopartículas de superfícies hidrofóbicas, conduzindo a interação hidrofóbica-hidrofóbica, assim, permitindo a viabilidade de fármacos pelo corpo humano. Por isso, essas substâncias vêm sendo muito usadas no desenvolvimento de nanocompostos de caráter magnético em busca de avanços em aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas, industriais e na medicina [36–41].

O entendimento das propriedades físicas dos ácidos graxos pode contribuir em várias áreas do conhecimento científico, principalmente na medicina; porém, apesar de grandes perspectivas, os mesmos ainda são pouco explorados. Entre as propriedades físicas de ácidos graxos, algumas que merecem atenção são as propriedades elétricas e dielétricas, tal como, permissividade dielétrica e momento de dipolo. Mognaschi *et al.* [42–45] apresentaram estudos sobre o momento de dipolo e o fator de correlação de Kirkwood de vários ácidos graxos saturados monocarboxilados na fase líquida, como os ácidos beénico (22:0, C<sub>22</sub>), láurico e caprílico. Estes autores apontam que o estudo de propriedades dielétricas seria a etapa inicial para se obter informação sobre o comportamento associado de ácidos graxos. Em adição, um trabalho sobre as propriedades elétricas e dielétricas do AO é encontrado na literatura [46]. Neste trabalho, a permissividade dielétrica estática em função da temperatura, o momento de dipolo e o fator de correlação de Kirkwood foram determinados experimentalmente à luz da teoria de polarização dielétrica de líquidos polares [47] e ao mesmo tempo corroborados por simulações computacionais da estrutura eletrônica.

Algumas pesquisas sobre propriedades térmicas foram realizadas em misturas envolvendo os ácidos esteárico, palmítico, mirístico e láurico usando a técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) [34, 35]. Recentemente, a técnica de absorção no infravermelho foi utilizada para identificar a função de cada ácido graxo contido no óleo de buriti e, dos espectros de absorção medidos, verificou-se que a maior parte das bandas associadas aos ácidos oléico e palmítico estão presentes também no espectro do óleo vegetal [48].

Os ácidos palmítico (AP) e esteárico (AE) representados, respectivamente, pelas fórmulas químicas CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-COOH: hexadecanóico e CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-COOH: octadecanóico, também são muito utilizados em pesquisas científicas visando diversas aplicações nas áreas da medicina, fármacos e cosméticos, pois juntos com a ceramida e com o colesterol, eles constituem muitos componentes dos lipídeos da camada da córnea e da camada mais externa da epiderme [49–53].

Destaca-se também que a busca de aplicações para partículas isoladas, da ordem de nanômetro, nas diversas áreas do conhecimento tem despertado o interesse da comu-



nidade científica para a obtenção de nanopartículas de ácidos graxos como mostra um trabalho reportando sobre técnicas de obtenção de nanopartículas de ácido palmítico [11].

Adicionalmente, muitas investigações de sistemas moleculares adsorvidos sobre superfícies de materiais à base de carbono em busca de diversas aplicações na área tecnológica podem ser encontradas na literatura. Como exemplo, um grupo de pesquisadores da França [54, 55] desenvolveram um trabalho usando nanotubos de carbono (NTCs) dispersos e funcionalizados com ácido palmítico. Neste trabalho avaliou-se a condutividade elétrica e o nível de dopagem nos nanotubos, mostrando que o AP permite uma dispersão eficiente dos NTCs numa matriz epoxy (NTCs-AP-epoxy) e proporciona aos mesmos uma melhor condutividade elétrica permitindo maiores possibilidades de aplicações aos NTCs. Este tipo de sistema é possível graças ao fato do AP ser de estrutura molecular linear constituída de átomos de carbono e por conter um grupo carboxílico em uma das extremidades e um grupo metil de outro, permitindo assim, a interação das moléculas com os NTCs. Outro trabalho em caráter semelhante [56], foi feito em nanotubos de carbono de parede-múltipla (MWNTs, em inglês) dispersos e funcionalizados com AE; neste estudo fez-se uma ampla discussão das propriedades vibracionais e de imagens por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, em inglês) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores mostraram que a dispersão é obtida com certa eficiência e que o AE melhora as propriedades tribológicas<sup>1</sup> como lubrificante aditivo dos MWNTs em estudo. Estudou-se também a adsorção de AE em NTCs de paredes simples e observou-se a presença de monocamadas com estruturas lamelares de moléculas de AE sobre a superfície dos NTCs por meio da interação de van der Waals [57].

Outro aspecto que merece destaque é o estudo de polimorfismo em cristais de ácidos graxos monocarboxilados saturados de fórmula geral  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{COOH}$ , em que  $n$  pode ser ímpar ou par. No momento presente é conhecido na literatura que eles podem ser encontrados em diversas formas polimórficas classificando-se da seguinte maneira: se  $n$  for par cristalizam-se nas formas A, B, C e E e se  $n$  for ímpar podem ocorrer formas A', B', C' e D' [9, 10, 58–60]. As possíveis modificações admitidas pelos ácidos graxos são sensivelmente dependentes dos processos de cristalização e de algumas condições de crescimento, como dos tipos de solventes utilizados nesses processos, da temperatura de crescimento, da taxa de crescimento e até mesmo de impurezas [59].

Muitos trabalhos voltados para o entendimento de propriedades polimórficas de ácidos graxos saturados podem ser encontrados na literatura. Zerbi *et al.* [61] realizaram

---

<sup>1</sup>Associadas às propriedades mecânicas.

um estudo no cristal de ácido linocérico ( $C_{24}$ ) na forma C usando as espectroscopias no infravermelho e Raman para analisar o comportamento das bandas espectrais em altas temperaturas. Alguns anos depois, um estudo espectroscópico (infravermelho e Raman) foi desenvolvido por Vogel-Weill e Corset [62] em uma série de cristais de ácidos graxos saturados ( $C_{12}$ - $C_{18}$  e  $C_{26}$ ) em que todos se encontravam na forma C. Neste estudo, mostrou-se que pode existir acoplamento entre alguns modos vibracionais da rede cristalina com modos internos da molécula (modos das unidades químicas que formam os dímeros através das ligações de hidrogênio).

A estrutura de dois poli-tipos da forma  $B_{o/m}$  ( $B_o$  significa forma B com simetria ortorrômbica e  $B_m$  significa forma B com simetria monoclinica) do AE foi investigada por difração de raios-X e por espectroscopia Raman através das bandas espectrais correspondentes aos modos vibracionais de baixa frequência [5]. As outras formas polimórficas de ácidos graxos com número de átomos de carbono par para  $C_{12}$  até  $C_{20}$  foram analisadas a partir de um estudo desenvolvido por Moreno *et al.* [10] usando as técnicas de difração de raios-X e DSC por meio de suas propriedades estruturais, do comportamento térmico e da estabilidade destes materiais. Os processos de cristalização das referidas formas dos mesmos ácidos graxos também foram avaliados neste estudo.

Como pôde ser verificado, o estudo de propriedades de ácidos graxos é muito amplo pelo fato destes materiais possibilitarem diversas aplicações em variadas áreas do conhecimento. Sobre as propriedades físicas, particularmente dos ácidos palmítico e esteárico, praticamente não há estudos relatados na literatura científica, principalmente no que diz respeito às suas propriedades vibracionais e estruturais com o interesse de esclarecer as possíveis transições polimórficas ainda a serem obtidas desses ácidos graxos sob condições extremas, como baixas temperaturas e altas pressões. Isto pode justificar o desenvolvimento de trabalhos acadêmicos nesta linha como o proposto nesta Tese.

Este trabalho está dividido em nove capítulos. No capítulo 2 são apresentados alguns aspectos gerais a respeito da espectroscopia Raman e dos mecanismos das possíveis transições em energia correspondentes ao efeito Raman. No capítulo 3 é feita uma breve descrição da instrumentação experimental utilizada na obtenção dos espectros Raman tanto em condições ambiente como em condições extremas de temperatura e pressão (hidrostática). No capítulo 4 faz-se uma discussão sobre as possíveis fases polimórficas dos cristais de ácidos graxos encontradas na literatura, a metodologia empregada em detalhes na obtenção dos cristais simples usados na caracterização espectroscópica, os procedimentos utilizados na caracterização microscópica e uma discussão aprofundada sobre as

medidas de raios-X empregadas na identificação dos polimorfos dos ácidos estudados. No capítulo 5, inicialmente, é feita a análise da teoria de grupos para o cristal de AE na forma C de simetria monoclinica e grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) através da qual se fez a previsão da quantidade de modos normais de vibração para o infravermelho e o Raman ativos. Em seguida são mostradas as propriedades vibracionais desse polimorfo por meio das medidas dos espectros Raman polarizados em condições ambiente para duas geometrias de espalhamento, a saber, as polarizações em  $Z(YY)Z$  e  $Z(XX)Z$ , na região espectral entre 30 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Logo no capítulo seguinte (Capítulo 6), com o intuito de avaliar a estabilidade dessa forma polimórfica do AE, são mostrados os espectros Raman nas mesmas polarizações e região espectral em função da temperatura variando de 300 a 8 K. No capítulo 7 são mostrados os resultados e a discussão da espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática do cristal de AE (forma C) na região espectral entre 25 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  e 2800 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  em que a pressão foi variada de 0,0 GPa (pressão atmosférica) até próximo de 9,5 GPa. Com interesse de entender as propriedades vibracionais do cristal de AP na forma C, também com simetria monoclinica e grupo espacial  $P2_1/a$ , no capítulo 8 são apresentadas a teoria de grupos e suas propriedades vibracionais via espectroscopia Raman polarizada em condições ambiente para as geometrias de espalhamento  $Z(YY)Z$  e  $Z(XX)Z$ , na região espectral 30-3000  $\text{cm}^{-1}$ . No capítulo 9 são apresentados os resultados e a análise dos espectros Raman e sua dependência com a pressão hidrostática do cristal de AP na região espectral entre 25 e 3120  $\text{cm}^{-1}$  variando a pressão deste o valor mais baixo (0,0 GPa) até 21,0 GPa, o valor mais alto alcançado no experimento. Finalmente, as perspectivas de futuros trabalhos a serem realizados usando a mesma e outras técnicas com vários enfoques e os anexos mostrando alguns trabalhos publicados direta e indiretamente relacionados aos resultados desta Tese são apresentados.

---

## 2 Fundamentação teórica

---

Neste capítulo, veremos algumas considerações teóricas sobre o espalhamento Raman, porém sem muito formalismo matemático, e como os espectros obtidos por espalhamento Raman podem esclarecer a estrutura molecular de moléculas orgânicas. Como será mostrado, a análise teórica de grupo das regras de seleção fazem a combinação dos dados Raman especialmente úteis para dedução da simetria do sistema molecular.

### 2.1 Abordagem geral sobre espectroscopia Raman

A espectroscopia vibracional permite obter informações sobre as ligações químicas, a estrutura molecular de materiais, transições estruturais e até transições dos níveis de energia, fazendo desta técnica uma ferramenta poderosa na caracterização dos mais variados tipos de sistemas moleculares. As técnicas espectroscópicas adquiriram prestígio por descreverem com eficiência as vibrações moleculares dos materiais, as quais permitem a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas, e isso se deve ao fato da interação direta da radiação eletromagnética com a matéria. O movimento vibracional das moléculas excitadas pela radiação eletromagnética dá origem aos espectros Raman [63].

Um sistema molecular não muito complexo pode ser analisado classicamente através do estudo das vibrações considerando-o como sendo constituído por massas pontuais (correspondentes aos núcleos atômicos) ligadas por molas (correspondendo às ligações químicas) cujas massas podem ser consideradas desprezíveis. Esse sistema vibracional deve ser expresso, de forma conveniente, em função das coordenadas internas. Estas coordenadas,  $q_i$  caracterizam os deslocamentos das ligações ou dos ângulos entre ligações (ligações intramolecular). A vantagem do uso das coordenadas internas é que elas descrevem a configuração das moléculas independentemente de sua posição no espaço e facilitam

a representação dos campos de força moleculares.

De modo geral na espectroscopia Raman o sistema molecular também pode ser tratado quanticamente através da teoria da perturbação dependente do tempo, onde a componente elétrica da radiação produz uma perturbação no sistema expressa pelo hamiltoniano  $\mathbf{H} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$ , em que  $\mathbf{P}$  é o momento de dipolo elétrico. O momento de dipolo elétrico de um sistema molecular pode ser decomposto em uma série de potência como:

$$\mathbf{P} = \mu^{(0)} + \mu^{(1)} + \mu^{(2)} \quad (2.1)$$

ou

$$\mathbf{P} = \mu + \alpha\mathbf{E} + \beta\mathbf{E}^2 \quad (2.2)$$

em que  $\mu$  é o momento de dipolo intrínseco,  $\alpha$  é a polarizabilidade (tensor de segunda ordem) e  $\beta$  é a hiperpolarizabilidade (tensor de terceira ordem). A parte intrínseca  $\mu$  está associada à emissão ou absorção ordinária, onde o fóton fornece a energia necessária para a transição molecular direta (absorção no infravermelho). A segunda parte,  $\alpha\mathbf{E}$ , está associada a vários efeitos óticos não-lineares de dois fótons, entre eles o efeito Raman onde a diferença de energia entre os fótons espalhados e incidente é igual à energia da transição molecular. O terceiro termo ( $\beta\mathbf{E}^2$ ) está associado com processos variados entres eles o efeito Hiper-Raman que não será abordado neste trabalho [64].

Na formulação matemática da teoria da perturbação dependente do tempo a probabilidade de ocorrer uma transição dipolar elétrica induzida, entre dois estados  $m$  e  $n$ , está associada com elementos de matriz apropriados, descritos pelos brackets  $\langle n|\alpha|m \rangle$ .

Para um sistema molecular, a condição das equações da quantidade de movimento e do momento angular serem nulas, nos permite eliminar os movimentos de translação e de rotação e então podemos definir as  $3N - 6$  (ou  $3N - 5$  para moléculas lineares) coordenadas internas. Estas coordenadas correspondem aos graus de liberdade internos (ou modos vibracionais internos) de vibração de uma molécula não-linear. Devido às possibilidades de vibração da molécula a mesma possui várias formas de vibração, as quais permitem entender a estrutura molecular de um determinado material a partir das diversas vibrações associadas aos correspondentes grupos químicos, dessa forma apresentamos a seguir alguns possíveis tipos de vibrações existentes na estrutura de uma molécula, seguido de alguns exemplos ilustrativos [63].

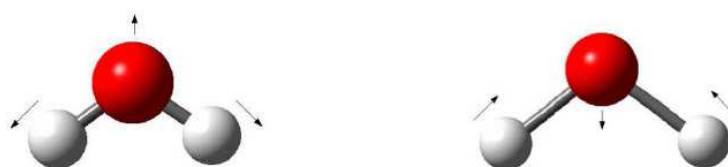
## 2.2 Tipos de vibrações moleculares

A seguir são mostrados os possíveis tipos de vibrações moleculares de uma molécula orgânica simples, que pode representar a molécula de água, os quais serão muito úteis para entendimento da classificação dos modos normais de vibração associados às bandas Raman dos ácidos graxos estudados neste trabalho.

### 2.2.1 Stretching (estiramento)

Os átomos se afastam e se aproximam de um átomo central com deslocamentos na direção da ligação entre eles. Os estiramentos podem ser simétricos ou assimétricos. No estiramento simétrico o deslocamento dos átomos ocorre em fase enquanto que no assimétrico ocorre com diferença de fase.

- *Stretching* simétrico



- *Stretching* assimétrico



### 2.2.2 Bending (Dobramento)

Neste tipo de vibração a distância entre os átomos praticamente não se altera e o deslocamento dos átomos é perpendicular à direção das ligações. As vibrações de dobramentos podem ainda ser classificadas como: *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking*.

- *Scissoring* (corte)



- *Wagging* (balanço em fase)



- *Twisting* (balanço fora de fase)

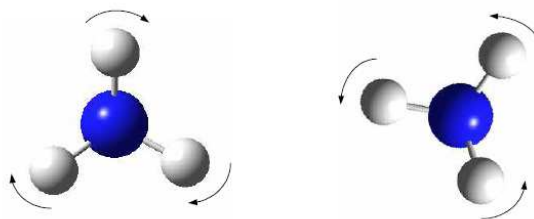


- *Rocking* (oscilação)



### 2.2.3 Torção

Nas torções os ângulos e as distâncias atômicas praticamente não se alteram e os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula.



## 2.3 Espectroscopia por espalhamento Raman

Nesta seção iremos tratar um breve histórico sobre o efeito Raman desde sua descoberta, e suas aplicações ao longo do decorrer dos anos. Faremos a descrição clássica e quântica deste efeito, mas não muita aprofundada, de qualquer forma, caso alguém se interesse no detalhamento da teoria espectroscópica Raman as referências utilizadas para compor este capítulo da Tese são muito úteis [63, 65–67].

### 2.3.1 Um pouco da história

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal (1923) e descoberto experimentalmente pelo indiano Raman (1928). Esta descoberta logo despertou interesse entre os físicos, que procuraram explicar seu mecanismo. Em 1934, Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman e a partir de 1940 a espectroscopia Raman começou a ser usada pelos químicos para obtenção de informações relativas à simetria molecular e às ligações químicas. Até 1950, a técnica convencional para obtenção dos espectros Raman consistia, principalmente, na utilização da radiação em 435,8 nm de arcos de mercúrio como excitação. A introdução do uso da radiação de lasers como fonte de excitação na espectroscopia Raman, em 1962, se deve a Porto & Wood (1962), que utilizaram laser pulsado de rubi. Kogelnik & Porto (1963) foram os primeiros a utilizar laser contínuo de He-Ne (632,8 nm) na espectroscopia Raman. Outras fontes de excitação foram utilizadas, porém a única que obteve sucesso, permitindo seu uso permanente, foi a desenvolvida no Laboratório de Espectroscopia Molecular da Universidade de São Paulo, por Stammreich e colaboradores, a qual baseia-se na utilização de uma descarga de hélio



numa lâmpada em forma helicoidal envolvendo o tubo com amostra em estudo e possibilitando até mesmo o estudo de substâncias coloridas e fotossensíveis, em decorrência das linhas empregadas, a saber: 587,6 nm, 667,8 nm e 706,5 nm [63].

A atividade no Raman difere daquela no infravermelho, pois o momento de dipolo a ser considerado é o induzido pela radiação eletromagnética, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração, por este motivo é que o Raman tem facilidade em fornecer informação espectroscópica de sistemas moleculares tanto homonucleares quanto heteronucleares.

### 2.3.2 Espectroscopia Raman: tratamento clássico

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido,  $\mu_{ind}$ , pelo campo elétrico da radiação incidente. Este efeito caracteriza-se pelo espalhamento inelástico da radiação monocromática que incide na molécula em estudo. Classicamente o vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências devido ao movimento vibracional, o que conduz ao efeito Raman. Esta variação pode ser visualizada como sendo devido à expansão e contração da polarizabilidade elipsoidal, como é observado na Figura 1, uma tentativa de mostrar o comportamento real da variação da polarizabilidade.

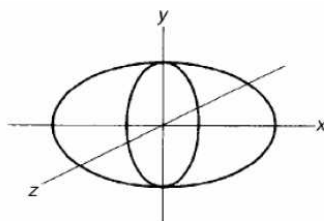


Figura 1: Representação geométrica da variação da polarizabilidade. Adaptada da ref. [65]

Então podemos escrever o momento de dipolo induzido pelo campo elétrico como sendo

$$\mu_{ind} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.3)$$

em que  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula e  $\mathbf{E}$  o vetor campo elétrico da radiação incidente.

Desse modo, considerando a perturbação induzida pelo campo da radiação incidente com frequência  $\nu_0$ , a polarizabilidade pode ser desenvolvida em série de Taylor em

função do deslocamento vibracional  $q$  (coordenada interna):

$$\alpha = \alpha_e + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_e q + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_e q^2 + \dots \quad (2.4)$$

Como o deslocamento vibracional e o campo elétrico são funções periódicas do tempo, o momento de dipolo induzido da equação (2.3), levando em conta (2.4), pode ser escrito na forma

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_e \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_e q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos [2\pi(\nu + \nu_0)t] + \cos [2\pi(\nu - \nu_0)t] \} \quad (2.5)$$

em que o subscrito  $e$  refere-se à posição de equilíbrio,  $q_0$  e  $E_0$  são a amplitude do deslocamento e a amplitude do campo elétrico, respectivamente, e  $\nu_0$  e  $\nu$  são as frequências da radiação incidente e a de vibração do sistema (número de onda), respectivamente.

Na equação (2.5) o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh por ele conter a frequência da radiação incidente,  $\nu_0$ ; o segundo termo está associado ao espalhamento Raman Stokes, pois ele possui a frequência  $\nu_0 - \nu$  e terceiro termo caracteriza o processo de espalhamento Raman anti-Stokes, pois o mesmo inclui uma frequência  $\nu_0 + \nu$ . Percebe-se ainda, que os dois últimos termos da equação (2.5) somente darão contribuição se a quantidade  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_e$  for diferente de zero, ou seja, para que haja os espalhamentos Stokes e anti-Stokes necessariamente deve haver variação na polarizabilidade com o deslocamento da coordenada interna da molécula em torno da posição de equilíbrio [63].

### 2.3.3 Espectroscopia Raman: tratamento quântico

Agora discutiremos o efeito Raman usando o tratamento quântico com intuito de esclarecer alguns efeitos não explorados classicamente, como por exemplo, a regra de seleção proveniente das transições vibracionais. Neste contexto tem-se a necessidade de escrever a polarizabilidade na forma

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau \quad (2.6)$$

e a relação entre o momento de dipolo induzido e o campo elétrico da radiação, o qual corresponde a primeira ordem da perturbação na equação (2.1), será:

$$\mu_{\text{ind}} = \overleftrightarrow{\alpha} \mathbf{E} \quad (2.7)$$

em que  $\overleftrightarrow{\alpha}$  é o tensor polarizabilidade. Os componentes  $\alpha_{ij}$ , que relaciona os dois vetores da equação (2.7), constituem um tensor simétrico no efeito Raman normal, ou seja,

$$\begin{aligned}\alpha_{xy} &= \alpha_{yx}, \\ \alpha_{xz} &= \alpha_{zx}, \\ \alpha_{yz} &= \alpha_{zy}.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Para cada transição entre os estados vibracionais  $m$  e  $n$  devem ser consideradas as componentes  $(\alpha_{ij})_{mn}$ , desse modo para que haja atividade no Raman pelo menos uma das componentes das 6 integrais fornecidas por

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau\tag{2.9}$$

tem que ser diferente de zero.

Considerando a perturbação do campo e com o uso da equação (2.4) podemos reescrever a equação (2.6), na aproximação desejada, assim

$$\alpha_{mn} = \alpha_e \int \psi_m \psi_n d\tau + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_e \int \psi_m q \psi_n d\tau\tag{2.10}$$

No espalhamento Raman (Stokes ou anti-Stokes) os estados vibracionais  $m$  e  $n$  são diferentes, assim, a primeira integral da equação (2.10) necessariamente é igual a zero, pela condição da ortogonalidade entre  $\psi_m$  e  $\psi_n$ . Já o segundo termo não pode ser nulo, deste modo o mesmo tem que satisfazer duas condições:

- (a)  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_e \neq 0$ , para que haja variação da polarizabilidade com a pequena vibração em torno da posição de equilíbrio;
- (b)  $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$ . Para esta integral ser diferente de zero o produto do integrando deve ser uma função par, desse modo o produto das funções de onda  $\psi_m$  e  $\psi_n$  necessariamente deverá ser ímpar, pois  $q$  é uma função ímpar. Esta propriedade nos permite estabelecer a regra de seleção para o oscilador harmônico,  $\Delta n = \pm 1$ . O sinal “+” corresponde ao tipo de transição Stokes e o sinal “-”, à transição anti-Stokes.

Agora sabemos que o efeito Raman está intimamente ligado às transições entre dois estados diferentes  $m$  e  $n$ . Porém, como poderíamos relacionar a intensidade Raman com estas transições? A dependência desta intensidade está diretamente relacionada com a probabilidade de transição, ou seja, do quadrado do momento de transição e da quarta

potência da frequência da radiação espalhada pelo sistema:

$$I_{mn} = \left( \frac{16\pi^2}{9c^2} \right) I_0 \nu^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.11)$$

em que  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente e  $\nu$  é a frequência da radiação espalhada [63].

Um diagrama esquemático mostrando os mecanismos das transições de energia a nível molecular para o efeito Raman normal (não-ressonante) e Raman ressonante é apresentado na Figura 2. Nesta figura é possível visualizar de forma clara os processos de espalhamentos do efeito Raman, onde o primeiro processo corresponde ao espalhamento Rayleigh em que a molécula de interesse em análise, sofrerá transição do seu estado fundamental até o estado virtual retornando ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação na frequência. No segundo processo tem-se o espalhamento Stokes ( $\nu_0 - \nu$ ) que consiste na molécula transitar do estado fundamental para o estado virtual e logo em seguida decair para um estado vibracional “excitado” de energia com frequência  $\nu$ , logo acima do estado inicial. O terceiro processo, denominado espalhamento anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu$ ), é contrário ao segundo, pois a molécula já se encontra no estado “excitado” e após a transição ela decai para o estado fundamental logo abaixo do estado inicial e diferença de energia resultante dessa transição é cedida ao fóton incidente, sendo assim, o fóton é espalhado com energia maior ( $\nu_0 + \nu$ ) [67]. Na mesma figura é mostrado também o efeito Raman ressonante, mas não iremos tratá-lo neste trabalho de Tese.

A Figura 3 mostra um esquema útil de um espectro típico das intensidades Raman (resposta da molécula) em unidades arbitrárias no lugar do eixo das ordenadas e do número de onda (deslocamentos de frequência) em  $\text{cm}^{-1}$  localizado no eixo das abscissas. Para o efeito Raman, observa-se claramente nos espectros Raman tanto Stokes como anti-Stokes, que à medida que os deslocamentos de frequência aumentam suas intensidades diminuem, como pode ser visto na própria figura. Porém para explicar este comportamento precisamos recorrer à distribuição de Boltzmann para a população dos estados excitados, isto se verifica experimentalmente e a relação entre as duas intensidades anti-Stokes/Stokes é dada por:

$$\frac{I_a}{I_s} = \left( \frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 e^{-\frac{E_\nu}{kT}} \quad (2.12)$$

em que  $E_\nu$  é a energia de transição entre o estado final e inicial da molécula,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Na equação (2.12) pode ser observado que o

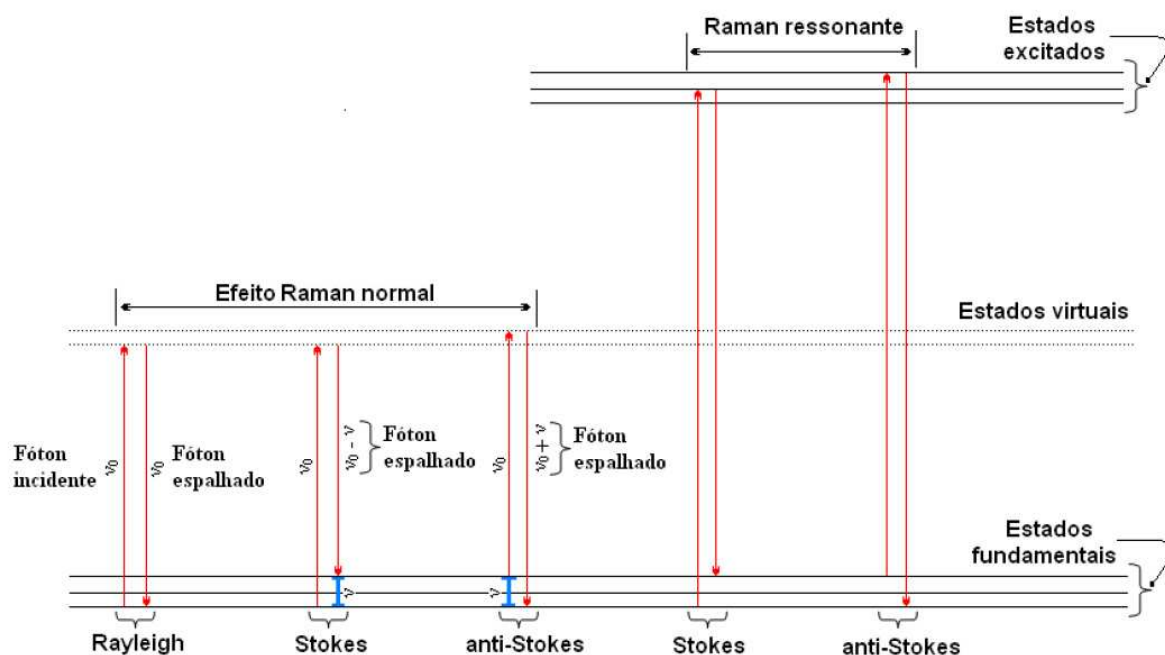


Figura 2: Diagrama das transições de energia para o espalhamento Raman normal e o efeito Raman ressonante.

efeito da temperatura ocorre de maneira, por exemplo, em que as intensidades  $I_s$  diminuem com o aumento da temperatura [63].

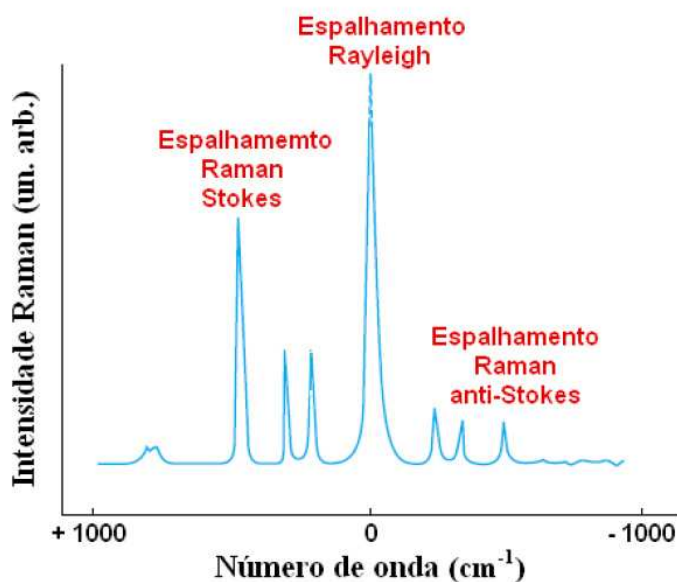


Figura 3: Espectro Raman típico de intensidade *vs.* número de onda.

Para baixas frequências as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para frequências vibracionais muito altas torna-se difícil observar as bandas anti-Stokes.

Foi visto que o efeito Raman em um sistema molecular está substancialmente ligado às transições dos estados vibracionais, o qual é descrito através do comportamento aproximado de um oscilador harmônico. Verificou-se ainda que há uma diferença clara entre a descrição clássica e a descrição quântica, e um outro aspecto importante dessas diferenças entre os dois modelos está na mais baixa energia do sistema vibracional, onde o oscilador quântico no estado zero ainda possui energia, a qual é denominada energia do ponto zero cujo valor é  $\frac{1}{2}h\nu$ , enquanto que, classicamente, a energia mínima é nula. Os níveis de energia vibracional de um sistema molecular diatômico, tratado aproximadamente como oscilador harmônico quântico, é dado por:

$$E_\nu = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (2.13)$$

Geralmente, os espectroscopistas usam unidades em  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda) para visualizar as transições vibracionais, como foi observado na Figura 3. Esta maneira conveniente é melhor identificada na equação (2.14)

$$\frac{E_n}{hc} = G(n) = \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.14)$$

em que  $\omega$  é a frequência do oscilador em  $\text{cm}^{-1}$ , definido da seguinte forma  $\omega = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ . Embora a unidade  $\text{cm}^{-1}$  seja dada em número de onda, ainda é costume em espectroscopia vibracional denominá-la como frequência [66]. Nesta Tese será utilizada a mesma conversão.

---

## 3 Procedimentos experimentais

---

Este capítulo tem como objetivo apresentar os procedimentos de obtenção dos espectros Raman dos cristais à temperatura ambiente e pressão atmosférica e ainda uma breve descrição dos componentes e dispositivos utilizados na obtenção dos espectros Raman tanto em função da temperatura quanto da pressão hidrostática.

### 3.1 Sistema de medidas dos espectros Raman à temperatura ambiente

Os espectros Raman dos ácidos graxos analisados neste trabalho foram medidos com a utilização de um sistema micro-Raman usando a geometria retro-espalhamento (*back-scattering*) com um laser de Argônio da Coherent modelo 70c emitindo na linha 514,5 nm. Também foi utilizado um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000 e um sistema detetor CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido. As fendas foram ajustadas de modo a obter medidas espectrais com resolução de aproximadamente  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Para focar o laser na amostra foi utilizado um microscópio da marca Olympus modelo BX40, que é acoplado a uma câmara de vídeo, com uma lente de aumento de 20x e distância focal de 20,5 mm. Apesar das medidas dos espectros Raman serem realizadas em polarizações diferentes não foi utilizado nenhum polarizador pelo caminho ótica do laser, somente foi feito um giro de  $90^\circ$  no próprio cristal de modo a obter pelo menos duas geometrias de espalhamento como serão apresentadas com detalhes nas discussões dos resultados no Capítulo 5 deste trabalho. O aparato experimental usado nas medidas dos espectros Raman à temperatura e pressão ambiente é mostrado na Figura 4, logo a seguir.

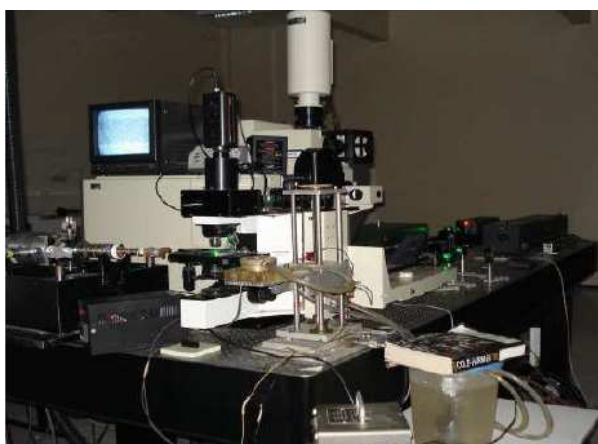


Figura 4: Aparato experimental de medidas dos espectros Raman.

## 3.2 Sistema de baixas temperaturas

Nos experimentos de baixas temperaturas, além dos equipamentos descritos na seção anterior foi utilizado um sistema de vácuo constituído por uma bomba de alto vácuo turbomolecular da Edwards modelo EXT 70H 24V, podendo alcançar vácuo de até  $2 \times 10^{-7}$  mbar. O sistema de criogenia é composto por um criostato da APD Cryogenics modelo THMS 600 acoplado a um “compressor de gás hélio de ciclo fechado” também da APD modelo HC-2. Este conjunto permite baixar a temperatura da amostra desde 300 K até valores próximos a 7 K. Os valores de temperatura foram inferidos com ajuda de um controlador da Lake Shore modelo 330 com precisão  $\pm 0,1$  K. O conjunto de acessórios utilizados neste tipo de experimento é mostrado na Figura 5.

## 3.3 Sistema para medidas com variação de pressão hidrostática

Os espectros Raman em função da pressão foram obtidos com uma célula do tipo bigorna com diamantes (*Diamond Anvil Cell* - DAC) [68] fabricado no Laboratório de Altas de Pressões do Departamento de Física da UFC. O procedimento de medida consiste em pressionar mecanicamente a amostra imersa em um fluido transmissor de pressão colocados dentro de uma gaxeta entre dois extremos de diamantes, através da aplicação de uma força externa. Um esquema típico da célula de pressão é mostrado na Figura 6(a) e a vista detalhada do seu interior é mostrado na Figura 6(b). A força externa é produzida pela rotação do parafuso (1) e é transmitida ao diamante montado sobre o pistão móvel (3) por meio da alavanca (2). Assim, a câmara (gaxeta) (4) onde



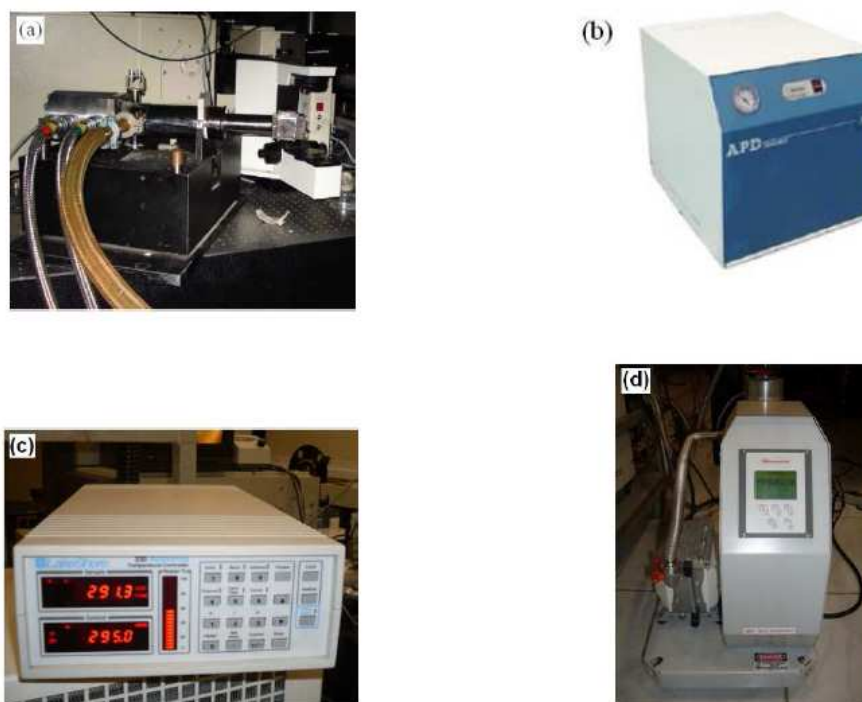


Figura 5: Acessórios utilizados nos experimentos de baixas temperaturas. O criostato em (a); o sistema de compressão de gás hélio em (b); controlador de temperatura em (c); e a bomba de auto vácuo em (d).

está localizada a amostra é pressionada contra o diamante fixo (5).

Antes de iniciar o carregamento da amostra é conveniente averiguar se os diamantes estão centralizados e com um bom paralelismo entre as suas faces, pois caso contrário os diamantes poderão quebrar durante o experimento. Com o auxílio de um microscópio obtém-se o paralelismo dos diamantes movimentando-se as mesas que os apóiam de forma a obter franjas de interferência.

As gaxetas utilizadas no experimento eram lâminas de uma liga metálica especial, aço inox 301, com espessura de  $150 \mu\text{m}$ . O furo das gaxetas foi feito a laser e tinha um diâmetro da ordem de  $120 \mu\text{m}$ . Depois de furadas, as gaxetas foram lixadas a fim de eliminar rebarbas na borda do furo. Para ser carregada, a gaxeta é colocada sobre o diamante fixo, em seguida é colocada a amostra e um pequeno pedaço de rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). O furo é então preenchido com um fluido transmissor de pressão e a câmara é fechada com o diamante móvel sobre a gaxeta.

No que diz respeito à calibração da pressão, a técnica comumente utilizada é a da luminescência do rubi, também usada nos experimentos de pressão [69]. Esta técnica foi originalmente introduzida por Forman [70]. Dessa forma, descobriu-se que a luminescência dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  se desloca linearmente com a pressão, permitindo-se uma calibração bas-

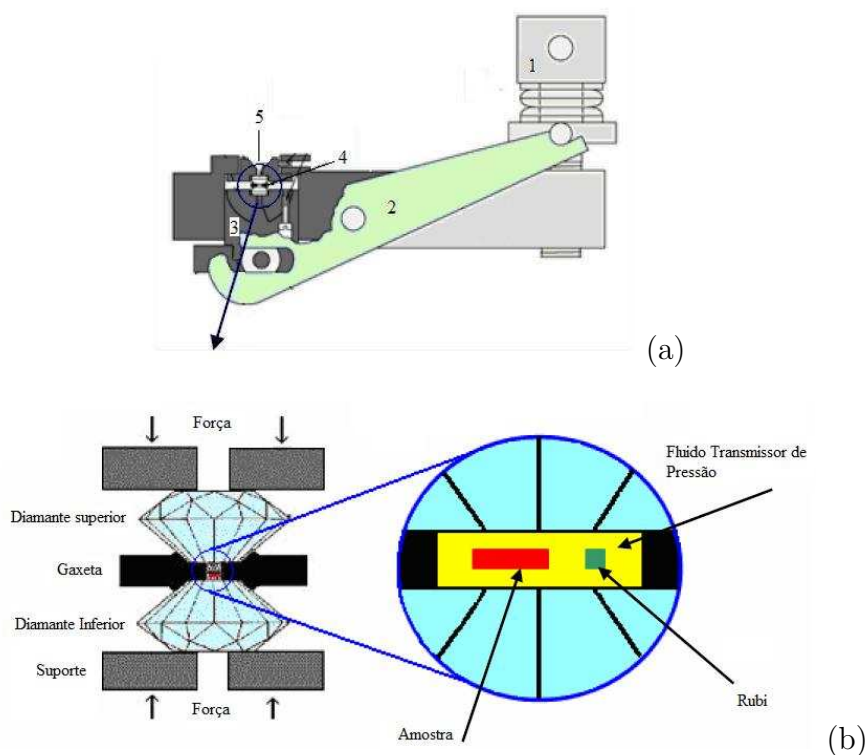


Figura 6: Esquema do sistema de medidas em altas pressões. Em (a) representação de uma célula de pressão a extremos de diamante e (b) vista esquemática do interior da célula.

tante precisa da pressão no interior da célula. Além disso, sabe-se que quando o ambiente não é perfeitamente hidrostático as linhas R de emissão do  $\text{Cr}^{3+}$  sofrem um alargamento característico. Por esta técnica sabe-se que as duas linhas do rubi,  $R_1$  e  $R_2$ , deslocam-se linearmente em função da pressão até cerca de 19 GPa (190 kbar) [71] com um deslocamento de  $7,535 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  [70–74]. Assim, a pressão no interior da câmara pode ser encontrada pela expressão:

$$P = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535}$$

em que  $i$  varia de 1 a 2,  $\omega_{R_i}$  é o valor do número de onda correspondente à posição da linha  $R_i$  (dada em  $\text{cm}^{-1}$ ) para uma dada pressão  $P$  (em GPa) e  $\omega_{R_i}^0$  é o número de onda da respectiva posição de linha  $R_i$  à pressão ambiente (também em  $\text{cm}^{-1}$ ).

Após vários testes feitos de maneira conveniente, verificou-se que o melhor fluido transmissor de pressão a ser utilizado nesta série de medidas foi um óleo mineral comercialmente conhecido por Nujol, escolha feita pela não-reatividade da amostra com o óleo dentro da célula de pressão. Com a utilização deste óleo no experimento, tomou-se o cuidado em manter a hidrostaticidade do meio ao não se ultrapassar o valor da pressão acima de 10 GPa.

Os experimentos a altas pressões realizados na obtenção dos espectros Raman da região de frequência do ácido esteárico na forma C, assim como os resultados obtidos para o ácido palmítico na forma C, foram feitos pelo Prof. Dr. José Alves Lima Jr. durante o seu Pós-Doutorado na França. As medidas dos espectros foram obtidas usando um sistema de membrana do tipo bigorna com diamantes (Membrane Diamond Anvil Cell-MDAC) [75], em que o Argônio foi usado como fluido transmissor de pressão [76].

---

## 4 Crescimento dos cristais

---

Neste capítulo são apresentadas algumas considerações sobre polimorfismo de ácidos graxos monocarboxilados e os métodos de crescimento dos cristais simples dos ácidos palmítico e esteárico. Será discutido como é feita a cristalização a partir do processo de recristalização, que foi desenvolvido com auxílio de um forno de análise térmica, e por evaporação lenta do solvente orgânico. Também são mostrados todos os componentes utilizados nos experimentos, os detalhes dos procedimentos utilizados, as relações dos processos de cristalização com as modificações polimórficas, algumas características a respeito do hábito de crescimento e as dificuldades na obtenção desses cristais como monocristais.

### 4.1 Polimorfismo em ácidos graxos saturados monocarboxilados

Os ácidos graxos saturados monocarboxilados possuem propriedades funcionais provenientes do grupo COOH presente em uma das extremidades da estrutura molecular, segundo mencionado no capítulo 1. As ligações através do grupo  $\text{CH}_3$  e as ligações de hidrogênio nos grupos carboxílicos são fundamentais na formação da estrutura cristalina permitindo várias modificações polimórficas. O grupo carboxílico permite arranjos através das ligações de hidrogênio que acarretam na constituição dos dímeros. Uma representação esquemática das ligações de hidrogênio responsáveis pela formação da estrutura dos cristais polimórficos de ácidos graxos é mostrada na Figura 7.

É importante destacar que todos os ácidos graxos possuem propriedades polimórficas e as possíveis modificações admitidas por eles são sensivelmente dependentes dos processos de cristalização e de algumas condições de crescimento, como o tipo de solvente utilizado, a temperatura de crescimento tanto para um processo termicamente

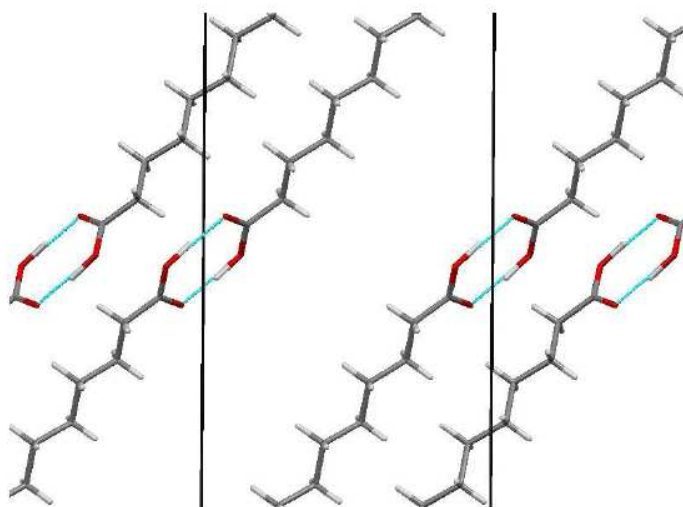


Figura 7: Dímeros formados pelo grupo carboxílico em um cristal de AP na forma C vistos a partir do plano  $ac$ . Os bastões em cinza escuro, cinza claro e vermelho representam as ligações, respectivamente, dos átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio.

estático ou dinâmico, da taxa de crescimento, da concentração usada na solução e até mesmo de impurezas contidas nos reagentes ou, nos solventes [59].

Como mencionado no capítulo 1, os sistemas moleculares constituídos por ácidos graxos podem ser representados pela forma geral  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{COOH}$ , em que  $n$  pode ser par ou ímpar. Os diversos arranjos que as moléculas podem assumir dentro da célula unitária do cristal em prol das ligações de hidrogênio são dependentes da paridade do número  $n$ , assim, os cristais de ácidos graxos saturados podem ser obtidos em diversas formas polimórficas que, atualmente, são classificadas da seguinte forma: se  $n$  for par cristalizam-se nas formas  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_{super}$ ,  $B_{o/m}$ ,  $C$ ,  $D$  e  $E_{o/m}$ ; se  $n$  for ímpar podem ocorrer as formas  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $C''$ ,  $D'$  e  $E'$  [9, 10].

Os polimorfos definidos por  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_{super}$  correspondem à simetria triclinica ( $P\bar{1}$ ). As formas  $A_1$  e  $A_{super}$  foram observadas no ácido láurico ( $C_{12}$ ), sendo a primeira possuindo 2 moléculas por célula unitária de acordo com Goto e Asada [77] e a segunda com a célula unitária constituída por 6 moléculas como observado por Lomer [78]. Entretanto, Sydow [79] descreve a estrutura da forma  $A_{super}$  com um empacotamento de 12 moléculas por célula unitária fazendo parte do grupo espacial  $A\bar{1}$ . Recentemente, Moreno *et al.* [10] também observaram a forma  $A_{super}$  nas estruturas cristalinas dos ácidos mirístico ( $C_{14}$ ) e palmítico, mas não fazem nenhuma observação crítica sobre as afirmações apresentadas pelos trabalhos anteriores. Com relação a forma  $A_2$ , ela foi primeiramente estabelecida por Kobayshi *et al.* [80], em um estudo espectroscópico com temperatura dos ácidos

mirístico e palmítico. Eles sugeriram que a célula triclinica deve conter monocamadas separadas de grupo carboxílico e metílico e com dois tipos em conformação diferentes do grupo carboxílico da molécula. Neste estudo foi verificado que, ao baixar a temperatura dos cristais desses dois ácidos eles sofrem uma transição de fase reversível a 140 K indo para a forma  $A_3$ , como denominada por eles [80].

De acordo com a literatura, os polimorfos definidos por  $B_m$ ,  $C$  e  $E_m$  são correspondentes a simetria monoclinica de grupo espacial  $P2_1/a$  e outros politipos denominados por  $B_o$  e  $E_o$  correspondem a simetria ortorrômbica e grupo espacial  $Pbca$ . Os três primeiros possuem 4 moléculas em cada célula unitária da rede cristalina, sendo a mesma formada através dos dímeros arranjados como monocamadas alternantes de grupos terminais de carboxilas e metil paralelos ao plano (001), como pode ser melhor entendido visualizando a Figura 8. Estas fases cristalinas são encontradas na literatura e atribuídas para vários ácidos graxos e suas estruturas estão bem resolvidas [2, 7, 9, 10, 59, 81, 82]. Os politipos  $B_o$  e  $E_o$  são formados por 8 moléculas na célula unitária numa figuração de dupla bicamada alternando os grupos carboxílico e os grupos metílico (Veja Figura 8).

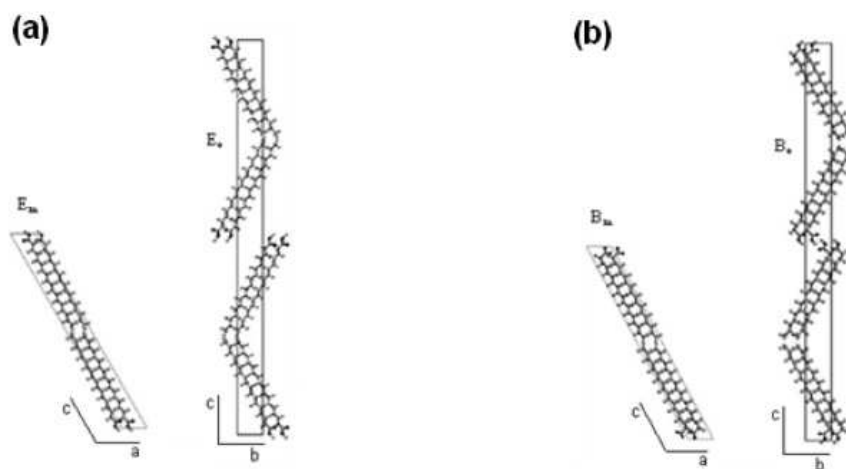


Figura 8: Polimorfos do cristal de AE na conformação *all-trans* para a forma E em (a) e, conformação *gauche* para a forma  $B_m$  em (b). Esta figura foi adaptada da ref. [10].

Em geral, a estrutura destas formas consiste do empacotamento de moléculas em bicamadas contendo duas moléculas, com a cadeia de carbonos saturada na conformação *all-trans* (o plano do grupo carboxílico é quase paralelo ao plano do esqueleto hidrocarbônico), como ocorrem nas formas  $C$  e  $E_m$  correspondentes à simetria monoclinica. A Figura 9 mostra dois exemplos de célula unitária, neste caso, as células unitárias do AP e do AE nas formas  $B_m$  e  $C$  com simetria monoclinica. A forma  $B_m$  é uma exceção, pois as moléculas adotam uma conformação *gauche* em torno da ligação  $C_2-C_3$  [5, 6] e

em conseqüência o plano do grupo carboxílico torna-se quase perpendicular ao plano da cadeia hidrocarbonada (Veja Figura 9(b)). Esta diferença na conformação molecular não afeta significativamente a posição das cadeias alquil dentro das camadas, pois a região entre os grupos metílicos é idêntica para ambas as formas.

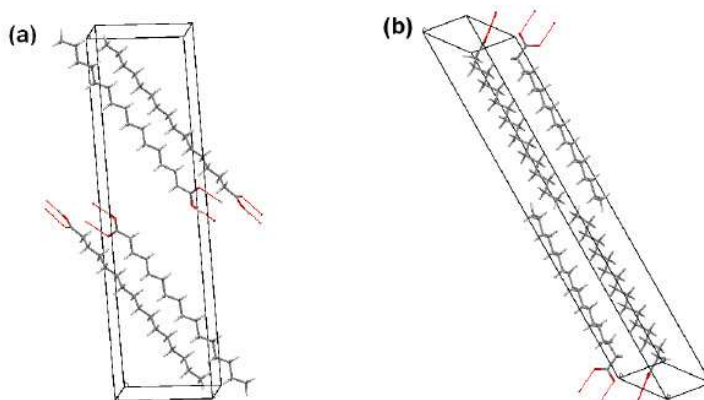


Figura 9: Células unitárias do cristal de AP na forma C (monoclínica) em (a) e do cristal de  $A_E$  na forma  $B_m$  (monoclínica) em (b).

A respeito dos polimorfos denominados por  $A'$  e  $B'$ , segundo a literatura [58, 83–86], consegue-se a cristalização dos mesmos na simetria triclínica de grupo espacial  $P\bar{1}$  com  $Z=2$  e  $Z=4$  (moléculas por célula unitária), respectivamente. Recentemente Bond [87] mostrou que os ácidos graxos  $C_7$ ,  $C_9$  e  $C_{11}$  monocarboxilados cristalizam-se na forma  $C'$ , a qual faz parte da simetria monoclínica de grupo espacial  $P2_1/a$  com  $Z=4$ . No mesmo estudo foi verificado ainda que os ácidos  $C_{13}$  e  $C_{15}$  recristalizam-se na forma  $C''$  com uma simetria monoclínica de grupo espacial  $C2/c$  com  $Z=8$ . Anteriormente a este trabalho, Sydow [88] também verificou a forma  $C'$  no ácido  $C_{11}$  por difração de raios-X após a sua cristalização do mesmo pelo método de evaporação do solvente.

Na Tabela 1 são mostradas algumas das possíveis formas polimórficas para os cristais de AP e AE, na qual pode-se encontrar as fases, os seus respectivos grupos espaciais (na notação internacional) e o número de moléculas por célula unitária. Deve-se lembrar que neste trabalho foram obtidas apenas as formas  $B_m$  e C com simetria monoclínica, como será discutido com detalhes na seção 4.3.3.

Em relação à estabilidade dos polimorfos de ácidos graxos em altas temperaturas, de acordo com a literatura, todas as formas de número  $n$  ímpar mostram transição de fase estrutural reversível, ao passo que os polimorfos de número  $n$  par devem também sofrerem transições estruturais, mas irreversíveis indo sempre para a fase mais estável de todas as fases cristalinas, neste caso a forma C. Por exemplo, as formas  $A'$ ,  $B'$  e  $C'$  sofrem transições de fase reversíveis [61], enquanto que as formas A, B, e E sofrem transições

de fase irreversíveis indo diretamente para a fase de forma C [10, 82]. Malta *et al.* [82], afirmam que a forma  $B_m$  do AE é obtida por cristalização usando solventes orgânicos, sendo estável da temperatura ambiente até próximo a 46 °C (319 K), i. é, tem uma transição de fase estrutural (irreversível) indo para a forma C, a qual é mais estável até seu ponto de fusão (Veja Tabela 2).

Tabela 1: Polimorfos apresentados pelos cristais de AP e AE seguido por suas respectivas simetrias e número de moléculas por célula unitária (Z).

Fase Polimórfica	Ácido Graxo	Simetria / Grupo Espacial	Z
$A_2$	$C_{16}$	triclínico: $P\bar{1}$	2 [5, 10]
$A_{super}$	$C_{16}$	triclínico: $A\bar{1}$	12 [10]
$B_m$	$C_{16}$	monoclínico: $P2_1/a$	4 [10, 81]
C	$C_{16}$	monoclínico: $P2_1/a$	4 [9]
$E_m$	$C_{16}$	monoclínico: $P2_1/a$	4 [7, 10]
$E_o$	$C_{16}$	ortorrômbico: $Pbca$	8 [10]
$A_2$	$C_{18}$	triclínico: $P\bar{1}$	2 [10, 89]
$B_m$	$C_{18}$	monoclínico: $P2_1/a$	4 [77, 81]
$B_o$	$C_{18}$	ortorrômbico: $Pbca$	8 [90]
C	$C_{18}$	monoclínico: $P2_1/a$	4 [9]
$E_m$	$C_{18}$	monoclínico: $P2_1/a$	4 [7]
$E_o$	$C_{18}$	ortorrômbico: $Pbca$	8 [90]

## 4.2 Obtenção dos cristais

### 4.2.1 Reagentes e solventes

As amostras dos ácidos palmítico e esteárico usadas na obtenção dos cristais simples foram adquiridas da empresa comercial Merck (U.S.A.) com nível de pureza maior ou igual a 98%. Com a finalidade de obter mais de uma forma polimórfica a partir da cristalização dos dois ácidos graxos por evaporação lenta, foram usados dois tipos de solventes orgânicos polares: (i) Etanol (VETEC) com pureza mínima de 99,5%, de acordo com as especificações contidas no rótulo; (ii) Clorofórmio (SINTHY) com pureza também no mínimo de 99,5%. Os dois solventes empregados nos experimentos de cristalização foram fornecidos pela empresa Quimifort situada em Fortaleza (Ceará).



### 4.2.2 Crescimento dos cristais de ácidos graxos utilizando um forno de DSC

Apesar da obtenção de cristais do polimorfo de forma C ser bem estabelecida pela literatura, foi feito neste trabalho uma tentativa de crescimento de cristais a partir do método de recristalização usando um forno de DSC em busca de outras formas ou politipos, pois como foi visto anteriormente, sabe-se que o polimorfismo de ácidos graxos é dependente da temperatura de vários processos de cristalização.

O crescimento dos cristais foi conseguido com o uso de um equipamento de análises térmicas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) da Netzsch modelo 204 F1-Phoenix cujo forno acoplado permite realizar experimentos operando com temperaturas desde -193 °C até 700 °C, com precisão de 1/100. O método de crescimento consiste em mudar a temperatura da amostra de um valor bem acima de seu ponto de fusão até outro valor de temperatura bem abaixo do seu ponto de cristalização ( $\sim 20$  °C). Na tabela 2 são listadas algumas propriedades físicas e químicas dos dois ácidos, as quais foram úteis para alguns experimentos utilizados neste trabalho.

Tabela 2: Algumas propriedades importantes dos ácidos palmítico e esteárico [Aldrich (1999)].

Propriedades	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico
Fórmula molecular	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
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	49 mg/ml à 20 °C	11 mg/ml à 20 °C
Solubilidade em clorofórmio	151 mg/ml à 20 °C	60 mg/ml à 20 °C

A taxa de variação da temperatura que permitiu a obtenção dos cristais com maior qualidade foi de 0,01 °C/min. Outras taxas como 1 °C/min, 0,5 °C/min e 0,1 °C/min também foram utilizadas, mas como a qualidade dos cristais foi bem menor e apresentaram a mesma fase polimórfica (forma C), os resultados obtidos com estas taxas não estão apresentados neste trabalho.

Imagens dos cristais de AP e AE foram obtidas com auxílio de um microscópio óptico Nikon, modelo Eclipse LV 100 usando diferentes lentes focais. Para a obtenção das imagens do AP foi utilizada uma lente objetiva de 10x e outra de 20x auxiliadas por uma lente ocular de 10x, resultando um aumento de 100x e 200x, respectivamente. As

mesmas condições de medidas foram utilizadas para os cristais de AE. Todas as imagens foram adquiridas com tempo de exposição de 100 ms. Nas Figuras 10 e 11 são mostradas as imagens dos cristais dos ácidos palmítico e esteárico.

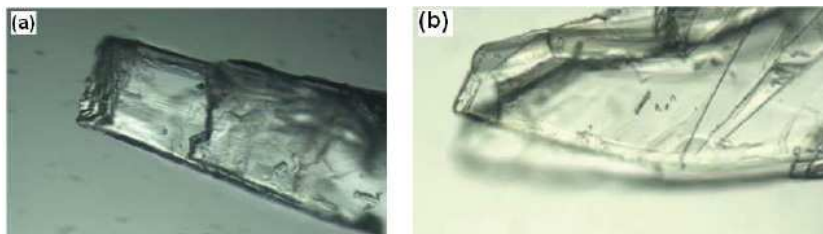


Figura 10: Imagens de cristais de AP recristalizados no forno do DSC. Em (a) com um aumento de 100x e (b) aumento de 200x.

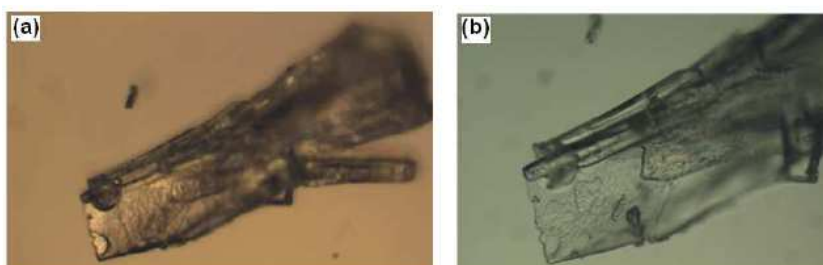


Figura 11: Imagens de cristais de AE recristalizados no forno do DSC em dois aumentos diferentes. Em (a) foi utilizado um aumento de 100x e em (b), de 200x.

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

No intuito de se obter cristais de AP e AE em outras formas que não fossem a mais estável (forma C), utilizou-se dois solventes orgânicos de polaridades diferentes sendo um considerado de polaridade intermediária (clorofórmio) e o outro de polaridade forte (etanol) com purezas descritas na seção 4.2.2. A preparação das soluções de misturas entre reagentes e solventes foi baseada nas solubilidades que foram apresentadas na Tabela 2, todas em torno de 20 °C. As soluções foram colocadas em bequeres com capacidade de 50 ml para serem agitadas por 30 min. Depois deste processo as mesmas foram deixadas em repouso em duas temperaturas diferentes:  $\sim 16$  °C e  $\sim 0$  °C; sendo que para esta última temperatura foi necessário o uso de uma geladeira. A escolha por duas temperaturas, solventes de diferentes polaridades e concentrações foi pelo fato de que o polimorfismo em ácidos graxos é extremamente sensível às condições de crescimento, tais como espécies de solventes e temperaturas de crescimento [59]. Verificou-se a formação inicial de cristais simples em aproximadamente 15 (quinze) dias com o uso do clorofórmio, enquanto que, com o uso do etanol obteve-se os cristais após 30 dias (aproximadamente)

para a temperatura de  $\sim 16$  °C e 60 dias (aproximadamente) para a temperatura de  $\sim 0$  °C.

De acordo com o observado, verificou-se que o solvente de maior polaridade (etanol) permite a cristalização do AP para a concentração 2,5 g/50 ml e AE para a concentração 6 g/50 ml nas formas  $B_m$  e C, respectivamente, para as temperaturas de  $\sim 0$  °C e  $\sim 16$  °C. Com o uso do solvente menos polar (clorofórmio) nas concentrações de 1 g/150 ml para o AP e 1 g/100 ml para o AE conseguiu-se a cristalização nas formas  $B_m$  ou C para as duas temperaturas do experimento. Porém, quando utilizou-se a concentração de 3 g/50 ml (com clorofórmio) para o AE obteve-se a cristalização somente na forma  $B_m$ . A Tabela 3 resume os resultados obtidos na cristalização dos ácidos palmítico e esteárico usando o método da evaporação lenta do solvente considerando a temperatura controlada.

Tabela 3: Condições de crescimento dos cristais simples de AP e AE obtidos neste trabalho.

Ácido Graxo	Solvente	Concentração	Temperaturas	Polimorfos
$C_{16}H_{32}O_2$	Etanol	2,5 g/50 ml	0 °C / 16 °C	$B_m$ / C
$C_{16}H_{32}O_2$	Clorofórmio	1 g/150 ml	0 °C / 16 °C	$B_m$ / C
$C_{18}H_{32}O_2$	Etanol	6 g/50 ml	0 °C / 16 °C	$B_m$ / C
$C_{18}H_{32}O_2$	Clorofórmio	1 g/100 ml	0 °C / 16 °C	$B_m$ / C
$C_{18}H_{32}O_2$	Clorofórmio	3 g/50 ml	0 °C / 16 °C	$B_m$ C

As características do hábito de crescimento dos cristais de AE obtidos usando o método de evaporação lenta podem ser claramente visualizadas por meio das imagens apresentadas nas Figuras 12 e 13, em perspectivas diferentes, as quais foram obtidas com auxílio de um microscópio polarizado da LEICA modelo DM2500P. Nas Figuras 12(a) e 12(b) são mostrados os cristais de AE na forma  $B_m$ . Como um resultado, o que pode ser observado claramente nas figuras, os cristais são largos, com formato de plaquetas finas e geometria de losango e possuem um hábito de crescimento formado por camadas bem finas decorrentes de sua estrutura lamelar, como é conhecimento na literatura [91]. As imagens dos cristais simples foram obtidas, respectivamente, com luz polarizada e com luz não polarizada. Neste experimento foi utilizada uma lente com aumento de 10x e com a escala de unidades em *mm*. O hábito de crescimento e as características ópticas dos cristais de AE na forma C podem ser vistas através das imagens nas Figuras 13(a) e 13(b), as quais foram adquiridas nas mesmas condições de medidas para o AE na forma  $B_m$ . De acordo com Sato e Okada [59], os eixos cristalográficos  $x$  e  $y$  estão contidos no plano das plaquetas, enquanto que o eixo  $z$  está na direção perpendicular a este plano.

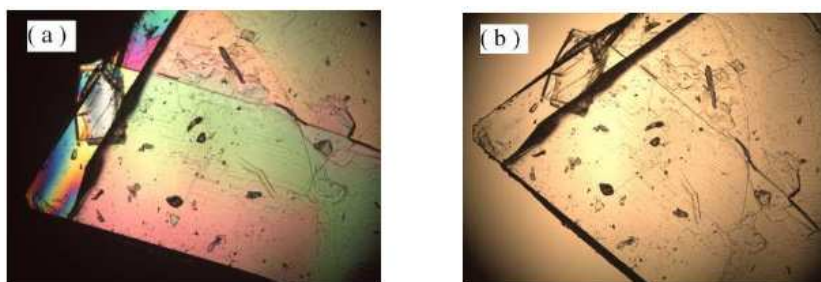


Figura 12: Imagens dos cristais simples de AE na forma  $B_m$ . Em (a) a imagem foi adquirida com luz polarizada e em (b), obtida com luz não polarizada.

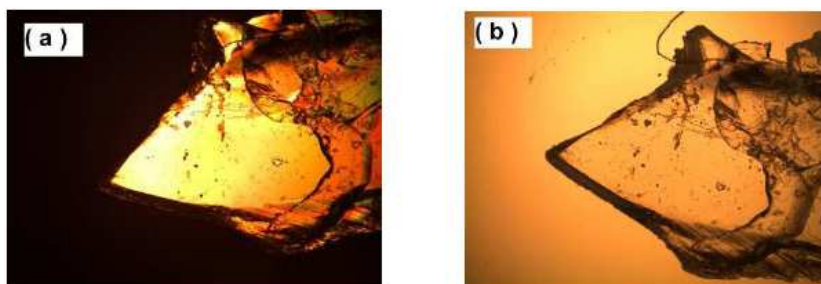


Figura 13: Imagens dos cristais simples de AE na forma C. Em (a) a imagem foi adquirida com luz polarizada e em (b), obtida com luz não polarizada.

Como já mencionado, os cristais de ácidos graxos são constituídos por estruturas lamelares que surgem organizadas devido à presença de domínios no interior dos cristais. Por isso, foram feitas imagens confocais com o uso de um microscópio Confocal da Witec modelo alpha300s. As imagens foram obtidas em cristais de AP e AE, mas estão mostrados somente os resultados dos cristais de AE na forma  $B_m$  e, através delas podem ser verificadas, com clareza, as características da superfície e do interior do cristal como aquelas vistas nas Figuras 14 e 15. Na Figura 14 pode ser visto a estrutura lamelar, a qual está relacionada com o hábito de crescimento dos cristais. As Figuras 14(a) e 14(b) foram obtidas com uma lente de aumento de 10x, sendo que a primeira imagem foi capturada na escala de  $100 \mu\text{m}$  e com intuito de visualizar melhor a estrutura no interior do cristal a segunda, foi obtida na escala de  $10 \mu\text{m}$ . A imagem na Figura 14(c), em perspectiva diferente, mostra com maior clareza a estrutura lamelar apresentada pelos cristais, na qual percebe-se ainda que as camadas são muito bem definidas (organizadas) e devem ser bem próximas umas das outras.

Em conseqüência dessa organização lamelar surgem as espiras de crescimento que têm uma topologia na forma de losango, como apontado por Verma [91]. A Figura 15(b) permite visualizar as espiras de crescimento, mas aqui não estão mostradas inteiramente, pois seu tamanho é relativamente grande e o equipamento não consegue varrer toda a

área o suficiente para visualizar estas espiras por inteiro. As condições para a obtenção das duas imagens que aparecem na Figura 15 foram as seguintes: uma lente de aumento de 10x em duas escalas diferentes, neste caso, em (a) na escala de  $100\ \mu\text{m}$  e com uma escala de  $10\ \mu\text{m}$  em (b).

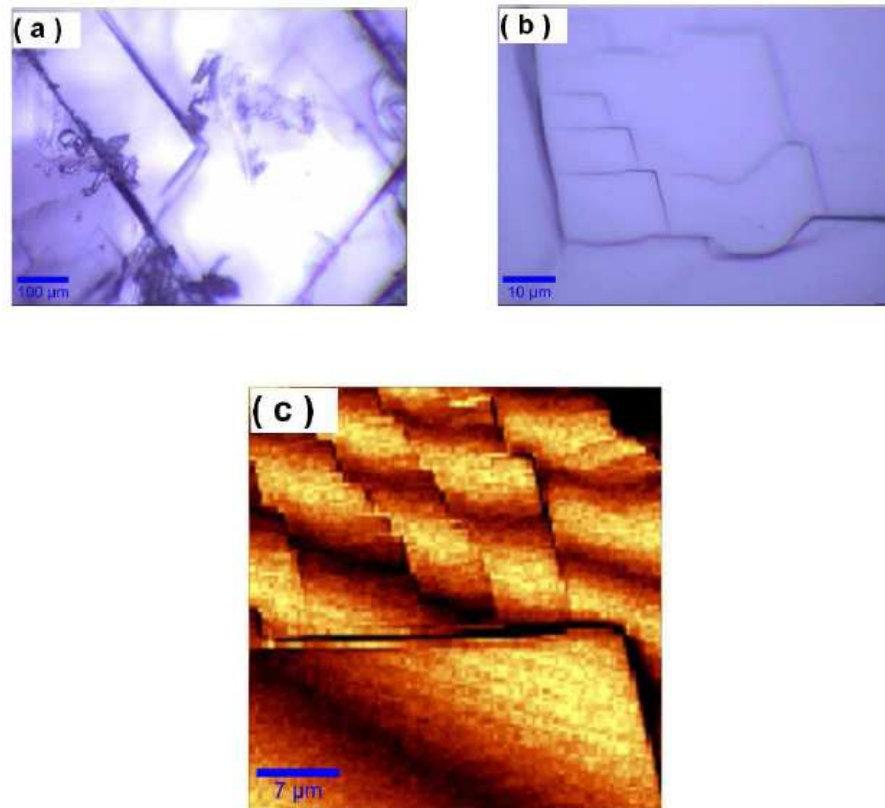


Figura 14: Imagens confocais dos cristais do AE na forma  $B_m$ . Em (b) é mostrada uma imagem ampliada de (a) obtida com uma lente de 10x, mas para escalas diferentes, respectivamente:  $100\ \mu\text{m}$  e  $10\ \mu\text{m}$ . A imagem em (c) foi medida usando uma lente de 100x na escala de  $7\ \mu\text{m}$ .

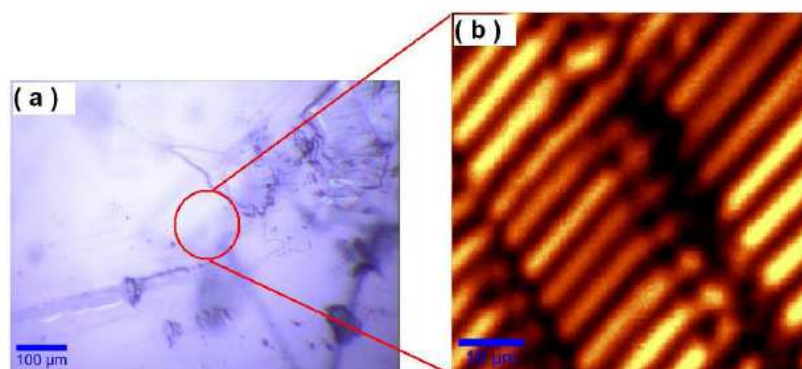


Figura 15: Imagens confocais dos cristais de AE na forma  $B_m$  obtidas com uma lente de 10x, mas em escalas diferentes: (a)  $100\ \mu\text{m}$  e (b)  $10\ \mu\text{m}$ .

## 4.3 Caracterização dos cristais por difração de raios-X

Para confirmar a fase dos cristais crescidos com os métodos de recristalização e por evaporação lenta do solvente foram realizadas medidas de difração de raios-X usando o método pó com a utilização de um difratômetro convencional da marca Rigaku configurado numa geometria Bragg-Bretano também conhecida como geometria focalizante [92].

As medidas de raios-X das amostras cristalinas foram realizadas à temperatura ambiente sendo que a voltagem de aceleração e a corrente no filamento foram de 40 kV e 25 mA. A radiação utilizada foi das linhas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  do cobre, que possuem comprimentos de onda aproximadamente iguais a 1,54056 Å e 1,54439 Å, respectivamente. 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.

A Figura 16 permite visualizar os padrões de difração dos cristais de AP e do AE na forma C na região angular entre 3 e 45° (em  $2\theta$ ). Nela é possível observar claramente a diferença entre todos os picos de difração para valores abaixo de 20° ( $2\theta$ ), a qual deve ser consequência da diferença entre os tamanhos das duas moléculas. Os picos de difração foram identificados com a ajuda do banco de dados do programa HighScore (Philips, 2001) e das ref. [9, 10] e, segundo esta identificação, a fase polimórfica C possui simetria monoclinica e grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) com quatro molécula por célula unitária ( $Z = 4$ ). A Tabela 4 mostra algumas informações estruturais dos cristais dos ácidos graxos na forma C. Uma informação importante contida nesta tabela são os valores do parâmetro de rede  $c$  e  $\beta$ . O primeiro porque indica que o eixo principal associado ao subgrupo  $C_2$  para o AP é menor do que aquele eixo principal do AE (Veja Tabela 4), o que pode ser justificado pela diferença nos tamanhos das moléculas, e o segundo porque os valores do ângulo de inclinação desse eixo são bem próximos e confirmam a ocorrência da fase polimórfica C [9, 10, 82].

Tabela 4: Dados estruturais dos cristais de AP e AE na forma C, baseados nos dados da ref. [10].

Propriedades	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico
Simetria do cristal	Monoclinica	Monoclinica
Grupo espacial	$P2_1/a$ ( $C_{2h}^5$ , $Z=4$ )	$P2_1/a$ ( $C_{2h}^5$ , $Z=4$ )
Parâmetros de rede	$a=9,44$ ; $b=4,975$ ; $c=45,74$ Å	$a=9,354$ ; $b=4,96$ ; $c=50,82$ Å
Ângulos ( $\alpha$ , $\delta$ e $\beta$ )	90, 90 e 128,65°	90, 90 e 128,38°
Volume da célula	1677,5 Å <sup>3</sup>	1848,3 Å <sup>3</sup>

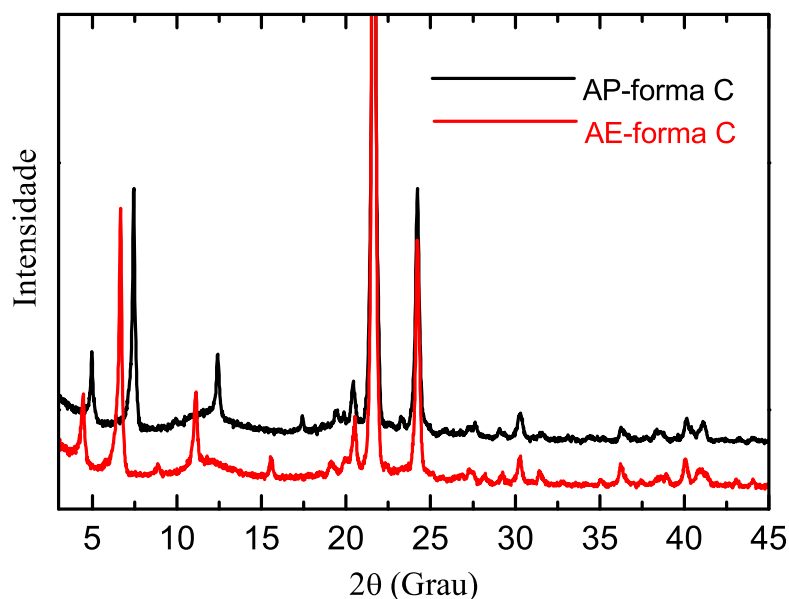


Figura 16: Padrão de difração dos cristais simples de AP e AE na forma C.

Os difratogramas dos cristais dos AP e AE medidos na região angular entre 3 e 45° (em  $2\theta$ ) são mostrados na Figura 17. Similarmente ao que acontece nos picos de difração para valores abaixo de 20° ( $2\theta$ ) com a forma C também é observado no padrão de difração desta medida, o que também foi associado ao fato da diferença entre os tamanhos das duas moléculas dos ácidos. Todos os picos de difração foram identificados e os dados estruturais dos cristais foram analisados a partir do banco de dados do programa HighScore (Philips, 2001) e da ref. [10]. De acordo com esta análise inferiu-se que os cristais encontram-se na forma  $B_m$ , como pode ser verificado através dos dados contidos na Tabela 5. Um detalhe interessante de observar é fato dos ácidos palmítico e esteárico serem cristalizados com a mesma simetria e no mesmo grupo espacial daquela forma C, mas isto deve estar relacionado a uma conformação (consequência de diferentes arranjos nos dímeros em relação em cadeia carbônica) adotada pela molécula ao cristalizar-se. Isso pode ser verificado a partir das diferenças nos parâmetros de rede do cristal, principalmente no que diz respeito ao parâmetro  $\beta$  cujos valores são menores do que aqueles da fase polimórfica C, como pode ser claramente observado na Tabela 5.

Vale ressaltar aqui que os erros de medidas dos valores contidos nas Tabelas 4 e 5 não foram levados em consideração. Os resultados experimentais seguidos dos erros e outros dados originais podem encontrados nas referências [9, 10].

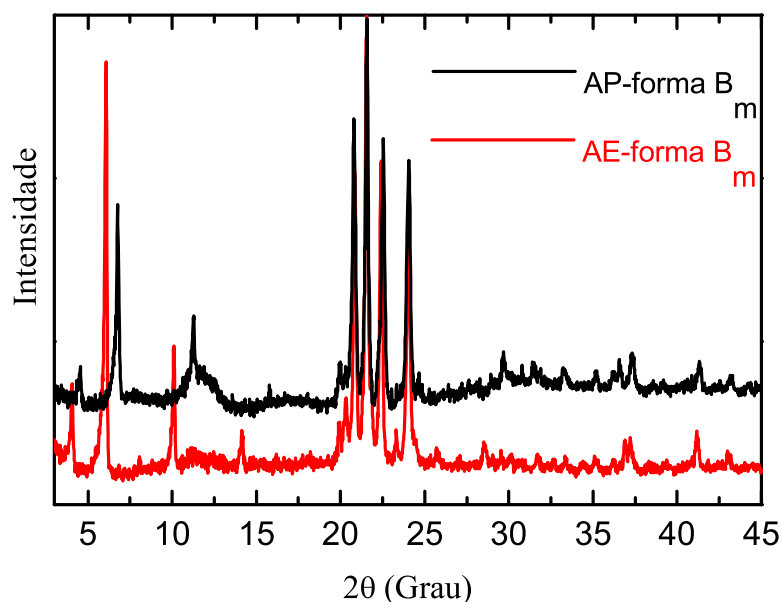


Figura 17: Padrão de difração dos cristais simples de AP e AE na forma  $B_m$ .

Tabela 5: Dados estruturais dos cristais de AP e AE na forma  $B_m$ , baseados nos dados da ref. [10].

Propriedades	Ácido Palmítico	Ácido Estearico
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	$a=5,592$ ; $b=7,415$ ; $c=46,30$ Å	$a=5,598$ ; $b=7,397$ ; $c=49,44$ Å
Ângulos ( $\alpha$ , $\delta$ e $\beta$ )	90, 90 e 121,80°	90, 90 e 117,24°
Volume da célula	1631,5 Å <sup>3</sup>	1820,3 Å <sup>3</sup>



---

## 5 Propriedades vibracionais e estruturais do cristal de ácido esteárico na forma C à temperatura ambiente

---

Este capítulo corresponde ao estudo das propriedades vibracionais e algumas características estruturais do cristal de ácido esteárico na forma C através de medidas por espectroscopia Raman à temperatura ambiente. Inicialmente é desenvolvida a teoria de grupos para o cristal com simetria monoclinica de grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ). Logo em seguida são apresentados seus espectros Raman polarizados para duas geometrias de espalhamento, e ainda, as identificações e as respectivas classificações das bandas Raman de acordo com trabalhos já publicados sobre cristais de ácidos graxos e aminoácidos.

### 5.1 Teoria de grupos do cristal de ácido esteárico

Conforme mencionado anteriormente, os cristais de ácidos graxos envolvidos neste estudo possuem simetria monoclinica e pertencem ao grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) com quatro moléculas por célula unitária. Dessa forma, o cristal deve possuir vibrações fundamentais que se transformam como nas representações irredutíveis  $A_g$ ,  $A_u$ ,  $B_g$  e  $B_u$ , onde  $A_g$  e  $B_g$  correspondem às representações do tipo simétricas (Raman ativos) e  $A_u$  e  $B_u$  são atribuídos às representações antisimétricas (infravermelho ativos).

No caso do AE ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ ), seu monômero tem 56 átomos. Sendo a célula unitária constituída por 4 moléculas, então cada unidade cristalina deve possuir 224 átomos. De acordo com a tabela 5A da ref. [93] verifica-se que todos os sítios de simetria  $C_1$  são ocupados por 4 átomos, logo, os 224 átomos contidos na célula unitária ocupam 56 sítios do tipo  $C_1(4)$ . Na tabela 5B da mesma referência, percebe-se que aqueles

4 átomos de cada sítio  $C_1$  contribuem com 12 modos ópticos ativos no infravermelho e no Raman, conforme mostra a expressão da representação irreduzível total do grupo fator  $C_{2h}$ :  $\Gamma = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$  da referida tabela. Sendo assim, considerando os 56 sítios da célula unitária, a representação total  $\Gamma^T$  dos modos de vibração do cristal de ácido esteárico em termos das representações irreduzíveis é

$$\Gamma^T = 56(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u) = 168(A_g + A_u + B_g + B_u). \quad (5.1)$$

Da Tabela 6, percebe-se que as representações irreduzíveis  $A_u$  e  $B_u$  originam três modos acústicos distribuídos como segue:

$$\Gamma_{ac.} = A_u + 2B_u, \quad (5.2)$$

Logo, tem-se para os modos ópticos ativos no infravermelho a seguinte representação total:

$$\Gamma_{IR} = 167A_u + 168B_u, \quad (5.3)$$

e para os modos ópticos ativos no Raman:

$$\Gamma_R = 168A_g + 168B_g. \quad (5.4)$$

Percebe-se a partir da definição descrita pela expressão (5.1) que o cristal de AE possui modos que podem ser infravermelho ativos ou Raman ativos, como pode ser entendido observando-se a tabela de caracteres do grupo fator  $C_{2h}$ , os quais são determinados pelas regras seleção (Tabela 6). Percebe-se na referida tabela que os modos ópticos Raman ativos não são também ativos no infravermelho; isso decorre do fato da estrutura do cristal de AE possuir um plano de inversão ( $\sigma_h$ ), o qual deve estar no plano ( $xy$ ), e que está associado ao centro de inversão do cristal. O eixo principal do cristal ( $C_2$ ) é convencionalmente na direção  $z$  e deve ser perpendicular a esse plano.

Tabela 6: Tabela de caracteres para o grupo fator  $C_{2h}$  do cristal de simetria monoclínica [93].

$C_{2h}$	E	$C_2^z$	i	$\sigma_h$	Infravermelho	Raman
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A_u$	1	1	-1	-1	$T_z$	
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$B_u$	1	-1	-1	1	$T_x, T_y$	

É importante lembrar que a teoria de grupos apresentada nesta seção vale para

as duas formas polimórficas do cristal de ácido esteárico, i. é, as formas  $B_m$  e C, uma vez que as mesmas possuem iguais simetrias e os mesmos grupos espaciais, como foi mostrado no capítulo 4.

## 5.2 Espectros Raman do ácido esteárico à temperatura ambiente

Na presente seção, as propriedades vibracionais do cristal de AE na forma C são discutidas via Raman polarizado. Inicialmente é importante notar algumas convenções com relação aos eixos de polarização: o eixo- $x$  foi definido como sendo a dimensão mais longa da plaqueta fina; o eixo- $y$  foi definido como perpendicular ao eixo anterior, o qual está contido no mesmo plano e coincide com a dimensão mais curta da plaqueta do cristal; e o eixo- $z$  foi definido como perpendicular ao plano da plaqueta. Os ângulos e os eixos cristalográficos dos cristais simples na forma de losango foram determinados como mostrado na Figura 18 [59].

Os espectros vibracionais e a descrição das bandas do cristal de AE são discutidos em duas geometrias de espalhamento,  $Z(YY)Z$  e  $Z(XX)Z$ , correspondendo à representação irreduzível  $A_g$  (Veja tabela 6), do grupo fator  $C_{2h}$ . As letras que aparecem antes e depois dos parênteses são iguais porque as medidas Raman foram obtidas na geometria de retro-espalhamento, significando que a direção da radiação incidente é a mesma da radiação espalhada. Nos experimentos não foram medidos espectros Raman em outras geometrias de espalhamentos em decorrência do hábito de crescimento e da espessura dos cristais, que são muito finos. Além disso, a geometria de retro-espalhamento não permite obter uma geometria cruzada do tipo  $Y(XZ)Y$  ou  $X(YZ)X$ , uma vez que não é possível focalizar a luz do laser numa direção perpendicular ao plano do cristal, no caso específico das amostras estudadas neste trabalho.

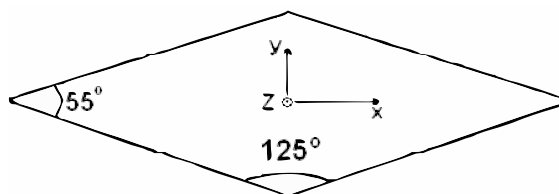


Figura 18: Esquema do hábito de crescimento dos cristais de AE na forma C e os seus respectivos eixos cristalinis  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

### 5.2.1 Região espectral entre 30 e 640 $\text{cm}^{-1}$

Em geral, as bandas contidas nessa região correspondem aos modos externos da rede cristalina compreendidos entre 30 e 200  $\text{cm}^{-1}$  e aos modos internos do esqueleto da molécula de AE contidos na região espectral 200-640  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, os espectros Raman polarizado nas duas geometrias de espalhamento mostram diferenças marcantes, como pode ser observado na Figura 19. A identificação e a classificação dos modos vibracionais para essa região foi feita baseada em resultados previamente publicados sobre o ácido esteárico e em outros ácidos graxos monocarboxilados. Para as duas geometrias de espalhamento foram observados pelo menos 13 modos Raman e suas classificações são mostradas na Tabela 7.

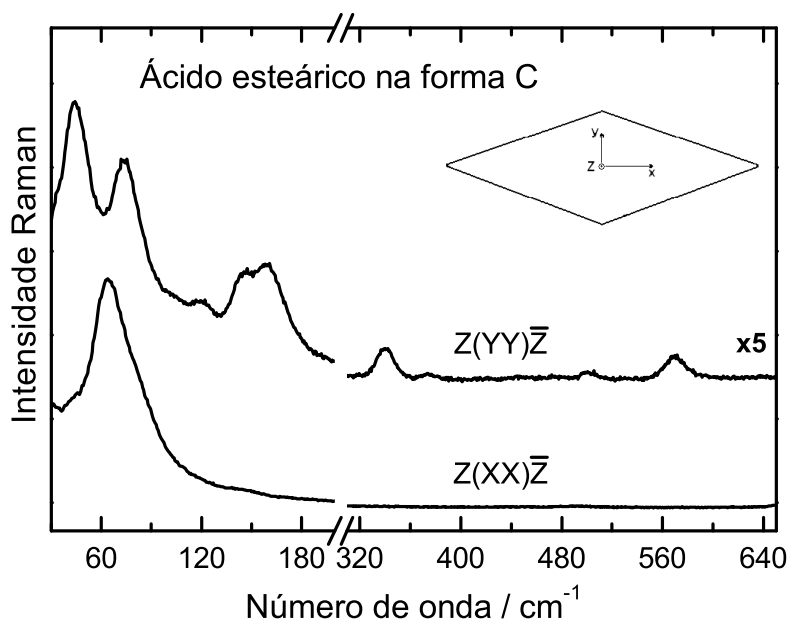


Figura 19: Espectros Raman polarizados para as bandas de baixas frequências do cristal de AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 30 - 640  $\text{cm}^{-1}$ . *Inset*: esquema similar ao da fig. 18.

Geralmente, as bandas observadas com número de onda menor do que 200  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 19) estão associadas aos modos da rede e alguns deles devem possuir alguma contribuição ou acoplamento com as ligações de hidrogênios do cristal o que pode dar informações importantes sobre a estabilidade estrutural do material sob mudanças de parâmetros termodinâmicos como temperatura e pressão [94–97]. Vogel-Weill e Corset [62] reportaram um estudo sobre ácidos graxos monocarboxilados saturados de cadeias longas com um número par de carbonos afirmando que alguns modos da região de baixa frequência são acoplados às vibrações associadas dos modos característicos das ligações de

hidrogênio responsáveis pela formação dos dímeros. Os modos localizados entre 200 e 640  $\text{cm}^{-1}$  podem ser designados como deformações da estrutura esquelética da molécula [62]. Apesar da banda de muito baixa intensidade observada em 492  $\text{cm}^{-1}$  não ser reportada na literatura, a mesma foi tentativamente associada a uma vibração de deformação do esqueleto,  $\delta(\text{esquel.})$ , da molécula de AE.

### 5.2.2 Região espectral entre 640 e 1200 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 20 mostra os espectros Raman da região 640-1200  $\text{cm}^{-1}$  na qual é possível observar diferenças notáveis na intensidade e na posição de alguns picos. Nesta mesma região espectral Vogel-Weill e Corset [62] observaram uma banda Raman em 671  $\text{cm}^{-1}$  a qual foi caracterizada como sendo larga e de baixa intensidade e designada como uma deformação do  $\text{COO}^-$ ,  $\delta(\text{COO}^-)$ . Entretanto, neste estudo, foi observado um duplo (dubleto) modo vibracional em 656 e 670  $\text{cm}^{-1}$  para a geometria Z(YY)Z, e como possuem valores de número de onda bem próximos, os mesmos foram tentativamente associados a uma deformação da unidade  $\text{COO}^-$  ( $\delta(\text{COO}^-)$ ). Outra dupla banda que aparece em 892 e 909  $\text{cm}^{-1}$  para a geometria Z(YY)Z é devida a uma vibração do tipo *rocking*,  $\rho(\text{CH}_2)$ . Também as bandas observadas em 897 e 911  $\text{cm}^{-1}$ , as quais apresentam uma inversão de intensidade, no espectro da outra geometria de espalhamento devido ao fato de possuírem valores de números de onda aproximados, também foram classificadas ao mesmo tipo de vibração [98, 99].

As duas bandas de baixa intensidades localizadas em 1004 e 1039  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas ao *stretching* da ligação CC,  $\nu(\text{CC})$  [62]. De acordo com Gelder *et al.* [98], bandas Raman de ácidos graxos e gorduras na região entre 1050 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações *stretching* do tipo  $\nu(\text{CC})$ . No mesmo artigo [98], eles afirmam ainda que, bandas Raman de sacarídeos compreendidas em 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas às vibrações *stretches* dos grupos CO ( $\nu(\text{CO})$ ) e CC ( $\nu(\text{CC})$ ). Entretanto, Vogel-Weill e Gruger [100] observaram uma banda Raman do ácido oléico centrada 1170  $\text{cm}^{-1}$  e associaram a uma vibração do tipo *twisting-rocking* do grupo  $\text{CH}_2$  ( $\delta(\text{CH}_2)$ ). Em nosso trabalho, foram encontrados modos vibracionais em 1063, 1104, 1130 e 1174  $\text{cm}^{-1}$  e 1065, 1107, 1132 e 1178  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, para as geometrias de espalhamento Z(YY)Z e Z(XX)Z, e dessa forma, devem pertencer às mesmas vibrações do tipo *stretching* do CC. Todos os modos normais de vibração observados nesta região espectral e suas respectivas classificações são listadas na Tabela 7.

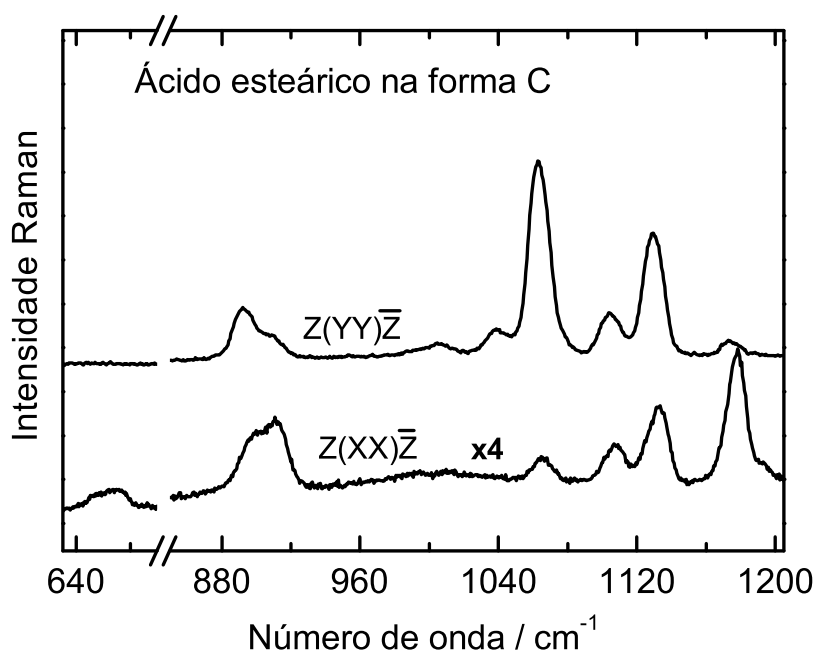


Figura 20: Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 640-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.3 Região espectral entre 1250 e 1700 $\text{cm}^{-1}$

Esta região exibe algumas diferenças espectrais nas duas geometrias de espalhamento, como indica a Figura 21. Elas são indicadas, por exemplo, pela existência de duas bandas Raman (em 1370 e 1456  $\text{cm}^{-1}$ ), além de diferenças notáveis nas intensidades das bandas como aquela apresentada pelas bandas localizadas em 1295 e 1298  $\text{cm}^{-1}$  para as geometrias Z(Y\bar{Y})Z e Z(X\bar{X})Z, respectivamente. Estes dois modos foram identificados como sendo correspondentes à vibração do tipo *twisting* do  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  [98]. O modo normal de vibração localizado em 1370  $\text{cm}^{-1}$  foi tentativamente relacionado a uma vibração *wagging* da unidade  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  [101]. Segundo trabalhos previamente publicados [98, 102], muitas bandas Raman de ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos encontradas na região espectral entre 1400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas às deformações do tipo *scissoring*  $\delta(\text{CH}_2)$  e, provavelmente, algumas delas sejam devido ao *scissoring*  $\delta(\text{CH}_3)$ . Desta forma, as bandas Raman observadas em 1418, 1441, 1456 e 1467  $\text{cm}^{-1}$  e 1423, 1443, 1467 e 1494  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, nos espectros das geometrias Z(Y\bar{Y})Z e Z(X\bar{X})Z foram atribuídas às deformações do tipo *scissoring* do  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$ .

Uma banda de muito baixa intensidade localizada em 1526  $\text{cm}^{-1}$ , que aparece somente para a geometria de espalhamento Z(X\bar{X})Z, foi tentativamente associada a algum tipo de vibração como deformação do  $\text{CH}_2$ . A existência desta vibração não é divulgada

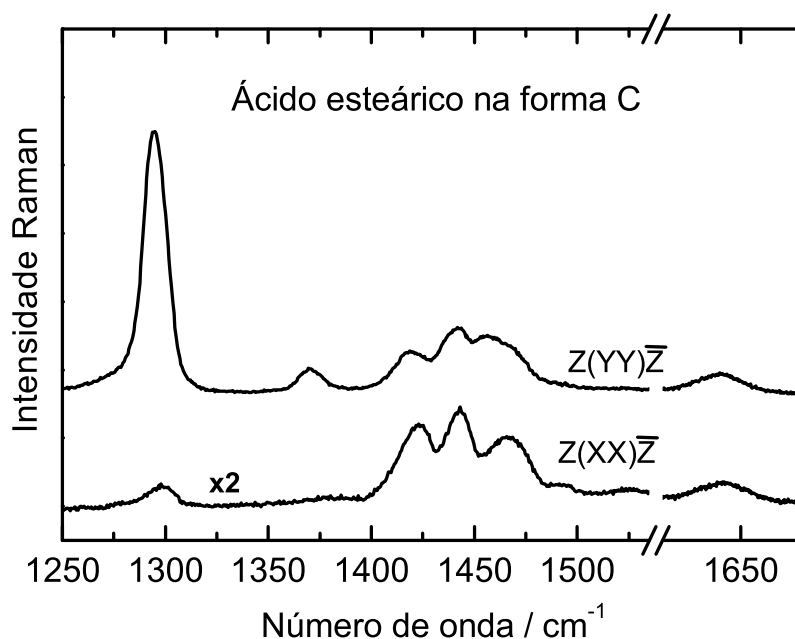


Figura 21: Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 1250-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

na literatura, apesar de existirem publicações de alguns estudos Raman sobre ácidos graxos. Provavelmente ela não seja citada nos trabalhos já publicados pelo fato de possuir intensidade muito fraca. As duas largas bandas encontradas em torno de 1634 e 1637  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros das geometrias de espalhamento, respectivamente,  $Z(YȲ)Z̄$  e  $Z(XX)Z̄$ , foram tentativamente designadas ao *stretching* do grupo carboníla  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , uma vez que trabalhos anteriormente publicados na literatura mostram que modos normais correspondentes a este tipo de vibração podem ser observados em 1638  $\text{cm}^{-1}$  [103] ou 1640  $\text{cm}^{-1}$  [6], como nos espectros Raman do ácido oléico na fase sólida. Entretanto, como já divulgado na literatura, bandas Raman devido ao *stretching* da unidade  $\text{C}=\text{O}$  para o AE na fase sólida são esperadas em torno de 1648  $\text{cm}^{-1}$  [98] enquanto que para ésteres metílicos de ácidos graxos são esperadas entre 1730 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  [102]. Muito provavelmente, a divergência entre os valores do número de onda dessas vibrações ocorra pelo fato delas fazerem parte das ligações de hidrogênio, as quais podem sofrer variações na interação e, assim, poderem deslocar esse modo significativamente.

#### 5.2.4 Região espectral entre 2800 e 3000 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 22 são mostradas as bandas Raman que aparecem na região espectral 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  nas duas geometrias de espalhamento referidas anteriormente. Nesta região, os espectros Raman para as duas geometrias são muito semelhantes ao ponto das

diferenças entre eles serem reduzidas apenas a pequenos desvios ( $< 3 \text{ cm}^{-1}$ ) nos valores dos números de onda para valores menor do que  $2930 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que para valores maiores, há diferença em três modos de vibração como pode ser observado claramente na Tabela 7.

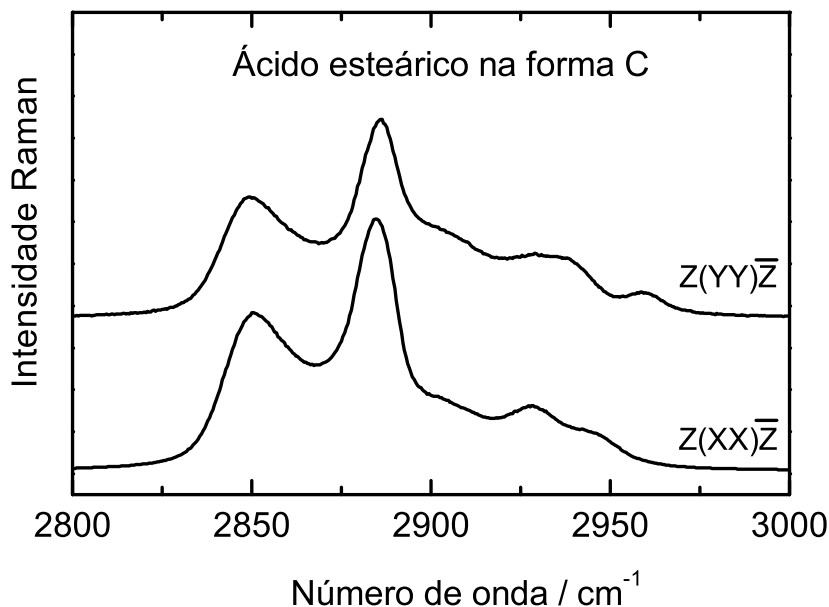


Figura 22: Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do AE na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral  $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ .

Todas as bandas Raman correspondentes a região de alta frequência foram ajustadas com no mínimo 15 modos para as duas geometrias de espalhamento. Nesta região os modos normais de vibração são, principalmente, associados às vibrações do tipo *stretching* das unidades CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. Os modos localizados em torno de  $2848$  e  $2849 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, para as geometrias Z(YȲ)Z e Z(XȲ)Z, devem ser assinalados como *stretching* simétrico do CH<sub>2</sub>,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  [49]. Existem dois modos vibracionais observados por volta de  $2859$  (geometria Z(YȲ)Z) e  $2861 \text{ cm}^{-1}$  (geometria Z(XȲ)Z) que foram tentativamente associados a uma combinação de vibrações [100]. A vibração do tipo *stretching* assimétrico  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  foi identificada para os modos normais próximos de  $2884$  e  $2886 \text{ cm}^{-1}$  para as geometrias de espalhamento Z(XȲ)Z e Z(YȲ)Z, respectivamente [49].

Os modos encontrados próximos a  $2900$  e  $2902 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, para as geometrias Z(YȲ)Z e Z(XȲ)Z, foram tentativamente classificados como vibração do *stretching* simétrico do grupo CH<sub>3</sub>,  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , como acontece nos cristais de L-leucina [104], enquanto que a vibração do tipo *stretching* assimétrico da mesma unidade química,  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ , foi atribuída aos modos vibracionais em  $2946$  e  $2960 \text{ cm}^{-1}$  para as geometrias



Z(XX)Z e Z(YY)Z, respectivamente [100]. Valores intermediários de número de onda encontrados próximos a  $2908$  e  $2930\text{ cm}^{-1}$  (Z(YY)Z) e  $2910$  e  $2928\text{ cm}^{-1}$  (Z(XX)Z) foram tentativamente atribuídos num estudo na L-leucina à vibrações do tipo *stretching* do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  [104]. Além disso, o modo normal em torno de  $2940\text{ cm}^{-1}$  (Z(YY)Z) também foi tentativamente associado nesse mesmo material, a uma vibração *stretching* da unidade CH,  $\nu(\text{CH})$  [104].

Tabela 7: Modos normais de vibração ativos no Raman e respectivas atribuições para o cristal de ácido esteárico na forma C à temperatura ambiente.

Z(YY)Z	Z(XX)Z	Literatura	Classificação
44	-	48	rede
-	64	63	rede
75	79	76	rede
105	-	108	rede
120	-	121	rede
145	-	146	rede
160	-	162	rede
340	-	341	$\delta(\text{CCC})$
374	-	377	$\delta(\text{CCC})$
-	492	?	$\delta(\text{esq.})$
501	-	502	$\delta(\text{CCC})$
570	-	575	$\delta(\text{CCC})$
-	656	670	$\delta(\text{COO})$
-	670	671	$\delta(\text{COO})$
892	897	890	$\rho(\text{CH}_2)$
909	911	909	$\rho(\text{CH}_2)$
1004	-	1007	$\nu(\text{CC})$
1039	-	1039	$\nu(\text{CC})$
1063	1065	1064	$\nu(\text{CC})$
1104	1107	1105	$\nu(\text{CC})$
1130	1132	1129	$\nu(\text{CC})$
1174	1178	1173	$\delta(\text{CH}_2)\text{tw.}-\rho$
1295	1298	1296	$\delta(\text{CH}_2)\text{tw.}$

Continua na próxima página

Tabela 7 – continuação da página anterior

Z(YY)Z	Z(XX)Z	Literatura	Classificação
1370	-	1371	$\delta(\text{CH}_2)\text{wag.}$
1418	1423	1418	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1441	1443	1441	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1456	-	1455	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1467	1467	1463	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
-	1493	1498	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
-	1526	?	$\delta(\text{CH}_{2ou3})$
1634	1637	1638	$\nu(\text{CC})$
2848	2849	2847	$\nu_s(\text{CC})$
2859	2861	2862	Comb.
2886	2884	2882	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2900	2902	2900	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2908	2910	2906	$\nu(\text{CH}_2)$
2930	2928	2928	$\nu(\text{CH}_2)$
2940	-	2930	$\nu(\text{CH})$
-	2946	2948	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2960	-	2955	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$

$\delta$ , deformação; esquel., esqueleto;  $\rho$ , *rocking*;  $\nu$ , *stretching*;  
 as, assimétrico; s, simétrico; wag., *wagging*; tw., *twisting*;  
 scis., *scissoring*; comb., combinação.

## 5.3 Conclusões

Os espectros Raman polarizados do cristal de ácido esteárico na forma C foram obtidos em duas geometrias de espalhamento Z(YY)Z e Z(XX)Z e investigados à temperatura ambiente na região espectral de 30 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Foram observadas diferenças nas intensidades e posições das bandas Raman tanto para a região dos modos externos da rede cristalina quanto nos modos internos do material. Com exceção do modo normal de vibração observado em 1526  $\text{cm}^{-1}$ , todos os modos ativos Raman foram classificados a partir de resultados previamente publicados de espectroscopia Raman sobre os ácidos esteárico e oléico e alguns aminoácidos.

---

## 6 Propriedades vibracionais do cristal de ácido esteárico na forma C em baixas temperaturas

---

Neste capítulo são discutidas as propriedades vibracionais do cristal de AE na forma C em função da temperatura via espectroscopia Raman. As medidas espectrais foram realizadas em condições de resfriamento desde a temperatura ambiente até 8 K na região entre 30 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  para duas geometrias de espalhamento Z(YY)Z e Z(XX)Z. O comportamento de cada número de onda associados aos modos externos da rede cristalina e internos da molécula em função da temperatura são analisados. Através desta análise foi possível observar várias mudanças, como fortes descontinuidades, aparecimento e desaparecimento de modos, principalmente nos modos normais de vibração correspondentes aos da rede cristalina entre 210 e 180 K, além de outras modificações notáveis entre 30 e 8 K.

### 6.1 Região espectral entre 30 e 600 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da temperatura que foram obtidos na região entre 30 e 600  $\text{cm}^{-1}$  de 300 a 8 K para a geometria de espalhamento Z(YY)Z, encontrando-se na Figura 23 divididas em duas regiões espectrais em (a) 30-200  $\text{cm}^{-1}$  e em (b) 290-600  $\text{cm}^{-1}$ . Logo em seguida é possível observar o comportamento do número de onda das bandas Raman na Figura 24, para a mesma região espectral da Figura 23 e igual geometria de espalhamento, sendo que a região correspondente foi dividida em três intervalos de número de onda: em (a) 35-140  $\text{cm}^{-1}$ , em (b) 140-205  $\text{cm}^{-1}$  e em (c) 290-620  $\text{cm}^{-1}$ . Como pode ser observado, é surpreendente o número de modificações presentes no comportamento dos modos normais de vibração durante o resfriamento do cristal desde a temperatura ambiente (300 K) até o valor mais baixo conse-

guido no experimento (8 K). De fato, foi observada uma variedade de mudanças em todas as regiões espectrais, como o aparecimento e desaparecimento de bandas; descontinuidades e mudança de comportamento em praticamente todas as bandas; não linearidade no comportamento de alguns modos também aparecem, provavelmente resultantes de efeitos anarmônicos induzidos pela temperatura [105]. As principais características dos modos Raman na faixa de temperatura 300-8 K podem ser vistas através das regiões separadas pelas linhas tracejadas e indicadas por I e II, as quais representam, respectivamente, antes e depois da descontinuidade, e mais outra região simbolizada com III, que aparece logo depois de uma leve descontinuidade, indicando uma provável mudança de fase estrutural dentro do cristal.

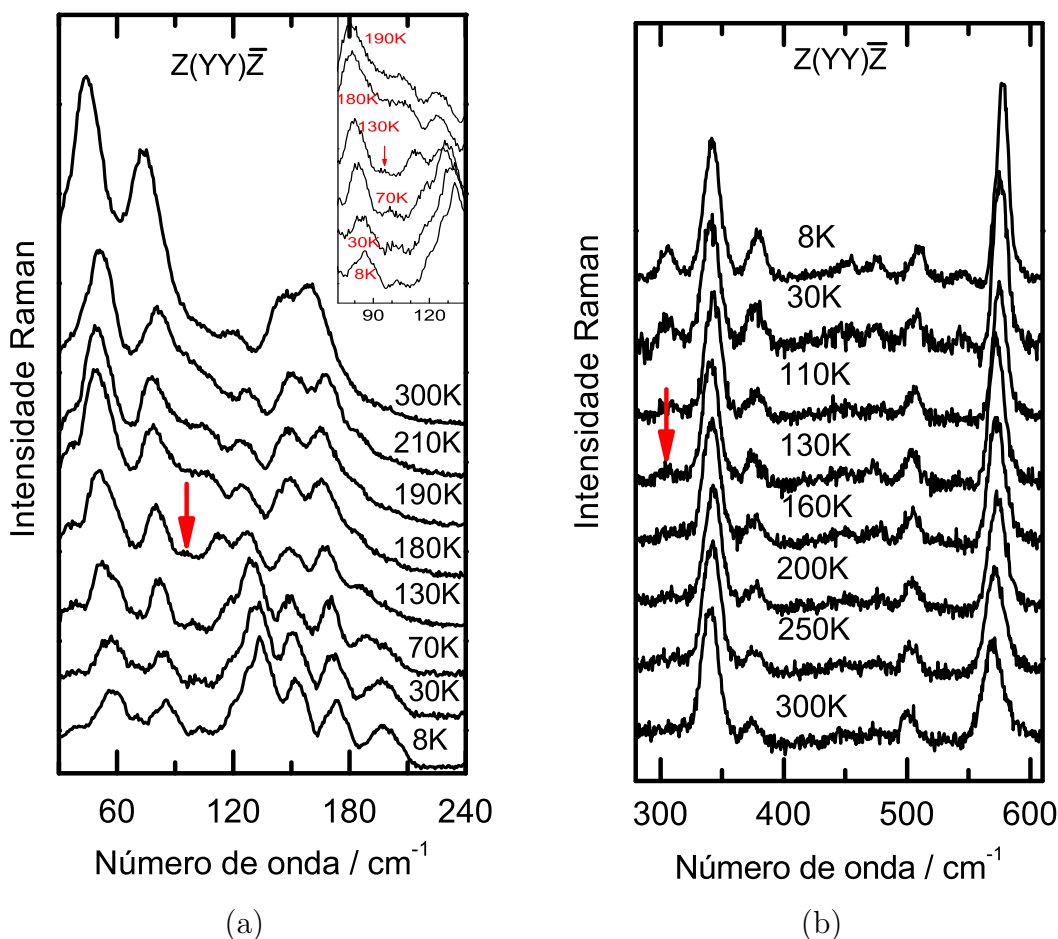


Figura 23: Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento  $Z(Y\bar{Y})Z$  na região espectral correspondente aos modos da rede cristalina: (a) 30-200  $\text{cm}^{-1}$  e, aos modos internos: (b) 290-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Foram observadas modificações drásticas em praticamente toda a região espectral de 30 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente na região dos modos da rede cristalina abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$ , na qual fazem parte as vibrações intermoleculares, as quais podem fornecer

informações sobre questões relacionadas à estrutura ou mudança de simetria na célula unitária do cristal [95, 106, 107].

O comportamento das bandas Raman com a diminuição da temperatura para a região dos modos de baixa frequência apresenta-se muito irregular, como pode ser observado através do gráfico do número de onda ( $\omega$ ) *vs.* temperatura (T) na Figura 24, para a geometria Z(Y $\bar{Y}$ )Z, principalmente aquela correspondente aos modos da rede. Os dados experimentais são representados pelos pontos (balões) e os ajustes, pelas linhas contínuas (em vermelho)<sup>1</sup>.

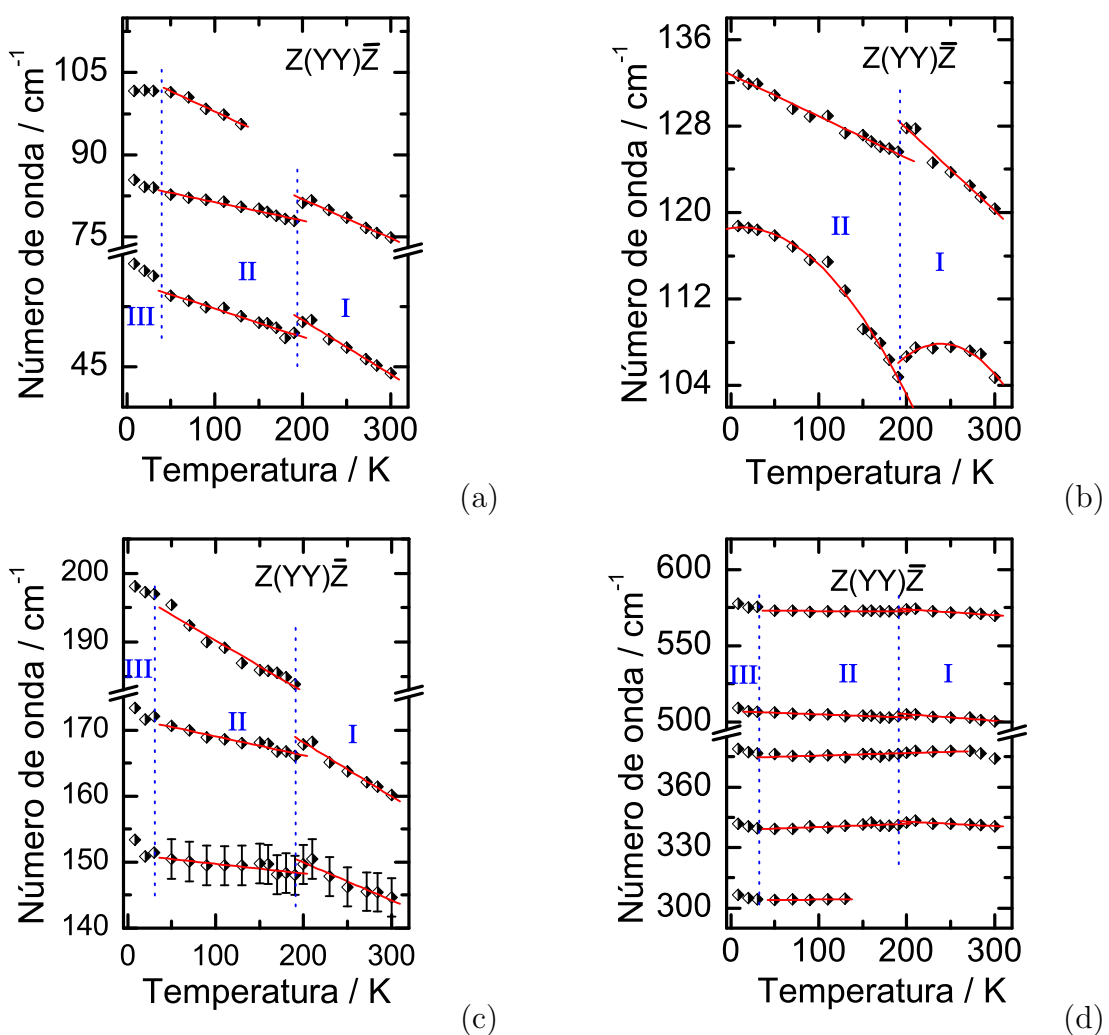


Figura 24: Número de onda *vs.* temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento Z(Y $\bar{Y}$ )Z correspondendo à mesma região espectral da figura 23. A barra de erro em (c) foi obtida com  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Os modos localizados em  $44$  e  $75 \text{ cm}^{-1}$  foram ajustados por uma função linear segundo a equação 6.1.

<sup>1</sup>Todos os ajustes efetuados nos dados experimentais desta Tese estão em vermelho.

$$\omega = \omega_0 + \beta_1 T \quad (6.1)$$

em que  $\omega_0$  e  $\beta_1$  são respectivamente os coeficientes linear e angular da reta. Com a diminuição da temperatura eles sofrem uma descontinuidade entre 200 e 190 K e outra próximo a 30 K, enquanto que o modo observado em 120 cm<sup>-1</sup>, com mesmo comportamento linear, mas sofrendo somente uma descontinuidade no mesmo intervalo de temperatura (Veja Figuras 24(a) e 24(b)).

Em aproximadamente 130 K surge um modo Raman em torno de 95 cm<sup>-1</sup> possuindo também uma leve descontinuidade próxima de 30 K. Um comportamento muito interessante ocorre com a banda Raman observada em torno de 105 cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente, pois o seu modo normal de vibração possui comportamento não-linear para todos os valores de temperatura, além de sofrer uma forte descontinuidade no intervalo 200-190 K (Veja Figura 24(b)). O comportamento desta banda apresentou proximidade ao da função anarmônica encontrada na ref. [105], dessa forma, os pontos experimentais das regiões I e II foram ajustados com a função anarmônica representada pela equação 6.2.

$$\omega = \omega_0 + \beta_1 \left[ 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + \beta_2 \left[ 1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (6.2)$$

em que  $x = \frac{\hbar\omega_0}{2K_B T}$  e  $y = \frac{\hbar\omega_0}{3K_B T}$ .

Os valores dos coeficientes e suas respectivas unidades, provenientes dos ajustes polinomiais, estão mostrados na Tabela 8. Na Figura 24(c) podem ser vistos dois modos Raman que foram observados em 145 e 160 cm<sup>-1</sup> à temperatura ambiente e os seus valores de número de onda em função da temperatura que foram ajustados com uma reta de acordo com a eq. (6.1). Estes modos apresentam características similares aos modos anteriores por meio da mudança de inclinação ( $d\omega/dT$ ), também, entre 200 e 190 K e uma leve descontinuidade aproximadamente em 30 K. Além disso, foi observado o aparecimento de uma banda Raman observada em torno de 184 cm<sup>-1</sup> a 190 K. Esta banda apresenta um comportamento linear, mas com uma leve descontinuidade por volta de 30 K. A partir da Figura 24(d), observa-se o aparecimento de um modo vibracional com a mesma característica do anterior, que surge em 130 K, cujo valor de número de onda é aproximadamente 304 cm<sup>-1</sup>. Outras quatro bandas Raman foram observadas em 340, 374, 501 e 570 cm<sup>-1</sup> ( $\delta(\text{CCC})$ ) à temperatura ambiente. Estas, por sua vez, possuem seus valores de número de onda variando linearmente com a temperatura e, com exceção da segunda banda, também apresentam duas leves descontinuidades, sendo a primeira entre

200 e 190 K e a outra aproximadamente em 30 K. Curiosamente, a banda em  $374 \text{ cm}^{-1}$  também sofre duas leves descontinuidades, mas com a primeira logo próximo a 272 K e seguida de uma outra em torno de 30 K.

Na Figura 25 são apresentados os espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da temperatura para a região espectral entre 50 e  $540 \text{ cm}^{-1}$  de 300 a 8 K, na geometria de espalhamento  $Z(\text{XX})\bar{Z}$ , a qual foi separada em duas regiões espectrais em (a)  $50\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  e em (b)  $220\text{-}540 \text{ cm}^{-1}$ . Notáveis mudanças foram observadas na região de baixa frequência, como descontinuidades nos valores do número de onda em função da temperatura, surgimento de uma banda Raman e o desaparecimento de dois modos da cadeia esquelética da molécula de AE. Também foi observada a presença de efeitos anarmônicos devido à variação da temperatura.

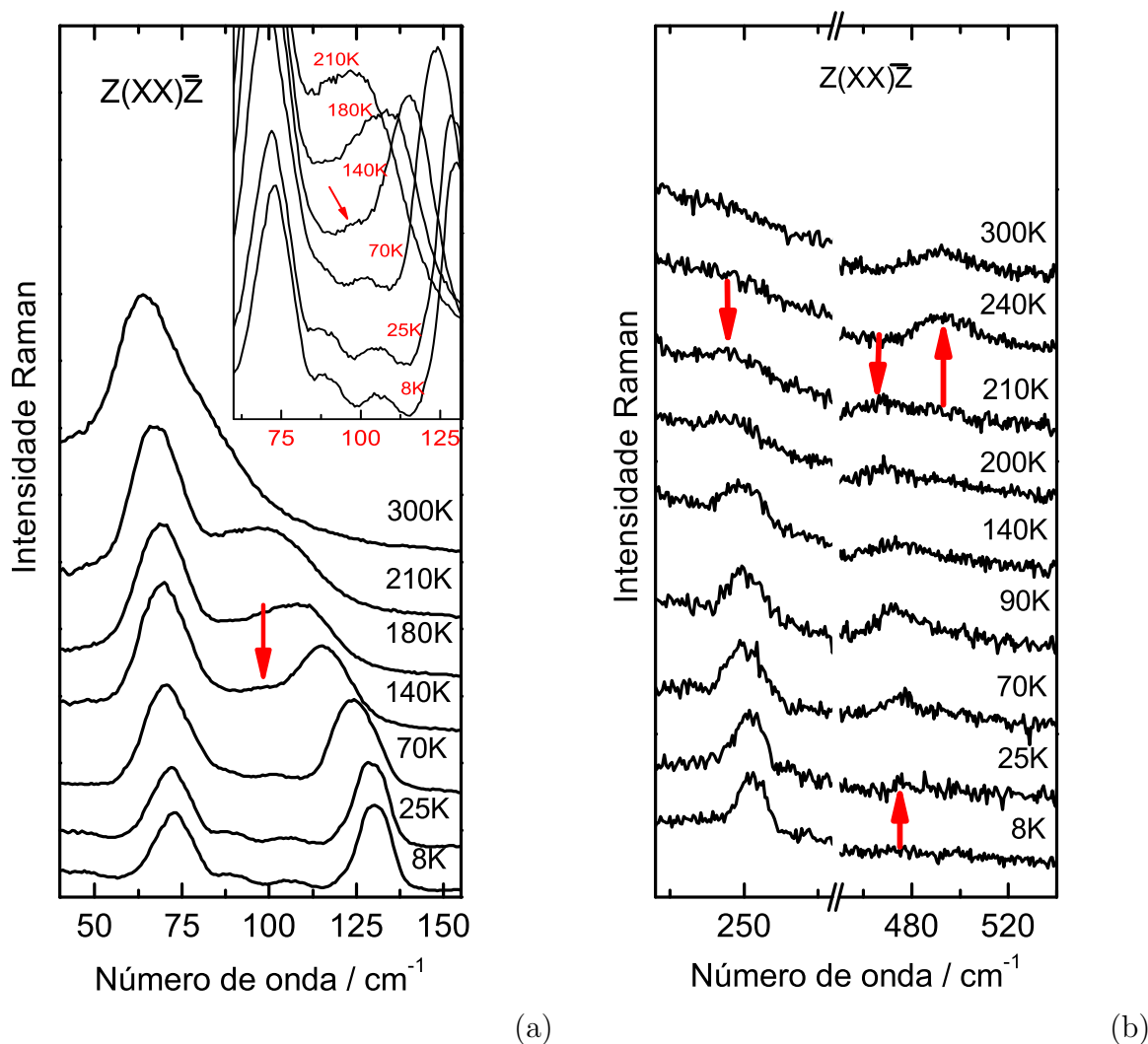


Figura 25: Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento  $Z(\text{XX})\bar{Z}$  na região espectral: (a)  $50\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  e (b)  $220\text{-}540 \text{ cm}^{-1}$ .

O comportamento de todas as bandas Raman da região de baixa frequência para a geometria  $Z(\text{XX})Z$  é mostrado na Figura 26. Para facilitar o entendimento das modificações nos valores de número de onda *vs.* temperatura foi feito um destaque com duas retas verticais tracejadas em azul, as quais separam as fases I e II e a possível nova fase representada pelo símbolo III. Dentre as bandas Raman, somente aquela observada em  $64 \text{ cm}^{-1}$  na temperatura ambiente demonstra perfil quase inalterado durante a variação de temperatura, pois sua intensidade e largura de linha sofreram pouca alteração e, além disso, apresenta um comportamento linear em toda a faixa de temperatura do experimento (300-8 K), como pode ser visto claramente nas Figuras 25(a) e 26(a). Observa-se também uma banda Raman de muito baixa intensidade como se fosse um ombro da banda anterior em torno de  $79 \text{ cm}^{-1}$  (300 K). Esta banda ao passo que aumenta de intensidade, sua largura a meia altura diminui quando a temperatura varia de 300 a 8 K. A temperatura provocou um surpreendentemente deslocamento Raman, aproximadamente  $51 \text{ cm}^{-1}$ , mostrando que esta vibração é muito sensível à variação de temperatura. Este efeito talvez esteja relacionado ao fato das ligações intermoleculares do cristal de AE fazerem parte das ligações de hidrogênio e, às ligações entre os grupos metil que possuem ligações fracas do tipo van der Waals [81, 104]. Destaca-se ainda que o comportamento do modo Raman associado a esta banda permanece linear durante todo o experimento, mas com duas mudanças de inclinação  $d\omega/dT$ , sendo a primeira em torno de 185 K e a segunda por volta de 35 K, como mostra a Figura 26(a). Um aspecto também interessante é o aparecimento de uma banda de baixa intensidade verificado em torno de  $97 \text{ cm}^{-1}$  à 180 K, pois o seu correspondente número de onda possui um comportamento não-linear obedecendo  $\omega(T)$  descrita pela eq. 6.2, sendo que, o mesmo indica uma leve descontinuidade em torno de 35 K.

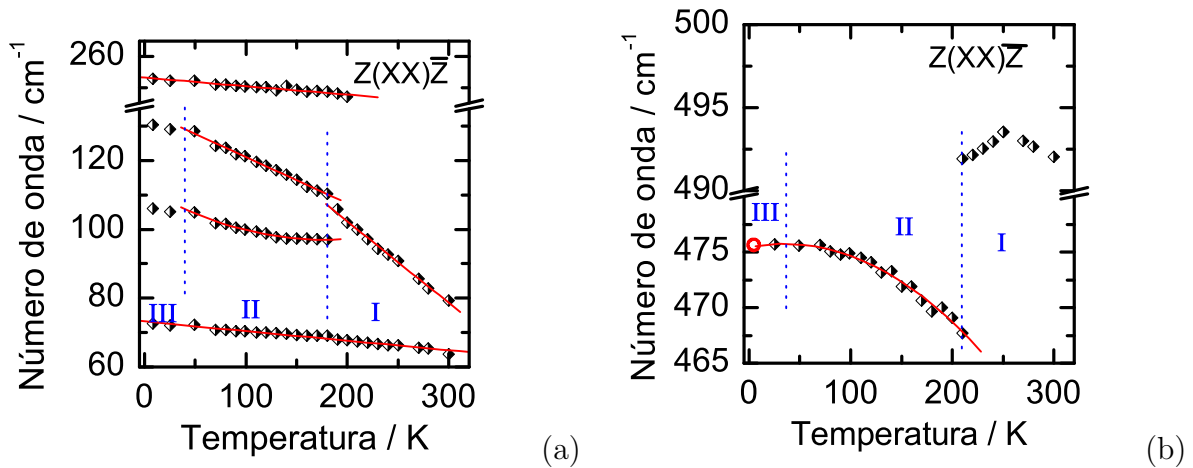


Figura 26: Número de onda *vs.* temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento  $Z(\text{XX})Z$  correspondente a mesma região espectral da figura 25.



Outro fato curioso e evidente é o surgimento de uma banda em aproximadamente  $247 \text{ cm}^{-1}$  à 210 K (Veja a Figura 25(b)) inicialmente com baixa intensidade e perfil largo, mas à medida que a temperatura diminui estas características variam de modo a aumentar sua intensidade enquanto sua largura a meia altura diminui. Tais modificações, muitas claras no perfil da banda, devem estar associadas a presença de efeitos anarmônicos, e com respeito ao comportamento do seu número de onda em função da temperatura, o mesmo demonstra-se linear até o valor de temperatura mais baixo do experimento, como pode ser visto na Figura 26(a). Na Figura 25(b) é visto uma banda Raman de baixa intensidade e de perfil largo observada em  $492 \text{ cm}^{-1}$  na temperatura ambiente. O comportamento do modo vibracional correspondente a esta banda pode ser visualizado nas Figuras 25(b) e 26(b), através das quais percebe-se o total desaparecimento da mesma em 210 K. Outra observação nos espectros da Figura 25(b) que merece destaque é o aparecimento de uma banda de muito baixa intensidade em aproximadamente  $468 \text{ cm}^{-1}$  em 210 K. Esta banda sofre um pequeno aumento na sua intensidade, porém, logo em seguida, ocorre uma redução gradual na intensidade até ao ponto de desaparecer em 8 K (ponto marcado por uma seta vermelha). Além disso, o efeito da temperatura provoca no seu correspondente modo vibracional um comportamento não-linear na forma da eq. 6.2. Todos os valores dos ajustes nos modos vibracionais da região de baixa frequência na geometria de espalhamento Z(XX)Z podem ser vistos na Tabela 9.

Até aqui foi mostrada a evolução dos espectros Raman do cristal de AE correspondente a região de baixa frequência com a temperatura na região  $30\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  para as geometrias de espalhamento Z(YY)Z e Z(XX)Z. Para afirmar que um cristal sofre uma transição de fase estrutural quando submetido às variações de temperatura ou pressão, faz-se necessário a investigação dos modos normais de vibração da rede (modos externos) [81, 95, 104, 106–108], os quais, como já exposto, se encontram abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Como visto anteriormente, as bandas observadas nesta região espectral possuem comportamento muito irregular com o abaixamento da temperatura apresentando muitas modificações. Tais mudanças podem ser resumidas a seguir: i) foram observadas descontinuidades no comportamento da maioria dos modos normais de vibração, as quais ocorreram da região I para região II, e desta para a outra região III; ii) o surgimento de pelo menos 6 bandas Raman também se somam às fortes modificações nos espectros Raman; iii) alguns modos normais apresentaram fortes evidências de não-linearidade com a temperatura como foi o caso dos modos em  $468 \text{ cm}^{-1}$  (210 K) e  $97 \text{ cm}^{-1}$  (180 K). Neste estudo foram observadas mudanças na intensidade de algumas bandas associadas aos modos da rede e do esqueleto das moléculas para diversos valores de temperatura.

As mudanças nos modos da rede (tanto na intensidade e número de modos), em estudos de espalhamento Raman em condições extremas, tem-se estabelecido como papel fundamental na identificação de transições de fase estrutural em cristais moleculares. Como exemplo de um material orgânico investigado, pode ser citado um estudo em cristais simples de taurina sob condições de baixas temperaturas. Neste estudo, foram observadas mudanças pronunciadas nos valores do número de onda correspondentes às baixas frequências entre 260-250 K, as quais foram associadas a uma transição de fase estrutural sofrida pelo cristal [95].

Com a variação da temperatura entre 300-90 K, cristais de AE na forma C foram anteriormente investigados por técnicas de espectroscopia infravermelho e Raman e o comportamento dos modos Raman na região espectral dos modos da rede cristalina foi considerado como sendo linear [62]. Além disso, foi observado um aumento na quantidade de modos da referida região com o abaixamento da temperatura, mas nenhuma transição de fase estrutural foi mencionada por este prévio estudo. Entretanto, em nosso trabalho fortes mudanças induzidas pela temperatura no comportamento do número de onda das bandas como descontinuidades, mudança nos valores de  $d\omega/dT$  na passagem da fase I para a fase II e o aparecimento de alguns picos na região dos modos externos entre 210-180 K, nas duas geometrias de espalhamento (Z(YY)Z e Z(XX)Z), foram observadas e, assim, associadas a uma transição de fase estrutural sofrida pelo cristal de AE na forma C. Adicionalmente, outras modificações ocorridas próximas de 30 K foram identificadas e estas observações provavelmente devem estar ligadas a mais uma transição de fase, a qual deve ser provocada por alguma mudança na configuração molecular no cristal de AE.

## 6.2 Região espectral entre 880 e 1200 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 27 apresenta os espectros Raman do cristal de AE na região espectral entre 880 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  (região de média frequência) para a geometria de espalhamento Z(YY)Z. A primeira observação importante é o comportamento do dubleto em 892 e 909  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho(\text{CH}_2)$ ) de perfil largo, pois a banda de menor energia ganha intensidade gradualmente à medida que a temperatura é diminuída enquanto que a outra, de maior energia, sofre efeito contrário chegando ao ponto de desaparecer quando o cristal é submetido à temperatura de 8 K, como indicado pela seta (em vermelho). A dependência do número de onda com a temperatura desta dupla banda está representada na Figura 28(a) e através da mesma é possível verificar algo curioso no comportamento dos dois modos normais de vibração do dubleto: o primeiro deles sofre duas leves descontinuidades, sendo uma logo

entre 272 e 250 K e, a outra próxima de 195 K, enquanto que o segundo (de maior energia) é caracterizado por somente uma descontinuidade (272-250 K). Devido a quantidade de pontos experimentais ser muito baixa (3 pontos), antes da primeira descontinuidade, os mesmos não foram ajustados.

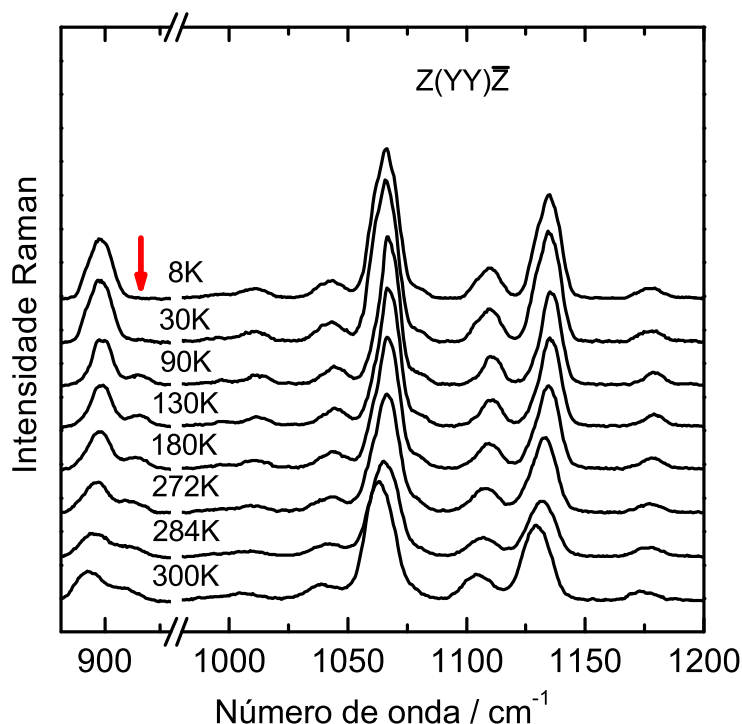


Figura 27: Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(Y Y)Z na região espectral 880-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

No que diz respeito às mudanças induzidas pelo resfriamento, algo de comum acontece entre as outras 6 bandas Raman, localizadas em torno de 1004, 1039, 1063, 1104, 1130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(CC)$ ) e 1174  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(CH_2)$ ), o que pode ser verificado tanto nas suas intensidades quanto nas suas larguras de linha. Observa-se que o comportamento do número de onda com a temperatura de todas elas, inicialmente, são bem semelhantes por apresentarem duas leves descontinuidades, uma logo entre 272 e 250 K e a outra exatamente na transição da região I para a região II, i. é, em torno de 190 K. Além disso, há algo bastante intrigante que acontece próximo de 20 K indicado por uma terceira descontinuidade (região III), como mostram as Figuras 28(a) e 28(b). Como é possível observar nos gráficos destas figuras todos os modos possuem comportamento linear, logo os pontos experimentais foram ajustados com ajuda da eq. 6.1.

Mudanças que também merecem destaque são observadas nas bandas Raman da região espectral no intervalo 630-1220  $\text{cm}^{-1}$  para a geometria de espalhamento Z(X X)Z,

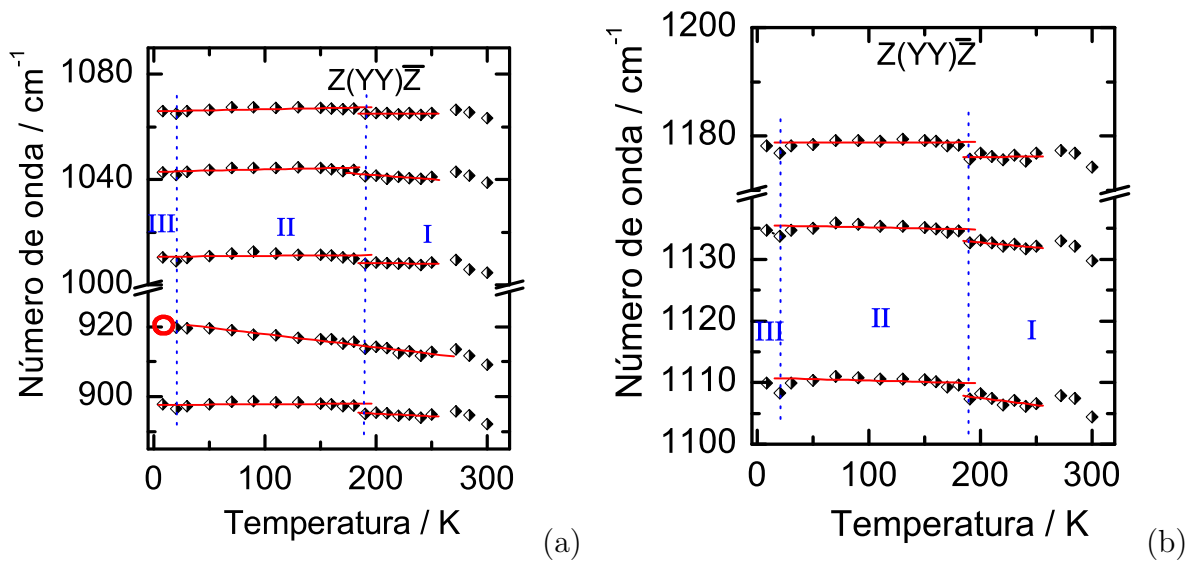


Figura 28: Número de onda *vs.* temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento  $Z(Y\bar{Y})Z$  correspondendo à mesma região espectral da figura 27.

como pode ser visto na Figura 29. Fazendo uma análise desta figura é possível observar claramente dois dubletos, sendo que o primeiro deles é associado aos números de onda de 656 e 670  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho(CH_2)$ ), e o segundo, pelos números de onda 897 e 911  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho(CH_2)$ ). Percebe-se neles que à temperatura ambiente as bandas Raman de menor energia em cada um deles possuem intensidades menores do que às de maior energia, mas quando a temperatura é diminuída as intensidades das bandas menos energéticas aumentam gradualmente de modo a produzir uma inversão nas suas intensidades entre 220 e 170 K. Adicionalmente, as bandas de maior número de onda (mais energéticas) têm suas intensidades diminuídas até desaparecer completamente em 8 K. A Figura 30(a) mostra exclusivamente o comportamento do número de onda em função da temperatura dos referidos dubletos e através deles observa-se que os dois modos de menor energia possuem comportamento linear em todos os valores de temperatura experimentado pelos cristais de AE. Já a respeito dos outros dois modos (mais energéticos), algumas modificações ocorrem, neste caso, o modo do primeiro dubleto sofre uma descontinuidade entre 180 e 170 K acompanhado de uma mudança no valor de  $d\omega/dT$ , seguida de mais outra por volta de 35 K e pelo desaparecimento do mesmo (em 8 K), conforme já mencionado; além disso, o outro modo do segundo dubleto sofre uma leve descontinuidade em 240 K e, por último, ocorre o seu desaparecimento.

Os outros valores de números de onda em função da temperatura correspondentes ao restante das bandas Raman da região espectral em análise são mostrados na Figura 30(b) e, de acordo com o observado, seus respectivos valores são aproximadamente 1065,

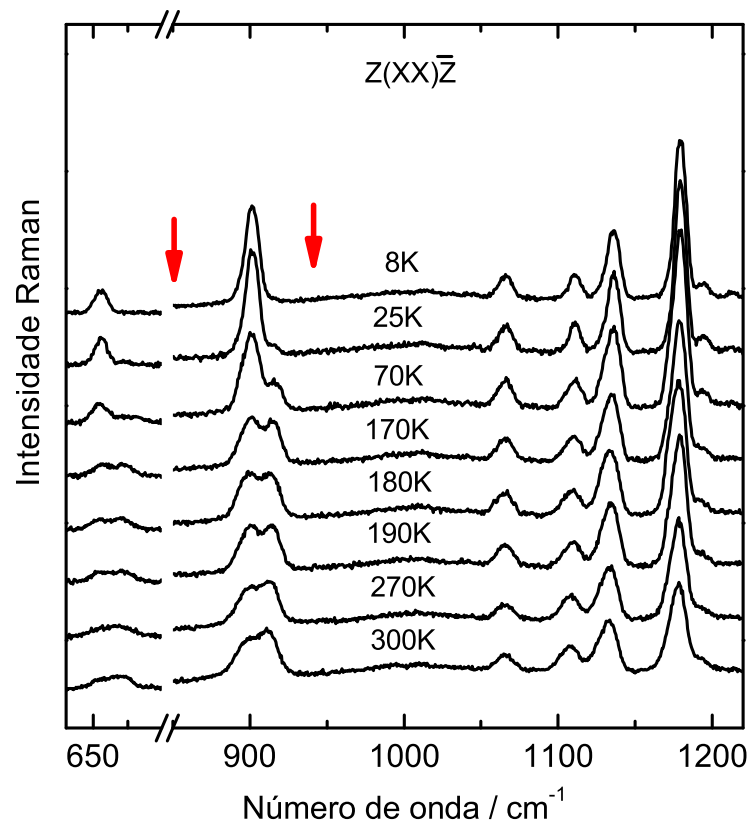


Figura 29: Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 630-1220  $\text{cm}^{-1}$ .

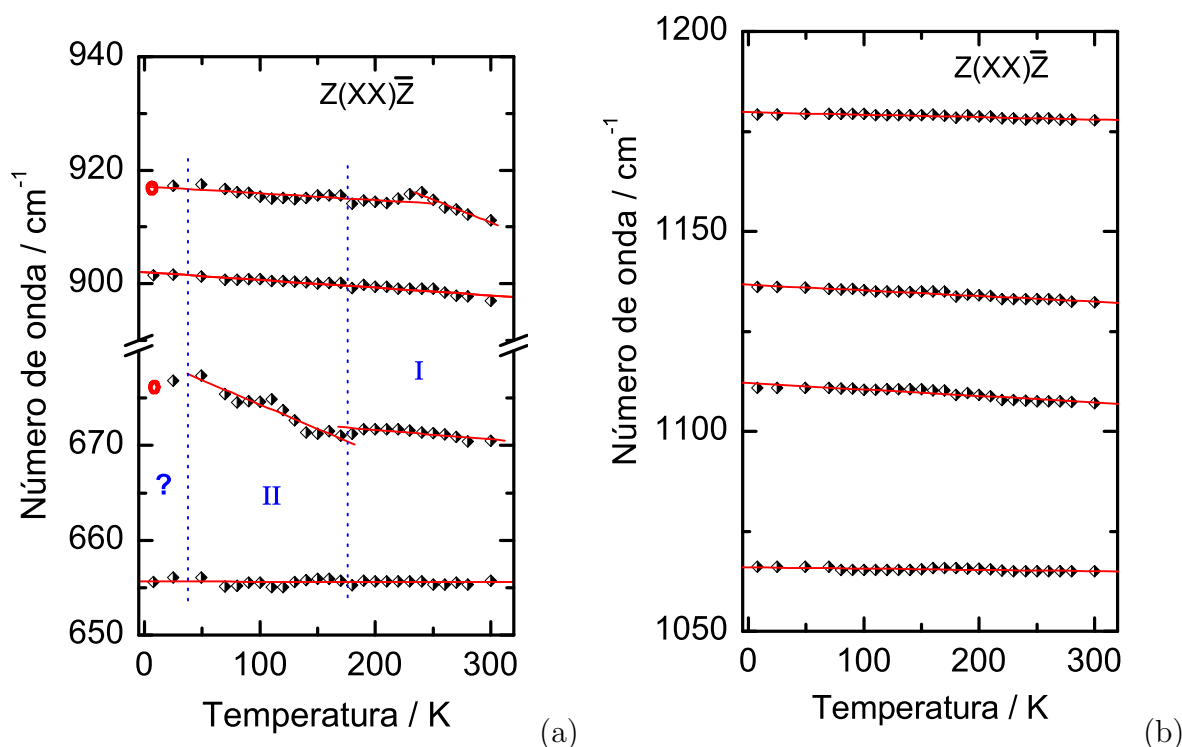


Figura 30: Número de onda *vs.* temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento  $Z(XX)Z$  correspondente à mesma região espectral da figura 29.

$1107$ ,  $1132 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(CC)$ ) e  $1178 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(CH_2)$ ). Todos os modos normais evoluem linearmente com o parâmetro temperatura e, segundo os ajustes, suas inclinações são de mesma natureza ( $d\omega/dT < 0$ ) como pode ser observado através da Tabela 9.

Em geral, para se verificar e descrever uma transição de fase estrutural de um cristal sobre condições de variação de temperatura é necessário investigar os modos normais da rede cristalina do cristal em estudo [109]. No entanto, pode existir uma transição de fase na qual vale a pena analisar não somente mudanças nos modos externos (intermoleculares), mas também, nos modos intramoleculares do material como verificado em um estudo de espectroscopia Raman em baixas temperaturas nos cristais de taurina e L-arginina [95, 106].

Um aspecto que também deve ser levado em consideração é a existência de acoplamento entre modos da rede cristalina e modos internos [62, 99]. Como foi visto na análise do comportamento das vibrações internas, diversas mudanças ao baixar a temperatura do cristal de AE foram evidenciadas na região dos modos internos, as quais podem ser mencionadas como segue: descontinuidades em vários modos normais de vibração; aumento nas intensidades de algumas bandas conjuntamente a diminuição na intensidade de outras; efeitos de anarmonicidade devido à variação de temperatura. Dessa forma,

acredita-se que as mudanças evidenciadas nessa região do espectro entre 180 e 170 K venham a reforçar os indícios de existência de uma transição de fase estrutural já suspeita através das mudanças no comportamento dos modos externos quando a temperatura do cristal varia.

Outro fato digno de menção é o desaparecimento total das bandas mais energéticas correspondentes às vibrações da unidade  $\text{CH}_2$  (*rocking*:  $\rho(\text{CH}_2)$ ) nas duas geometrias de espalhamento dos dubletos abaixo de 25 K, o qual coincidentemente ocorreu posteriormente às discontinuidades apresentadas por alguns modos internos na geometria de espalhamento  $\text{Z}(\text{XX})\text{Z}$  por volta de 35 K e muito próximo daquelas discontinuidades ocorridas nos modos de vibração da outra geometria de espalhamento próximo de 20 K. Vale lembrar ainda que discontinuidades semelhantes no comportamento dos modos da rede também foram observadas, apesar de verificadas em temperaturas levemente diferentes. Como estes aspectos também foram refletidos de forma evidente nos espectros da região de média frequência, supõe-se que o cristal de AE sofra mais uma transição de fase para temperaturas abaixo de 30 K.

### 6.3 Região espectral entre 1250 e 1700 $\text{cm}^{-1}$

A evolução dos espectros Raman em função da temperatura na região espectral entre 1250 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  para a geometria de espalhamento  $\text{Z}(\text{YY})\text{Z}$  é apresentada através da Figura 31. Esta região possui bandas Raman de perfil largo à temperatura ambiente e na sua maioria de baixa intensidade. Algumas destas bandas aumentam de intensidade e seus respectivos picos ficam mais definidos com a diminuição da temperatura. Por exemplo, as bandas localizadas entre 1400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  associadas com as vibrações *scissoring* do grupo  $\text{CH}_2$  para a temperatura de valor mais baixo do experimento possuem intensidades (largura de linha) relativamente maior (menor) do que na temperatura ambiente. O gráfico do número de onda *versus* temperatura e os ajustes dos pontos experimentais para a geometria de espalhamento  $\text{Z}(\text{YY})\text{Z}$  são mostrados na Figura 32. Na Fig. 32(a) pode ser visto o comportamento de quatro modos normais observados em 1295, 1441, 1456 e 1467  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente. Como pode ser verificado, com exceção do segundo modo, todos os números de ondas possuem comportamento aproximadamente linear com a variação da temperatura, mas com uma leve discontinuidade no intervalo 272-250 K. Dos outros modos observados nessa região espectral, dois deles, que foram localizados em 1370 e 1418  $\text{cm}^{-1}$  também possuem números que sofrem uma leve discontinuidade neste mesmo intervalo de temperatura e seus valores em função da temperatura foram ajustados

com uma função polinomial do segundo grau. Foi observado ainda o aparecimento de um modo localizado aproximadamente em  $1494 \text{ cm}^{-1}$  a 220 K, o qual também foi ajustado com a eq. 6.2.

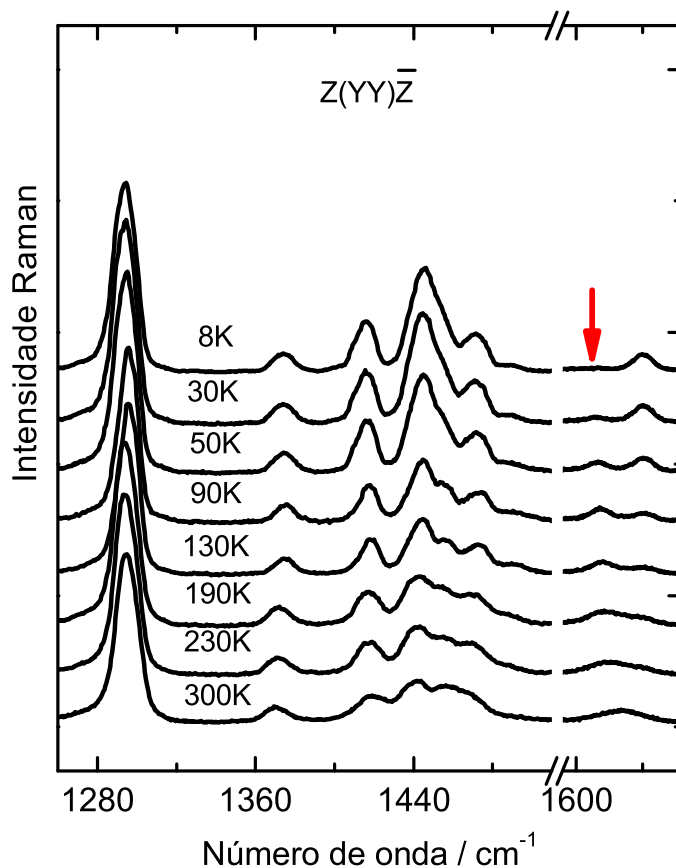


Figura 31: Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  na região espectral  $1260\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ .

Agora discutiremos o comportamento da banda centrada em torno de  $1634 \text{ cm}^{-1}$  (para geometria  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ ) em função da temperatura, a qual foi associada à vibração *stretching* da unidade  $\text{C}=\text{O}$  (Veja a Figura 32(b)). O perfil desta banda é muito modificado com a diminuição da temperatura, pois ela inicia-se com uma intensidade muito baixa e largura à meia altura muito alta ( $\approx 48 \text{ cm}^{-1}$ ). No valor de temperatura próximo a 235 K surgem duas bandas (um *splitting*) a partir do qual a banda mais energética aumenta de intensidade até o valor mais baixo da temperatura obtida no experimento, enquanto que, a outra banda de menor energia sofre leve aumento na sua intensidade até por volta de 60 K. Esta última banda tem um comportamento inverso, chegando a desaparecer em 8 K (marcado por uma seta vermelho). A Figura 32(b) mostrar o comportamento do modo vibracional dessa banda, pois a mesma apresenta-se bem diferente das outras bandas Raman do AE já analisadas nas seções anteriores. Através desta figura, observa-se uma série



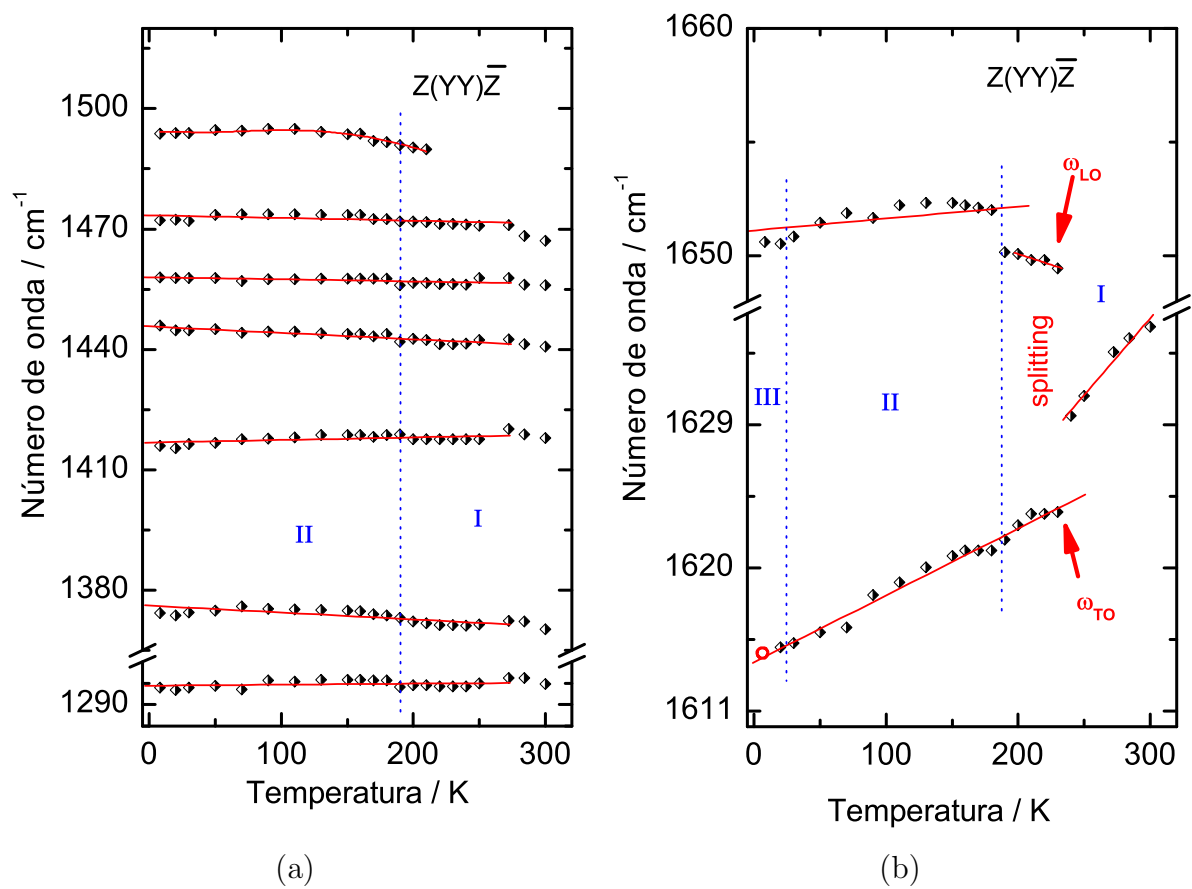


Figura 32: Número de onda *vs.* temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento  $Z(Y\bar{Y})Z$  correspondendo à mesma região espectral da figura 31.

de modificações promovidas pela variação de temperatura como descontinuidades, *splitting* acompanhado de saltos e mudanças bruscas nos valores de frequências. Inicialmente o número de onda da banda possui comportamento linear (com  $d\omega/dT = 0,0787 \text{ cm}^{-1}/\text{T}$ ) até sofrer o *splitting*, entre 240 e 230 K. Depois deste intervalo têm-se dois novos modos próximos a 1623 e 1649  $\text{cm}^{-1}$ , em que os quais variam linearmente com a temperatura até o valor mais baixo do experimento, sendo que o segundo modo sofre uma descontinuidade por volta de 195 K, enquanto outro modo desaparece completamente em 8 K. O *splitting* sofrido pelo modo da carbonila merece atenção pelo fato de anteceder à transição de fase estrutural prevista entre 210-180 K. Uma possível explicação para este tipo de mudança, muito provavelmente deve estar relacionada às modificações nas ligações de hidrogênio, as quais são responsáveis pela formação dos dímeros. Uma discussão detalhada sobre o comportamento do modo da carbonila será feita mais adiante.

Os resultados apresentados na Figura 33 mostram as bandas Raman do AE em função da temperatura na região espectral entre 1270 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  para a geometria de espalhamento Z(XX)Z. O perfil de todas as bandas compreendidas entre 1270 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) à temperatura ambiente apresenta-se largo e de baixa intensidade, entretanto, as larguras de linhas diminuem e as suas intensidades sofrem um leve aumento com o abaixamento da temperatura, como era de se esperar, pois este comportamento é conseqüente da diminuição da anarmonicidade. A banda originalmente centrada em 1634  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C} = \text{O})$ ) de perfil largo sofre diversas modificações devido ao resfriamento do cristal de AE desde a temperatura ambiente até o valor mais baixo atingido no experimento.

O comportamento dos números de onda em função da temperatura de toda a região espectral pode ser visto na Figura 34. A maior parte dos modos Raman ajustados nessa região, aqueles cujos valores de número de onda foram observados em 1298, 1443, 1467, 1493 e 1526  $\text{cm}^{-1}$ , possui comportamento linear com a temperatura, sendo que, o primeiro e os dois últimos sofrem uma leve descontinuidade em torno de 35 K conforme ilustrado na Figura 34(a). O comportamento do número de onda do modo em 1423  $\text{cm}^{-1}$  foi considerado ser não-linear e, ajustado com a eq. 6.2.

Na Figura 34(b) pode ser claramente observado o comportamento do *stretching* da carbonila (C=O) para todos os valores de temperatura medidos. Sob variação de temperatura, inicialmente o número de onda deste modo apresenta um comportamento linear, de coeficiente angular  $d\omega/dT = 0,0557 \text{ cm}^{-1}/\text{T}$ , e sofre um *splitting* próximo de 245 K. Após este valor de temperatura surgem dois modos normais, os quais foram observados

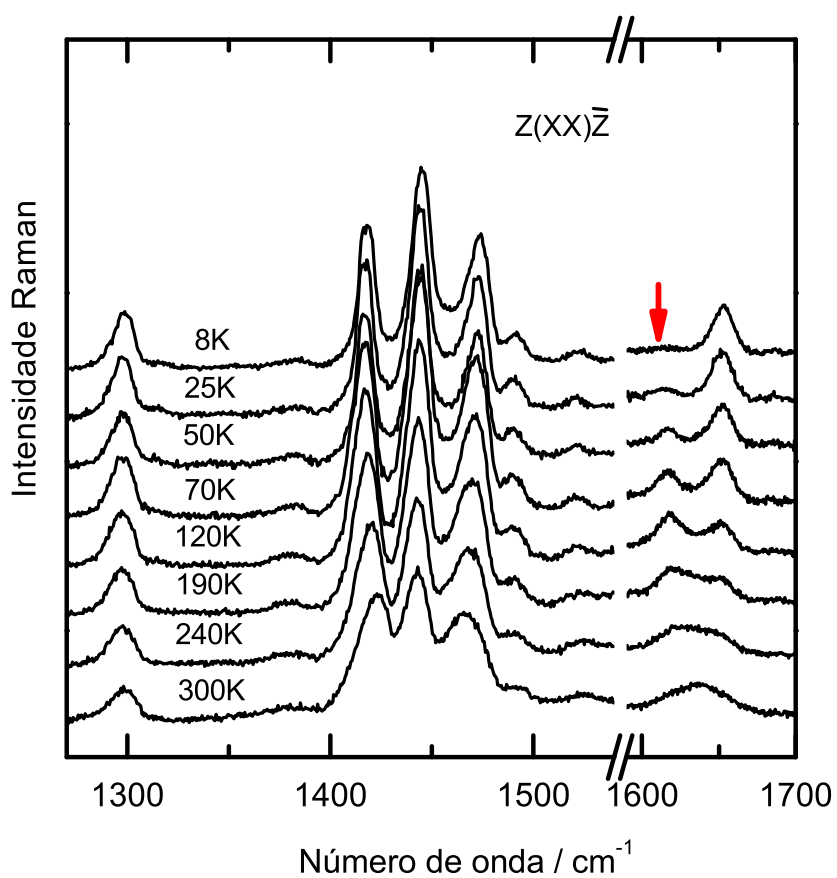


Figura 33: Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C como função da temperatura para a geometria de espalhamento  $Z(XX)\bar{Z}$  na região espectral 1270-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

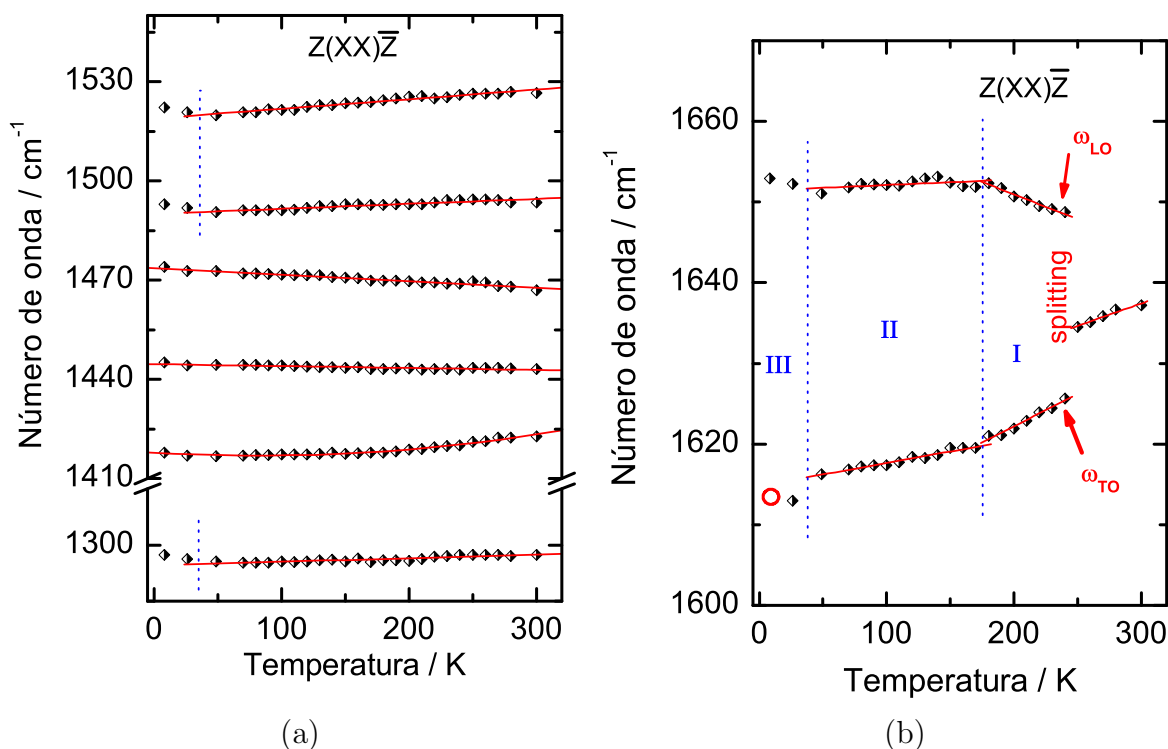


Figura 34: Número de onda *vs.* temperatura para modos do AE na forma C na geometria de espalhamento  $Z(XX)\bar{Z}$  correspondente à mesma região espectral da figura 33.

em torno de 1626 e 1649  $\text{cm}^{-1}$ . Para valores menores de temperatura eles apresentam pelo menos duas leves mudanças de inclinação (mudança nos valores de  $d\omega/dT$ ), ambas ocorrendo em valores comuns de temperatura, respectivamente, por volta de 175 K e em torno de 30 K. Dentre os efeitos provocados pela temperatura após o *splitting*, o mais intrigante é aquele que acontece com o modo vibracional de menor energia, pois o mesmo além de sofrer a leve descontinuidade  $\sim 30$  K sua vibração vai a zero em 8 K.

De acordo com os resultados para a região espectral em discussão nas duas geometrias de espalhamento medidas observou-se que diversas modificações ocorreram nos valores do número de onda sob o resfriamento do cristal. Estas modificações traduzem-se em descontinuidades seguidas de mudanças de inclinações nos valores de alguns números de onda, efeitos de não-linearidade, *splittings* e desaparecimento de modos. As mudanças provocadas pela variação de temperatura foram mais evidenciadas no modo normal correspondente à vibração da unidade C=O.

As observações destas mudanças merecem destaque porque isso indica que mudanças moleculares podem estar ocorrendo dentro do cristal, principalmente, devido a rearranjos (ou rotações) nas ligações de hidrogênio ( $\text{O-H} \cdots \text{O}$ ) constituintes dos grupos diméricos, que por sua vez são os responsáveis pela organização da estrutura cristalina do

material [9]. Neste caso, a ocorrência de uma transição de fase pode também estar ligada com estas mudanças e, não somente, com aquelas que foram mencionadas na seção 6.1 quando discutiu-se o comportamento dos modos vibracionais da rede cristalina. Como exemplo, em um estudo desenvolvido no cristal de  $\beta$ -glicina submetido a altas pressões verificou-se uma série de mudanças caracterizadas por fortes descontinuidades e efeitos não-lineares nos modos internos participantes (e não-participantes) nas vibrações associadas às ligações de hidrogênio, entre os valores de 6,5 e 7,6 GPa. Estas modificações foram interpretadas como rearranjos ocorridos nestas ligações conseqüentes de rotações e *twisting* (na forma zwitteriônica do cristal) e relacionadas com uma modificação na simetria do cristal [110].

Outro aspecto importante que vale a pena ser discutido separadamente é o *splitting* que ocorre nas duas bandas associadas ao *stretching* da carboníla nas duas geometrias de espalhamento (Z(YY)Z e Z(XX)Z). Acredita-se que ele se antecipa à transição de fase ocorrida entre 210-180 K pelo fato das ligações de hidrogênio serem responsáveis pela constituição dos dímeros. Este efeito pode ser esclarecido com auxílio da teoria de grupo da seguinte maneira: na fase ambiente, o cristal encontra-se com simetria monoclinica cujo grupo espacial é  $C_5^{2h}$  possuindo os subgrupos mostrados na Tabela 6 da seção 5.1. Ao aproximar-se de 245 K o cristal começa a seguir caminho para outro grupo de simetria, possivelmente representado por  $C_2$ , acarretado pela perda do seu plano de inversão ( $\sigma_h$ ), o que pode justificar o aparecimento da banda de menor energia nos espectros das duas geometrias de espalhamento. De acordo com as regras de seleção apresentada na tabela de caracteres da ref. [93] para o grupo  $C_2$ , este modo que aparece deve ser um modo óptico transversal ( $\omega_{TO}$ ), pois após o *splitting* os modos ópticos da representação irredutível anti-simétrica (Veja a equação 5.2) tornam-se ativos com a perda do plano de inversão do cristal. Isto justificaria o aumento no número de modos. Dessa forma, torna-se lógico que aquele mais energético seja um modo óptico longitudinal ( $\omega_{LO}$ ). Com o resfriamento percebe-se que as bandas de menor energia da nova fase (fase II), associadas aos modos ópticos do tipo  $\omega_{LO}$ , sofrem perda de intensidade indo à zero na temperatura mais baixa (8 K). O desaparecimento total destas bandas na fase III provavelmente possa estar associado a mais uma transição de fase estrutural sofrida pelo cristal, uma vez que elas correspondem aos modos  $\omega_{TO}$  os quais passam a não ser mais ativos. Ou seja, é provável que o cristal possa ter mudado de simetria e, dessa forma, pode ser que sua estrutura esteja indo para uma de maior simetria. Vale lembrar que o desaparecimento de outras bandas na região dos modos internos correspondentes ao *rocking* da unidade  $\text{CH}_2$  também foi observado no mesmo valor de temperatura em que ocorreram esses eventos,

como mencionado anteriormente neste capítulo (Veja a seção 6.2).

Tabela 8: Modos normais de vibração ativos no Raman do cristal de ácido esteárico na forma C para a geometria de espalhamento Z(YY)Z na temperatura ambiente (300 K) e na mais baixa temperatura (8 K), coeficientes dos ajustes linear ( $\omega_0$  em  $\text{cm}^{-1}$  e  $\beta_1$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ) e dos coeficientes não-linear ( $\beta_1$  e  $\beta_2$  em  $\text{cm}^{-1}$ ).

$\omega_{exp}$ (300 K)	$\omega_{exp}$ (8 K)	$\omega_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\omega_0$	$\beta_1$	$\beta_2$
44	54	64	-0,0673	-	56	-0,0354	-
75	85	96	-0,0707	-	85	-0,0336	-
-	102	-	-	-	105	-0,0745	-
105	119	65	1,3397	-0,0061	118	0,0696	-0,0118
120	133	143	-0,0759	-	133	-0,0385	-
145	153	161	-0,0569	-	151	-0,0145	-
160	173	184	-0,0816	-	172	-0,0286	-
-	198	-	-	-	198	-0,0748	-
-	306	-	-	-	304	0,0056	-
340	342	347	-0,0223	-	340	0,0062	-
374	379	-	-	-	374	0,0124	-
501	509	514	-0,0425	-	507	-0,0205	-
570	578	582	-0,0387	-	573	-0,0038	-
892	898	898	-0,0144	-	898	0,0019	-
909	-	922	-0,0377	-	-	-	-
1004	1010	1009	-0,0032	-	1066	0,0079	-
1039	1043	1048	-0,0307	-	1011	0,0031	-
1063	1066	1066	-0,0027	-	1043	0,0089	-
1104	1110	1112	-0,0228	-	1111	-0,0046	-
1130	1135	1136	-0,0161	-	1135	-0,0035	-
1174	1178	1176	0,0017	-	1179	0,0006	-
1295	1294	1294	0,0023	-	-	-	-
1370	1374	1376	-0,0171	-	-	-	-
1418	1416	1417	0,0063	-	-	-	-
1441	1441	1446	-0,0159	-	-	-	-
1456	1458	1458	-0,0052	-	-	-	-
1467	1472	1473	-0,0068	-	-	-	-
-	1494	1484	12,8745	-2,5076	-	-	-
-	-	1607	0,0968	-	-	-	-
1634	-	1614	0,0421	-	-	-	-
-	-	1654	-0,0189	-	1651	0,0052	-

## 6.4 Região espectral entre 2800 e 3000 $\text{cm}^{-1}$

Nesta seção são apresentados os espectros Raman polarizados da região de alta frequência correspondente a números de onda entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  apenas nas duas temperaturas extremas, respectivamente, em 300 e 8 K nas duas geometrias de espalhamento

Tabela 9: Modos normais de vibração ativos no Raman do cristal de ácido esteárico na forma C para a geometria de espalhamento Z(XX)Z na temperatura ambiente (300 K) e na mais baixa temperatura (8 K), coeficientes dos ajustes linear ( $\omega_0$  em  $\text{cm}^{-1}$  e  $\beta_1$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ) e dos coeficientes não-linear ( $\beta_1$  e  $\beta_2$  em  $\text{cm}^{-1}$ ).

$\omega_{exp}$ (300 K)	$\omega_{exp}$ (8 K)	$\omega_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\omega_0$	$\beta_1$	$\beta_2$
64	72	73	-0,0278	-	-	-	-
-	106	-	-	-	112	-1,0757	0,0114
79	130	150	-0,2376	-	134	-0,1348	-
-	253	-	-	-	253	-0,0273	-
-	-	-	-	-	475	0,05611	-0,1156
492	-	-	-	-	-	-	-
656	656	656	-0,0002	-	-	-	-
670	-	674	-0,0099	-	679	-0,0513	-
897	901	902	-0,0137	-	-	-	-
911	-	935	-0,0803	-	917	-0,0120	-
1065	1066	1066	-0,0033	-	-	-	-
1107	1111	1112	-0,0159	-	-	-	-
1132	1136	1137	-0,0141	-	-	-	-
1178	1179	1180	-0,0061	-	-	-	-
1298	1297	1296	0,0065	-	-	-	-
1423	1418	1419	-3,143	0,6559	-	-	-
1443	1445	1445	-0,0057	-	-	-	-
1467	1474	1474	-0,0198	-	-	-	-
1493	1493	1490	0,0150	-	-	-	-
1526	1522	1519	0,0292	-	-	-	-
1634	-	1621	0,0557	-	-	-	-
-	-	1663	-0,0615	-	1651	0,0069	-

medidas, como mostradas nas Figuras 35(a) com  $Z(Y\bar{Y})Z$  e 35(b) com  $Z(X\bar{X})Z$ . Os espectros nesta região espectral dependentes de temperatura para ácidos graxos mostram poucas mudanças por fazer parte de ligações mais rígidas, pois as mesmas são associadas aos *stretches* dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>. Entre as leves modificações que aparecem com o abaixamento da temperatura estão o aumento na intensidade das bandas e a diminuição na largura de linha, sendo observadas com mais clareza no valor de mais baixa temperatura do experimento.

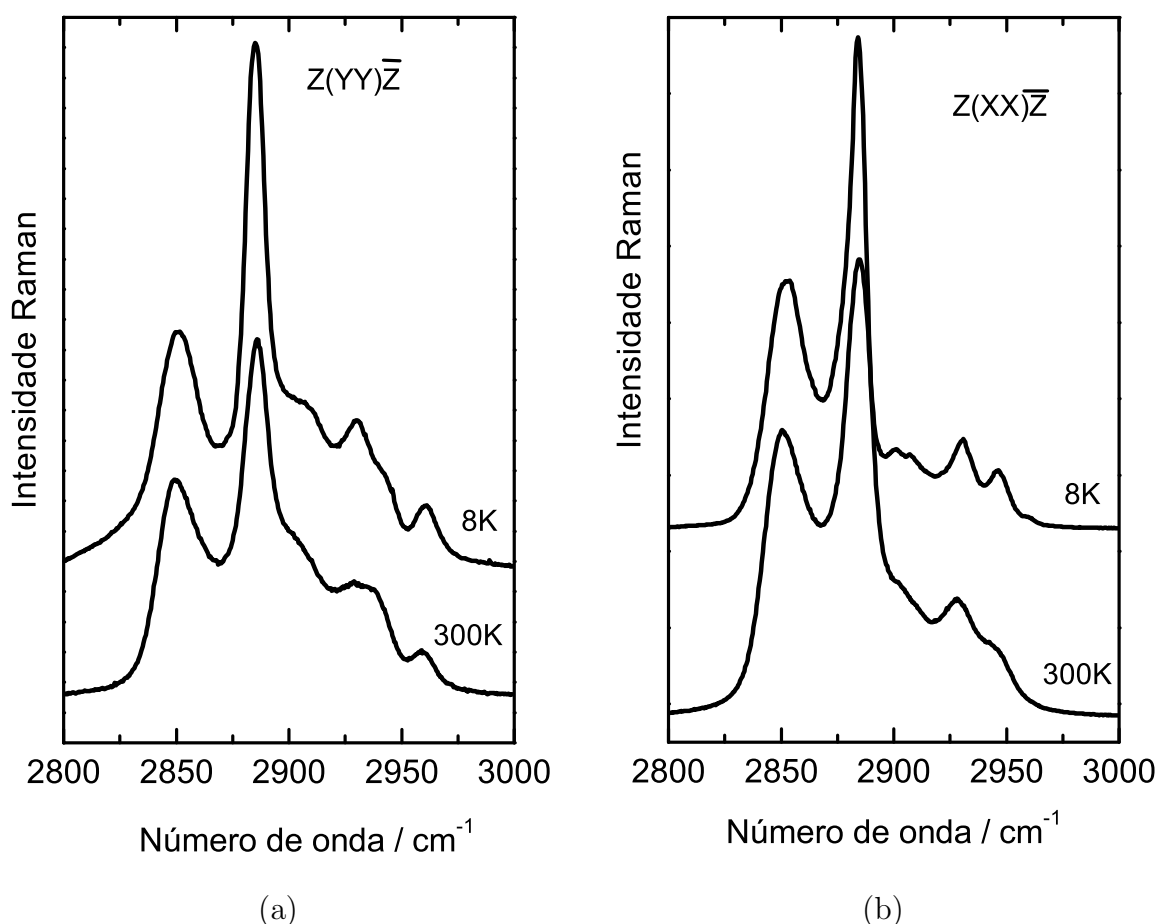


Figura 35: Espectros Raman polarizados do cristal de AE na forma C nos extremos de temperatura na região espectral 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  para as geometrias de espalhamento  $Z(Y\bar{Y})Z$  em (a) e  $Z(X\bar{X})Z$  em (b).

## 6.5 Conclusões

Os espectros Raman do cristal de ácido esteárico na forma C no intervalo de temperatura 300-8 K para valores de número de onda entre 30 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  foram medidos para avaliar sua estabilidade estrutural. Várias mudanças nos espectros da região espectral



dos modos de vibração da rede cristalina ( $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ) foram observadas com a evolução da temperatura, assim como, nos modos vibracionais correspondentes a região dos modos intramoleculares ( $200\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dentre os aspectos relacionados às mudanças ocorridas nos modos da rede alguns que merecem destaque podem ser citados: i) descontinuidades na maioria dos modos, principalmente no intervalo 210-180 K; ii) alguns modos apresentaram não-linearidade nas curvas  $\omega$  vs.  $T$  devido efeitos anarmônicos; iii) o aparecimento dos modos normais de vibração observados em 95 (130 K) e  $184 \text{ cm}^{-1}$  (190 K) na geometria (Z(YY)Z) e  $97 \text{ cm}^{-1}$  (180 K) na geometria (Z(XX)Z).

A evolução da temperatura também produziu uma série de modificações nos modos internos compreendidos entre  $200$  e  $1700 \text{ cm}^{-1}$  e, por isso, vale a pena serem destacadas: i) na região espectral entre  $200$  e  $1550 \text{ cm}^{-1}$  foi observada uma seqüência de descontinuidades nos intervalos 270-250 K, 210-180 K e 40-20 K; ii) o surgimento de algumas bandas na região espectral correspondente às vibrações do esqueleto da molécula; iii) o desaparecimento das bandas mais energéticas das vibrações rockings do grupo  $\text{CH}_2$ , exatamente em 8 K; iv) comportamento não-linear devido efeitos anarmônicos presentes em algumas bandas; e v) as manifestações apresentadas pela banda associada ao *stretching* da carbonila como o *splitting* próximo de 245 K marcado pelo surgimento dos modos  $\omega_{TO}$ , descontinuidades seguidas de mudanças nos valores do  $d\omega/dT$ , anarmonicidade e o desaparecimento da bandas de menor energia associadas aos modos  $\omega_{TO}$  em 8 K.

De acordo com o exposto acima sobre a dinâmica dos espectros Raman durante o resfriamento, é possível inferir algo a respeito das modificações estruturais sofridas pelo cristal de ácido esteárico. Devido aquelas fortes mudanças observadas nos modos externos ocorridas entre 210 e 180 K torna-se notável a presença de uma transição de fase estrutural no cristal, a qual provavelmente seja do grupo fator  $C_{2h}$  para o  $C_2$ , isso se deve ao aumento no número de modos na fase II. Um fato que fortalece esta hipótese é o *splitting* da carbonila que ocorre como consequência de mudanças internas nos dímeros constituídos graças às ligações de hidrogênio e este mecanismo pode se justificar pelo fato da molécula estar sofrendo mudanças conformacionais (rearranjos) como rotações ou *twistings* dentro do cristal e, conseqüentemente, através do aparecimento dos modos óptico  $\omega_{TO}$ .

Embora existam poucas evidências na região espectral dos modos externos como as descontinuidades apresentadas pelos valores de número no intervalo 40-20 K, o cristal de ácido esteárico pode estar sofrendo uma segunda transição de fase estrutural, neste

caso uma mudança de simetria do grupo fator  $C_2$  para outro grupo de maior simetria ao passar da fase II para fase III. Para chegar a esta hipótese foi levado em consideração não somente a análise dos modos da rede cristalina como, também, dos modos internos da molécula. As descontinuidades observadas entre 40 e 20 K são evidências de que a molécula de ácido esteárico esteja sofrendo alguma mudança tentando se rearranjar dentro do cristal, acontece que este processo se dá de forma lenta e gradual até que a estrutura cristalina complete o processo em 8 K. Os fatores que se somam para fortalecer a segunda hipótese são os seguintes: i) o desaparecimento das bandas localizadas em  $468\text{ cm}^{-1}$  (210 K) e  $909\text{ cm}^{-1}$  (300 K) na geometria de espalhamento Z(YY)Z e  $670\text{ cm}^{-1}$  e  $911\text{ cm}^{-1}$  na geometria Z(XY)Z no mais baixo valor de temperatura do experimento; e ii) o desaparecimento completo dos modos ópticos transversais exatamente em 8 K.

---

## 7 Propriedades vibracionais do cristal de ácido esteárico na forma C e sua dependência com a pressão

---

No presente capítulo são apresentados os resultados de espectroscopia Raman do cristal de ácido esteárico na forma C à pressão atmosférica (correspondente ao valor 0,0 GPa<sup>1</sup>) e altas pressões cujos valores chegaram próximos a 9,5 GPa. Os espectros Raman à pressão atmosférica e em função da pressão foram medidos na região espectral entre 25 e 1200 cm<sup>-1</sup> e entre 2800 e 3100 cm<sup>-1</sup>. Todos os modos de vibração são identificados e correlacionados de acordo com resultados da literatura. Os espectros Raman obtidos na compressão mostram fortes mudanças com descontinuidades bruscas nos modos em vários valores de pressão tanto para as regiões de baixa e alta frequência, além do desaparecimento de alguns modos da rede cristalina.

### 7.1 Região espectral entre 25 e 200 cm<sup>-1</sup>

As discussões das propriedades vibracionais do cristal do ácido esteárico na forma C são baseadas na análise dos modos normais de vibração para regiões espectrais de baixa, média e alta frequências correspondentes, respectivamente, às regiões de 25 a 200 cm<sup>-1</sup>, 800 a 1200 cm<sup>-1</sup> e 2800 a 3100 cm<sup>-1</sup>. As bandas localizadas na primeira região estão associadas aos modos da rede (Veja Tabela 10) ou descritos como vibrações intermoleculares [107]. Estas vibrações, no caso de sistemas orgânicos, podem dar lugar a alguns modos internos ou podem acoplar com modos associados às ligações de hidrogênio [62, 99]. Na Figura 36 são mostrados os espectros Raman para vários valores de pressão do ácido esteárico na forma C para a região de baixa frequência de 25 a 200 cm<sup>-1</sup>. No espectro correspondente à pressão atmosférica foram observados pelo menos sete modos normais

---

<sup>1</sup>O espectro para 0,0 GPa será considerado como o espectro à pressão atmosférica.

de vibração e todos classificados como modos da rede cristalina do cristal, como pode ser visto na Tabela 10. Nesta região espectral observam-se muitas modificações nas bandas Raman à medida que os valores de pressão aumentam como o aparecimento e desaparecimento de alguns modos. Estas mudanças podem estar associadas à transições de fase e para se ter um melhor entendimento fez-se um gráfico do número de onda ( $\omega$ ) *vs.* pressão (P). As setas e linhas pontilhadas que aparecem na Figura 36 apontam as principais mudanças nos espectros Raman do cristal de AE na forma C.

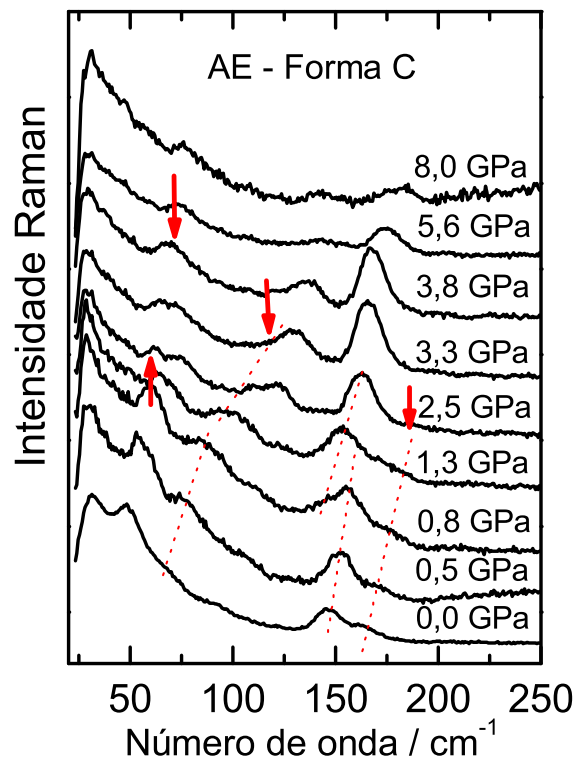


Figura 36: Espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da pressão para a região espectral 25-200  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 37 mostra com maior clareza o comportamento dos modos da rede em função da pressão, ou seja, os valores de número de onda ( $\omega$ ) *vs.* pressão (P). Nesta figura é possível observar que todos os modos sofrem várias discontinuidades com aumento da pressão. Os resultados experimentais são representados pelos pontos simbolizados por balões e os ajustes sobre os dados aparecem como linhas contínuas (em vermelho). As bandas localizadas em 47, 53, 66 e 72  $\text{cm}^{-1}$  mudam de inclinação ( $d\omega/dP$ ) em torno de 1,3 GPa e apresentam uma discontinuidade próximo de 2,4 GPa. O efeito do aumento da pressão provoca mudança de comportamento nestes modos como segue: os dois primeiros modos sobrepõem-se formando um novo modo em torno de 3,8 GPa; o terceiro modo desaparece por volta de 3,3 GPa; enquanto que o quarto modo apresenta uma nova des-

continuidade entre 3,3 e 3,8 GPa. Os modos observados em 94 e 148  $\text{cm}^{-1}$  desaparecem para valores de pressão maiores do que, respectivamente, 0,8 e 1,3 GPa. O modo localizado em 164  $\text{cm}^{-1}$  sofre uma descontinuidade em torno de 1,2 GPa e, logo em seguida, desaparece para valores de pressão acima de 2,0 GPa. Finalmente, um novo modo com número de onda em 145  $\text{cm}^{-1}$  aparece por volta de 0,8 GPa e, em seguida, sofre uma leve descontinuidade próximo de 2,0 GPa. Todos os números de ondas dos modos da rede foram ajustados com um ajuste linear de acordo com a função descrita abaixo.

$$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P \quad (7.1)$$

em que  $\omega_0$  e  $\alpha$  são, respectivamente, os coeficientes linear e angular da reta. Todos os valores obtidos a partir dos ajustes dos modos da rede são apresentados na Tabela 10.

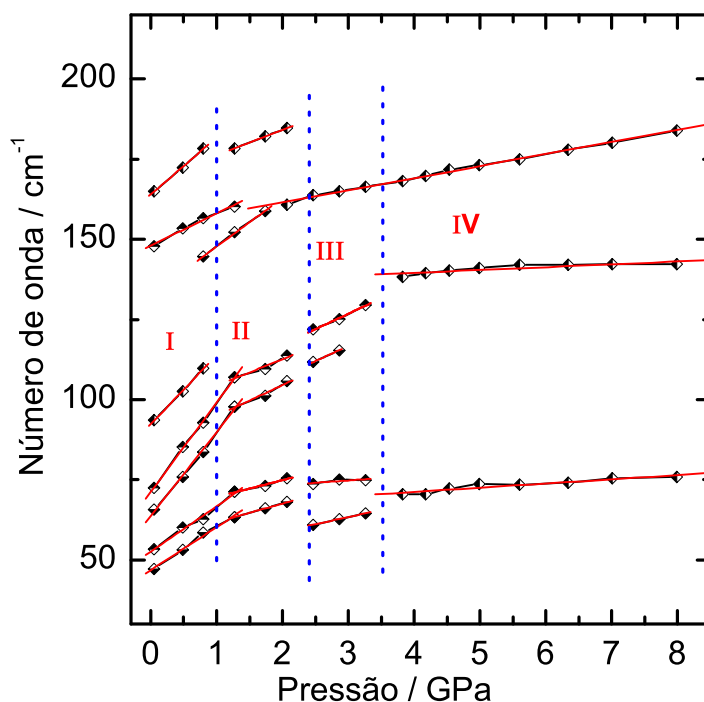


Figura 37: Número de onda *vs.* pressão para modos do AE na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 36.

De acordo com o observado, o comportamento do número de onda em função da pressão apresenta uma série de descontinuidades com a evolução da pressão, sendo que isto ocorre para todos os modos da rede. Estas descontinuidades são claramente visíveis e sendo estes modos associados especificamente às vibrações da rede cristalina do cristal, isto sugere que a molécula de ácido esteárico esteja sofrendo uma série de modificações na

Tabela 10: Classificação das vibrações de baixa frequência em 0 GPa, valores experimentais do número de onda ( $\omega_{exp}$ ) em 0 GPa; 1,27 GPa; 2,47 GPa; 3,82 GPa e coeficientes do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$ ) para o cristal de ácido esteárico na forma C na região espectral 25-200 cm<sup>-1</sup>. Os coeficientes  $\omega_0$  e  $\alpha$  são dados, respectivamente, em cm<sup>-1</sup> e cm<sup>-1</sup>/GPa.

Classificação	$\omega_{exp}$ (0 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (0 ≤ P ≤ 1,27)	$\omega_{exp}$ (1,27 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (1,27 ≤ P ≤ 2,07)
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$						
Rede	47	47	13,5	63	56	5,8
Rede	53	52	14,3	71	64	5,3
Rede	66	64	26,3	98	85	9,6
Rede	72	71	28,0	107	96	8,3
Rede	94	92	21,6			
				145	133	15,1
Rede	148	148	10,0			
Rede	164	164	17,8	178	168	7,9
<b>Continuação</b>						
	$\omega_{exp}$ (0 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (0 ≤ P ≤ 1,27)	$\omega_{exp}$ (1,27 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (1,27 ≤ P ≤ 2,07)
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$						
	61	50	4,5			
				70	66	1,30
	74	70	1,5			
	112	88	9,4			
	122	98	9,6			
				138	136	0,87
	161	154	3,7	168	154	3,77

sua configuração dentro do cristal e, conseqüentemente, passando por várias fases (Veja Figura 37).

As linhas tracejadas na Figura 37 limitam a faixa de pressão onde ocorrem as mudanças estruturais no interior do cristal. Pode-se notar que a dependência da freqüência com a pressão é mais forte na fase I de 0,0 GPa até por volta de 1,2 GPa, ocorrendo para todos os modos descritos acima. Os grandes deslocamentos Raman ocorridos para valores em freqüência mais energéticos são devidos ao fato de que o efeito do aumento da pressão é diminuir o tamanho das ligações intramoleculares ao passo que as separações interatômicas de cada molécula são levemente diminuídas. Como mencionado anteriormente, os modos da rede sofrem uma seqüência de descontinuidades, as quais são destacadas pelas fases I e II. Além disso, os resultados apresentados mostram que o comportamento das bandas Raman de baixa freqüência próximo de 2,4 GPa (fase III) e entre 3,3 e 3,8 GPa é caracterizado por saltos, aparecimento e desaparecimentos de modos da rede. Isto sugere que o cristal de ácido esteárico sofra várias modificações que podem ser interpretadas da seguinte maneira: uma série de mudanças conformacionais nas fases I e II; o material provavelmente deve sofrer uma transição de fase de primeira ordem ao passar para a fase III; e mais outra mudança conformacional sofrida pela molécula entre as fases III e IV.

## 7.2 Região espectral entre 800 e 1200 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros Raman para a região de freqüência intermediária (800-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) é mostrada na Figura 38. De Gelder *et al.* [98] associou a banda próximo de 890  $\text{cm}^{-1}$  ao modo de vibração *rocking* do grupo  $\text{CH}_2$  e as bandas entre 1050 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  como sendo oriundas do *stretching* da ligação CC. Portanto, as principais bandas observadas em 894, 1064, 1105 e 1132  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas às vibrações, respectivamente, *rocking* do  $\text{CH}_2$  e *stretching* da ligação CC. Os valores das bandas observadas na referida região através do experimento Raman à pressão atmosférica são mostrados na Tabela 11.

Os efeitos da pressão hidrostática sobre as propriedades vibracionais do ácido esteárico ainda para a região intermediária são mostrados na Figura 39. Com o aumento da pressão, as bandas localizadas em 1064 e 1132  $\text{cm}^{-1}$  mudam significativamente de intensidades. O primeiro dos dois modos divide-se em dois novos modos por volta de 2,0 GPa e assim permanecem até o valor de mais alta pressão atingido no experimento. O primeiro comportamento pode estar relacionado com uma rotação parcial da molécula com o aumento da pressão e o *splitting* deve estar associado a uma transição de fase de

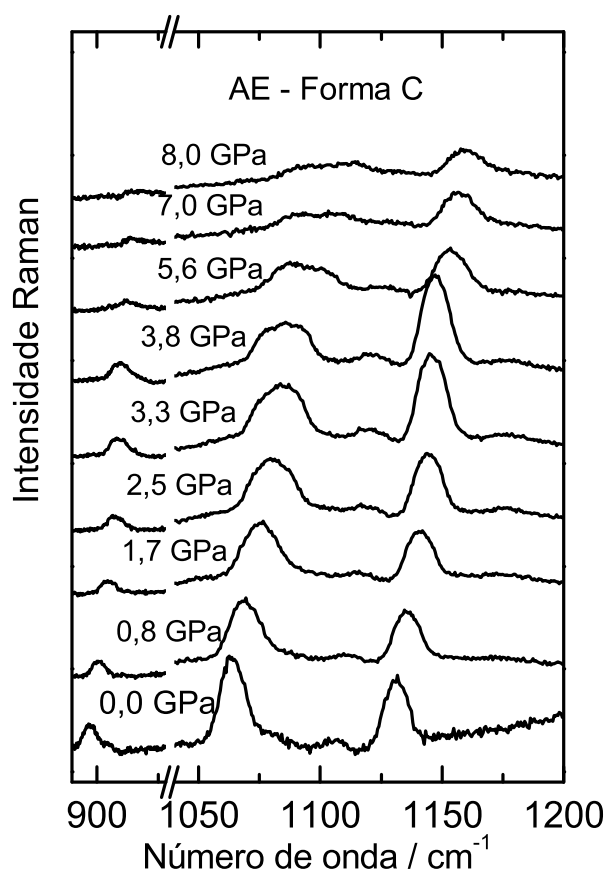


Figura 38: Espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da pressão para a região espectral 880-1200  $\text{cm}^{-1}$ .



primeira ordem, como discutido na seção anterior. Nesse mesmo valor de pressão surge um novo modo vibracional em  $1176 \text{ cm}^{-1}$  e, em seguida, desaparece próximo de 4,5 GPa.

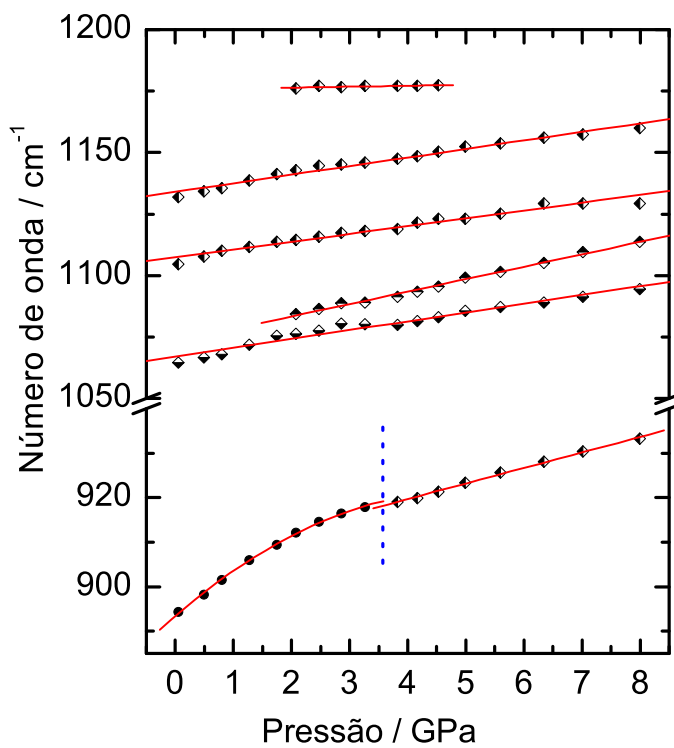


Figura 39: Número de onda *vs.* pressão para modos do AE na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 38.

O deslocamento dos modos Raman para valores de frequência maiores (Veja tabela 11) indica que as interações entre as ligações CC aumentam em decorrência da diminuição das distâncias, as quais são provocadas pelo aumento da pressão, e assim, um decréscimo no comprimento das ligações CCC que compõem a molécula de AE deve ocorrer. Em consequência, se a estrutura é substancialmente modificada através deste mecanismo devido a aplicação da pressão e se fortes mudanças ocorrem nas distâncias intermoleculares, então o cristal de ácido esteárico na forma C pode estar sofrendo uma adaptação à uma nova configuração sob as novas condições de pressão e, provavelmente, sua simetria deve ter sido modificada. Mudanças como estas e modificações drásticas na região dos modos externos e internos nos espectros Raman também foram observadas em vários cristais de materiais orgânicos, como no caso dos aminoácidos L-alanina, L-asparagina, L- e DL-cisteína, L-metionina e  $\beta$ -glicina [96, 97, 110–113]. O modo Raman localizado em  $894 \text{ cm}^{-1}$ , que está relacionado à deformação do  $\text{CH}_2$  ( $\rho(\text{CH}_2)$ ), mostrou-se muito sensível ao efeito da pressão apresentando um regime não-linear até entre aproximadamente 3,3 e 3,8 GPa e para valores maiores um regime linear, os quais estão separados

Tabela 11: A classificação das vibrações de média frequência a 0 GPa, valores experimentais do número de onda ( $\omega_{exp}$ ) em 0 GPa; 2,07 GPa; 3,82 GPa e os coeficientes dos ajustes linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$ ) e quadrático ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P + \beta \cdot P^2$ ) para o cristal de ácido esteárico na forma C na região espectral 800-1200 cm<sup>-1</sup>. As unidades de  $\omega_0$  e  $\alpha$  são as mesmas da Tabela 10 e  $\beta$  é dado em cm<sup>-1</sup>/GPa<sup>2</sup>.

Classificação	$\omega_{exp}$ (0 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (0 ≤ P ≤ 8,8)	$\omega_{exp}$ (2,07 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (2,07 ≤ P ≤ 8,8)
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$						
$\nu(\text{CC})$	1064	1067	3,57			
				1084	1073	5,05
$\nu(\text{CC})$	1105	1107	3,17			
$\nu(\text{CC})$	1132	1134	3,47			
				1176	1176	0,38
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P + \beta \cdot P^2$ (0 ≤ P ≤ 3,8)						
$\rho(\text{CH}_2)$	894	$\omega_0 = 893$ $\alpha = 11,25$ $\beta = -1,13$		920	906	3,49

por uma semi-reta vertical em azul (Figura 39). O primeiro regime foi mais aproximado ao de uma função polinomial do segundo grau, como a descrita pela equação abaixo.

$$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P + \beta \cdot P^2 \quad (7.2)$$

enquanto que outro foi ajustado com a reta da equação 7.1. Os coeficientes que aparecem na equação 7.2 foram obtidos a partir do ajuste do referido modo e são apresentados na parte inferior da Tabela 11. É razoável que o comportamento desse modo seja bastante distinto para as duas fases destacadas pela semi-reta uma vez que esses tipos de vibrações são mais moles que as outras (*stretching*) dessa mesma região espectral e, provavelmente, ela a venha desempenhar um papel fundamental na dinâmica da transição de fase sofrida pelo cristal de ácido esteárico na forma C.

### 7.3 Região espectral entre 2800 e 3100 cm<sup>-1</sup>

A Figura 40 mostra os espectros Raman do cristal de ácido esteárico na forma C na região espectral entre 2800 e 3100 cm<sup>-1</sup> com vários valores de pressão. Nesta região espectral foram observadas pelo menos sete bandas Raman e a classificação das mesmas foi tentativamente relacionada com os resultados da literatura referentes às bandas Raman do ácido esteárico e alguns aminoácidos, como já discutido anteriormente no capítulo 5.

Logo, os modos correspondentes às bandas que aparecem nesta região estão associados aos *stretches* dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> [49, 104, 107], como pode ser visto na Tabela 12. Sendo esta região parte dos modos internos, ela permite avaliar informações sobre a conformação das moléculas que constituem o cristal [113, 114]. Assim, as leves mudanças nos valores  $d\omega/dP$ , como mostra claramente o gráfico do número de onda versus pressão da Figura 41, correspondente ao comportamento dos modos 2855, 2878, 2888, 2935 e 2951  $\text{cm}^{-1}$  que ocorrem entre os valores de pressão 4,2 e 5,0 GPa, podem estar relacionadas com a mobilidade da molécula dentro da célula unitária do cristal. Entretanto, estas mudanças, não são associadas a uma transição de fase estrutural no cristal, pois nenhuma modificação foi observada nos modos vibracionais da rede nestes valores de pressão. Outro aspecto que confirma a ocorrência dessa mudança conformacional é o desaparecimento do primeiro modo entre eles à pressão de 5,6 GPa (indicado por uma seta na Figura 40).

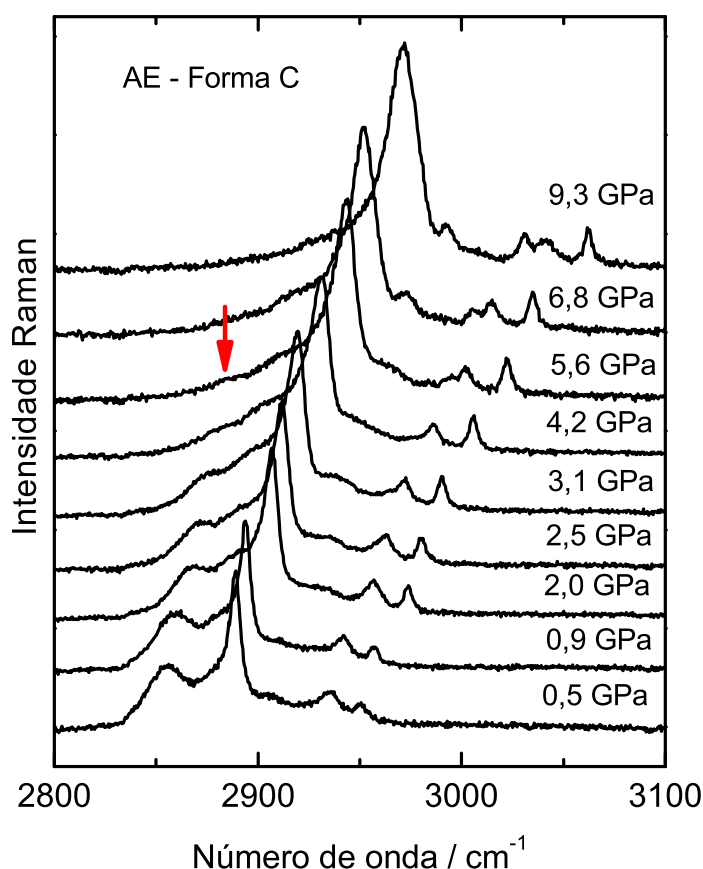


Figura 40: Espectros Raman do cristal de AE na forma C em função da pressão para a região espectral 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$ .

A aplicação da pressão nessa região espectral provoca um efeito interessante nos números de onda das bandas de baixa intensidade, observadas em 2905 e 2910  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 12: A classificação das vibrações de alta frequência, valores experimentais do número de onda ( $\omega_{exp}$ ) em 0,5 GPa; 2,0 GPa; 3,1 GPa; 5,0 GPa; 6,8 GPa; 7,9 GPa e os coeficientes dos ajustes linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$ ) para o cristal de ácido esteárico na forma C na região espectral 2800-3100 cm<sup>-1</sup>. As unidades de  $\omega_0$  e  $\alpha$  são as mesmas da Tabela 10.

Classificação	$\omega_{exp}$ (0,5 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (0,5 ≤ P ≤ 4,2)	$\omega_{exp}$ (5,0 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (5,0 ≤ P ≤ 5,6)	
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$							
<i>stretchings</i> do CH, CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	2855	2852	7,34	2884	2872	2,07	
				$\omega_{exp}$ (5,0 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (5,0 ≤ P ≤ 5,6)	
	2878	2874	8,31	2913	2890	4,62	
	2888	2884	11,20	2937	2899	7,80	
	$\omega_{exp}$ (0,5 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (0,5 ≤ P ≤ 5,6)	$\omega_{exp}$ (6,8 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (6,8 ≤ P ≤ 10,4)	
	2905	2900	11,39	2973	2918	8,1	
	$\omega_{exp}$ (0,5 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (0,5 ≤ P ≤ 1,4)	$\omega_{exp}$ (2,0 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (2,0 ≤ P ≤ 5,6)	
	2910	2901	19,35	2934	2911	10,65	
	2855	2852	7,34	2884	2872	2,07	
				$\omega_{exp}$ (7,9 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (7,9 ≤ P ≤ 10,4)	
				2997	2942	7,05	
				$\omega_{exp}$ (3,1 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (3,1 ≤ P ≤ 5,6)	
				2964	2924	12,43	
				$\omega_{exp}$ (6,8 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (6,8 ≤ P ≤ 10,4)	
				3006	2937	10,00	
		$\omega_{exp}$ (0,5 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (0,5 ≤ P ≤ 4,2)	$\omega_{exp}$ (5,0 GPa)	$\omega_0$	$\alpha$ (5,0 ≤ P ≤ 10,4)
		2935	2929	13,55	2995	2943	10,53
	2951	2944	14,57	3015	2961	10,79	

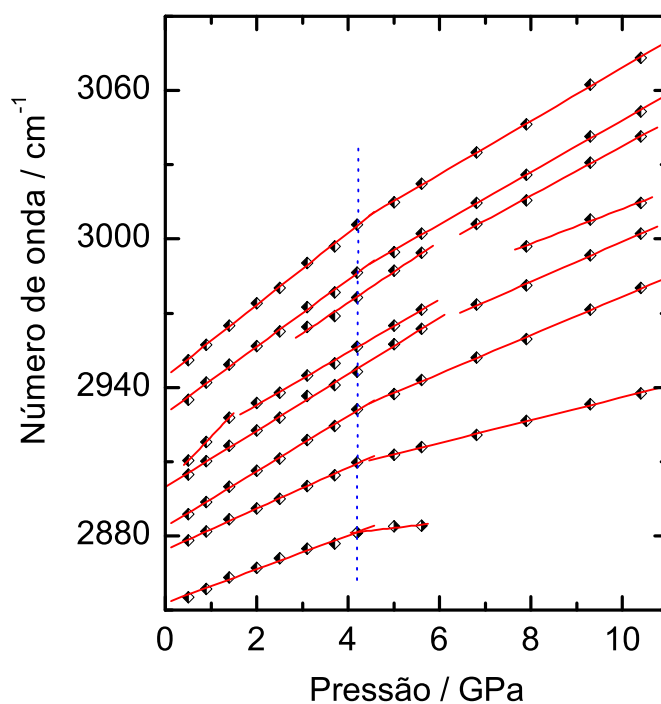


Figura 41: Número de onda *vs.* pressão para modos do AE na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 40.

O primeiro deles sofre uma forte descontinuidade entre 5,6 e 6,8 GPa, enquanto que o segundo sofre uma leve descontinuidade logo em 1,4 GPa e, depois, o desaparecimento em 5,6 GPa. Para valores de alta pressão acontece o surgimento de uma banda Raman em  $2997 \text{ cm}^{-1}$  próximo de 7,9 GPa (Veja Tabela 12). Outra modificação apresentada é aquela que acontece ao lado da banda observada em  $2935 \text{ cm}^{-1}$  (0,5 GPa) evidenciada pelo surgimento de uma nova banda Raman de baixa intensidade em  $2964 \text{ cm}^{-1}$  próximo de 3,1 GPa, cujo número de onda também sofre uma forte descontinuidade entre os valores de pressão 5,6 e 6,8 GPa.

Conforme os resultados mostram existem diversas mudanças nos espectros Raman com o aumento da pressão, principalmente nas bandas associadas aos modos de baixa frequência. A primeira modificação, ocorrida entre 0,8 e 1,2 GPa, pode ser entendida como uma rotação ou torção da molécula, alterando a configuração do dímero dentro da célula unitária. Para valores de pressão maiores do que 2,47 GPa o cristal sofre uma transição de fase de primeira ordem. De fato, foram observadas fortes modificações não somente nos modos da rede cristalina como também, nos modos internos e isto se deve às mudanças observadas entre 3,3 e 3,8 GPa as quais foram associadas a uma transição de fase.

## 7.4 Conclusões

As propriedades vibracionais e estruturais do cristal de ácido esteárico na forma C foram avaliadas sob altas pressões por meios de medidas de espalhamento Raman. De acordo com as medidas dos espectros, foram observados apenas 23 modos vibracionais para as regiões de 25-1200  $\text{cm}^{-1}$  e 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  na pressão mais baixa, a qual foi considerada como pressão atmosférica. Todos os modos vibracionais foram tentativamente classificados a partir de trabalhos publicados de estudos de espectroscopia Raman principalmente do ácido esteárico e de alguns aminoácidos.

Conforme apresentado, para altos valores de pressão foram observadas fortes mudanças tanto nos modos da rede cristalina quanto nos modos internos do cristal. Estas mudanças foram supostas serem decorrentes de modificações estruturais e conformacionais. As mudanças estruturais que ocorrem com o aumento da pressão estão relacionadas com os deslocamentos de todos os picos Raman, aparecimento e desaparecimento de modos vibracionais, e ainda, os *splittings* de bandas juntamente a uma série de descontinuidades para todas as frequências correspondentes aos modos da rede. Inicialmente, sob altas pressões, ocorre uma mudança na conformação da molécula que pode estar associada a uma rotação ou deformação na molécula, o que promove alteração na configuração do dímero dentro do cristal de ácido esteárico na forma C. Esta modificação deve conduzir a sobreposição de bandas e descontinuidades nas frequências Raman.

Dessa forma, para valores acima de 2,4 GPa o cristal deve estar sofrendo uma transição de fase de primeira ordem. Esta transição de fase deve ser consequência do fato que as moléculas na célula unitária que devem adaptar-se a uma nova configuração, fazendo com que o cristal mude de simetria. Finalmente, outra modificação nos espectros Raman observada para valores superiores a 3,3 GPa. Esta modificação deve estar associada a uma mudança conformacional. Os grandes deslocamentos ocorridos nos modos Raman da região de alta frequência indicam que o aumento da pressão resulta em um aumento das interações das ligações simples entre os átomos CC e conseqüentemente em uma diminuição nos comprimentos das ligações CCC.

---

## 8 Propriedades vibracionais e estruturais do cristal de ácido palmítico na forma C à temperatura ambiente

---

Neste capítulo as propriedades vibracionais e estruturais do cristal de ácido palmítico (AP) na forma C por meio de espectroscopia Raman à temperatura ambiente são discutidas. Inicialmente é desenvolvida a teoria de grupos para o cristal com simetria monoclinica de grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ). Logo em seguida são apresentados os espectros Raman polarizados para duas geometrias de espalhamento, respectivamente,  $Z(YY)Z$  e  $Z(XX)Z$  e as classificações das bandas Raman baseadas em trabalhos previamente publicados sobre cristais de ácidos graxos e com a ajuda de aminoácidos.

### 8.1 Teoria de grupos do cristal de ácido palmítico

Os cristais de AP investigados neste trabalho possuem simetria monoclinica e pertencem ao grupo espacial  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) com quatro moléculas por célula unitária. Segundo mencionado no capítulo 5, o cristal com esta estrutura cristalina deve possuir vibrações representadas em termos das representações irredutíveis como  $A_g$ ,  $A_u$ ,  $B_g$  e  $B_u$ , em que as representações  $A_g$  e  $B_g$  estão associadas aos modos Raman ativos e,  $A_u$  e  $B_u$  são correspondentes aos modos infravermelho ativos.

A molécula de AP ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ ) isolada tem 50 átomos e sendo a célula unitária composta por 4 moléculas, então cada unidade cristalina possui 200 átomos. De acordo com a tabela 5A da ref. [93] observa-se que todos os sítios de simetria  $C_1$  são ocupados por 4 átomos, dessa forma, os 200 átomos contidos na célula unitária ocupam 50 sítios do tipo  $C_1(4)$ . Como mostrado na tabela de caracteres da seção 5.1 (Veja

Tabela 6), os 4 átomos de cada sítio C1 contribuem com 12 modos ópticos ativos no infravermelho e no Raman, conforme a expressão da representação irreduzível total do grupo fator  $C_{2h}$ :  $\Gamma = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$ . Estendendo-se para os 50 sítios da célula unitária, a representação total  $\Gamma^T$  dos modos de vibração do cristal de AP em termos das representações irreduzíveis fica escrita da seguinte forma:

$$\Gamma^T = 50(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u) = 150(A_g + A_u + B_g + B_u). \quad (8.1)$$

Da tabela 6 anteriormente apresentada na seção 5.1 do capítulo 5, verificou-se que as representações irreduzíveis  $A_u$  e  $B_u$  originam três modos acústicos, desta forma, com ajuda da equação (8.1) têm-se os modos ópticos ativos no infravermelho em termos das representações irreduzíveis como sendo

$$\Gamma_{IR} = 149A_u + 148B_u, \quad (8.2)$$

e os modos ópticos ativos no Raman:

$$\Gamma_R = 150A_g + 150B_g. \quad (8.3)$$

A definição descrita pela expressão (8.1) permite inferir que o cristal de AP possui modos que podem ser infravermelho ativos ou Raman ativos. A tabela 6 apresentada no capítulo 5 pode esclarecer melhor esta separação observando-se as regras de seleção. Verifica-se então que os modos ópticos Raman ativos não são também ativos no infravermelho; isso decorre do fato da estrutura do cristal de AP possuir um plano de inversão ( $\sigma_h$ ), o qual deve estar no plano ( $xy$ ), e que está relacionado ao centro de inversão do cristal. Assim como ocorre no cristal de AE, o eixo principal do cristal ( $C_2$ ) é convencionalmente na direção  $z$  e deve ser perpendicular a esse plano.

Deve-se destacar que a teoria de grupos apresentada nesta seção vale para as duas formas polimórficas do cristal de AP, pois as mesmas possuem iguais simetrias e os mesmos grupos espaciais (Veja capítulo 4).

## 8.2 Espectros Raman do ácido palmítico à temperatura ambiente

Nesta etapa são discutidas as propriedades vibracionais do cristal de AP na forma C via espectroscopia Raman polarizado. É importante notar algumas convenções com



relação aos eixos de polarização: o eixo- $x$  foi definido como sendo a dimensão mais longa da plaqueta fina; o eixo- $y$  foi definido como perpendicular ao eixo anterior, o qual está contido no mesmo plano e coincide com a dimensão mais curta da plaqueta do cristal; e o eixo- $z$  foi definido como perpendicular ao plano da plaqueta. Os ângulos e os eixos cristalográficos dos cristais simples na forma de losango foram determinados conforme discutido no capítulo 5 (Veja Figura 5.1) [10, 59].

Os espectros Raman do cristal de AP foram medidos em duas geometrias de espalhamento, respectivamente, em Z(Y $Y$ )Z e Z(X $X$ )Z, correspondentes às representações irreduzíveis do tipo  $A_g$  do grupo fator  $C_{2h}$  (Veja tabela 6). Neste experimento não foi possível medir os espectros Raman em outras geometrias de espalhamentos em decorrência do hábito de crescimento e da espessura dos cristais, os quais são muito finos, assim como ocorre nos cristais de AE.

### 8.2.1 Região espectral entre 30 e 600 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 42 são mostrados os espectros Raman polarizados do cristal de AP na forma C nas duas geometrias de espalhamento Z(Y $Y$ )Z e Z(X $X$ )Z, os quais foram medidos na região espectral de baixo número de onda compreendida entre 30 e 600  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente. Os modos normais de vibração correspondentes aos valores de frequência média e alta associados aos modos internos da molécula serão discutidos nas próximas seções deste capítulo. As diferenças entre os espectros Raman nas duas polarizações são bem claras e as mesmas podem ser observadas por meio das diferentes intensidades em alguns picos entre as duas geometrias de espalhamento e na quantidade do número de modos em toda a região espectral (30-600  $\text{cm}^{-1}$ ). As bandas Raman correspondentes aos valores de frequência abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$  foram identificados com base em cálculos teóricos realizados em AE da literatura [99] e tentativamente associados aos modos da rede cristalina (modos externos). Para valores acima até 600  $\text{cm}^{-1}$  os modos vibracionais foram classificados como deformações da cadeia esquelética da molécula (modos internos) com a ajuda de resultados já publicados de ácidos palmítico, esteárico e oléico [98–100]. Dessa forma, os modos normais de vibração localizados em 375, 380, 532 e 569  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente foram designados às deformações da ligação CCC ( $\delta(\text{CCC})$ ) [98–100] e os modos observados em 434 e 511  $\text{cm}^{-1}$  foram associados às vibrações do tipo  $\delta(\text{CCO})$  [98–100]. Segundo a literatura alguns modos externos podem acoplar com modos internos [62, 99], além disso, essas vibrações devem ser muito úteis na análise da estabilidade do cristal [107, 111, 114]. Todas as identificações e classificações dos modos vibracionais para

essa região espectral nas duas geometrias de espalhamento estão listadas na Tabela 13.

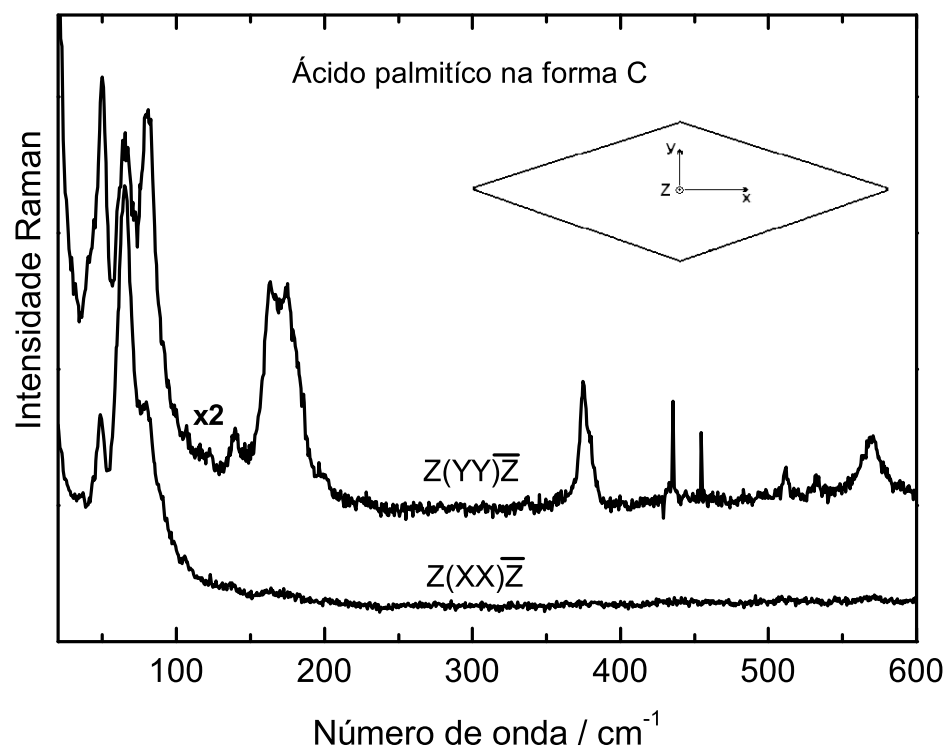


Figura 42: Espectros Raman polarizados para as bandas de baixas frequências do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 30-600  $\text{cm}^{-1}$ . *Inset*: esquema permitindo visualizar os eixos cristalográficos no plano  $xy$  do cristal.

### 8.2.2 Região espectral entre 600 e 1110 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros Raman da região 600-1110  $\text{cm}^{-1}$  mostram poucas diferenças. As notáveis diferenças apresentadas pelos espectros são nas posições de alguns picos, na quantidade do número de modos normais e uma inversão de intensidade que acontece na dupla banda localizada próxima ao valor de 900  $\text{cm}^{-1}$ , como pode ser visto claramente na Figura 43. Esta região espectral foi ajustada com 9 modos localizados em 893, 909, 975, 1011, 1029, 1051, 1063, 1068 e 1099  $\text{cm}^{-1}$  referentes a polarização  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  e 6 centralizados em 651, 668, 894, 909, 1062 e 1098  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a polarização  $Z(X\bar{X})\bar{Z}$ . As duplas bandas localizadas em 893 e 909  $\text{cm}^{-1}$  e 894 e 909  $\text{cm}^{-1}$  correspondente, respectivamente, as geometrias  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  e  $Z(X\bar{X})\bar{Z}$  e a outra de muito baixa intensidade, em 975  $\text{cm}^{-1}$  ( $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ ) foram classificadas como vibrações do tipo *rocking* do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\rho(\text{CH}_2)$  [98, 99]. A respeito da outra dupla banda menos energética referentes aos números de onda 651 e 668  $\text{cm}^{-1}$  da geometria  $Z(X\bar{X})\bar{Z}$  foi tentativamente associada a uma deformação do  $\text{CO}_2$ ,  $\delta(\text{COO})$ , como acontece na molécula de ácido esteárico [62]. O restante dos valores

dos números de onda nas duas polarizações foi classificado como sendo *stretching* da ligação CC,  $\nu(\text{CC})$  com auxílio de outros ácidos graxos incluindo o próprio AP [62, 98, 100].

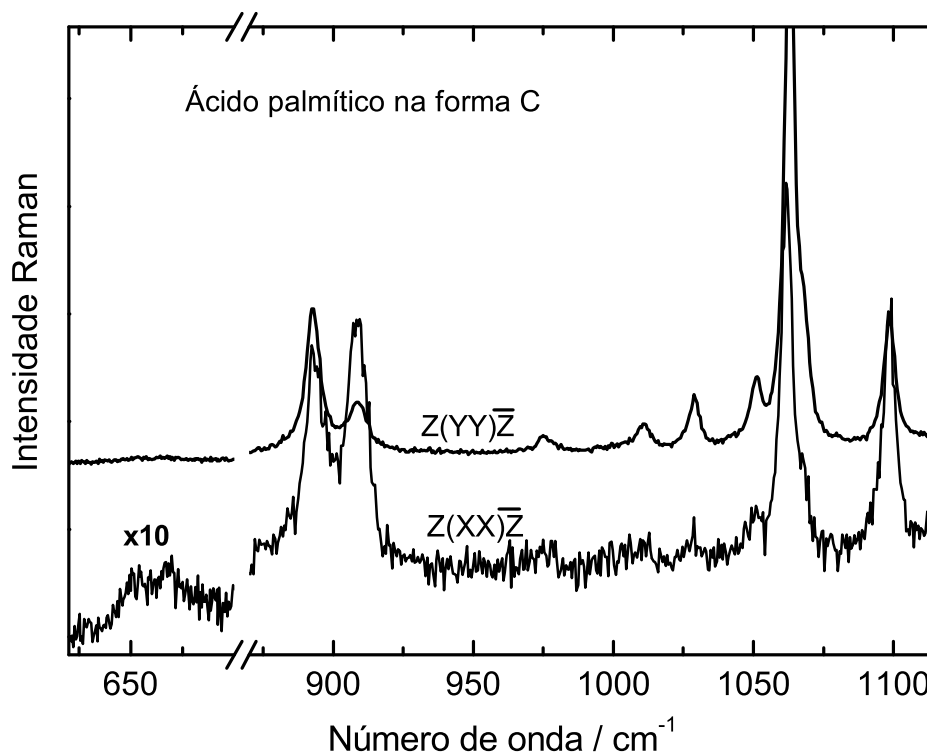


Figura 43: Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral 600-1110  $\text{cm}^{-1}$ .

### 8.2.3 Região espectral entre 1100 e 1700 $\text{cm}^{-1}$

Nesta região espectral (1100-1700  $\text{cm}^{-1}$ ) foram observadas pequenas diferenças espectrais nas duas geometrias de espalhamento, como mostra a Figura 44. Assim, diferença na quantidade do número de modos foi observada entre os espectros Raman para duas geometrias de espalhamento (Z(YȲ)Z e Z(XȲ)Z), o que pode ser verificado com clareza na Tabela 13. As duas primeiras bandas centralizadas em 1128 e 1129  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são correspondentes, respectivamente, às geometrias Z(YȲ)Z e Z(XȲ)Z, foram designadas às vibrações *stretching* do CC,  $\nu(\text{CC})$  [98]. Os modos normais de vibração cujos números de onda são 1174  $\text{cm}^{-1}$  (Z(YȲ)Z e Z(XȲ)Z) e 1276  $\text{cm}^{-1}$  (Z(XȲ)Z) foram tentativamente associados a uma mistura de *twisting-rocking* da unidade  $\text{CH}_2$  ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) a partir de resultados do ácido oléico [100]. Segundo Gelder *et al.* [98], a banda observada em 1296  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros das duas polarizações devem ser proveniente da vibração do tipo *twisting* do  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ . A banda de intensidade muito baixa centrada em 1371  $\text{cm}^{-1}$  no espectro

Raman para a geometria de espalhamento  $Z(YY)Z$  foi designada como uma vibração *wagging* da unidade  $CH_2$ ,  $\delta(CH_2)$  [100]. De acordo com a literatura [98, 102], bandas Raman de ácidos graxos e FAME compreendidas na região espectral entre  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ , na sua maioria, são associadas às deformações *scissoring* do grupo  $CH_2$ ,  $\delta(CH_2)$ , ao passo que, a minoria delas podem ser devido às vibrações *scissoring* do  $CH_3$ ,  $\delta(CH_3)$ . Nesta mesma região foram observadas bandas centradas em  $1411$ ,  $1466$  e  $1482\text{ cm}^{-1}$  nas duas geometrias de espalhamento, assim como, em  $1420$ ,  $1437$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$  e  $1421$ ,  $1438$  e  $1455\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, nas geometrias  $Z(YY)Z$  e  $Z(XX)Z$ . Todas estas vibrações também foram classificadas como devido às vibrações do tipo *scissoring* da unidade  $CH_2$  ou  $CH_3$ .

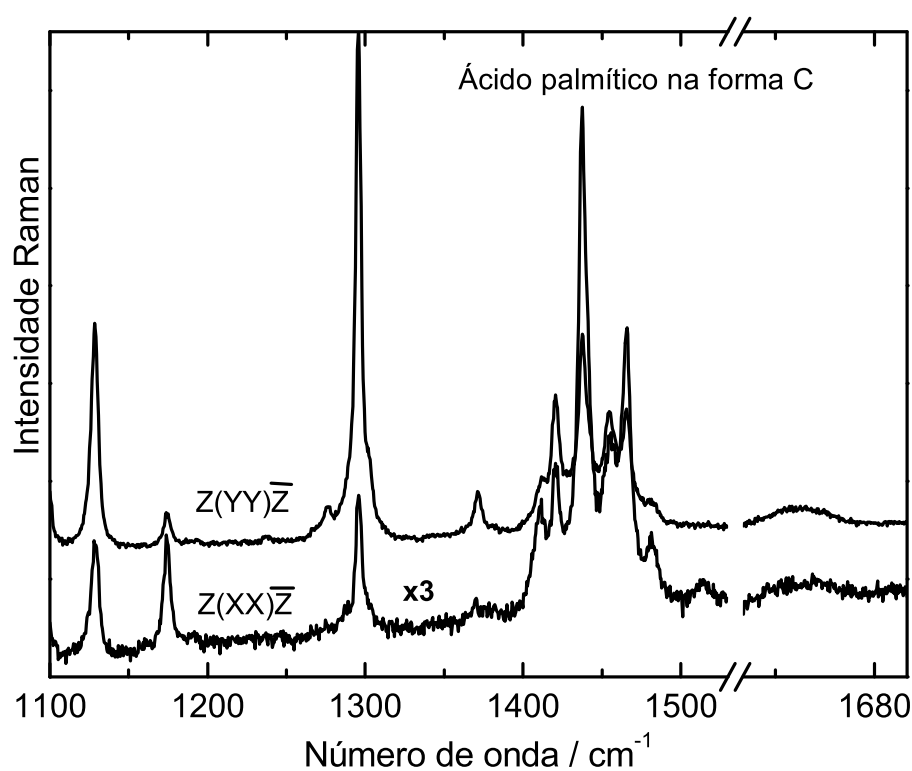


Figura 44: Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral  $1100-1700\text{ cm}^{-1}$ .

Pôde-se observar que as características vibracionais do AP na forma C são muito parecidas com aquelas do AE na forma C, por isso, mais uma delas é apontada aqui como aquela da banda de baixa intensidade que aparece por volta de  $1514\text{ cm}^{-1}$  na polarização  $Z(XX)Z$ . Como as moléculas possuem números de carbono diferentes (tamanhos diferentes) é evidente que para a molécula de AE foi verificado a banda Raman numa posição diferente ( $1526\text{ cm}^{-1}$ ), mas ocorrendo para a mesma geometria de espalhamento. A evidência desta banda não é mencionada na literatura, porém, talvez pela mesma razão daquela justificativa apresentada no capítulo 5, mesmo assim ela foi tentativamente

atribuída a uma deformação do  $\text{CH}_2$ . Outro aspecto referente a semelhança entre os dois ácidos graxos é o que aparece nas duas polarizações a respeito de duas bandas de perfil bem largo e intensidade muito baixa centralizadas aproximadamente em  $1633$  e  $1634\text{ cm}^{-1}$  correspondentes, respectivamente, a  $Z(\text{XX})Z$  e  $Z(\text{YY})Z$ . Estes modos vibracionais foram tentativamente associados ao *stretching* do grupo carboníla  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , uma vez que ele foi atribuído para mesma unidade química da molécula de ácido oléico por Tandon *et al.* [103].

### 8.2.4 Região espectral entre $2800$ e $3000\text{ cm}^{-1}$

Os espectros Raman correspondentes as duas geometrias de espalhamento medidos entre  $2800$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  são mostrados na Figura 45. Nesta região espectral há uma grande semelhança entre as características das duas polarizações, indicadas pelo perfil e número de modos. A única diferença presente e evidente consta de uma banda Raman de intensidade relativamente baixa observada em  $2955\text{ cm}^{-1}$ , como indica a seta na Figura 45.

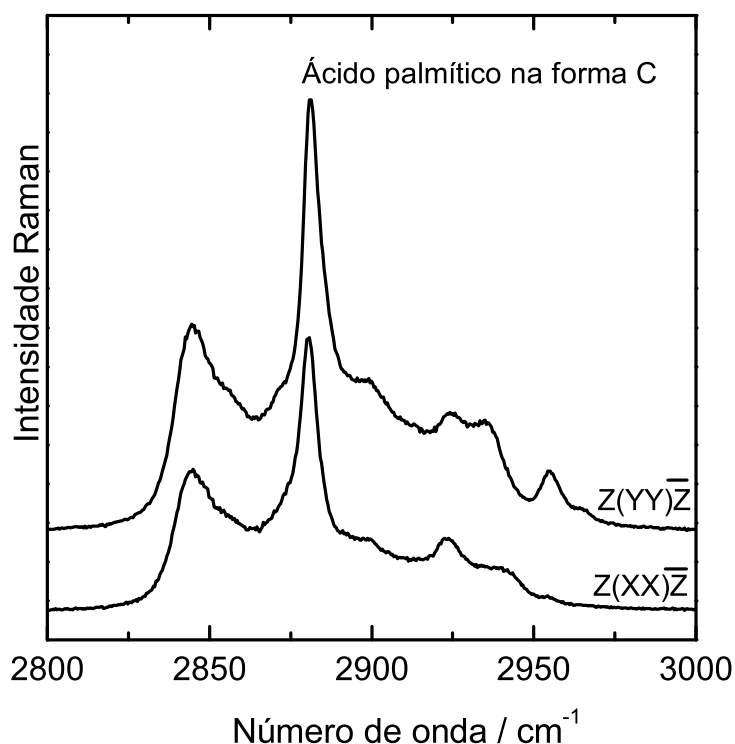


Figura 45: Espectros Raman polarizados das bandas dos modos internos do cristal de AP na forma C para duas geometrias de espalhamento na região espectral  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ .

Foram identificados nos dois espectros pelos menos 15 modos de vibração para as

duas geometrias e coincidentemente ao número de modos para a região de alta frequência do AE. Em que oito foram observados em torno de 2844, 2856, 2872, 2882, 2899, 2925, 2936 e 2955  $\text{cm}^{-1}$  para a geometria Z(YY)Z e sete localizados próximos a 2844, 2855, 2871, 2881, 2898, 2923 e 2940  $\text{cm}^{-1}$  para a segunda geometria de espalhamento (Z(XX)Z). O modo normal correspondente ao valor em 2844  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído a uma vibração do tipo *stretching* simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  [49].

De acordo com Vogel-Weill e Gruger [100], bandas Raman da molécula de ácido oléico centralizadas em 2855 e 2873  $\text{cm}^{-1}$  são associadas ao *stretching* simétrico do  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , dessa forma, os modos normais de números de onda em 2855 e 2871  $\text{cm}^{-1}$  e 2856 e 2872  $\text{cm}^{-1}$  do AP pertencentes, respectivamente, as geometrias Z(XX)Z e Z(YY)Z foram considerados como vibrações *stretching* simétrico da unidade  $\text{CH}_3$ . As duas bandas de maior intensidade observadas em torno de 2881 e 2882  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem nos espectros das geometrias, respectivamente, Z(XX)Z e Z(YY)Z foram designadas às vibrações *stretching* assimétrico do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  [49]. De acordo com Vogel-Weill e Gruger [100], bandas Raman da molécula de ácido oléico centralizadas em 2855 e 2873  $\text{cm}^{-1}$  são associadas ao *stretching* simétrico do  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , desse forma, os modos normais de números de onda em 2855 e 2871  $\text{cm}^{-1}$  e 2856 e 2872  $\text{cm}^{-1}$  do AP pertencentes, respectivamente, as geometrias Z(XX)Z e Z(YY)Z foram considerados como vibrações *stretching* simétrico da unidade  $\text{CH}_3$ . As duas bandas de maior intensidade observadas em torno de 2881 e 2882  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem nos espectros das geometrias, respectivamente, Z(XX)Z e Z(YY)Z foram designadas às vibrações *stretching* assimétrico do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  [49]. Façanha Filho *et al.* [104], em estudo de espectroscopia Raman em cristais de L-leucina, associaram às bandas Raman centralizadas em 2900 e 2927  $\text{cm}^{-1}$  às vibrações, respectivamente, do tipo *stretching* simétrico do  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_s(\text{CH}_3)$  e *stretching* do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ . Portanto, os modos normais do AP bem próximos a estes valores cujos números de onda identificados em 2898 (Z(XX)Z) e 2899 (Z(YY)Z)  $\text{cm}^{-1}$  e 2923 (Z(XX)Z) e 2925  $\text{cm}^{-1}$  (Z(YY)Z) também foram tentativamente assinalados às vibrações, respectivamente, *stretching* simétrico do  $\text{CH}_3$  e do *stretching* do  $\text{CH}_2$ . Com auxílio da mesma referência [104], os modos localizados em torno de 2936 e 2940  $\text{cm}^{-1}$  para as geometrias, respectivamente, Z(YY)Z e Z(XX)Z, foram tentativamente designados como *stretching* da unidade química do CH,  $\nu(\text{CH})$ . As bandas Raman de intensidade muito baixa observadas aproximadamente em 2954 e 2955  $\text{cm}^{-1}$  nas geometrias de espalhamento, respectivamente, em Z(XX)Z e Z(YY)Z foram classificadas com ajuda de uma vibração da molécula de ácido oléico centralizada em 2955  $\text{cm}^{-1}$  e, associadas como uma vibração do tipo *stretching* assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  [100]. Finalmente, em 2966  $\text{cm}^{-1}$  foi verificada mais uma banda também de intensidade

muita baixa na polarização Z(YY)Z. Infelizmente esta banda não foi identificada com nenhuma outra banda Raman de ácido graxo, porém, ela foi tentativamente descrita como uma vibração do tipo *stretching* do grupo químico CH,  $\nu(\text{CH})$ , da molécula de L-Cisteína [111], como pode visto na Tabela 13.

Tabela 13: Modos normais de vibração ativos no Raman e respectivas atribuições para o cristal de ácido palmítico na forma C à temperatura ambiente.

Z(YY)Z	Z(XX)Z	Literatura	Classificação
43	-	41	rede
50	49	59	rede
65	65	64	rede
81	79	78	rede
-	91	92	rede
140	-	140	rede
162	-	161	rede
175	-	176	rede
375	-	375	$\delta(\text{CCC})$
380	-	379	$\delta(\text{CCC})$
434	-	433	$\delta(\text{COO})$
501	-	502	$\delta(\text{CCC})$
511	-	510	$\delta(\text{CCO})$
532	-	531	$\delta(\text{CCC})$
569	-	575	$\delta(\text{CCC})$
-	651	?	$\delta(\text{COO})$
-	668	670	$\delta(\text{COO})$
893	894	893	$\rho(\text{CH}_2)$
909	909	909	$\rho(\text{CH}_2)$
975	-	971	$\rho(\text{CH}_2)$
1011	-	1007	$\nu(\text{CC})$
1029	-	1027	$\nu(\text{CC})$
1051	-	1053	$\nu(\text{CC})$
1063	1062	1063	$\nu(\text{CC})$
1068	-	1071	$\nu(\text{CC})$

Continua na próxima página

Tabela 13 – continuação da página anterior

Z(YY)Z	Z(XX)Z	Literatura	Classificação
1099	1098	1099	$\nu(\text{CC})$
1128	1129	1129	$\nu(\text{CC})$
1174	1174	1174	$\delta(\text{CH}_2)\text{tw.}-\rho$
1276	-	1275	$\delta(\text{CH}_2)\text{tw.}-\rho$
1296	1296	1296	$\delta(\text{CH}_2)\text{tw.}$
1371	-	1371	$\delta(\text{CH}_2)\text{wag.}$
1411	1411	1408	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1420	1421	1421	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1437	1438	1438	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1454	1455	1455	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1466	1466	1465	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
1482	1482	1481	$\delta(\text{CH}_{2ou3})\text{scis.}$
-	1514	?	$\delta(\text{CH}_{2ou3})$
1634	1633	1638	$\nu(\text{C=O})$
2844	2844	2847	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2856	2855	2855	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2872	2871	2873	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2882	2881	2882	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2899	2898	2900	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2925	2923	2927	$\nu(\text{CH}_2)$
2936	2940	2939	$\nu(\text{CH})$
2955	2954	2955	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2966	-	2967	$\nu(\text{CH})$

$\delta$ , deformação; esquel., esqueleto;  $\rho$ , *rocking*;  $\nu$ , *stretching*;

as, assimétrico; s, simétrico; wag., *wagging*; tw., *twisting*;

scis., *scissoring*.

## 8.3 Conclusões

Medidas dos espectros Raman polarizados do cristal de ácido palmítico na forma C foram obtidas em duas geometrias de espalhamento Z(YY)Z e Z(XX)Z à tempera-



tura ambiente na região espectral 30-3000  $\text{cm}^{-1}$ . A partir da análise das características das bandas Raman foram verificadas diferenças nos perfis, nas posições das bandas e na quantidade de modos vibracionais para toda a região espectral. Com exceção dos modos normais de vibrações observados em 651 e 1514  $\text{cm}^{-1}$ , todos os modos Raman ativos foram identificados e classificados a partir de resultados previamente publicados de espectroscopia Raman do próprio ácido palmítico, dos ácidos esteárico e oléico e com ajuda dos aminoácidos L-leucina e L-cisteína.

---

## 9 Propriedades vibracionais do cristal de ácido palmítico na forma C e sua dependência com a pressão

---

As propriedades vibracionais do cristal de ácido palmítico na forma C à pressão atmosférica (correspondente ao valor  $0,0^1$  GPa) e a altas pressões, cujas medidas dos espectros Raman foram realizadas até 21,0 GPa são apresentadas neste capítulo. Os espectros Raman à pressão atmosférica e em função da pressão foram medidos de 25 a  $3120\text{ cm}^{-1}$ . Todos os modos normais de vibração foram identificados e correlacionados de acordo com resultados descritos na literatura. O comportamento das bandas Raman com o aumento da pressão foi analisado por meio dos gráficos do número de onda ( $\omega$ ) *versus* pressão (P). A partir da análise dos resultados foi possível observar muitas modificações em toda a região espectral com fortes mudanças nas intensidades das bandas, sobreposição de bandas, diversas discontinuidades em vários intervalos de pressão, além do aparecimento e desaparecimento de alguns modos da rede cristalina, bem como dos modos internos da molécula. Em virtude do comportamento bastante peculiar do AP na forma C sob altas pressões, a discussão dos resultados nesta etapa do trabalho foi explorada em detalhes.

### 9.1 Região espectral entre 25 e $450\text{ cm}^{-1}$

Na Figura 46 é mostrado o comportamento das bandas Raman em  $25\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  para diversos valores em pressão de 0 a 21,0 GPa. Inicialmente é possível observar claramente fortes modificações que aparecem entre 0 e 1,0 GPa, as quais manifestam-se através de mudanças nas intensidades das bandas, na posição central da maioria dos modos e na quantidade de bandas. O número de modos na rede ( $\leq 200\text{ cm}^{-1}$ ) a 1,0 GPa difere da fase original (Veja Tabela 14). As bandas originalmente observadas em  $53$  e  $178\text{ cm}^{-1}$

---

<sup>1</sup>O espectro para  $0,0$  GPa será considerado como o espectro à pressão atmosférica.

desaparecem entre 0 e 1,0 GPa, como destacado pelas setas em vermelho (direcionadas para baixo), ao passo que surgem três novas bandas (setas direcionadas para cima) no espectro correspondente à 1,0 GPa. O restante das bandas sofre somente um leve deslocamento para valores mais energéticos. As frequências de todos os modos da rede cristalina do cristal [99] e dos modos internos da molécula [98] para esta região espectral para os valores de pressão em 0 e 1,0 GPa e suas respectivas designações estão listadas na Tabela 14. Embora não tenhamos outras pressões no intervalo 0-1,0 GPa para avaliar detalhadamente o comportamento de cada modo associado especificamente às vibrações da rede cristalina do cristal, as mudanças são claramente visíveis e sugerem que a molécula de AP esteja sofrendo modificações dentro do cristal e, conseqüentemente, passando por uma transição de fase.

As pressões acima de 1,0 GPa, provocam diversas mudanças nos espectros Raman como variação de intensidades nas bandas, sobreposição de bandas, fortes descontinuidades seguidas de mudanças nas inclinações das curvas  $\omega$  vs. P e o desaparecimento paralelo de algumas bandas em vários intervalos de pressão. Para melhor visualizar a evolução dessas mudanças as mesmas foram limitadas por linhas pontilhadas verticais entre as possíveis transições de fase sofridas pelo cristal, conforme mostrado na Figura 47. Com o aumento da pressão duas bandas Raman observadas em 75 e 105  $\text{cm}^{-1}$  a 1,0 GPa desaparecem por volta de 3,0 GPa (indicadas por duas setas), ao passo que, neste mesmo valor de pressão surgem duas novas bandas em 186 e 204  $\text{cm}^{-1}$  (fase I para II). No entanto, a banda associada ao modo de menor energia (186  $\text{cm}^{-1}$ ) logo desaparece em torno de 5,0 GPa. As duas bandas mais intensas localizadas em torno de 87 e 96  $\text{cm}^{-1}$  sofrem uma descontinuidade, respectivamente, por volta de 4,0 GPa e 5,0 GPa. Além disso, estas bandas perdem intensidade até desaparecerem para valores próximos, respectivamente, à 9,7 GPa e 18,0 GPa. Algo interessante acontece com as duas bandas centralizadas próximo de 139 e 170  $\text{cm}^{-1}$  (1,0 GPa), pois a banda menos energética ao mesmo tempo que desloca-se em direção à banda vizinha perde intensidade até sobrepor-se e, assim, formando uma nova banda por volta de 5,0 GPa (evento indicado por uma seta). Para valores mais alto, esta nova banda, além do aumento em sua largura de linha, perde intensidade gradualmente até o seu completo desaparecimento entre 9,7 e 11,3 GPa. Paralelamente, a banda de muito baixa intensidade que surge em 204  $\text{cm}^{-1}$  (3,0 GPa) sofre uma forte descontinuidade acompanhada de mudança em  $d\omega/dP$  próximo de 5,5 GPa. Por fim, a banda de intensidade muito baixa observada em 377  $\text{cm}^{-1}$ , que foi associada a uma deformação da cadeia  $\delta(\text{CCC})$  [98], desaparece próximo de 5,5 GPa (indicado por uma seta). O comportamento expresso por todas as bandas Raman na região entre 35-450  $\text{cm}^{-1}$  também pode

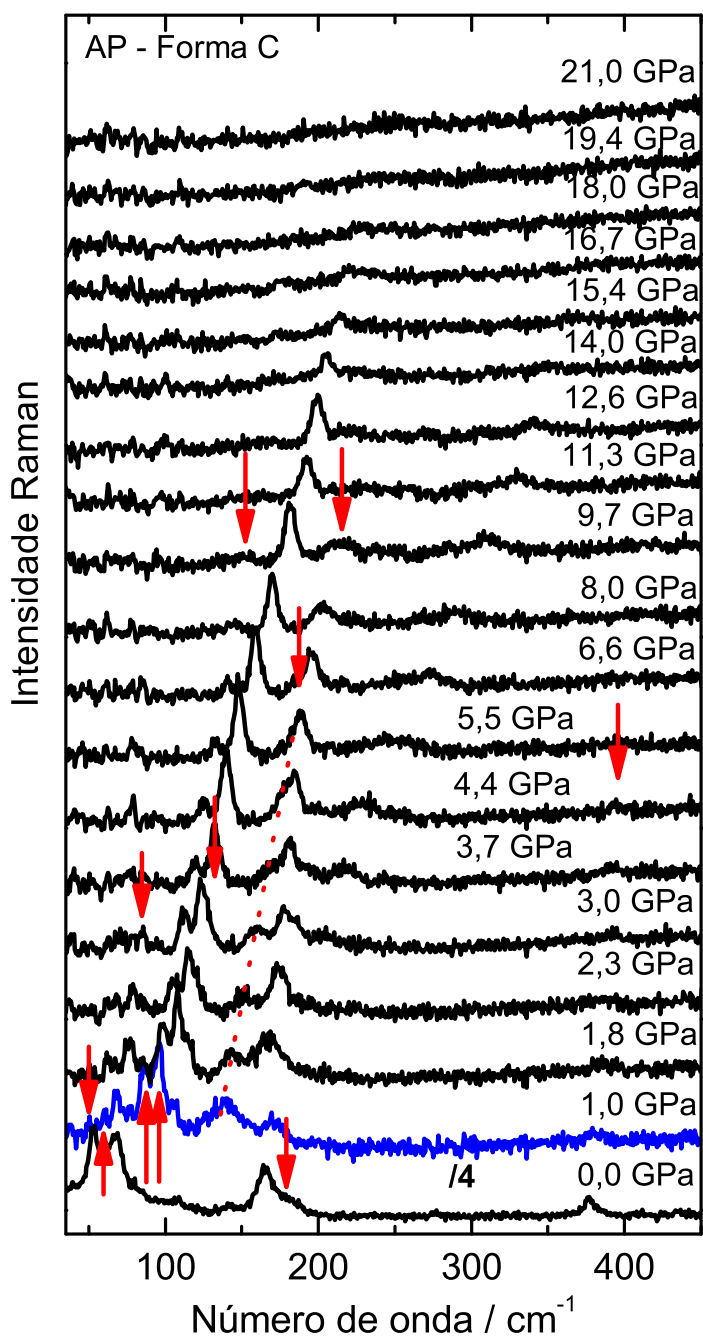


Figura 46: Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 25-450  $\text{cm}^{-1}$ .

ser visualizado através do gráfico ilustrado na Figura 47 por meio dos valores de número de onda ( $\omega$ ) *vs.* pressão (P).

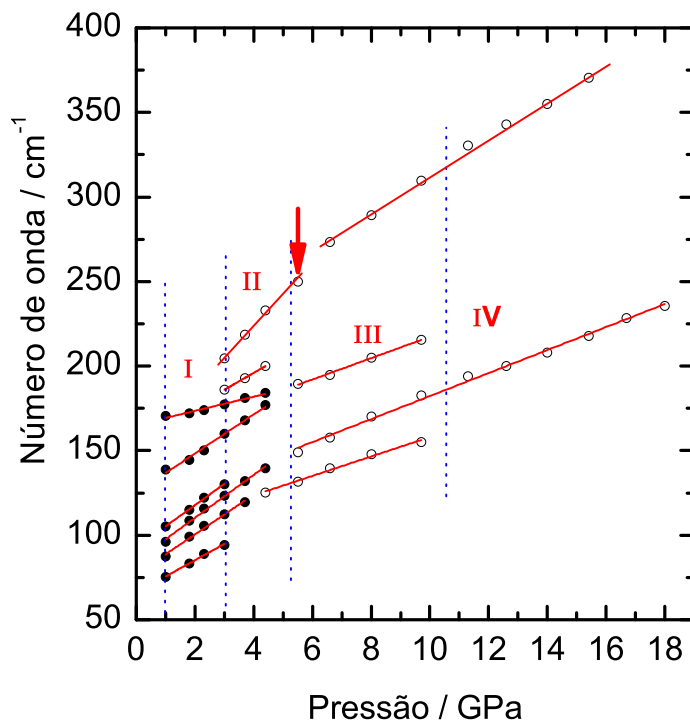


Figura 47: Número de onda *vs.* pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 46.

Todos os números de ondas dos modos da rede foram ajustados com um ajuste linear de acordo com a equação (7.1) apresentada no capítulo 7 e os respectivos valores obtidos a partir dos ajustes dos modos da rede são apresentados na Tabela 14.

O comportamento dos modos Raman correspondentes às vibrações da rede (vibrações intermoleculares) em função da pressão pode ser fundamental para fornecer informações a respeito de modificações associadas às mudanças conformacionais da molécula e estruturais na célula unitária. Por exemplo, recentemente foi observada uma série de discontinuidades e saltos (assim como outros aspectos) nas frequências Raman associadas a vibrações intermoleculares do cristal de AE na forma C submetido a altas pressões; devido a isto, foi sugerido que a molécula de AE estivesse sofrendo uma série de modificações passando por várias etapas dentro do cristal [115]. Em um estudo de espectroscopia Raman realizado no cristal de L-leucina submetido a altas pressões verificou-se diversas anomalias nos modos da rede cristalina, como discontinuidades, mudanças de inclinação nos valores de  $d\omega/dP$  e o desaparecimento de modos, as quais foram associadas a uma série de transições de fase sofridas pelo cristal [114]. Também em um estudo de espa-

lhamento Raman no cristal de L-metionina a altas pressões observou-se pelo menos uma transição de fase devido ao aumento no número de modos da rede e a presença de fortes descontinuidades no comportamento do número de onda versus pressão [113].

De acordo com o observado, o comportamento dos valores de número de onda em função da pressão do AP na forma C apresenta uma série de descontinuidades com a evolução da pressão, sendo que isto ocorre praticamente para todos os modos da rede (Veja figura 47). Nota-se que a dependência da frequência com a pressão é muito forte para todas as fases até por volta de 18 GPa, ocorrendo para todos os modos descritos anteriormente. As principais mudanças ocorridas nas vibrações intermoleculares do cristal podem ser destacadas através de diversas fases: da fase original para a fase acima de 1,0 GPa (0-1,0 GPa), o cristal provavelmente esteja sofrendo uma transição de fase de primeira ordem; ao passar da fase I para II, por volta de 3,0 GPa, a molécula deve sofrer alguma modificação tentando se rearranjar à nova configuração dentro cristal, que se prolonga até próximo de 5,5 GPa, o que devem ser conseqüência de rotações ou rearranjos dos dímeros; a passagem da II para III (5,5 GPa) possivelmente seja caracterizada por mais uma transição; as mudanças ocorridas da fase III para a fase IV (9,7-11,3 GPa) devem indicar uma transição que pode estar relacionada a uma segunda transição estrutural de primeira ordem sofrida pelo cristal; finalmente, devido ao desaparecimento de todas as bandas Raman da rede em torno de 18,0 GPa, acredita-se que o material esteja sofrendo um processo iminente de perda de cristalinidade.

## 9.2 Região espectral entre 870 e 1250 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 48 são mostrados os espectros Raman do AP na forma C para a região espectral 870-1250  $\text{cm}^{-1}$  em função da pressão desde 0 GPa até o valor mais alto conseguido neste trabalho (21,0 GPa). Como pode ser visto na própria figura, entre 0 e 1,0 GPa foi observado um salto nos valores de frequências, representadas por 894 e 911  $\text{cm}^{-1}$  à pressão atmosférica, da dupla banda designada ao modo de vibração do tipo *rocking* do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\rho(\text{CH}_2)$  [98]. Com o aumento da pressão a partir de 1,0 GPa, ocorrem algumas mudanças como a diminuição de intensidade da banda mais energética (911  $\text{cm}^{-1}$ ) até desaparecer completamente em torno de 3,0 GPa. Já a banda de menor energia sofre uma descontinuidade entre 4,4 e 5,5 GPa (marcada com seta para baixo na Figura 49); para valores de pressão acima de 12,6 GPa, ela possui perda gradual de intensidade até desaparecer por volta de 16,0 GPa. Em 3,0 GPa surge uma banda de muito baixa intensidade (seta direcionada para cima) observada em torno de 915  $\text{cm}^{-1}$ ,

Tabela 14: Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 3,0; 4,4; 5,5; 9,7 GPa (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e coeficientes do ajuste linear  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )

$\omega_{exp}$ 0 GPa	$\omega_{exp}$ 1 GPa	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	$\omega_{exp}$ (GPa)	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	$\omega_{exp}$ (GPa)	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	Classificação
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$							
53							rede
	60						rede
68	68						rede
80	75	9,6 [1,0;3,0]					rede
	87	11,7 [1,0;3,7]	125 (4,4)	5,75 [4,4;9,7]			rede
	96	12,7 [1,0;4,4]	149 (5,5)	6,8 [5,5;18]			rede
107	105	12,5 [1,0;3,7]					rede
142	139	11,5 [1,0;4,4]					rede
165	170	4,2 [1,0;4,4]	189 (5,5)	6,3 [5,5;9,7]			rede
			186 (3,0)	10 [3,0;4,4]			
			204 (3,0)	18,8 [3,0;6,6]	289 (9,7)	10,9 [9,7;16,7]	
178							rede
377							$\delta(CCC)$

caracterizada como se fosse um ombro da banda menos energético, e sua intensidade passa a diminuir com a variação da pressão até desaparecer entre 14,0 e 15,4 GPa.

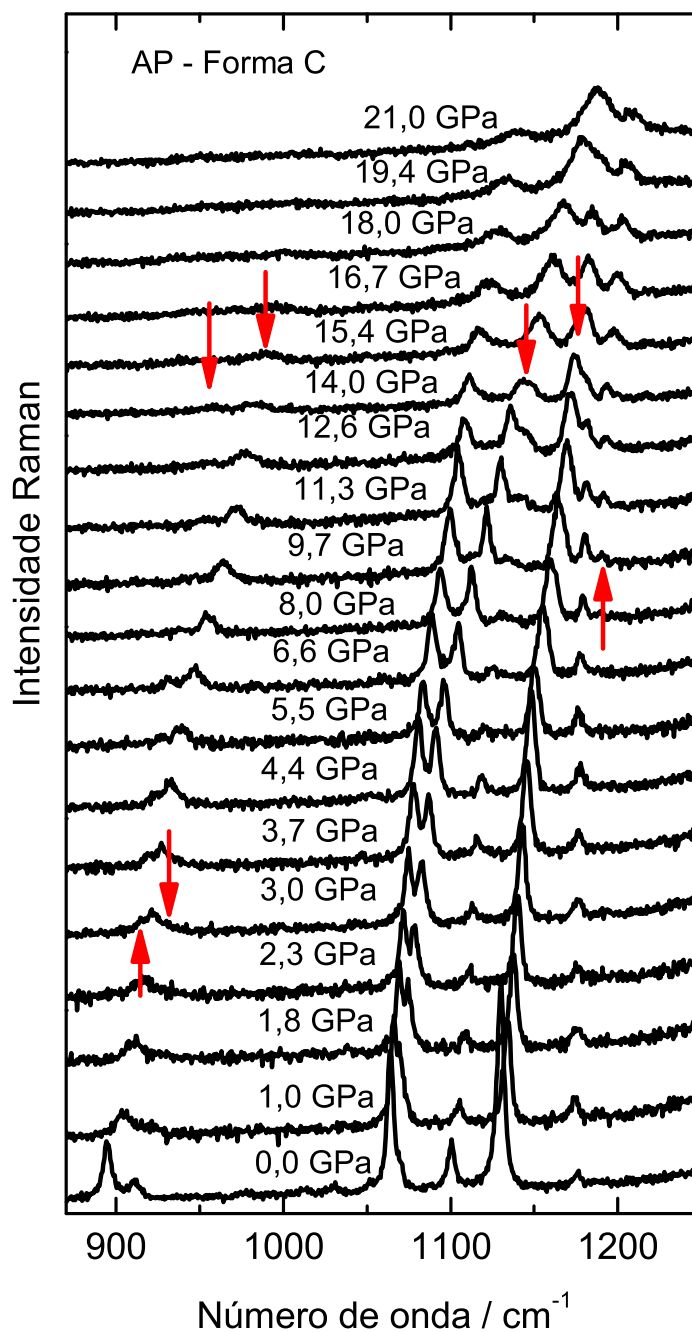


Figura 48: Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 870-1250  $\text{cm}^{-1}$ .

De Gelder *et al.* [98] observou bandas Raman entre 1050 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  para a molécula de AP e às designou como sendo oriundas do *stretching* da ligação CC,  $\nu(\text{CC})$ . Neste mesmo intervalo espectral, foram verificados pelo menos quatro modos normais de vibração à pressão atmosférica cujos valores de números de onda são 1064, 1066, 1101 e



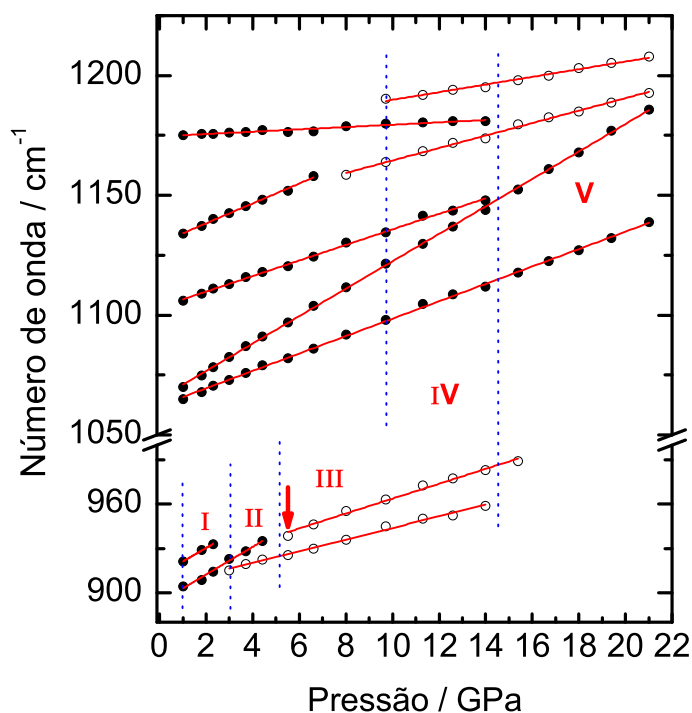


Figura 49: Número de onda *vs.* pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 48.

$1130 \text{ cm}^{-1}$  e todos eles também foram associados ao *stretching* da unidade CC. A banda de intensidade muito baixa originalmente observada em  $1176 \text{ cm}^{-1}$  foi tentativamente associada a uma mistura de *twisting-rocking* do grupo  $\text{CH}_2$  ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) a partir de resultados do ácido oléico [100], embora também possa ser associada a um *stretching* da ligação CC, uma vez que possui um deslocamento com a pressão muito baixo,  $\alpha = 0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ .

Os valores dos números de onda correspondentes a estes modos à 1,0 GPa foram localizados em 1065, 1070, 1105, 1134 e  $1174 \text{ cm}^{-1}$  como pode ser visto na Tabela 15. O efeito da pressão provocou sobre estas vibrações diversas modificações como diminuição ou ganho de intensidade, sobreposição de bandas, descontinuidade e o aparecimento de um modo. Nas intensidades das bandas Raman correspondente aos dois primeiros modos de vibração, aquela banda de menor energia diminui gradualmente de intensidade com a variação de pressão desde o valor mais baixo (0 GPa) até o valor mais alto do experimento (21,0 GPa). No entanto, a outra banda (mais energética) que aparece, aparentemente um ombro, com intensidade relativamente baixa em 0 GPa sofre um ganho de intensidade à medida que a pressão aumenta até sofrer um decréscimo por volta de 14,0 GPa (indicada pela seta), ponto no qual, chegando-se a praticamente juntar-se (sobrepor) à banda de número de onda  $1134 \text{ cm}^{-1}$  (1,0 GPa). Após este evento, a mesma volta a

ganhar intensidade até 21,0 GPa. Em relação ao comportamento das frequências destas bandas, os mesmos sofrem grandes deslocamentos com a variação da pressão e possuindo comportamento linear sendo que os valores de suas inclinações permanecem constante ( $d\omega/dP = \text{constante}$ ) até o valor mais alto do experimento em altas pressões. A Figura 49 mostra claramente a dependência dos números de onda como função da pressão ( $\omega$  vs. P). Através dessa figura percebe-se uma variação lenta nos valores de frequência para os modos 1105 e 1174 cm<sup>-1</sup>, principalmente neste último modo. Um aspecto importante é a sobreposição sofrida por elas com aqueles dois modos localizados, respectivamente, em 1070 e 1134 cm<sup>-1</sup>, que ocorre entre 14,0 e 15,4 GPa. Outro comportamento interessante é aquele manifestado pela banda centrada em 1134 cm<sup>-1</sup>, em que sua intensidade diminui desde à pressão atmosférica até 21,0 GPa e, paralelamente, foi verificado no comportamento de sua frequência uma leve descontinuidade em torno de 7,3 GPa. Próximo a 9,7 GPa surge uma banda de intensidade relativamente baixa em 1190 cm<sup>-1</sup> (ponto marcado por uma seta) que com o aumento da pressão a mesma sofre um aumento gradual na sua intensidade até 21,0 GPa. A Tabela 15 contém os principais valores das frequências experimentais e os ajustes a partir da equação 7.1 (Veja seção 7.1).

Tabela 15: Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 3,0; 5,5; 8,0; 9,7 GPa (em cm<sup>-1</sup>) e coeficientes do ajuste linear  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>/GPa)

$\omega_{exp}$ 0 GPa	$\omega_{exp}$ 1 GPa	$\alpha$ [≤ P ≤]	$\omega_{exp}$ (GPa)	$\alpha$ [≤ P ≤]	$\omega_{exp}$ (GPa)	$\alpha$ [≤ P ≤]	Classificação
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$							
			915 (3,0)	4,0 [3,0;14]			
894	904	9,36 [1,0;4,4]	938 (5,5)	5,0 [5,5;15,4]			$\rho(\text{CH}_2)$
911	921	9,14 [1,0;2,3]					$\rho(\text{CH}_2)$
1064	1065	3,63 [1,0;21]					$\nu(\text{CC})$
1066	1070	5,72 [1,0;21]					$\nu(\text{CC})$
1101	1105	3,24 [1,0;14]					$\nu(\text{CC})$
1130	1134	4,15 [1,0;6,6]	1158 (8,0)	2,6 [8,0; 21]			$\nu(\text{CC})$
1176	1174	0,5 [1,0;14]					$\delta(\text{CH}-2)\text{tw.}-\rho$
					1190 (9,7)	1,6 [9,7;21]	

Percebe-se que o comportamento da dupla banda em torno de  $900 \text{ cm}^{-1}$  passa por vários estágios e acredita-se que isso seja razoável, pois esses tipos de vibrações,  $\rho(\text{CH}_2)$ , devem ser mais “moles” em relação às outras ( $\nu(\text{CC})$ ) dessa mesma região espectral e, possivelmente, ela venha a desempenhar um papel fundamental no processo da transição de fase sofrida pelo cristal de AP na forma C. Os grandes deslocamentos Raman ocorridos nas vibrações *stretching* da unidade CC para valores em frequência mais energéticas devem ser decorrência do aumento das interações inter-atômicas em cada molécula AP que estão diretamente relacionadas com as ligações intramoleculares e conseqüentemente proporcionando uma leve diminuição no tamanho das ligações simples CC. Assim, um decréscimo no comprimento das ligações CCC que compõem a molécula também deve ocorrer. Adicionalmente, o surgimento da banda em  $1190 \text{ cm}^{-1}$  próximo de 9,7 GPa e a sobreposição de bandas correspondentes aos *stretches* da ligação CC entre 14,0 e 15,4 GPa são fortes indicativas de modificações sofridas pela molécula de AP dentro do cristal. Vale destacar aqui que foi verificado o desaparecimento de pelo menos dois modos externos em torno de 9,7 GPa (Veja seção 9.1).

Nos estudos por espectroscopia Raman em cristais simples de ácido esteárico na forma C, L-leucina, DL-alanina, L-metionina e  $\beta$ -glicina [110, 113–116] submetidos à altas pressões foram observadas muitas modificações não somente nos modos da rede como também nos modos internos correspondentes aos *stretches* das ligações CC. Entre as mudanças inferidas nestes cristais orgânicos podem ser destacadas aquelas como variação de intensidade nas bandas, o aparecimento e desaparecimento de modos, sobreposição de bandas e fortes descontinuidades seguidas de mudanças no valores de  $d\omega/dP$ . Os fortes efeitos da pressão sobre as propriedades desses cristais foram associados às várias transições de fase estruturais e conformacionais.

Como puderam ser observados, os efeitos da pressão hidrostática sobre as propriedades vibracionais do cristal de AP na forma C na região dos modos internos evidenciou diversas anomalias nos espectros Raman. Das principais mudanças, podem ser destacadas aquelas ocorridas na dupla banda associada à deformação do  $\text{CH}_2$ , as quais foram observadas inicialmente entre 0 e 1,0 GPa e que vem a fortalecer a previsão da transição de fase de primeira ordem já discutida na seção 9.1; as mudanças próximo à 3,0 GPa (fase I para II) devem estar relacionadas às modificações na configuração da molécula; a mudança em torno de 5,5 GPa (fase II para III) deve estar ligada à outra (segunda) transição de primeira ordem mencionada anteriormente (9.1); a mudança por volta de 9,7 GPa (fase III para fase IV) evidenciada pelo aparecimento de um modo, que provavelmente seja devido a mais uma transição de primeira ordem como já mencionada na seção 9.1; e mudança

próximo à 14,0 GPa (fase IV $\rightarrow$ V) que muito provavelmente esteja ligada a uma mudança conformacional (proveniente de uma rotação) sofrida pela molécula de AP.

### 9.3 Região espectral entre 1390 e 1680 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 50 mostra os espectros Raman do cristal de AP na forma C na região espectral entre 1390 e 1680  $\text{cm}^{-1}$  sob vários valores de pressão (0-21,0 GPa). Os espectros Raman para a região 1250-1390  $\text{cm}^{-1}$  não são mostrados em consequência do modo de vibração do tipo *stretching* do CC do diamante que é extremamente intenso e aparece exatamente nesta mesma região. Nessa região espectral foram observadas seis bandas Raman à pressão atmosférica e a classificação das mesmas foi relacionada com os resultados da literatura. A partir dos ajustes nestas bandas foram identificados os seguintes números de onda 1422, 1439, 1457, 1467, 1484 e 1641  $\text{cm}^{-1}$ . Dessa forma, com exceção do último modo, todos eles foram designados às deformações do tipo *scissoring* do  $\text{CH}_2$  ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) e, talvez, alguns deles sejam associados ao *scissoring* do  $\text{CH}_3$  ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) da própria molécula de AP [98, 102]. O modo normal com número de onda em 1641  $\text{cm}^{-1}$  foi classificado como sendo proveniente da vibração do tipo *stretching* da carboníla,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , conforme resultado obtido por espectroscopia Raman em ácido oléico [6].

A aplicação da pressão provoca efeitos interessantes nessa região espectral nas bandas observadas em 1422, 1439, 1457 e 1467  $\text{cm}^{-1}$ , que são refletidos na variação de intensidade e mudanças nos valores de  $d\omega/dP$ ; e estes podem ser melhor interpretados através do gráfico dos números de onda *vs.* pressão mostrado na Figura 51. O número de onda da primeira banda sofre um salto, inicialmente entre 0 e 1,0 GPa deslocando-se para 1414  $\text{cm}^{-1}$  ( 8  $\text{cm}^{-1}$ ) e, a partir deste ponto, passa por uma forte descontinuidade em torno de 5,5 GPa, mas continuando a deslocar-se para valores de menores número de onda ( $d\omega/dP < 0$ ), ou seja, apresenta um *red shift* (deslocamento das bandas para freqüências mais baixas). É possível que este comportamento esteja associado ao acoplamento deste modo com alguma vibração associada às ligações de hidrogênio, mas para se confirmar esta tal hipótese haverá necessidade de se realizar cálculos de primeiros princípios, que fica como perspectiva de trabalho futuro. Em seguida, têm-se algo bem interessante no comportamento das duas bandas consecutivas centradas em 1439 e 1457  $\text{cm}^{-1}$  (0 GPa) pois as suas freqüências sofrem uma descontinuidade por volta de 5,5 GPa seguida de mudanças nos valores de  $d\omega/dP$  e, a partir desta pressão, elas passam a perder intensidade de forma gradual à medida que a pressão aumenta até desaparecerem completamente em torno de 14,0 GPa, indicado com uma seta na Figura 51.

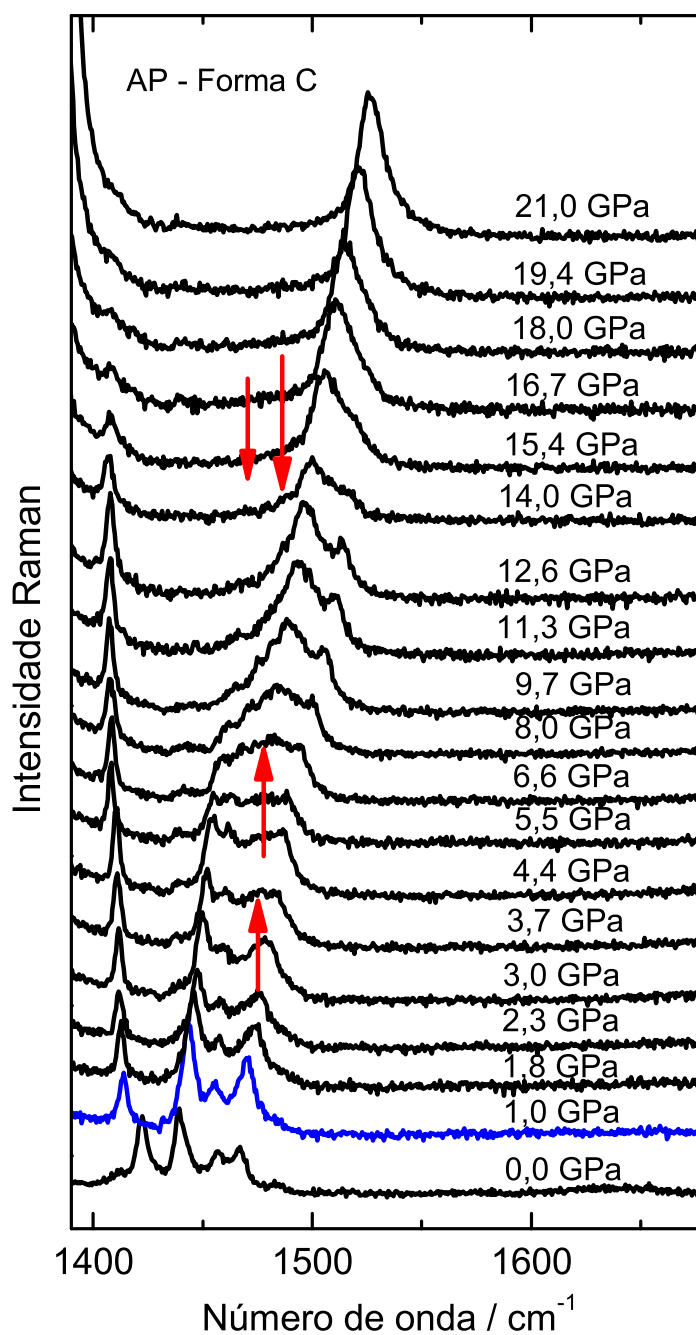


Figura 50: Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 1390-1680  $\text{cm}^{-1}$ .

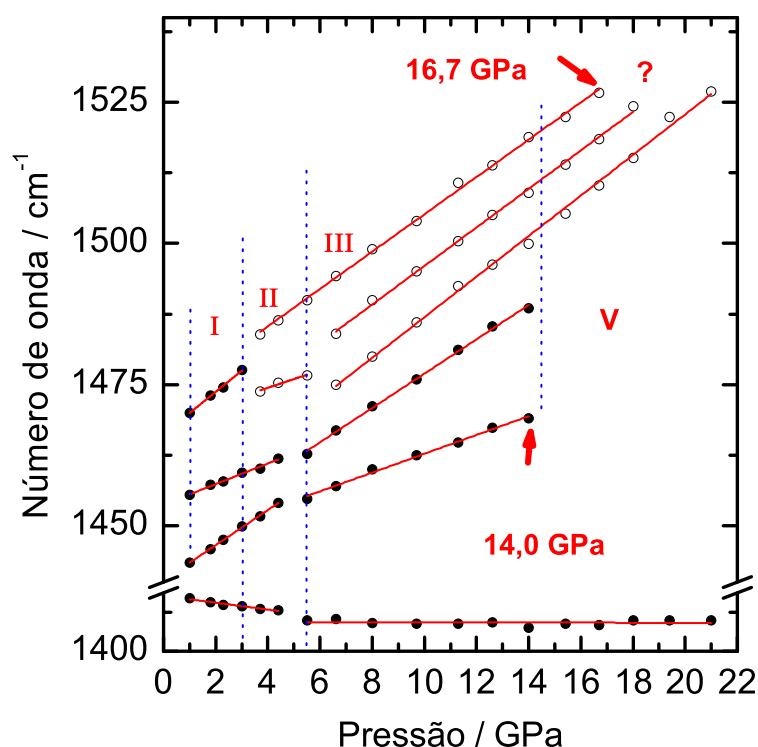


Figura 51: Número de onda *vs.* pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 50.

Em 3,7 GPa aparece uma nova banda localizada em torno de  $1474 \text{ cm}^{-1}$  (Veja Tabela 16) e que, logo depois, próximo à 5,5 GPa divide-se (marcado com uma seta) em duas novas bandas com números de onda em  $1475$  e  $1484 \text{ cm}^{-1}$  (fase III). O modo de menor energia ganha intensidade de maneira gradual com a variação da pressão até o valor extremo do experimento (21,0 GPa). No entanto, o modo de maior energia perde intensidade até desaparecer em 17 GPa. Acredita-se que estas bandas sofram tais modificações em suas intensidades em virtude das mudanças na molécula de AP, principalmente para valores acima de 16,7 GPa. Outro aspecto que vale a pena mencionar aqui é em relação ao comportamento da banda centralizada em  $1467 \text{ cm}^{-1}$  (0 GPa). Em relação a sua intensidade, até por volta de 12,6 GPa, não foi observada nenhuma modificação significativa, porém, para valores acima disso, ocorre uma diminuição gradual até sofrer uma sobreposição da banda vizinha por volta de 16,7 GPa. Adicionalmente, a partir da análise do seu comportamento em função da pressão ( $\omega$  *vs.*  $P$ ), observou-se um salto (forte descontinuidade) entre 3,0 e 3,7 GPa. Finalmente, as bandas de intensidades muito baixa centralizadas em  $1484$  e  $1641 \text{ cm}^{-1}$  (0 GPa) não foram observadas em 1,0 GPa (Veja Tabela 16).

Tabela 16: Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 3,7; 5,5; 6,6 GPa (em cm<sup>-1</sup>) e coeficientes do ajuste linear  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>/GPa)

$\omega_{exp}$ 0 GPa	$\omega_{exp}$ 1 GPa	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	$\omega_{exp}$ (GPa)	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	Classificação
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$					
1422	1414	-0,9 [1,0;4,4]	1408 (5,5)	-0,008 [5,5;21]	$\delta(\text{CH}_{2ou3})_{scis.}$
1439	1443	3,1 [1,0;4,4]	1455 (5,5)	-1,67 [5,5;14]	$\delta(\text{CH}_{2ou3})_{scis.}$
1457	1455	1,82 [1,0;4,4]	1462 (5,5)	3,0 [5,5;21]	$\delta(\text{CH}_{2ou3})_{scis.}$
			1474 (3,7)	1,54 [3,7;5,5]	
			1475 (6,6)	3,6 [6,6;21]	
			1484 (6,6)	3,4 [6,6;18]	
1467	1470	3,75 [1,0;3,7]			$\delta(\text{CH}_{2ou3})_{scis.}$
1484			1484 (3,7)	3,3 [3,7;16,7]	$\delta(\text{CH}_{2ou3})_{scis.}$
1641					$\nu(\text{C=O})$

Foram observadas fortes mudanças no comportamento das bandas Raman e seus respectivos valores de números de onda do cristal de AP na forma C na região espectral 1390-1680 cm<sup>-1</sup>. Como esta região em sua maioria corresponde aos modos de vibração associados às deformações do grupo CH<sub>2</sub> e demonstraram-se ser muito sensíveis ao aumento da pressão, então tais mudanças devem estar ligadas à mobilidade da molécula dentro da célula unitária do cristal. Conseqüentemente, podem estar relacionadas com as transições de fase estruturais previstas através dos modos da rede cristalina, uma vez que, observaram-se fortes modificações em pelo menos três pontos diferentes de pressão (fase I→II, fase II→III e fase III→V), como destacado pelas linhas pontilhadas na Figura 51.

Outro aspecto importante são as fortes mudanças ocorridas por volta de 14,0 GPa, as quais se refletem por meio do desaparecimento de dois modos e que coincidiram com as anomalias observadas na região espectral 870-1250 cm<sup>-1</sup>, também em torno de 14,0 GPa. Este fato deve estar associado com rotações sofridas pela molécula devido às novas acomodações dentro do cristal.

Várias mudanças nos espectros Raman sob altas pressões, também na região dos modos internos, envolvendo vibrações como deformações do grupo CH<sub>2</sub> (ou CH<sub>3</sub>) dos cristais de vários aminoácidos foram observadas [112–114] e estas, consideradas como

consequência de transições de fase sofridas pelos cristais.

## 9.4 Região espectral entre 2800 e 3120 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros Raman na região de alta de alta frequência (2800-3120  $\text{cm}^{-1}$ ) em função da pressão para os vários valores de pressão estão apresentados na Figura 52. Geralmente, as bandas contidas nesta mesma região espectral de vários cristais orgânicos são atribuídas às vibrações dos stretches dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> e seus comportamentos sob altas pressões podem ser sensíveis a mobilidade da molécula ao ponto de permitir inferir sobre mudanças conformacionais dentro do cristal ou talvez até mesmo estrutural [112, 116].

Nesta região do espectro foram identificadas 9 bandas Raman (à pressão atmosférica) cujos modos normais de vibração e suas respectivas classificações estão apresentados na Tabela 17. Inicialmente é importante salientar a diferença no número de modos normais no espectro Raman em 1,0 GPa com relação àquele correspondente à pressão atmosférica, sendo que o mesmo foi ajustado com um modo a mais. Este fato sugere que o cristal pode realmente estar sofrendo uma modificação estrutural no intervalo 0-1,0 GPa, como já previsto na seção 9.1.

À pressão atmosférica observam-se duas bandas centradas em 2848 e 2873  $\text{cm}^{-1}$ , ambas de intensidade muito baixa, as quais foram tentativamente associadas às vibrações do tipo *stretching* simétrico das unidades, respectivamente, CH<sub>2</sub>,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , e CH<sub>3</sub>,  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , com auxílio de estudos nos ácidos graxos oléico e esteárico [49, 100]. As posições destas bandas em 1,0 GPa são razoavelmente modificadas para 2859 e 2881  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 4,4 e 5,5 GPa é observado em ambas uma forte descontinuidade e mudança nos valores de  $d\omega/dP$ , seguida da diminuição de suas intensidades até desaparecem completamente em torno de, respectivamente, 8,0 GPa e 12,6 GPa (indicado por uma seta). O comportamento do número de onda de todas as bandas na região 2800-3120  $\text{cm}^{-1}$  em função da pressão é mostrado no gráfico da Figura 53.

Mais adiante é possível visualizar claramente uma banda bem intensa originalmente localizada em 2882  $\text{cm}^{-1}$ , a qual foi tentativamente classificada como uma vibração *stretching* assimétrico da unidade CH<sub>2</sub>,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , e que pode ser encontrada também na molécula de ácido esteárico [49]. O aumento da pressão de 0 para 1,0 GPa nesta banda proporcionou um deslocamento positivo de 12  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega = 2994 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma pequena diminuição de intensidade. No entanto, acima de 1,0 GPa a mesma banda sofre um certo



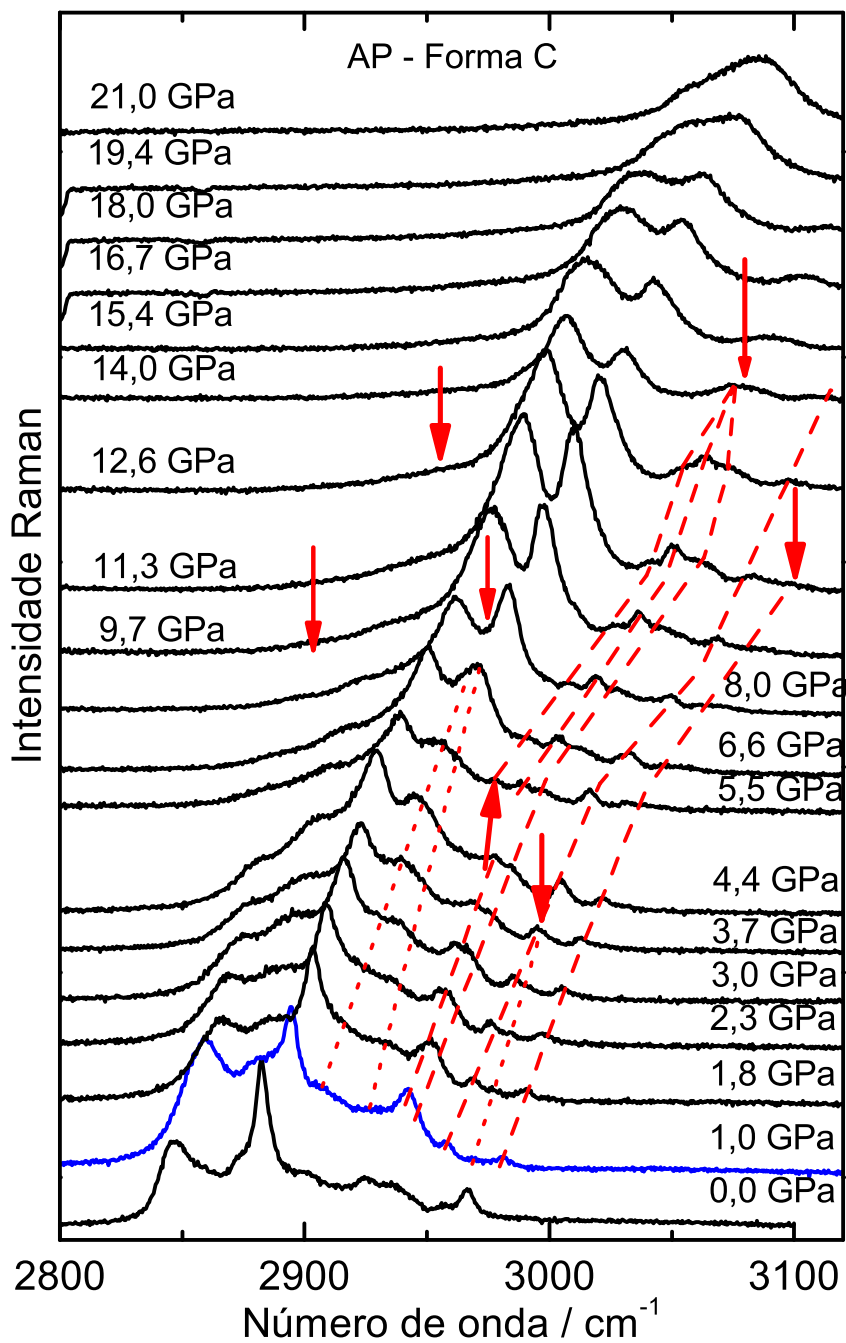


Figura 52: Espectros Raman do cristal de AP na forma C em função da pressão para a região espectral 2800-3120  $\text{cm}^{-1}$ .

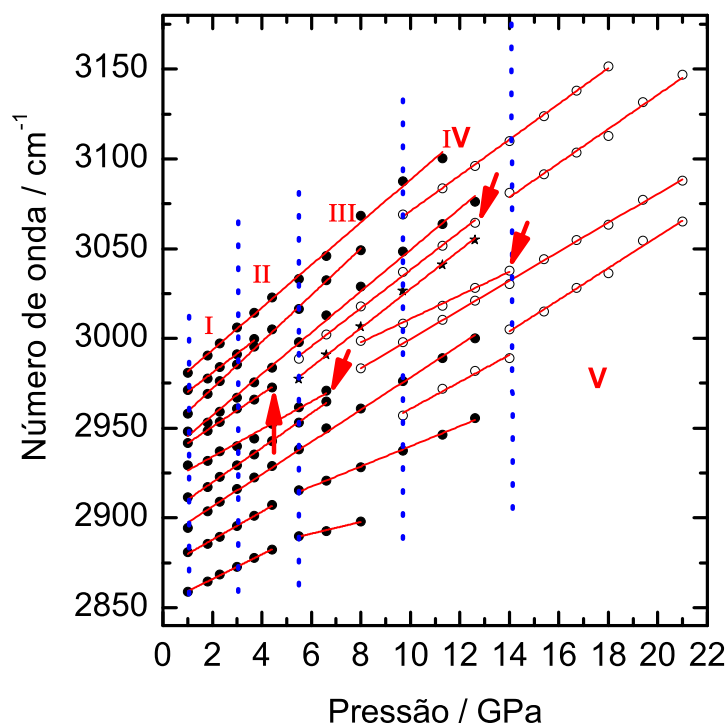


Figura 53: Número de onda *vs.* pressão para modos do AP na forma C correspondente à mesma região espectral da figura 52.

ganho na intensidade até o intervalo 12,6 - 14,0 GPa e, logo após, volta a perder intensidade. Neste mesmo intervalo ela sofre descontinuidade e um aumento significativo na sua largura de linha até 21,0 GPa. Próximo a esta banda, em 9,7 GPa, aparece um novo pico com número de onda em  $2957 \text{ cm}^{-1}$  e que logo depois desaparece em 14,0 GPa.

Na pressão atmosférica tem-se uma banda centrada em  $2900 \text{ cm}^{-1}$  quase imperceptível por causa de sua baixa intensidade e a mesma foi tentativamente designada como vibração *stretching* simétrico do grupo  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , similar à molécula de L-leucina [104]. Porém, em 1,0 GPa seu número de onda passa para  $2911 \text{ cm}^{-1}$ . O seu comportamento a partir deste ponto é manifestado pelo aumento da intensidade e uma forte descontinuidade por volta de 6,6 GPa. Ainda neste valor, ocorre um *overlap* dessa banda sobre uma banda vizinha originalmente observada em  $2929 \text{ cm}^{-1}$  (1,0 GPa), como pode ser visto com clareza e indicado por uma seta direcionada para baixo na Figura 52. A evolução destas bandas é acompanhada por duas linhas pontilhadas e também indicada com uma seta na Figura 53, fase III. Retornando-se ao comportamento da banda  $2911 \text{ cm}^{-1}$ , porém, a partir do intervalo 12,6 - 14,0 GPa e agora como uma banda degenerada, é muito clara a diminuição de sua intensidade e do aumento de sua largura de linha. Foi possível verificar ainda mais uma sobreposição à uma banda prevista em  $2999$

cm<sup>-1</sup> (8,0 GPa) próximo à 14,0 GPa, o que pode ser melhor visualizado com uma seta direcionada para baixo (e inclinada) na Figura 53. Todo este conjunto de modificações muito provavelmente sejam reflexos das transições de fase já previstas através da análise do comportamento dos modos da rede e dos modos internos do cristal em estudo.

Tabela 17: Valores experimentais ( $\omega_{exp}$ ) da frequência dos modos do AP na forma C em 0; 1,0; 5,5; 8,0; 9,7; 14 GPa (em cm<sup>-1</sup>) e coeficientes do ajuste linear  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>/GPa)

$\omega_{exp}$ 0 GPa	$\omega_{exp}$ 1 GPa	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	$\omega_{exp}$ (GPa)	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	$\omega_{exp}$ (GPa)	$\alpha$ [ $\leq P \leq$ ]	Classificação
$\omega = \omega_0 + \alpha \cdot P$							
2848	2859	6,9 [1,0;4,4]	2890 (5,5)	8,8 [5,5;8,0]			$\nu_s(\text{CH}_2)$
2873	2881	7,84 [1,0;4,4]	2915 (5,5)	5,6 [5,5;12,6]			$\nu_s(\text{CH}_3)$
					2957 (9,7)	7,5 [9,7;14,0]	
					3005 (14,0)	8,8 [14,0;21,0]	
2882	2894	9,0 [1,0;12,6]					$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2900	2911	9,6 [1,0;6,6]					$\nu_s(\text{CH}_3)$
2924	2942	9,2 [1,0;4,4]	2989 (5,5)	10,6 [5,5;12,6]	3081 (14,0)	9,5 [14,0;21,0]	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	2929	7,7 [1,0;6,6]	2893 (8,0)	8,1 [8,0;21,0]			
			2977 (5,5)	10,9 [5,5;12,6]			
			2999 (8,0)	6,5 [8,0;14,0]			
2936	2848	11,5 [1,0;12,6]					$\nu(\text{CH})$
2942	2958	13,0 [1,0;8,0]			3069 (9,7)	10 [9,7;18,0]	$\nu(\text{CH})$
2956	2971	10,7 [1,0;3,7]					$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2966	2981	11,9 [1,0;11,3]					$\nu(\text{CH})$

Em seguida, no espectro Raman à pressão atmosférica verifica-se a presença de um conjunto de três bandas, de intensidades muito baixas, centradas em 2924, 2936 e 2942 cm<sup>-1</sup>, as quais aparecem consideravelmente deslocadas no espectro à 1,0 GPa (Veja Tabela 17). Segundo o estudo realizado na L-leucina [104], vibrações localizadas

próximas a estes números de onda são associadas aos movimentos do tipo *stretches* das unidades químicas do CH e  $\text{CH}_2$ , por isso, a primeira banda foi atribuída ao *stretching* simétrico do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , enquanto que as outras duas foram designadas à vibração do tipo *stretching* do CH,  $\nu(\text{CH})$  (Veja Tabela 17). No comportamento da primeira destas bandas foram observadas pelo menos duas descontinuidade, sendo uma entre 4,4 e 5,5 GPa e a outra no intervalo 12,6-14,0 GPa, o que pode claramente ser visto e destacado pelas setas na Figura 53. Em 5,5 GPa observa-se o surgimento de uma nova banda em  $2977 \text{ cm}^{-1}$  (pontos diferenciados com estrelas) de muito baixa intensidade e que logo depois desaparece em torno de 14,0 GPa em consequência de ser sobreposta pela banda anteriormente observada em  $2924 \text{ cm}^{-1}$  (pontos diferenciados com estrelas). Em relação à segunda banda vizinha verifica-se um comportamento bem distinto, pois com o aumento da pressão ela possui certo ganho de intensidade, mas quando alcança o valor de 14,0 GPa é inteiramente sobreposta pela primeira delas. Em consequência dessa sobreposição, em 14,0 GPa (ponto marcado por uma seta larga) têm-se uma única banda degenerada de perfil largo que permanece praticamente inalterado até 21,0 GPa. As linhas tracejadas na Figura 52 ajudam visualizar com maior clareza a evolução das três bandas. Adicionalmente, percebe-se que o modo normal de vibração correspondente à terceira banda ( $2942 \text{ cm}^{-1}$ ), além de sofrer uma forte descontinuidade em 8,0 - 9,7 GPa com mudança significativa no valor de  $d\omega/dP$ , agrega mudanças importantes como perda de intensidade e aumento na largura de linha com a variação da pressão.

A penúltima banda do espectro à 0 GPa, com intensidade muito baixa, observada em  $2956 \text{ cm}^{-1}$  foi descrita como sendo uma vibração do tipo *stretching* assimétrico do  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ , como na molécula de ácido oléico [100]. Nenhuma mudança significativa foi observada na sua intensidade com o aumento da pressão, mas verificou-se uma variação muito rápida em seu deslocamento no intervalo 1,0 - 3,7 GPa e a sobreposição da mesma por sua banda vizinha da esquerda ( $2942 \text{ cm}^{-1}$ ) em 3,7 GPa (marcada por uma seta na Figura 52).

Finalmente, tem-se uma banda de intensidade relativa muito baixa de número de onda localizado em  $2966 \text{ cm}^{-1}$  que, baseando-se num estudo por espectroscopia Raman na L-cisteína [14], foi considerada como uma vibração *stretching* da ligação CH,  $\nu(\text{CH})$ . O comportamento desta banda não é muito diferente de outras bandas analisadas anteriormente na região de alta frequência. Verificou-se um grande deslocamento Raman ( $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 11,9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) no número de onda e uma leve diminuição gradual na sua intensidade desde 0,0 GPa até aproximadamente em 11,3 GPa (fase IV), onde a mesma desaparece definitivamente. Isto pode ser visto na Figura 9.7 (ponto marcado por uma

seta) e no gráfico do número de onda como função da pressão na Figura 9.8.

Mudanças drásticas também foram verificadas nos espectros Raman de alguns cristais de aminoácidos tanto na região dos modos externos quanto nos modos internos de alta frequência, sob condições extremas de pressão [4,5,11]. Por exemplo, as bandas Raman da região de alta frequência (2750-3150  $\text{cm}^{-1}$ ) do cristal de L-leucina submetido à variação da pressão entre 0 e 0,46 GPa, envolvendo *stretches* das unidades CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, sofreram fortes modificações as quais foram manifestadas por meio da diminuição de intensidade de todas as bandas, assim como, o aparecimento de um modo normal de vibração no intervalo 2750-2850  $\text{cm}^{-1}$  em 0,46 GPa. Acima deste valor até 5,15 GPa também observaram-se drásticas mudanças como grandes deslocamentos nos valores dos números de onda ou *blue shift* (deslocamento das bandas para frequências mais altas), fortes descontinuidades seguidas de mudanças nos valores de  $d\omega/dP$ , variações nas intensidades relativas das bandas, aumento na largura de linha, *splitting* de uma banda em 0,8 GPa e a sobreposição de algumas bandas [114].

Outro exemplo que vale a pena destacar é o estudo Raman desenvolvida no cristal de L-metionina sob altas pressões no intervalo 0-5,0 GPa. Dentre as mudanças pronunciadas observadas nos espectros Raman, podemos mencionar aquelas presentes nas bandas de alta frequência (2780 - 3080  $\text{cm}^{-1}$ ) contendo *stretches* dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, como: i) queda de intensidade de algumas bandas de forma gradual, principalmente em 0-1,8 GPa, e que se prolongam ao valor máximo do experimento; ii) embora aconteça o desaparecimento de bandas, o surgimento delas é superior em vários intervalos de pressão, inclusive bem superior ao da fase original; iii) ocorrência de fortes descontinuidades com mudanças de inclinações, principalmente nos intervalos: 1,0-2,0 GPa e 2,0-3,0 GPa; iv) assim como a sobreposição de duas bandas logo acima de 2900  $\text{cm}^{-1}$  por volta de 2,5 GPa [113].

Por último, como exemplo de fortes mudanças nos espectros Raman para a região de alta frequência (2800 - 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) envolvendo movimentos *stretches* nas unidades CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> tem-se o estudo em dois polimorfos da L-cisteína (ortorrômbico e monoclinico) sob variação da pressão desde a pressão atmosférica até 6,5 GPa [112]. Naquele trabalho observaram-se mudanças no número de modos com o aumento da pressão e variações de intensidades nas bandas devido às transições de fase sofridas pelo cristal e fortes descontinuidades no comportamento dos números de onda em função da pressão acompanhadas de mudança de inclinação nas curvas  $d\omega/dP$  de todos os modos normais [112].

Novamente, no que diz respeito ao comportamento dos espectros Raman da região

de alta frequência dos aminoácidos citados acima submetidos à variação da pressão hidrostática, foram observadas grandes modificações e todas elas foram associadas às mudanças na configuração da molécula, bem como, na estrutura do cristal. Inclusive, algumas dessas mudanças espectrais que coincidiram com aquelas ocorridas nos modos de baixa frequência foram correlacionadas às modificações pronunciadas nos modos intermoleculares.

De acordo com o exposto acima, somos induzidos a formar a hipótese de que todo aquele conjunto de modificações espectrais na região de alta frequência do cristal de AP na forma C em várias faixas de valores em pressão, certamente sejam decorrentes de uma série de modificações ocorridas na mobilidade da molécula, tentando adaptar-se às novas configurações que acontecem de forma gradual dentro do cristal. Estas mudanças conduziram à saltos nas frequências, sobreposição de bandas e fortes descontinuidades seguidas de mudanças nas inclinações das retas ( $d\omega/dP$ ) em praticamente todos os modos normais em diversas faixas de pressão. Deve-se lembrar ainda que várias mudanças nos espectros da região dos modos externos em diversos intervalos de pressão bem próximos ou igualmente aos verificados nos modos internos da região de alta frequência, foram observadas.

## 9.5 Conclusões

Foram apresentados nesta etapa os resultados de espectroscopia Raman do cristal de AP na forma C variando a pressão até 21,0 GPa no intervalo espectral entre 25-3120  $\text{cm}^{-1}$ . Todas as bandas a pressão atmosférica foram identificadas tentativamente com a ajuda de resultados publicados na literatura sobre espectros Raman em condições ambiente de alguns ácidos graxos de estrutura molecular similar e de dois aminoácidos. No que diz respeito à estabilidade do cristal, constatou-se modificações muito fortes nos espectros Raman em função da pressão hidrostática e com características bem peculiares ao ponto de promover uma série de transições de fase no cristal. Todas essas modificações espectrais foram reveladoras tanto nos modos da rede cristalina (intermoleculares) quanto nos modos internos (intramoleculares) e as mesmas devem ser decorrentes de várias mudanças estruturais e conformacionais sofridas pelo cristal. Estas mudanças, conseqüentes da variação da pressão, estão relacionadas com os grandes deslocamentos praticamente em todos os modos, às visíveis mudanças de intensidade nos picos Raman, com o aparecimento e desaparecimento de modos vibracionais, às divisões e sobreposições de bandas, à uma série de descontinuidades e saltos nos valores de frequência acompanhados de

mudanças de inclinações ( $d\omega/dP$ ). Os grandes deslocamentos em praticamente todos os modos normais de vibração devem ser devido à diminuição gradual das dimensões das ligações químicas. Aqueles ocorridos nos modos Raman internos indicam que o aumento da pressão resulta em um aumento das interações das ligações simples entre os átomos CC e conseqüentemente em uma diminuição nos comprimentos das ligações CCC.

Dentre os aspectos relacionados às fortes mudanças ocorridas nos modos intermoleculares e intramoleculares com a evolução da pressão, podemos destacar:

1. No intervalo 0-1,0 GPa, foi observado o surgimento e ao mesmo tempo o desaparecimento de modos tanto na região da rede cristalina quanto na região dos modos internos; modificações notáveis nas intensidades em praticamente todas as bandas foram observadas; deslocamentos consideráveis também ocorreram nos modos normais de vibração, principalmente nos modos internos da região associada aos *stretches* do grupo CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>; além disso, verificou-se claramente um *red shift* na banda originalmente centrada em 1422 cm<sup>-1</sup>;
2. Na intersecção das fases I e II (3,0 GPa) até próximo de 5,5 GPa (fase II), observaram-se leves mudanças nas intensidades de várias bandas em toda a região espectral; aconteceu novamente o aparecimento, bem como o desaparecimento de alguns modos na região da rede e na região dos modos internos, evento que ocorreu inclusive com a dupla banda proveniente das deformações da unidade CH<sub>2</sub>,  $\rho(\text{CH}_2)$ ; a sobreposição de frequências em praticamente todas as regiões é outro fator que vem a fortalecer as evidências das transições; saltos e discontinuidades abruptas seguidas de mudanças nos valores de  $d\omega/dP$  também foram muito presentes em toda a região espectral;
3. Na passagem da fase II para a III (5,5 GPa) até em torno de 9,7 GPa (fase III), ocorreram fortes mudanças nas intensidades de várias bandas Raman dos modos externos e dos modos correspondentes à região de alta frequência, assim como, o desaparecimento de dois modos normais de vibração em ambas as regiões; a sobreposição de duas bandas de alta frequência seguida de uma salto foi observado; o surgimento de um modo normal na região de média frequência (1390-1680 cm<sup>-1</sup>) e mais dois modos em alta frequência também são evidências que ajudam a fortalecer as hipóteses sobre as transições de fase; é notável também a presença de saltos e discontinuidades acompanhadas por variações nos valores de  $d\omega/dP$ ;
4. Acima de 9,7 GPa até por volta de 14,0 GPa (fase IV) observaram-se muitas mu-

danças pronunciadas nas bandas relacionadas aos modos internos como aquelas entre 870 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  traduzidas no aparecimento da banda localizada em 1190  $\text{cm}^{-1}$  à 9,7 GPa, sobreposição de duas bandas, ao passo que acontece o desaparecimento da banda de menor energia do duplo modo em torno de 970  $\text{cm}^{-1}$  (14,0 GPa), o qual provavelmente seja associado ao movimento do tipo *rocking* do  $\text{CH}_2$ ; no intervalo 1420 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  foi possível observar uma rápida diminuição na intensidade de duas bandas até desaparecerem completamente próximo à 14,0 GPa; em contraste, verificou-se um certo aumento nas intensidades de duas bandas de altas frequências até 14,0 GPa; na região de alta frequência foi verificado o desaparecimento de 6 modos normais em torno (e dentro) do intervalo 11,3 - 14,0 GPa, além de fortes descontinuidades por volta de 13,4 GPa; por outro lado, das modificações verificadas nas bandas da rede, percebeu-se apenas uma diminuição rápida na intensidade da banda localizada em 96  $\text{cm}^{-1}$  (1,0 GPa);

5. Finalmente, na última faixa de pressão caracterizada como fase V (acima de 14,0 GPa), o que se verificou nos espectros da região da rede cristalina foi a diminuição de intensidade muito rápido das duas bandas restantes (“sobreviventes”), ao ponto delas desaparecerem definitivamente para valores acima de 18,0 GPa; no que refere-se aos modos internos notou-se variações muito nítidas no perfil de todas as bandas Raman como aumento significativo na largura linha e aumento e/ou diminuição nas suas intensidades; algo interessante também ocorreu no modo de maior energia do duplo modo próximo de 970  $\text{cm}^{-1}$  (14,0 GPa) e com o mais energético entre aqueles de mais alta frequência em 3109  $\text{cm}^{-1}$  (14,0 GPa), pois vão a zero, respectivamente, em 16,7 GPa e 19,4 GPa.

Assim, a partir desta análise conclui-se que o efeito da pressão sobre o cristal de AP na forma C provoca uma série de modificações abruptas das mais variadas, as quais não deixam margem para dúvidas de que ele esteja sofrendo uma seqüência de transições de fase. Estas transições foram separadas como segue: entre 0 e 1,0 GPa o cristal de AP provavelmente sofra uma transição de primeira ordem; da fase I→II (3,0 GPa) até próximo de 5,5 GPa a molécula deve estar sofrendo diversas modificações tentando se rearranjar à nova configuração dentro do cristal conseqüentemente de rotações e/ou rearranjos nos dímeros; na passagem da fase II→III (5,5 GPa) até próximo de 9,7 GPa, há fortes evidências de mudanças conformacionais sofridas pela molécula; ao passar da fase III→IV (9,7 GPa) possivelmente esteja ocorrendo uma mudança estrutural no cristal; as mudanças ocorridas somente nos modos internos de IV→V (14,0 GPa) muito provavelmente estejam relacionadas com mudanças conformacionais da molécula e



que sejam decorrentes de rotações; algumas modificações observadas acima de 18,0 GPa podem ser o início de um processo de perda da cristalinidade do material, mas de modo a permitir que o cristal volte a sua estrutura original à pressão atmosférica.

Finalmente, a medida do espectro Raman do cristal após a compressão (pressão atmosférica) mostrou que o cristal retorna à sua fase original.

## Perspectivas Futuras

Como perspectivas de trabalhos futuros sugere-se:

1. O estudo através da técnica de difração de raios-X com a variação da temperatura e pressão será útil na determinação das estruturas das novas fases previstas neste trabalho para os cristais de ácido esteárico e ácido palmítico na forma C;
2. O estudo da estabilidade dos cristais de ácido palmítico e esteárico na forma  $B_m$  (monoclínica) submetidos à variação de temperatura e de pressão por meio das técnicas de espalhamento Raman e difração de raios-X poderá revelar possíveis transições de fase;
3. Medidas de análise térmica por meio de DSC em baixas e altas temperaturas também serão úteis para corroborar os resultados que constam nesta tese e os de outros trabalhos futuros;
4. O desenvolvimento de cálculos ab initio para se obter as frequências dos modos normais de vibração dos ácidos palmítico e esteárico poderá ajudar numa identificação e classificação mais precisas;
5. A tentativa na obtenção de outras formas polimórficas a partir do método da cristalização por evaporação lenta do solvente orgânico e o estudo de suas estabilidades termodinâmicas podem ser desenvolvidos;
6. Medidas de propriedades dielétricas como permissividade relativa em função da temperatura para avaliar sua estabilidade e o momento de dipolo na fase líquida, poderão ser úteis na caracterização dos ácidos palmítico e esteárico.

## Trabalhos publicados (ou desenvolvidos) durante o doutorado

1. Andressa H. de Moraes Batista, Francisca S. O. Ramos, Tiago P. Braga, Cleanio L. Lima, **Francisco F. de Sousa**, Eduardo B. D. Barros, J. Mendes Filho, Aldenor S. de Oliveira, Jackson R. de Sousa, Antoninho Valentini, Alcineia C. Oliveira, *Mesoporous  $MA_2O_4$  ( $M=Cu, Ni, Fe$  or  $Mg$ ) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of  $CO_2$* . Applied Catalysis. A, General 382 (2010) 148.
2. **Francisco F. de Sousa**, P. T. C. Freire, G. D. Saraiva, J. A. Lima Jr., P. Alcantara Jr., F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, *Pressure-induced phase transitions in stearic acid C form*. Vibrational Spectroscopy, 2010 (doi: 10.1016/j.vibspec.2010.06.008).
3. G. D. Saraiva, J. A. Lima Jr., **Francisco F. de Sousa**, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, *Temperature dependent Raman scattering study of L-ascorbic acid*. Vibrational Spectroscopy, 2010 (doi: 10.1016/j.vibspec.2010.09.006).
4. C. Luz Lima, G. D. Saraiva, P. T. C. Freire, M. Maczka, W. Paraguassu, **Francisco F. de Sousa**, J. Mendes Filho, *Temperature-induced phase transformations in  $Na_2WO_4$  and  $Na_2MoO_4$  crystals*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010 (doi: 10.1002/jrs.2759).
5. Anderson L. Pinheiro, Antonio N. Pinheiro, Antoninho Valentini, J. Mendes Filho, **Francisco F. de Sousa**, Jackson R. de Sousa, Maria da Graça C. Rocha, Pascal Bargiela, Alcineia C. Oliveira, *Analysis of coke deposition and study of the structural features of  $MA_2O_4$  catalysts for the dry reforming of methane*. Catalysis Communications 11 (2009) 11.
6. **Francisco F. de Sousa**, Sanclayton G. C. Moreira, Shirsley J. dos Santos da Silva, Jordan Del Nero, P. Alcantara Jr., *Dielectric Properties of Oleic Acid in Liquid Phase*. Journal of Bionanoscience 3 (2009) 139.

7. Andressa H. M. Batista, **Francisco F. de Sousa**, Sara B. Honorato, Alejandro P. Ayala, J. Mendes Filho, F. W. de Sousa, A. N. Pinheiro, J. C. S. Araujo, R. F. Nascimento, Alcineia C. Oliveira, *Ethylbenzene to chemicals: Catalytic conversion of ethylbenzene into styrene over metal-containing MCM-41*. Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical 315 (2009) 86.
8. R. M. Freire, **Francisco F. de Sousa**, A. L. Pinheiro, E. Longhinotti, J. Mendes Filho, Alcemira C. Oliveira, Paulo de Tarso C. Freire, Alejandro P. Ayala, Alcineia C. Oliveira, *Studies of catalytic activity and coke deactivation of spinel oxides during ethylbenzene dehydrogenation*. Applied Catalysis. A, General 359 (2009) 165.
9. Aldenor S. de Oliveira, Santiago J. S. Vasconcelos, Jackson R. de Sousa, **Francisco F. de Sousa**, J. Mendes Filho, Alcineia C. Oliveira, *Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: activity and deactivation studies*. Chemical Engineering Journal (2010) aceito.
10. Santiago J. S. Vasconcelos, **Francisco F. de Sousa**, M. G. C. Rocha, Pascal Bargiela, J. Mendes Filho, Alcineia C. Oliveira, *Gas-phase dehydration of glycerol over nanocasted oxides: activity and selectivities studies*. Catalysis Communications (2010) aceito.
11. G. D. Saraiva, W. Paraguassu, M. Maczka, P. T. C. Freire, **Francisco F. de Sousa**, J. Mendes Filho, *Temperature-dependent Raman scattering studies on  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  disodium dimolybdate*. Journal of Raman Spectroscopy (2010) aceito.
12. **Francisco F. de Sousa**, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, A. C. Oliveira, E. Longhinotti, P. H. M. de Vasconcelos, G. D. Saraiva, S. G. C. Moreira, P. Alcantara Jr., *Effect of the palmitic and linolenic acid impurities on the electric and dielectric properties of oleic acid*. Journal of Molecular Liquids (2010) submetido.
13. **Francisco F. de Sousa**, G. D. Saraiva, P. T. C. Freire, J. A. Lima Jr, P. Alcantara Jr., Alcineia C. Oliveira, J. Mendes Filho, *Pressure-induced phase transition in palmitic acid: C form*, 2011, a submeter.
14. **Francisco F. de Sousa**, P. T. C. Freire, G. D. Saraiva, P. Alcantara Jr., F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, *Phase transitions undergone by stearic acid C form at low temperatures*, 2011, a submeter.
15. G. D. Saraiva, I. Zanella, **Francisco F. de Sousa**, J. P. M. Feitosa, J. Mendes Filho, P. Alcantara Jr, A. G. Souza Filho, *Resonance Raman spectroscopy study of*

*fatty acid adsorbed on carbon nanotubes*, 2011, a submeter.

## Referências

- [1] VAND, V.; AITKEN, A.; CAMPBELL, R. K. Crystal structure of silver salts of fatty acids. *Acta Crystallographica*, v. 2, p. 398-403, 1949.
- [2] ABRAHAMSSON, S.; SYDOW, E. V. Variation of unit-cell dimensions of a crystal form of long normal chain carboxylic acids. *Acta Crystallographica*, v. 7, p. 591-592, 1954.
- [3] LOMER, T. R.; SPANSWICK, R. M. A new crystalline form of lauric acid. *Acta Crystallographica*, v. 14, p. 312-313, 1961.
- [4] HAYASHI, S.; UMEMURA, J. Infrared spectroscopic evidence for the coexistence of two molecular configurations in crystalline fatty acids. *Journal of Chemical Physics*, v. 63, p. 1732-1740, 1975.
- [5] KOBAYASHI, M.; KOBAYASHI, T.; ITOH, Y.; SATO, K. Polytypism in n-fatty acids and low-frequency Raman spectra: Stearic acid B form. *Journal of Chemical Physics*, v. 80, p. 2897, 1984.
- [6] KOBAYASHI, M.; KANEKO, F.; SATO, K.; SUZUKI, M. Vibrational spectroscopic study on polymorphism and order-disorder phase transition in oleic acid. *Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 6371, 1986.
- [7] KANEKO, F.; KOBAYASHI, M.; KITAGAWA, Y.; MATSUURA, Y. Structure of stearic acid E form. *Acta Crystallographica*, C46, p. 1490-1492, 1990.
- [8] KANEKO, F.; YAMAZAKI, K.; KITAGAWA, K.; KIKYO, T.; KOBAYASHI, M.; KITAGAWA, Y.; MATSUURA, Y.; SATO, K.; SUSUKI, M. Structure and Crystallization Behavior of the  $\beta$  Phase of Oleic Acid. *Journal of Chemical Physics B*, v. 101, p. 1803-1809, 1997.
- [9] MORENO, E.; CORDOBILLA, R.; CALVET, T.; LAHOZ, F. J.; BALANA, A. I. The C form of n-hexadecanoic acid. *Acta Crystallographica*, C62, p. o129-o131, 2006.
- [10] MORENO, E.; CORDOBILLA, R.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; GBA-BODE, 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*, v. 31, p. 947-957, 2007.

[11] BENAGES, R.; BAYES, L.; CORDOBILLA, R.; MORENO, E.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A. A Comparative Study of Several Techniques to Obtain Fatty Acid Nanoparticles: Palmitic Acid. *Crystal Growth and Design*, v. 9, p. 1762, 2009.

[12] URL: <http://www.isaude.net/pt-BR/noticia/5337/ciencia-e-tecnologia/universidade-desenvolve-iltro-solar-fator-100-por-meio-de-nanotecnologia>, Acessado em 14/05/2010.

[13] URL: <http://www.agropalma.com.br/default.aspx?pagid=DPDGNMPM&navid=48>, Acessado em 14/05/2010.

[14] MORAIS, A. V. *Caracterização dos Óleos de Andiroba, Copaíba, Babaçu e Buriti*. Dissertação (Mestrado), UFPA, Pará. 1996.

[15] ALBUQUERQUE, M. L. S. *Propriedades Vibracionais do Óleo de Buriti (Mauritia flexuosa L.)*. Dissertação (Mestrado), UFC, Ceará. 2003.

[16] SILVA, R. *Estudo das Propriedades Ópticas de Absorção e Fotoluminescência do Ácido Oleico Diluído com Beta-Caroteno*. Dissertação (Mestrado), UFPA, Pará. 2004.

[17] SOUSA, F. F. *Propriedades Dielétricas do Óleo de Palma Extraído no Pará e Determinação do Momento de Dipolo do Ácido Oleico*. Dissertação (Mestrado), UFPA, Pará. 2005.

[18] BICALHO, F. S. *Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli (Metacrilato de Metila) modificados com Óleo de Buriti (mauritia Flexuosa)*. Dissertação (Mestrado), UFPA, Pará. 2006.

[19] PASSOS, J. P. R. *Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido Oleico/Beta Caroteno*. Dissertação (Mestrado), UFPA, Pará. 2007.

[20] MARTINS, H. S. *Estudo Solvatocromismo em Líquidos Moleculares Orgânicos via Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica*. Dissertação (Mestrado), UFPA, Pará. 2007.

[21] UIEARA, M. *Lipídeos*. 2003. Disponível em: <http://qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/colaboracoes/fat free.html#> Acessado em 09/04.

[22] GIESE, J. *Food Technology* - Especial Report. 1996.

[23] REMEDIOS, C. M. R.; NUNES, E. C. B.; CABRAL, A. J. F.; DEL NERO, J.; Alcantara Jr., P.; MOREIRA, S. C. G. 2006 17° CBECIMat, Foz do Iguazu, PR, Brasil,

2006.

[24] QUIJANO, J. A. T. Óleo de Palma: Um Fruto Natural. *Óleos & Grãos*, p. 19-22, Mar/Abr 2007.

[25] SOUSA, F. F.; FREIRE, P. T. C.; MENDES FILHO, J.; OLIVEIRA, A. C.; LONGHINOTTI, E.; VASCONCELOS, P. H. M.; SARAIVA, G. D.; MOREIRA, S. G. C. MOREIRA; ALCANTARA JR. P. *Journal of Molecular Liquids*, 2010. Submetido.

[26] BELADA, M. C. R.; CAMPOS, M. A. P. Ácidos graxos essenciais em nutrição: uma visão atualizada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 11, p. 5-33, 1991.

[27] MORETTO, E.; FEIT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. Varela, 1998.

[28] SWERN, D. E. *Structure and composition of fats and oils*. J. Wiley, 1979. v. 1.

[29] CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*, v. 31, p. 563, 2007.

[30] CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, p. 388-392, 2009.

[31] WENDEL, M.; RÖSSEL, T.; BERGMANN, S.; OTTO, S.; RAGALLER, M.; ZIMMERMANN, T.; KONOPKE, R.; KOCH, T.; HELLER, A. R. Impact of total parenteral nutrition including omega-3 fatty acids on the regulation of plasma lipoproteins and glycaemic control after major abdominal surgery. *e-SPEN*, v. 2, p. e103, 2007.

[32] FELDMAN, D.; SHAPIRO, M. M.; Banu, D.; Fuks, C. Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials*, v. 18, p. 201-216, 1989.

[33] PARÉ, C.; LAFLEUR, M. Formation of liquid ordered lamellar phases in palmitic acid/cholesterol system. *Langmuir*, v. 17, p. 5587-5594, 2001.

[34] SARI, A. Thermal reliability test of some fatty acids as PCMs used for solar thermal latent heat storage applications. *Energy Conversion and Management*, v. 44, n. 14, p. 2277-2287, 2003.

[35] SARI, A. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability. *Applied Thermal Engineering*, v. 25, n. 14-15, p. 2100-2107, 2005.



- [36] PILLAI, O.; PANCHAGNULA, R. Influence of Pretreatment with Fatty Acids on Permeation across Rat Skin. *Journal of Pharmacological and Biophysical Research*, v. 17, n. 6, p. 289-297, 2004.
- [37] ZHENG, C. J.; YOO, J. S.; LEE, T. G.; CHO, H. Y.; KIM, Y. H.; KIM, W. G. Fatty acid synthesis is a target for antibacterial activity of unsaturated fatty acids. *FEBS Letters*, v. 579, p. 5157-5162, 2005.
- [38] MENENDEZ, J. A.; VELLON, L.; COLOMER, R.; LUPU, R. Oleic acid, the main monounsaturated fatty acid of olive oil, suppresses Her-2/*neu* (erbB-2) expression and synergistically enhances the growth inhibitory effects of trastuzumab (Herceptin<sup>TM</sup>) in breast cancer cells with Her-2/*neu* oncogene amplification. *Annals of Oncology*, v. 16, p. 359-371, 2005.
- [39] ROWAT, A. C.; KITSON, N.; THEWALT, J. L. Interactions of oleic acid and model stratum corneum membranes as seen by 2H NMR. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 307, n. 2, p. 225-231, 2006.
- [40] RANA, S.; GALLO, A.; SRIVASTAVA, R. S.; MISRA, R. D. K. On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: Functionalization, conjugation and drug release kinetics. *Acta Biomaterialia*, v. 3, n. 2, p. 233-242, 2007.
- [41] JIAN-GUANG, Y.; Yuang-lin, Z.; Okamoto, T.; Ichino, R.; Kiodo, M. A new method for preparing hydrophobic nano-copper powders. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 7638-7642, 2007.
- [42] MOGNASCHI, E. R.; CHIERICO, A. Associating behaviour of pure polar liquids: dielectric properties of heptadecanoic and nonadecanoic acids. *Molecular Physics*, v. 68, p. 241-247, 1989.
- [43] MOGNASCHI, E. R.; LABORANTI, L. M. Associating behaviour of pure polar liquids: dielectric properties of lauric acid. *Journal de Physique II*, v. 4, n. 9, p. 1469-1475, 1994.
- [44] MOGNASCHI, E. R.; LABORANTI, L. M.; CHIERICO, A. Associating behaviour of pure polar liquids : dielectric properties of caprylic acid. *Journal de Physique II*, v. 3, n. 8, p. 1271-1277, 1993.
- [45] MOGNASCHI, E. R.; LABORANTI, L. M. Association of pure polar liquids: dielectric properties of docosanoic acid. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 92, p. 3367-3369, 1996.

- [46] SOUSA, F. F.; MOREIRA, S. G. C.; SANTOS DA SILVA, S. J.; DEL NERO, J.; ALCANTARA JR., P. Dielectric Properties of Oleic Acid in Liquid Phase. *Journal of Bionanoscience*, v. 3, n. 2, p. 139-142, 2009.
- [47] KIRKWOOD, J. G. The Dielectric Polarization of Polar Liquids. *Journal of Chemical Physics*, v. 7, p. 911-919, 1939.
- [48] ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S. C. G. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa*) oil. *Vibrational Spectroscopy*, v. 33, p. 127-131, 2003.
- [49] NEUBERT, R.; RETTIG, W.; WARTEWIG, S.; WEGENER, M.; WIENHOLD, A. Structure of stratum corneum lipids characterized by FT-Raman spectroscopy and DSC. II. Mixtures of ceramides and saturated fatty acids. *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 89, p. 3-14, 1997.
- [50] BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J. Determination of the total unsaturation in vegetable oils by Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate calibration. *Macromolecules*, v. 36, p. 9678-9680, 2003.
- [51] NEUBERT, R.; RAITH, K.; RAUDENKOLB, S.; WARTEWIG, S. Thermal degradation of ceramides as studied by mass spectrometry and vibrational spectroscopy. *Analytical Communications*, v. 35, p. 161-164, 1998.
- [52] HÖLTJE, M.; FÖRSTER, T.; BRANDT, B.; ENGELS, T.; RYBINSKIB, W. V.; HÖLTJEC, H. D. Molecular dynamics simulations of stratum corneum lipid models: fatty acids and cholesterol. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, v. 1511, p. 156-167, 2001.
- [53] OHTA, N.; HATTA, I. Interaction among molecules in mixtures of ceramide/stearic acid, ceramide/cholesterol and ceramide/stearic acid/cholesterol. *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 115, p. 93-105, 2002.
- [54] BARRAU, S.; DEMONT, P.; PEREZ, E.; PEIGNEY, A.; LAURENT, C.; LACABANNE, C. Effect of Palmitic Acid on the Electrical Conductivity of Carbon Nanotubes-Epoxy Resin Composites. *Vibrational Spectroscopy*, v. 11, p. 99-105, 2006.
- [55] BASSIL, A.; PUECH, P.; LANDA, G.; BACSA, W.; BARRAU, S.; DEMONT, P.; LACABANNE, C.; PEREZ, E.; BACSA, R.; FLAHAUT, E.; PEIGNEY, A.; LAURENT, C. Spectroscopic detection of carbon nanotube interaction with amphiphilic molecules in epoxy resin composites. *Journal of Applied Physics*, v. 97, 2005.

- [56] CHEN, C. S.; CHEN, X. H.; XU, L. S.; YANG, Z.; LI, W. H. Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive. *Carbon*, v. 43, p. 1660-1666, 2005.
- [57] AGO, H.; AZUMI, R.; OHSHIMA, S.; ZHANG, Y.; KATAURA, H.; YUMURA, M. STM study of molecular adsorption on single-wall carbon nanotube surface. *Chemical Physics Letters*, v. 383, p. 469-474, 2004.
- [58] SYDOW, E. Von On the structure of the crystal form B' of *n*-pentadecanoic acid. *Acta Crystallographica*, v. 7, p. 823-826, 1954.
- [59] SATO, K.; OKADA, M. Growth of large single crystals of stearic acid from solution. *Journal of Crystal Growth*, v. 42, p. 259-263, 1977.
- [60] ZERBI, G.; MINONI, G.; TULLOCH, A. P. Conformational mapping of fatty acids in ordered and disordered phases: A spectroscopic study. *Journal of Chemical Physics*, v. 78, p. 5853-5862, 1983.
- [61] ZERBI, G.; CONTI, G.; MINONI, G.; PISON, S.; BIGOTTO, A. Premelting phenomena in fatty acids: an infrared and Raman study. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 9, n. 9, p. 2386-2393, 1987.
- [62] VOGEL-WEILL, C.; CORSET, J. Spectres infrarouge et Raman de l'acide stéarique et d'une série d'acides gras forme C: modes de squelette, couplage des modes longitudinaux acoustiques (LAM1, LAM3) avec les modes dans le plan de la liaison hydrogène du dimère en dessous de  $700\text{ cm}^{-1}$ . *Spectrochimica Acta Part A*, v. 51, p. 2357-2377, 1995.
- [63] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. UNESP, 1996. São Paulo-SP.
- [64] MCHALE, J. L. *Molecular Spectroscopy*. 1<sup>a</sup> ed: Prentice Hall, 1998. Upper Saddle River, New Jersey.
- [65] LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. 1<sup>a</sup> ed.: John Wiley & Sons Ltd., 2002. England.
- [66] HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4<sup>a</sup> ed.: John Wiley & Sons Ltd., 2004. England.
- [67] LI-CHAN, E. C. Y. *The applications of Raman spectroscopy in food science*. Elsevier B.V., 1996.
- [68] PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S. Itrahigh pressure diamond-anvil cell and several

semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Review of Scientific Instruments*, v. 46, p. 973-982, 1975.

[69] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Review of Modern Physics*, v. 55, p. 65-108, 1983.

[70] FORMAN, R. A.; PIERMARINI, G. J.; BARNETT, J. D.; BLOCK, S. Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence. *Science*, v. 176, p. 284-285, 1972.

[71] PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S.; BARNETT, J. D.; FORMAN, R. A. Calibration of the pressure dependence of the R<sub>1</sub> ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, v. 46, p. 2774-2780, 1975.

[72] DUSTAN, D. J.; SPAIN, I. L. Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 22, p. 913, 1989.

[73] DUSTAN, D. J.; SPAIN, I. L. Technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 22, p. 923, 1989.

[74] MAO, H. K.; BELL, P. M.; SHANER, J. W.; STEINBERG, D. J. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *Journal of Applied Physics*, v. 49, p. 3276, 1978.

[75] CHERVIN, J.-C.; CANNY, B.; BESSON, J. M.; PRUZAN, P. A Diamond Anvil Cell for IR Microspectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, v. 66, p. 2595-2598, 1995.

[76] KLOTZ, S.; CHERVIN, J.-C.; MUNSCH, P.; LE MARCHAND, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, v. 42, p. 75413-75419, 2009.

[77] GOTO, M.; ASADA, E. Form Super A-lauric acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 51, p. 70, 1978.

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

[79] SYDOW, E. von On the structure of the crystal form B' of *n*-pentadecanoic acid. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 16, p. 1947, 1947.

[80] KOBAYASHI, T.; KOBAYASHI, M.; TADOKORO, H. Polymorphism in *n*-Fatty Acids and Vibrational Spectra: New Modifications (A<sub>2</sub> and A<sub>2</sub>' Forms) of Even-Numbered

- n-Fatty Acids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 104, p. 193-206, 1984.
- [81] SYDOW, E. von On the structure of the crystal form B of stearic acid. *Acta Crystallographica*, v. 8, p. 557-560, 1954.
- [82] MALTA, V.; CELOTTI, G.; ZANNETTI, R.; MARTELLI, A. F. Crystal structure of the C form of stearic acid. *Journal of the Chemical Society B*, v. 49, p. 548-553, 1971.
- [83] SYDOW, E. von. On the structure of the crystal form A' of *n*-pentadecanoic acid. *Acta Crystallographica*, v. 7, p. 529-532, 1954.
- [84] SYDOW, E. von. On the structure of the crystal form A' of *n*-pentadecanoic acid. *Acta Crystallographica*, v. 8, p. 845-846, 1955.
- [85] GOTO, M.; ASADA, E. The Crystal Structure of the A'-form of Tridecanoic Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 53, p. 2111, 1980.
- [86] GOTO, M.; ASADA, E. The crystal structure of the B'-form of heptadecanoic acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 57, p. 1145, 1984.
- [87] BOND, A. D. On the crystal structures and melting point alternation of the *n*-alkyl carboxylic acids. *New Journal of Chemistry*, v. 28, p. 104-114, 2004.
- [88] SYDOW, E. von On the structure of the crystal form C' of *n*-hendecanoic acid. *Acta Crystallographica*, v. 8, p. 810-813, 1955.
- [89] ABRAHAMSSON, S.; LUDÉN, B.-M. The crystal structure of isostearic acid. *Acta Crystallographica*, B28, p. 2562-2567, 1972.
- [90] KANEKO, F.; SAKASHITA, H.; KOBAYASHI, M.; KITAGAWA, Y.; MATSUURA, Y.; SUZUKI, M. Double-layered polytypic structure of the E form of octadecanoic acid, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*, C50, p. 247-250, 1994.
- [91] VERMA, A. R. Interferometric studies of the slip phenomena in the growth of palmitic acid crystals. *Acta Crystallographica*, v. 7, p. 270-271, 1954.
- [92] AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill, 1958.
- [93] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. *Normal Mode Determination in Crystals*. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 101, p. 253-290, 1981.
- [94] BENTO, I. C. V.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; MORENO, A. J. D.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. High temperature phase transition in

- monohydrated L-asparagine crystal. *Solid State Communications*, v. 141, p. 29-32, 2007.
- [95] LIMA, R. J. C.; FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; MOREIRA, R. L. Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 32, p. 751-756, 2001.
- [96] MORENO, A. J. D.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; ARAÚJO SILVA, M. A.; GUEDES, I.; MENDES FILHO, J. Pressure-induced phase transitions in monohydrated l-asparagine aminoacid crystals. *Solid State Communications*, v. 103, p. 655-658, 1997.
- [97] TEIXEIRA, A. M. R.; FREIRE, P. T. C.; MORENO, A. J. D.; SASAKI, J. M.; AYALA, A. P.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. High-pressure Raman study of l-alanine crystal. *Solid State Communications*, v. 116, p. 405-409, 2000.
- [98] DE GELDER, J.; DE GUSSEM, K.; VANDENABEELE, P.; MOENS, L. Reference database of Raman spectra of biological molecules. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, p. 1133-1147, 2007.
- [99] VERGOTEN, G.; FLEURY, G. Overall and lattice vibrations of fatty acids. 1-C form of stearic acid. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 12, p. 206-210, 1982.
- [100] VOGEL-WEILL, C.; GRUGER, A. Etude de la conformation des acides n-nonanoïque, Z et E-9 octadecenoïques à 90 K par spectrométries infrarouge et Raman II - Etude de la conformation des chaînes hydrocarbonées des acides Z et E-9 octadecenoïques à 90 K par spectrométrie infrarouge et Raman. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 52, p. 1737-1755, 1996.
- [101] MENDELSON, R.; MOORE, D. J. Vibrational spectroscopic studies of lipid domains in biomembranes and model systems. *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 96, p. 141-157, 1998.
- [102] BEATTIE, J. R.; BELL, S. E. J.; MOOS, B. W. A critical evaluation of Raman spectroscopy for the analysis of lipids: Fatty acid methyl esters. *Lipids*, v. 39, p. 407-419, 2004.
- [103] TANDON, P.; FÖRSTER, G.; NEUBERT, R.; WARTEWIG, S. Phase transitions in oleic acid as studied by X-ray diffraction and FT-Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, v. 524, p. 201-215, 2000.
- [104] FAÇANHA FILHO, P. F. F.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, K. C. V.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A.; PIZANI, P. S. High temperature Raman spectra of L-leucine crystals. *Brazilian Journal of Physics*, v. 38, p. 131-137, 2008.

- [105] BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Physical Review B*, v. 28, p. 1928, 1983.
- [106] LIMA, R. J. C.; FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. Temperature-dependent Raman study of L-arginine hydrochloride monohydrate single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, p. 625-630, 2002.
- [107] LIMA JR., J. A.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, R. J. C.; MORENO, A. J. D.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. Raman scattering of L-valine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 36, p. 1076-1081, 2005.
- [108] MIGLIORI, A.; MAXTON, P. M.; CLOGSTON, A. M.; ZIRNGIEBL, E.; LOWE, M. Anomalous temperature dependence in the Raman spectra of l-alanine: Evidence for dynamic localization. *Physical Review B*, v. 38, p. 13464-13467, 1988.
- [109] FAÇANHA FILHO, P. F. Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2007.
- [110] GORYAINOV, S. V.; KOLESNIK, E. N.; BOLDYREVA, E. V. A reversible pressure-induced phase transition in  $\beta$ -glycine at 0.76 GPa. *Physica B*, v. 357, p. 340-347, 2005.
- [111] KOLESOV, B. A.; MINKOV, V. S.; BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, T. N. Phase transitions in the crystals of L- and DL-cysteine on cooling: intermolecular hydrogen bonds distortions and the side-chain motions of thiol-groups. 1. L-cysteine. *Journal of Chemical Physics B*, v. 112, p. 12827-12839, 2008.
- [112] MINKOV, V. S.; GORYAINOV, S. V.; BOLDYREVA, E. V.; GÖRBITZ, C. H. Raman study of pressure-induced phase transitions in crystals of orthorhombic and monoclinic polymorphs of L-cysteine: dynamics of the side chain. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 1748-1758, 2010.
- [113] LIMA JR., J. A.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; LEMOS, V.; MENDES FILHO, J.; PIZANI, P. S. High pressure Raman spectra of L-methionine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 39, p. 1356-1363, 2008.
- [114] FAÇANHA FILHO, P. F.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; LEMOS, V.; MENDES FILHO, J.; PIZANI, P. S.; ROSSATTO, D. Z. Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 40, p. 46-51, 2009.
- [115] DE SOUSA, F. F.; FREIRE, P. T. C.; SARAIVA, G. D.; LIMA JR., J. A.; ALCANTARA JR., P.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. Pressure-induced phase transitions

in stearic acid C form. *Vibrational Spectroscopy*, v. 54, n. 2, p. 118-122, 2010.

[116] BELO, E. A.; LIMA JR., J. A.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; BORDALLO, H. N.; POLIAN, A. High-pressure Raman spectra of racemate dl-alanine crystals. *Vibrational Spectroscopy*, v. 54, n. 2, p. 107-111, 2010.