



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**



**ESTUDO DO POLIMORFISMO DO ÁCIDO PALMÍTICO SOB VARIAÇÃO
DA POLARIDADE DO SOLVENTE**

DIEGO COELHO ABREU

**IMPERATRIZ – MA
Dezembro-2017**

Diego Coelho Abreu

**ESTUDO DO POLIMORFISMO DO ÁCIDO PALMÍTICO SOB VARIAÇÃO
DA POLARIDADE DO SOLVENTE**

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. FRANCISCO FERREIRA DE SOUSA

Co-orientador: Prof^o. Dr. PEDRO DE FREITAS FAÇANHA FILHO

IMPERATRIZ – MA
Dezembro-2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

ABREU, DIEGO COELHO.

ESTUDO DO POLIMORFISMO DO ÁCIDO PALMÍTICO SOB VARIAÇÃO
DA POLARIDADE DO SOLVENTE / DIEGO COELHO ABREU. - 2017.
80 f.

Coorientador(a): Pedro de Freitas Façanha Filho.

Orientador(a): Francisco Ferreira de Sousa.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do
Maranhão, Campus Bom Jesus, 2017.

1. Polaridade. 2. Polimorfismo. 3. Solvente. I. de
Sousa, Francisco Ferreira. II. Façanha Filho, Pedro de
Freitas. III. Título.

Membros da Comissão julgadora da defesa de dissertação de **Diego Coelho Abreu** apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz, 02 de dezembro de 2017

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa (Orientador)
UNIFESPA e PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (Co-orientador)
PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos
PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Tarciso Silva de Andrade Filho
PPGQ/Unifesspa

Dedico aos meus pais, Aloísio Manoel Andrade Abreu e Ivoneide Coelho de Brito Severo, que com seu amor, cuidado, carinho e dedicação; me permitiram caminhar até aqui.

A minha esposa Andréia Costa Matias Abreu, pelo amor, carinho, paciência e suporte em todos os momentos; sem você eu não conseguiria. Ao meu filho Enzo Rafael Matias Abreu, por gerar em mim a vontade de contribuir cientificamente a construção de um futuro melhor.

Aos meus Irmãos, Dailson Coelho Abreu, Kamilla Coelho Abreu e Felipe Dias Severo, pelo carinho e amor com o qual sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Ao Criador Supremo pela misericórdia e permissão de me tornar cada vez mais útil à sociedade na qual estou inserido.

A minha família pelo apoio incondicional que me foi dado durante o curso, pelo suporte nos momentos de crise e por sempre depositar confiança no meu trabalho.

A Francisco Ferreira de Sousa pela orientação competente desenvolvida ao longo do trabalho.

Ao professor Dr. Pedro Freitas Façanha Filho pela co-orientação e acolhida no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER) do PPGCM.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pelas valiosas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho desde o início até alcançar a versão final.

A todos os professores do PPGCM; Dr. Alysson Steimacher, Dra. Franciana Pedrochi, Dr. Ricardo Jorge Cruz, Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro, Dr. Marcio José Barbosa e Dra Luzeli Moreira da Silva.

A toda equipe do LER pelos momentos de muito trabalho e confraternização ao longo desses dois anos.

A minha turma Luana Alves, Valéria Matos, Francisco Marcelo, Francisco Tauvânio, Jardel Bruno, Nayara e Ronilson; pela amizade e apoio.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Tocantins – IFTO, *Campus* Colinas do Tocantins, pela liberação parcial das atividades docentes e suporte financeiro.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA, *Campus* Açailândia, pela liberação parcial das atividades docentes e suporte financeiro.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, pela estrutura e suporte técnico-científico necessário para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os funcionários da UFMA pelo brilhante trabalho.

Esta dissertação é o resultado de um trabalho desenvolvido coletivamente.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”

Louis Pasteur

“A imaginação é mais importante que o conhecimento.”

Albert Einstein

“O oposto de uma verdade profunda, pode ser uma verdade ainda mais profunda.”

Niels Bohr

RESUMO

O ácido palmítico (AP) é um ácido graxo saturado com uma estrutura molecular $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$, comumente encontrado em gorduras animais e vegetais. Pode cristalizar nas formas $A_{\text{triclinico}}$, B_o , B_m , C , E_o e E_m com sistemas cristalinos do tipo triclinicos, ortorrômbico e monoclinicos. Neste trabalho, amostras policristalinas de AP foram obtidas a partir da técnica de evaporação lenta em solventes com diferentes polaridades. A caracterização polimórfica desses cristais foi realizada utilizando as espectroscopias Raman e no infravermelho, bem como por meio de calorimetria exploratória diferencial (CED) e difração de raios X (DRX), os parâmetros obtidos na DRX foram refinados usando o método de Rietveld. De acordo com os resultados, os cristais formados usando solventes polares com alta taxa de evaporação formam cristais com as fases E_m e C . As formas B_m e C são predominantes para solventes polares com baixa taxa de evaporação e em solvente apolar. Os espectros Raman das amostras obtidas de solventes apolares e polares com baixa taxa de evaporação, indicam deslocamentos nos modos de rede para maiores números de onda, o que pode estar associado a um alongamento nas ligações de hidrogênio ($\text{O-H}\cdots\text{O}$). Bandas em torno de 1700cm^{-1} , associadas à vibração do grupo C=O apresentam-se como *singletos* para amostras polares com alta taxa de evaporação; e como *dubletos* para as demais. Os espectros obtidos no infravermelho mostram o mesmo comportamento observado nos espectros Raman, indicando que as amostras obtidas em solventes apolares ou polares com baixa taxa de evaporação, apresentam fases diferentes das demais amostras. A análise por CED mostra a ocorrência de eventos térmicos nas amostras de solventes polares com baixa taxa de evaporação e apolares antes da fusão, atribuídas à transformação $B_m \rightarrow C$. O DRX de alta temperatura confirma os dados obtidos com análise térmica e mostra uma expansão térmica preferencial no plano (020). Assim, é evidente que a polaridade do solvente influencia diretamente no polimorfismo do AP, a taxa de evaporação do solvente também pode ser incluída como um fator relevante neste fenômeno.

Palavras-chave: Polimorfismo; Polaridade; Solvente.

ABSTRACT

Palmitic acid (PA) is a saturated fatty acid with a molecular structure $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$, commonly found in animal and vegetable fats. It can crystallize in the *A_{tricl}*, *B_o*, *B_m*, *C*, *E_o* and *E_m* forms with crystalline triclinic, orthorhombic and monoclinic systems. In this study, polycrystalline samples of PA were obtained from the technique of slow evaporation in solvents with different polarities. The characterization of these polymorphic crystals was performed using Raman spectroscopy and infrared, as well as differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD), the parameters obtained in the XRD were refined using the Rietveld method. According to the results, the crystals formed using polar solvents with high evaporation rate form crystals with the phases *E_m* and *C*. Forms *B_m* e *C* are predominant for polar solvents with low evaporation rate and in nonpolar solvents. The Raman spectra of the samples obtained from nonpolar and polar solvents with low evaporation rate indicate shifts in lattice modes for larger wave numbers, which may be associated with an elongation at the hydrogen bonds ($\text{O-H}\cdots\text{O}$). Bands around 1700 cm^{-1} , associated with the vibration of the group $\text{C}=\text{O}$ are presented as singlets for polar samples with high evaporation rate; Mode around 1700 cm^{-1} , associated with the vibration of the group $\text{C}=\text{O}$ are presented as singlets for polar samples with high evaporation rate; and as doublets to the others. The spectra obtained in the infrared show the same behavior observed in the Raman spectra, indicating that the samples obtained in nonpolar or polar solvents with low evaporation rate, showing different phases of the other samples. The DSC analysis shows the occurrence of thermal events in the samples of polar solvents with low evaporation rate and nonpolar before melting, concerning the transformation $\text{B}_m \rightarrow \text{C}$. The XRD in high temperature confirms the data obtained with thermal analysis and shows a preferential thermal expansion in the plane (020). Thus, it is evident that the polarity of the solvent directly influences the PA polymorphism, the evaporation rate of the solvent can also be included as a relevant factor in this phenomenon.

Keywords: Polymorphism; Polarity; Solvent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutural molecular do AP, cadeia numerada a partir do grupo COOH.	16
Figura 2 - Relação das conformações all-trans e gauche com as formas E _m , B _m e C, respectivamente.	18
Figura 3 - Células unitárias dos polimorfos C e E _m	19
Figura 4 - Célula unitária do polimorfo B _m	20
Figura 5 - Geometria hipotética para difração de raios X, representada por um plano com uma vista lateral. A estrutura cristalina funciona como uma grade de difração tridimensional. Adaptado da referência [46].	23
Figura 6 - a) estiramento simétrico e em b) estiramento assimétrico. Adaptado da referência [56].	27
Figura 7 - Vibrações do tipo bending: a) scissoring; b) wagging; c) twisting; e d) rocking. Adaptado da referência [56].	28
Figura 8 - Diagrama esquemático de energia do espalhamento Raman. Adaptado da referência [56].	29
Figura 9 - Esquema genérico para CED. (a) CED por fluxo de calor e em (b) CED por compensação de potência. Adaptado da referência [66].	34
Figura 10 - Curva genérica de CED, a curva A representa os dados obtidos experimentalmente, enquanto a curva B, a expectativa teórica. Adaptado da referência [69].	35
Figura 11 - Fórmulas moleculares dos solventes utilizados.	36
Figura 12 - Difratômetro Rigaku Modelo Miniflex.	37
Figura 13 - Espectrômetro triplo Princeton utilizado para as medidas de espalhamento Raman.	38
Figura 14 - Espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 80 V, utilizada nas medidas.	39
Figura 15 - DSC 60 da Shimadzu, utilizado nas medidas térmicas.	39
Figura 16 - Difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo Empyrean, utilizado nas medidas de DRX com temperatura.	40
Figura 17 - Comparação entre os padrões de difração dos cristais de AP em diferentes solventes. Os " * " identificam picos da fase B _m , enquanto os " o " da fase E _m	41
Figura 18 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APC.	43
Figura 19 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APPE.	44

Figura 20 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APD.	44
Figura 21 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APP.....	45
Figura 22 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APH.	46
Figura 23 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APE.....	46
Figura 24 - Modos de rede de 40 até 200cm ⁻¹	51
Figura 25 - Comparação dos espectros das amostras na região de 820 a 1400 cm ⁻¹	52
Figura 26 - Comparação dos modos internos de 1400 a 1500cm ⁻¹	54
Figura 27 - Comparação dos modos internos de 2800 a 3000cm ⁻¹	55
Figura 28 - Comparação dos espectros de FTIR das amostras de AP de 400 a 3000 cm ⁻¹	58
Figura 29 - Comparação dos espectros FTIR de 400 a 1000 cm ⁻¹	59
Figura 30 - Comparação dos espectros FTIR na região de 1000 a 1500cm ⁻¹	60
Figura 31 - Comparação dos espectros FTIR na região de 1600 a 1800 cm ⁻¹	61
Figura 32 - Comparação dos espectros FTIR na região de 2750 a 3000 cm ⁻¹	62
Figura 33 - Medida de CED para amostras de AP crescidos em diferentes solventes. .	64
Figura 34 - DRX em função da temperatura para APEE.	66
Figura 35 - DRX em função da temperatura para APP.	67
Figura 36 - DRX em função da temperatura para APD.	68
Figura 37 - DRX em função da temperatura para APC.	68
Figura 38 - DRX em função da temperatura para APE.....	69
Figura 39 - DRX em função da temperatura para APH.	70
Figura 40 - Plano (020) na célula unitária da fase C e B _m do AP.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais técnicas termoanalíticas, propriedades que podem ser medidas e usos comuns. Adaptada da referência [65].	33
Tabela 2 - Parâmetros de rede obtidos pelo método de refinamento de Rietveld.	42
Tabela 3 - Porcentagem das fases nas amostras.	47
Tabela 4 - Tabela de caracteres para o grupo fator C _{2h} do cristal de simetria monoclínica, adaptada da referência [82].	49
Tabela 5 - Identificação dos modos Raman para as fases C e B _m .	56
Tabela 6 - Identificação dos modos no FTIR para as fases C e B _m .	63

Sumário

1	Introdução	13
2	Revisão Bibliográfica.....	16
2.1	Ácidos graxos.....	16
2.1.1	Ácido palmítico	17
2.1.2	Polimorfismo nos AGs	20
2.2	Difração de Raios X (DRX).....	22
2.2.1	Refinamento pelo método de Rietveld	24
2.3	Vibrações moleculares	26
2.4	Espectroscopia Raman	28
2.5	Análise Térmica	32
2.5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)	33
3	Materiais e Métodos	36
3.1	Crescimento de cristais de AP.....	36
3.2	Difração de raios X em temperatura ambiente.....	37
3.3	Espectroscopia Raman	37
3.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
3.5	Calorimetria de Exploratória Diferencial (CED)	39
3.6	Difração de Raios X em função da temperatura.....	40
4	Resultados e Discussão	41
4.1	Difração de Raios X em temperatura ambiente.....	41
4.1.1	Resultados dos Refinamentos.....	42
4.1.2	Considerações sobre a Difração de Raios X à temperatura ambiente	47
4.2	Análise Vibracional.....	49
4.2.1	Espectroscopia Raman	49
4.3	Análise Térmica	64
4.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)	64
4.3.2	Difração de raio X em altas temperaturas	66
5	Conclusões	72
6	Perspectivas.....	73
7	Referências.....	74

1 Introdução

Os ácidos graxos (AGs) têm assumido papel cada vez mais significativo na pesquisa científica. Aplicações na indústria de alimentos, cosméticos e farmacêutica já são conhecidas [1, 2]. Mais recentemente foram sugeridas utilizações em outros tipos de tecnologia, como na produção de energia elétricas em células fotovoltaicas [3, 4]. Dentre os AGs, Ácido Palmítico (AP) tem ganhado destaque, por exemplo, na dispersão e funcionalização de nanotubos de carbono [5, 6], as características físico-químicas do AP, permitem que ele funcione como interface entre os nanotubos de carbono e a matrizes de resina epóxi e isso promove um aumento na condutividade elétrica [5, 6], abrindo-se uma nova perspectiva para o uso deste tipo de sistema molecular.

O crescente número de tecnologias que utilizam AGs gera uma demanda de informações relacionadas às suas características físicas, entre as quais, o polimorfismo. Esta característica foi verificada neste tipo de molécula em pesquisas anteriores [7–12]. A importância de estudos com AGs também passa pela sua participação em processos biológicos. Os AGs estão ligados à imunidade inata e à resistência à insulina [13], por exemplo. A presença de AGs em inúmeros processos metabólicos também pode estar ligada ao aparecimentos de patologias, como a diabetes *mellitos* [14], bem como à formação de placas que obstruem artérias e veias [15–17].

Os AGs são importantes para o balanço energético, biossíntese de membranas, produção de eicosanóides e outras funções especializadas do metabolismo de inúmeros organismos [18]. Nos tecidos, os ácidos graxos podem ser oxidados à acetil-CoA (β -oxidação) ou esterificados à acilglicerol, onde como triacilglicerol, constituem a forma mais eficiente de reserva calórica do organismo [16]. Muitas das propriedades funcionais das membranas são influenciadas por AGs que compõem os fosfolípidios. Os AGs saturados diminuem a fluidez das membranas, enquanto os AGs poliinsaturados promovem maior fluidez [16].

Tahin (1985) [17], descreve AGs como sendo ácidos carboxílicos encontrados na forma de ésteres, os lípidios naturais. Os AGs são substâncias orgânicas formadas por cadeias carbônicas que contêm uma extremidade hidrofóbica (CH_3 , grupo metil) e outra hidrofílica (COOH , carboxila). Podem ser classificados ainda como saturados, quando ocorrem apenas ligações do tipo σ entre os átomos de carbonos híbridos em sp^3 . Existem ainda os AGs insaturados, nos quais, ocorrem além das ligações σ , as do tipo π

entre carbonos híbridos em sp^2 . Os principais AGs saturados são o láurico, o palmítico e o esteárico; os insaturados são o oléico, o linoléico e o linolênico [20].

Estudos térmicos conduzidos por Silakhori [3] em 2014, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Malaya, em Kuala Lumpur, Malásia, mostraram que o AP quando polimerizado na forma complexa com polipirrol (PPy), cria uma forma estável, quando preparados pelo método de polimerização *in situ*. Esse compósito se mostrou promissor para armazenamento de energia solar, com rendimento maior do que os semicondutores utilizados.

O AP tem se mostrado versátil devido ao seu alto calor latente, confluência da relação fusão/solidificação; não é tóxico e sofre pequenas alterações de volume durante a fusão e solidificação [21]. Outra vantagem, é que pode ser extraído de plantas oleaginosas, permitindo o fornecimento deste composto como matéria prima para tecnologias que sejam relativamente viáveis, do ponto de vista renovável em caso de aumento da demanda.

Vale destacar que diante da crescente utilização do AP em novas pesquisas e tecnologias, o estudo das suas propriedades físicas tem se tornado essencial no decorrer dos anos. A literatura já divulgou a existência de polimorfismo nos ácidos graxos de cadeia saturada, e nessa linha, o AP apresenta várias formas polimórficas, são elas A, B, C e E. Sendo a forma C mais comum e a mais estudada [7, 10, 11].

As fases polimórficas em cristais de AGs saturados podem ser identificadas e totalmente caracterizadas pela combinação de medidas calorimétricas, de difração de raios X (DRX) em policristais, espectroscopias Raman e no Infravermelho (IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As formas B e E que pertencem aos sistemas ortorrômbico e monoclinico, respectivamente, predominam em AGs a partir do *n*-hexadecanóico ($C_{16}H_{31}O_2H$) até o *n*-eicosanóico ($C_{20}H_{39}O_2H$) [10]. Como cada polimorfo pode apresentar diferentes características, é extremamente importante identificar e caracterizar as fases polimórficas [22–25]. Desta forma, há a necessidade de elucidação dos mecanismos que podem induzir os AGs ao polimorfismo. Neste estudo os cristais de AP, foram escolhidos para serem estudados sob influência da polaridade de solventes orgânicos.

O presente estudo foi dividido em três partes, na revisão bibliográfica é realizada um levantamento sobre os aspectos relacionados ao polimorfismo, especialmente em AGs de cadeia saturada, como o AP. Em seguida, na metodologia, é feita uma descrição

detalhada dos métodos utilizados na preparação das soluções bem como na caracterização do polimorfismo em cristais de AP. Nos resultados e discussões é feito uma análise dos dados obtidos, comparando-os com a literatura recente. Desta forma, é apresentado um estudo, que tenta mostrar a relação do polimorfismo em cristais de AP, em função da polaridade do solvente.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Ácidos graxos

Os AGs são constituintes biológicos de lipídeos. São moléculas com cadeia principal contendo de 4 à 34 carbonos. Apresentam ao menos um grupo carboxílico (COOH), podendo ser saturados ou insaturados. AGs insaturados apresentam pelo menos uma dupla ligação entre dois átomos de carbono [26]. Em particular, o AP é um AG saturado apresentando 16 carbonos na cadeia principal (C16:0), não possui ramificações e possui apenas um grupo COOH; por este motivo, é classificado como monocarboxílico [7].

A sistemática de nomenclatura dos AGs é semelhante à dos demais compostos orgânicos. Inicia com a numeração dos carbonos da extremidade com a carboxila. Os carbonos C2 e C3 adjacentes à unidade COOH, são denominados alfa (α) e beta (β), respectivamente, sendo o último carbono denominado ômega (ω); a posição da ligação π é indicada por delta (Δ) seguido por um expoente que indica o número do carbono que recebe a dupla ligação [27]. Deste modo, o AP é nomeado oficialmente pela a *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), ácido *n*-hexadecanóico e a sua estrutura molecular é apresentada na Figura 1.

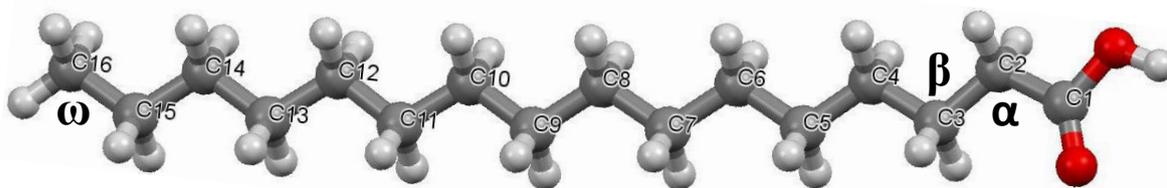


Figura 1 - Estrutural molecular do AP, cadeia numerada a partir do grupo COOH.

Os AGs têm sido cada vez mais estudados e utilizados na produção dos mais variados tipos de produtos, aplicações comuns ocorrem na indústria farmacêutica, na de alimentos e cosméticos. Oliveira e colaboradores em 2015 [28], relataram que a adição crescente de AGs saturados promove mudanças significativas no processo de cristalização do óleo de palma, causando um aumento substancial da taxa de cristalização e no percentual de gordura sólida. As gorduras de cadeias alifáticas como o C16:0, C18:0 e C22:0 mostraram ser aditivos influentes, favorecendo a diminuição do tempo de nucleação de misturas e na ocorrência de polimorfismo em cristas no óleo de palma [28].

Os AGs possuem elevado calor latente de fusão, mostram pouco ou nenhum super-resfriamento, têm fusão congruente e baixa pressão de vapor, bem como excelente estabilidade térmica. De forma geral, apresentam apenas uma transformação de fase antes de fundir [4]. No entanto, possuem baixa condutividade térmica, e isto limita seu uso em aplicações de armazenamento de energia térmica doméstica e comercial. Dispersão de nanopartículas sólidas de metal e óxidos metálicos é uma maneira comprovadamente eficaz para melhorar as propriedades térmicas dos AGs [29–32]. Recentemente, o compósito formado pelo AP e nanopartículas de TiO_2 , mostrou-se promissor para tal fim [33]. Na medida em que a porcentagem em massa de TiO_2 é aumentada no compósito até 5%, não ocorre interação química entre os compostos. Entretanto, é substancial o aumento da estabilidade térmica do referido sistema composto [33].

Reforçando o potencial para armazenamento de energia, estudos conduzidos por Zhang [2], mostraram que compósitos sintetizados para estudo de mudança de fase, compostos pela mistura eutética de ácidos palmítico e esteárico com grafite expandido como matriz, apresentam boa confiabilidade e estabilidade térmica na temperatura de trabalho. Outro aspecto importante é que a matriz de grafite sofre aumento na sua condutividade térmica, quando comparada à mistura de ácidos palmítico e esteárico e um substancial incremento na capacidade de armazenamento térmico foi observada.

A versatilidade dos ácidos graxos no que tange a suas aplicações, gera uma preocupação pertinente em relação à sua facilidade de formar polimorfos, para cada condição de cristalização [34]. Cada polimorfo apresenta características químicas e físicas típicas, que devem diferenciá-los em algumas propriedades [34]. Em relação à sua termodinâmica, os polimorfos de AGs podem ser classificados de acordo com sua capacidade de fundir [35]. A forma C é considerada estável em alta temperatura, pois é o único com transição de fase reversível ao fundir-se; ou seja, elevando-se a temperatura, a tendência é que todas as outras fases polimórficas transformem-se para C, um pouco antes de se fundir [34, 35].

2.1.1 Ácido palmítico

O AP é um AG natural, comumente encontrado no organismo de animais [36]. Ocorre também em grande quantidade em óleos vegetais Amazônicos, tais como nos óleos de palma e buriti [37–39]. O AP, também nomeado cientificamente como ácido *n*-

hexadecanóico é um composto orgânico, alifático, não ramificado e de cadeia saturada; apresenta um grupo funcional COOH em uma das extremidades da cadeia e CH₃ na outra.

Os cristais de AP são formados por dímeros, onde cada par de moléculas interage por meio de ligações de hidrogênio (LHs), O–H...O [7]. Estes dímeros são ordenados em bicamadas com grupos CH₃ nas faces externas, tais camadas são paralelas ao plano (100) [7, 10, 21]. A Figura 2, mostra alguns polimorfos comuns de AP, referentes às formas C, B_m e E_m, todas com simetria monoclínica. A forma B_m apresenta moléculas dentro de cada célula unitária com conformação do tipo *gauche*, ou seja, disposição em *cis* entre C2 e C3; já as formas C e E_m ocorrem com moléculas que adotam a configuração *all trans*, onde os radicais ligados a C2 e C3 estruturam-se na configuração *trans*.

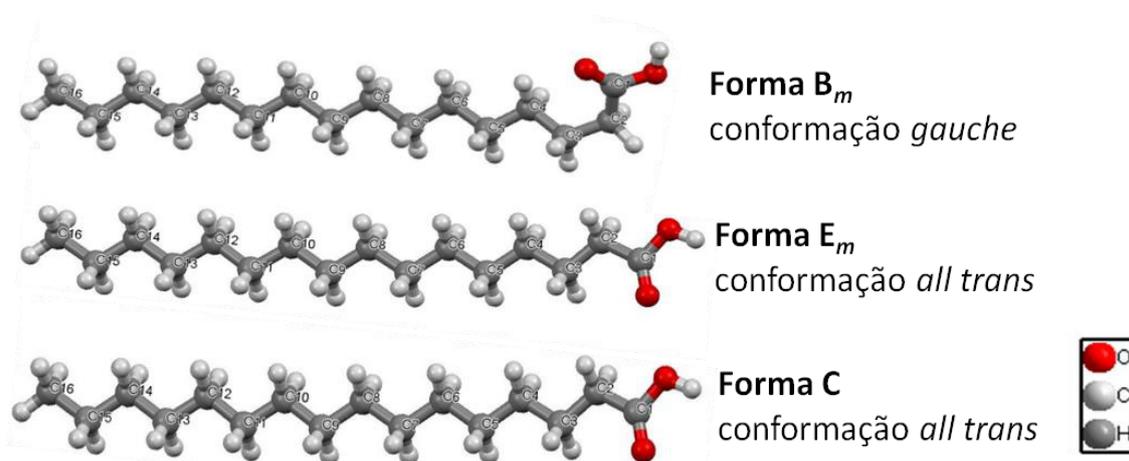


Figura 2 - Relação das conformações *all-trans* e *gauche* com as formas E_m, B_m e C, respectivamente.

O AP é o primeiro AG criado pelo processo de lipogênese. Este processo é devido a uma forma de ligação proteína-proteína intermediada pelo AP e que ocorre durante a formação da membrana plasmática de células animais [37, 40]. Além disso, possui uma vasta gama de aplicações, que vai desde a pequena indústria até aos grandes ramos industriais, como no caso da indústria de bioquímica, por exemplo. Dessa forma, o polimorfismo nesse tipo de material, deve ser compreendido em sua totalidade, para evitar a formação de fases indesejáveis durante o seu processamento.

Estudos recentes têm avaliado a aplicação de microesferas de AP em composições como agente terapêutico [41]. As microesferas à base de AGs podem ser utilizadas para mascarar o sabor de agentes terapêuticos, embora os mecanismos envolvidos no processo de liberação sejam mal compreendidos [41]. Composições farmacêuticas e medicamentos, normalmente são preparados na forma de tampão para evitar que

variações de pH comprometam a ação do medicamento, mas infelizmente os dados indicam que a simples exposição do tampão a meios básicos podem resultar na formação de sabões ácidos [41]. O devido esclarecimento dos fatores que conduzem ao polimorfismo de AGs é mais um fato para compreender de que modo ocorre a liberação de fármacos associados a AGs, bem como o seu destino biológico após a ingestão [42].

Os polímeros C e E_m têm sistema cristalino monoclinico. Contudo as moléculas estão orientadas de forma diferente dentro da célula unitária, como mostrado na Figura 3. Isso faz com que os parâmetros de rede sejam diferentes. A disposição *all trans* representa o confômero rotacional mais estável [7, 10, 43]. Nessas duas fases é possível perceber que ocorrem apenas duas LHs dentro da célula unitária.

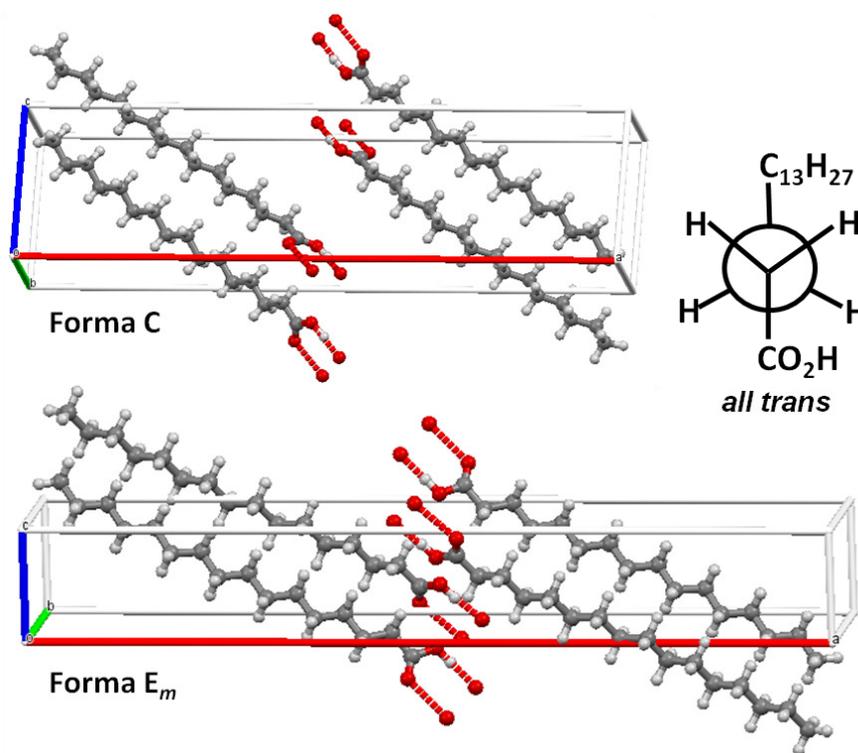


Figura 3 - Células unitárias dos polímeros C e E_m .

Na célula unitária monoclinica do polímero B_m , a molécula do AP está na conformação *gauche*. Este confômero é uma das formas rotacionais menos estáveis em altas temperaturas. Isso ocorre devido as repulsões de Van der Waals [44], que aparecem devido à proximidade dos grupos substituintes em torno de C2 e C3, como pode ser visto na Figura 4. Nesta Figura, podem ser observadas quatro LHs.

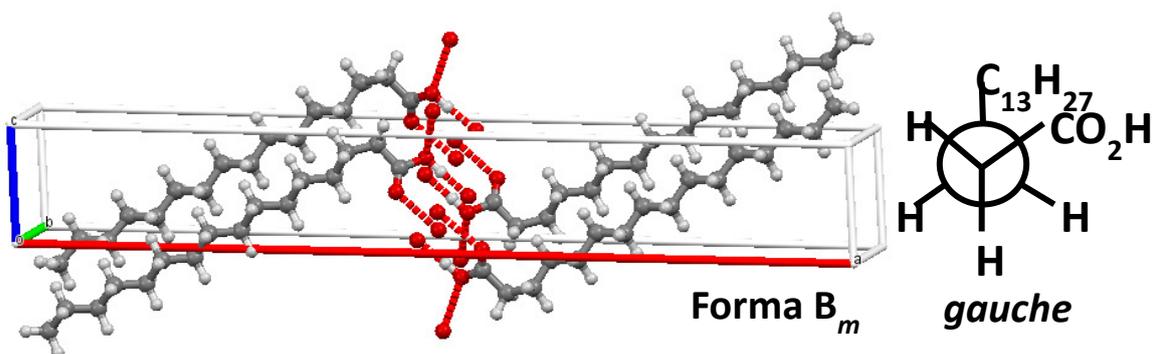


Figura 4 - Célula unitária do polimorfo B_m .

As forças intermoleculares são mais fracas que as forças intramoleculares. De forma geral as LHs são as interações intermoleculares mais fortes. A energia associada à quebra de um mol de LHs é da ordem média de 40 kJ [44]. Em cristais orgânicos as LHs tem se mostrado importantes na estabilidade da célula unitária, de tal forma que podem ser consideradas vertentes determinantes na avaliação do comportamento desse tipo de material em relação à parâmetros termodinâmicos [45].

2.1.2 Polimorfismo nos AGs

Muitos compostos orgânicos que ocorrem naturalmente na forma sólida cristalina exibem polimorfismo. Este pode ser conceituado como uma substância que existe em uma ou mais formas cristalinas, com diferentes células unitárias ou diferentes conformações moleculares [42, 46]. Polimorfos diferentes podem apresentar propriedades químicas e físicas diferentes; tais como solubilidade, estabilidade termodinâmica, espectroscópicas, interfaciais, mecânicas, entre outras [42, 46].

Sabe-se que os AGs exibem um polimorfismo diferente para os ácidos graxos com número de átomos de carbono ímpar ou par. De acordo com a literatura [47–50] as formas A', B', C', C" e D' são observadas para as moléculas com número ímpar de carbonos, como o ácido pentadecanóico; e as formas A, B, C e E para moléculas com número par de carbonos, como o é caso do AP [47–50]. Eles são nomeadas dessa maneira em ordem decrescente da distância entre camadas, exceto para a forma E, uma vez que foi encontrada mais recentemente [51]. As formas identificadas por A têm sistema triclinico, enquanto os polimorfos B e E podem apresentar sistemas monoclinico (B_m e E_m) ou ortorrômbico (B_o e E_o); já a forma C ocorre apenas com sistema monoclinico. A facilidade com que os AGs de cadeia longa podem formar polimorfos, pode estar ligada ao tipo de

força intermolecular e à facilidade que a longa cadeia apolar tem de sofrer deformações [51]. Em 2009, Gbabode [51] reportou que no AP o polimorfismo está ligado ao modo de obtenção dos cristais; variando em função da taxa de evaporação do solvente orgânico.

Para aplicações industriais de AGs e outros tipos de compostos, que apresentam polimorfismo, a estabilidade frente ao polimorfismo deve ser avaliada na fase de pré-formulação do produto identificando as fases presentes. Neste contexto, fatores que podem conduzir às transformações de fase, tais como compressão, alterações na temperatura, dissolução e tempo de armazenamento [52] também devem ser estudados. Esse tipo de estudo passa pela compreensão dos processos que conduzem ao polimorfismo para que se possa ter segurança quanto à qualidade do produto final.

Em 2012, Sousa e colaboradores [53] obtiveram cristais de AP na forma C (monoclínico) utilizando o método de evaporação lenta do solvente orgânico e em seguida, os submeteram à altas pressões. No trabalho de Sousa os autores usaram a espectroscopia Raman para avaliar a estabilidade da estrutura cristalina do ácido graxo, a qual apresentou alterações significativas sob variação da pressão para valores até ~21 GPa [53].

Durante a formação dos cristais, devem ser observadas as taxas de nucleação e da taxa de evaporação do solvente [54]. Nesse processo deve-se levar em consideração a importância do papel do solvente orgânico utilizado. Cada solvente utilizado possui diferentes propriedades físicas como por exemplo a pressão máxima de vapor, que determina a taxa de evaporação do solvente e estabilidade termodinâmica do processo de nucleação [54]. Diferentes polimorfos podem apresentar diferentes taxas de dissolução e diferentes solubilidades aparentes, preservando-se em soluções supersaturadas com taxas de cristalização suficientemente longas, para permitir que as moléculas de uma cadeia de reações bioquímicas formem lipídeos superiores. Esses podem ser entendidos como aqueles formados pela reação de AGs com alcoóis de cadeia longa [55].

Pode-se afirmar que o polimorfismo de compostos orgânicos é um exemplo notável de automontagem supramolecular; quando as moléculas parecem ser conduzidos para uma determinada estrutura cristalina [55]. Apesar de muitos estudos já terem explorado essa questão, os fatores que regem o crescimento de cristais orgânicos e as transformações de estado sólido permanecem longe de serem compreendidos. Muito

provavelmente isto esteja relacionado com a complexidade do fenômeno do polimorfismo que ocorre em cristais moleculares, nos quais as moléculas estão ligadas por meio de estruturas regulares e rígidas por interações intermoleculares [56]. Um caso especialmente interessante de característica polimórfica é o denominado "*polimorfismo isoenergético*", no qual diferentes polimorfos têm propriedades semelhantes [55]. Neste caso os cristais possuem energias térmicas muito semelhantes. Isto torna difícil distingui-los como diferentes polimorfos através da medição das temperaturas de fusão e entalpias, ou para detectar a conversão de um polimorfo em outro [55].

Em geral, de acordo com o tipo de organização e estrutura das moléculas dentro de uma célula unitária, os polimorfos podem ser classificados de duas formas: conformacional ou orientacional. O primeiro caso, é aquele em que as moléculas são conformacionalmente flexíveis, podendo se contorcer em formas capazes de empacotarem-se em diferentes estruturas tridimensionais [56]. O polimorfismo orientacional é um tipo de mecanismo no qual moléculas relativamente rígidas conformacionalmente podem empacotar-se em estruturas tridimensionais distintas [56].

2.2 Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen [57] durante experimentos que realizava com ampolas de Crookes em seu laboratório. Desde então, o número de estudos relacionados ao tema ganhou destaque em vários periódicos da área. Em seguida os raios X começaram a ser utilizados no estudo de cristais, a Difração de Raios X (DRX). A base da DRX está na teoria de Bragg que foi desenvolvida em família, o pai William Henry Bragg e o filho William Laurence Bragg. Desde então as aplicações são inúmeras, na caracterização dos mais variados tipos de materiais [12, 20].

A necessidade de caracterização de novos materiais, especialmente no estado sólido, exigiu a criação de novas técnicas de estudo dentre as quais a DRX ganhou destaque. Em 1912, Max Von Laue realizou estudos com monocristais de sulfato de cobre (CuSO_4), a partir do qual sugeriu corretamente que estruturas cristalinas serviriam como redes de difração para raios X [57], estabelecendo assim as bases para determinações estruturais.

A difração pode ser definida genericamente como o resultado da radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão, cujo arranjo regular possui espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação eletromagnética [58]. O espaço interatômico médio entre átomos e íons é da ordem de 0,1nm, e analisando o espectro eletromagnético percebe-se que os raios X têm a mesma magnitude de comprimento de onda (λ) [58].

Em um cristal, os átomos funcionam como centros de espalhamento de uma rede de difração. A interação ocorre por meio de um mecanismo de interação específico, do fóton da radiação eletromagnética incidente com os elétrons orbitais do átomo. Portanto, um cristal funciona como uma grade de difração tridimensional [59]. No cristal os planos estão empilhados paralelamente, como as linhas em uma grade de difração, um modelo esquemático para tais condições é apresentado na Figura 5. Para que haja difração tanto a radiação incidente quanto a radiação espalhada devem estar em fase, de modo que a interferência seja construtiva, caso contrário não poderá ser detectada [57, 58].

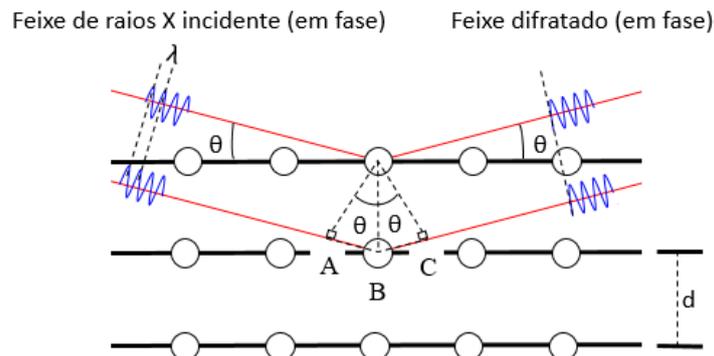


Figura 5 - Geometria hipotética para difração de raios X, representada por um plano com uma vista lateral. A estrutura cristalina funciona como uma grade de difração tridimensional. Adaptado da referência [46].

A **equação de Bragg** [57] (Equação 1), descreve a condição em que ocorre a difração dos raios X em um cristal. Quando a geometria de espalhamento é suficientemente precisa para que ocorra uma interferência construtiva a diferença de caminho entre os eixos de raios X adjacentes é igual a um número inteiro n , de comprimento de onda da radiação (λ).

$$ABC = n\lambda \text{ (interferência construtiva)}$$

$$AB = BC = d \text{ sen } \theta$$

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \tag{1}$$

Onde d é igual ao espaçamento interplanar, θ é o ângulo de espalhamento, que é conhecido por ângulo de Bragg. Na prática, o ângulo comum associado ao espalhamento de difração é medido experimentalmente em 2θ [58]. A magnitude de d (espaçamento interplanar) é diretamente proporcional aos índices de Miller para os planos paralelos, para um sistema monoclinico simples, a relação para os planos hkl adjacentes é:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right) \quad (2)$$

Onde a é o parâmetro de rede que indica o tamanho da aresta da célula unitária do cristal, que no caso do sistema monoclinico não é o mesmo para todas as direções.

A difração de raios X no pó é muito útil no estudo de estruturas cristalinas [57], pois é uma técnica não destrutiva e que fornece informações sobre a disposição dos átomos na célula unitária bem como as distâncias interplanares segundo a equação de Bragg. A técnica tem sido empregada em inúmeros estudos com êxito tanto para cristais inorgânicos, orgânicos e semiorgânicos. Fornecendo informações também acerca do polimorfismo nos mais variados tipos de amostras [12, 60].

2.2.1 Refinamento pelo método de Rietveld

Embora a determinação da estrutura a partir de um padrão de difração de raios X no pó seja freqüentemente bem resolvida, a presença recorrente de reflexões sobrepostas, geralmente impede a utilização total da informação disponível para refinar os parâmetros estruturais. Uma solução óbvia é incluir como dados observados no refinamento sobre as intensidades integradas dos picos de difração compostos [61], método conhecido como refinamento de estruturas de *Rietveld*, o qual é baseado na utilização do método matemático dos mínimos quadrados. Tal método foi proposto em 1966 por Hugo M. Rietveld [61].

Nas amostras em pó é possível que ocorram sobreposições de picos em função da desordem dos cristalitos após a pulverização da amostra. Em estudos com difração de nêutrons [62] percebeu-se que o ajuste realizado no refinamento permitia ainda uma análise mais eficaz das informações contidas nos perfis dos padrões de difração para diferentes amostras [61, 62]. Sendo ainda capaz de fornecer de forma coerente os parâmetros de rede das células unitárias, o volume da célula unitária, os ângulos internos

da célula, bem como a quantificação das fases presentes em uma determinada amostra. A intensidade calculada pode ser descrita pela equação abaixo:

$$Y_{ci} = S \sum Y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r E + Y_{bi}, \quad (3)$$

onde:

S : fator de escala,

k : representa os índices de Miller (hkl) para as reflexões de Bragg,

L_k : inclui o fator de polarização, fator de Lorentz e o fator de multiplicidade,

F_k : fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg,

Y_{ci} : intensidade calculada no i -ésimo passo,

Φ : função de perfil,

P_k : função da orientação preferencial,

A : fator de absorção,

S_r : fator de rugosidade da superfície

E : fator de extinção

Y_{bi} : intensidade do ruído de fundo (background) medida no i -ésimo passo.

O referido método de refinamento de parâmetros estruturais foi consolidado a partir da década de 70, quando os trabalhos de vários autores [63–65] mostraram que embora forneça dados menos precisos que nas medidas em monocristais, é muito eficiente nas análises de materiais policristalinos, em filme ou em várias outras formas. Fornecendo dados confiáveis, diminuindo o tempo de análise e tornando as técnicas de difração mais versáteis no que diz respeito à análise de diferentes tipos de materiais.

O Refinamento de *Rietveld* é bastante eficaz em estudos onde são comuns extinções tanto primárias quanto secundárias, evitando que haja uma falsa percepção deste efeito [65]. Tem sido largamente utilizado em materiais que apresentam mais de uma fase, facilitando inclusive a determinação percentual aproximada de cada fase para diferentes tipos de materiais [64]. Conseguir uma maior precisão no estudo de reflexões cristalinas (picos), indica que há um melhor compromisso para com a forma do pico utilizando uma função de *Lorentz* modificada [63].

Um refinamento de qualidade pode ser obtido quando os padrões de qualidade R são menores que 20%. R_p (Equação 4) é o parâmetro relacionado aos

pontos individuais, enquanto R_{wp} (Equação 5) é a média ponderada dos pontos individuais. Os fatores R juntos medem a qualidade do refinamento [63].

$$R_p = \left[\frac{100 \sum_i |Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})/c|}{\sum_i W_i \{Y_i(\text{obs})\}^2} \right] \quad (4)$$

$$R_{WP} = 100 \left[\frac{\sum_i W_i \{Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})/c\}^2}{\sum_i W_i \{Y_i(\text{obs})\}^2} \right] \quad (5)$$

A razão entre esses parâmetros gera o parâmetro *Godness of fit* (S),

$$S = \frac{R_{wp}}{R_p} \quad (6)$$

Onde:

Y_i = as intensidades observadas corrigido para fundo em um ângulo 2θ ;

W_i = parâmetros variáveis no perfil Refinamento.

i = número de pontos.

S = *Godness of fit*

O valor ideal para o *Godness of fit* é 1 (um) [61, 62]; refinamentos que apresentam valores próximos do valor ideal são considerados refinamentos de boa qualidade.

2.3 Vibrações moleculares

A compreensão do espectro eletromagnético permitiu ao longo dos anos, que fossem realizados estudos sobre as diferentes formas de interação para distintos tipos de luz com a matéria. Percebendo-se então, que os mecanismos de interação de ondas eletromagnéticas com a matéria podem fornecer informações intrínsecas para os mais variados tipos de materiais. Quando a radiação eletromagnética interage com materiais cristalinos, uma pequena parte da energia pode alterar o estado normal de uma ligação, por exemplo [66]. A incidência de energia sobre o material provoca transições de níveis de energia que podem estar ligados à fenômenos rotacionais, eletrônicos ou vibracionais. Cada quantum absorvido ou emitido nos processos citados possui uma nomenclatura diferente, ligada ao tipo de transição em energia, sendo que para aqueles derivados de transições eletrônicas dá-se o nome de fótons; aos que se originam em processos vibracionais, fônons.

Durante o processo de interação das ondas eletromagnéticas com os materiais, as moléculas ou átomos vibram de maneira, ora simetricamente, ora assimetricamente. As

vibrações simétricas são associadas ao Raman ativo, pois podem ser descritas por um tensor simétrico de segunda ordem. As vibrações assimétricas são relacionadas ao infravermelho ativo, pois a assimetria desloca cargas formando polarizações temporárias [53, 66]. A teoria de grupos faz a associação entre a atividade e a vibração. De forma geral, pode-se afirmar que os modos infravermelho ativos são inativos no Raman, salvo algumas exceções.

Materiais moleculares que formam estruturas cristalinas regulares podem ter suas vibrações estudadas tanto por espectroscopia Raman como por espectroscopia no infravermelho, contudo, para um estudo aprofundado dos modos associados às vibrações de rede cristalina, assim chamados devido às forças intermoleculares, o Raman é a técnica espectroscópica mais indicada. A interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional infravermelho ou Raman [67].

Em um sistema molecular, as vibrações podem ocorrer por meio do alongamento ou encurtamento das ligações intramoleculares, aproximando ou afastando os centros de massa (núcleo) adjacentes a um centro de massa da molécula ou átomo central da ligação, sem que haja variação angular. Essa vibração também é conhecida como estiramento (*stretching*), e podem ser observadas na Figura 6.

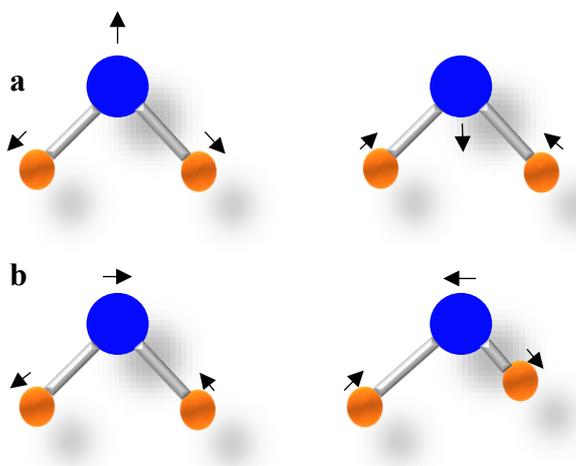


Figura 6 - a) estiramento simétrico e em b) estiramento assimétrico. Adaptado da referência [56].

Ocorrem ainda as vibrações do tipo dobramento (*bending*), para as quais os átomos desenvolvem deslocamentos perpendiculares às ligações; ocorrendo variações nos ângulos entre os átomos, não ocorrendo alteração no comprimento das ligações. Existem diversos tipos de *bending*, podendo ser classificados como *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking*, como observados através da Figura 7.

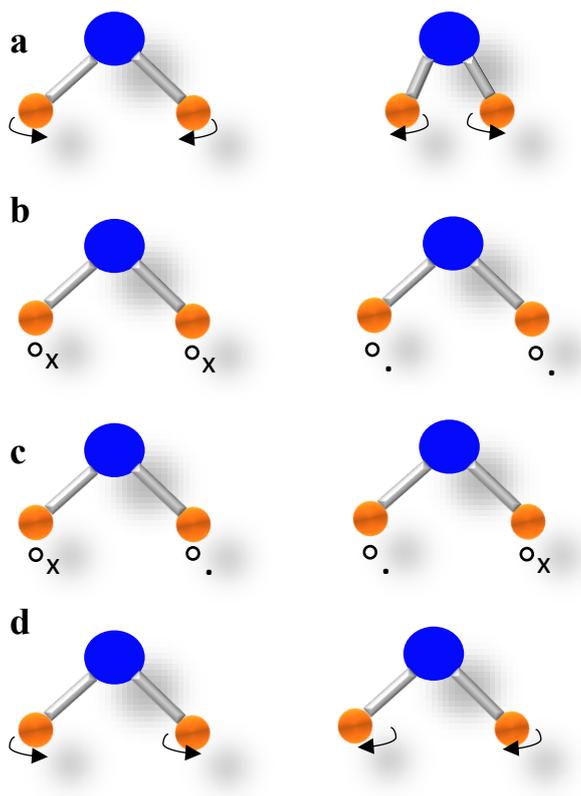


Figura 7 - Vibrações do tipo bending: a) scissoring; b) wagging; c) twisting; e d) rocking. Adaptado da referência [56].

2.4 Espectroscopia Raman

Efeito Raman é o nome dado ao espalhamento inelástico da luz, fenômeno previsto teoricamente por A. Smekal em 1923. Utilizando a teoria quântica para subsidiar o estudo das rotações e vibrações moleculares [68]. Em um curto espaço de tempo a teoria ganhou corpo experimental a partir do trabalho do indiano Chandrasekhara Venkata Raman, apresentado no encontro da Associação de Ciências do Sul da Índia em 1928 [68]. Raman observou diferenças nos espectros de luz espalhada por amostras de diferentes compostos sólidos transparentes, os deslocamentos de linhas (bandas) espectrais. Indicando que parte dos fótons da radiação espalhada apresentavam energia diferentes da radiação incidente, fornecendo espectros característicos para cada material [69], como mostra a Figura 8.

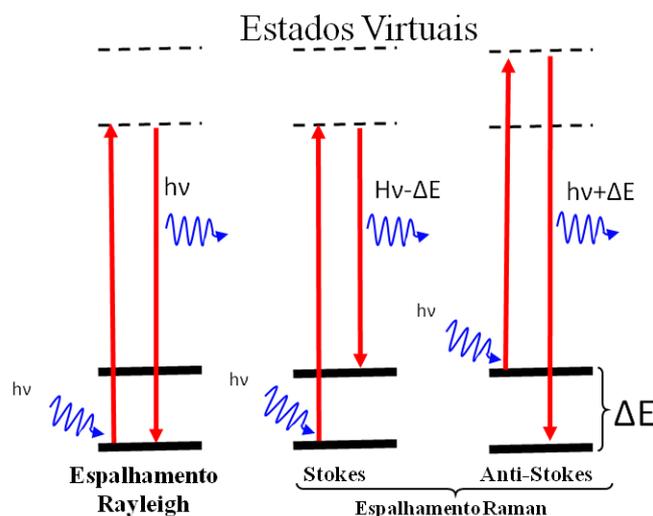


Figura 8 - Diagrama esquemático de energia do espalhamento Raman. Adaptado da referência [56].

As diferenças entre as energias incidentes e espalhadas são proporcionais as frequências do espectro de absorção do próprio material. Diante disso, é possível concluir que as mudanças nas intensidades e frequências da radiação espalhada estão acopladas as oscilações dos átomos de uma molécula, as quais variam de acordo com o tipo de ligação e com a geometria da molécula [69]. Por suas contribuições no entendimento desse fenômeno, Raman teve seu nome associado ao referido efeito.

O espalhamento da luz conhecido até as conclusões de Raman e seus colaboradores, era o espalhamento elástico da luz, conhecido como espalhamento Rayleigh, no qual a energia dos fótons da radiação eletromagnética incidente é igual ao do fóton da radiação espalhada, este fenômeno foi descrito por Lord Rayleigh em 1871 [70]. Raman e seu principal colaborador Krishnan, observaram que o fóton espalhado poderia apresentar menor energia que o fóton incidente ($hv - \Delta E$), espalhamento Stokes, ou maior, espalhamento anti-Stokes ($hv + \Delta E$) [71], como mostrado na Figura 7. A radiação emergente do sólido, que possuía frequências diferentes da incidente foi proposta de forma teórica por Smekal em 1923 [68] e em 1925, Kramers e Heisenberg desenvolveram a teoria [72]. Apesar de Landsberg e Mandelstam terem conseguido observar o espalhamento da luz em cristais de quartzo em 1928 [73], foram Raman e Krishnan que caracterizaram o espalhamento inelástico de forma conclusiva e clara [71].

Apenas uma fração da radiação espalhada resulta em espalhamento Raman, algo em torno de 10^{-5} do total da radiação incidente sofre espalhamento inelástico. Simplificando, pode-se descrever o espalhamento Raman como:

$$\mathbf{E}_f = \mathbf{E}_i \pm \mathbf{E}_q, \quad (7)$$

onde E_f é a energia do fóton espalhada, E_i a energia incidente e E_q é a energia durante o processo de espalhamento, ocorrida após a excitação. Desta forma, E_q representa a energia liberada ou absorvida durante o espalhamento.

Como o espalhamento Raman é um fenômeno óptico, a teoria eletromagnética pode ser utilizada para se estudar a polarizabilidade do meio, em função do efeito Raman, por meio da Equação 8:

$$\mathbf{P} = \vec{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (8)$$

A Equação 8 descreve a interação de um campo elétrico \mathbf{E} com a matéria induzindo uma polarização \mathbf{P} ; onde $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade. Essa relação expressa o princípio básico do espalhamento Raman. No espalhamento, o campo elétrico da radiação incidente oscila com frequência ω_0 :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \text{sen}(\omega_0 t) \quad (9)$$

A rede cristalina vibra induzindo a modulação da polarizabilidade dos átomos da rede de acordo com [71]:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \text{sen}(\omega_q t), \quad (10)$$

onde ω_q , é a frequência do modo normal de vibração excitado pelo acoplamento da frequência ω_0 do campo elétrico incidente [71]. Assim, a polarização induzida pode ser representada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= (\alpha_0 + \alpha_1 \text{sen}(\omega_q t)) \mathbf{E}_0 \text{sen}(\omega_0 t) \\ &= \mathbf{E}_0 \left[\alpha_0 \text{sen}(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_0 - \omega_q)t - \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_0 + \omega_q)t \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Percebe-se a partir da Equação 11, que a luz pode ser espalhada por uma amostra elasticamente (espalhamento Rayleigh) ou inelasticamente com frequências para o fóton espalhado, maiores ou menores a energia do fóton incidente (espalhamento Raman, Stokes e anti-Stokes). Esse fenômeno implica na criação ou aniquilação de fônons, a qual é regida pela equação de Bose-Einstein [66, 68, 71]. A uma determinada temperatura T , o número médio de fônons n com energia E_q pode ser escrito como:

$$n = \frac{1}{e^{E_q/k_B T} - 1} \quad , \quad (12)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann. A Equação 13 mostra que a probabilidade de aparecimento ou desaparecimento de fônons depende diretamente da temperatura. A razão entre as intensidades para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes pode ser descrita como:

$$\frac{I_s}{I_{aS}} \propto \frac{n+1}{n} = e^{E_q/k_b T} \quad , \quad (13)$$

em que I_s e I_{as} são as intensidades dos picos de espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Como na prática a intensidade dos fônons anti-Stokes é menor que a Stokes, são utilizados Lasers diferentes para diminuir esse efeito. Neste ponto, devido à baixa intensidade do espalhamento anti-Stokes em relação ao Stokes, normalmente se utilizam o segundo processo como forma de análise das vibrações moleculares [68,71].

Um espectro Raman representa uma relação entre a intensidade espalhada I_s em função das energias dos fônons. A energia é calculada pela diferença entre a energia da radiação incidente, normalmente um laser (E_{laser}) e a energia dos fótons espalhados (E_s). Normalmente a energia é expressa em cm^{-1} , que corresponde ao número de onda do fóton espalhado em cm multiplicado por 2π . Os picos que aparece nos espectros correspondem à energia dos fônons acoplados ao espalhamento Raman [68, 71].

Sobre a utilização de lasers como fonte de excitação em fenômenos espectroscópicos, o pesquisador brasileiro Sergio Porto tem grande destaque. Foi um dos pioneiros na utilização deste tipo de fonte de energia, conseguindo reduzir substancialmente o tempo de resposta das medidas e melhorando a qualidade do sinal [74].

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e de resposta rápida. Fornece informações sobre a composição das amostras, da influência de fatores físicos ou químicos sobre ligações químicas presentes nos mais variados tipos de compostos. Por isso tem encontrado uma enorme variedade de aplicações. As aplicações estão associadas à avaliação de transições (ou transformações) de fase em cristais orgânicos [53, 54] e na avaliação de polimorfismo em diferentes classes de materiais [51, 52, 75], por exemplo.

Esta técnica experimental tem alcançado cada vez mais destaque no que se refere ao estudo das alterações nos modos da rede em função de fatores intrínsecos ou extrínsecos do material em estudo.

2.5 Análise Térmica

A síntese e caracterização de novos materiais têm muito destaque, por isso torna-se imprescindível o desenvolvimento de técnicas capazes de gerar informações sobre a estrutura e composição do material, bem como do seu comportamento diante da variação de fatores físicos, como ocorrem nas trocas de calor. Neste sentido, as análises térmicas são importantes ferramentas para a compreensão do comportamento de um determinado material durante as trocas de calor, fornecendo dados relacionados à sua estabilidade térmica, energia de ligação, temperaturas de decomposição e de fusão, para citar alguns exemplos.

Compreendendo as propriedades térmicas, é possível promover o aprimoramento nos processos moldagem, conservação, transporte e, em muitos casos, propor novas aplicações para os mais variados tipos de materiais [76]. Quando um material é aquecido, podem ocorrer mudanças na sua estrutura, que vão desde alterações de sua conformação a nível molecular e até mesmo em processos químicos envolvendo a decomposição, quando a energia fornecida é suficiente para romper as ligações químicas [77].

Uma definição atual e aceita para análise térmica é dada por Mackenzie [78] e a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (do inglês: *ICTAC*): “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” [78, 79]. Esta definição implica que uma técnica térmica para ser considerada como termoanalítica, três critérios devem ser satisfeitos:

- 1– Uma propriedade física tem que ser medida;
- 2– A medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura; e
- 3– A medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura. Na Tabela 1, são apresentadas as principais técnicas termoanalíticas e as propriedades que cada uma pode medir.

Tabela 1 - Principais técnicas termoanalíticas, propriedades que podem ser medidas e usos comuns. Adaptada da referência [65].

TÉCNICA	SIGLA	PROPRIEDADES	USOS
<i>Thermogravimetric Analysis</i>	<i>TGA</i>	Massa	Decomposição
Termogravimetria diferencial	<i>DTG</i>		Desidratação
<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	<i>CED</i>	Entalpia	Oxidação
			Capacidade de calor
			Mudança de fase
<i>Análise Térmica Dinâmica</i>	<i>ATD</i>	Deformação	Reações
			Calorimetria
			Mudanças mecânicas
<i>Análise de Gás Envolvida</i>	<i>AGE</i>	Gases	Expansão
			Decomposição
			Catálise e reação de superfície
Termoptometria	----	Ótica	Mudanças de fase
			Reações de superfície
			Mudanças de coloração

2.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)

É uma técnica em que as variações de entalpia de uma amostra são aferidas em relação a um material de referência, que seja termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a um aumento controlado da temperatura, ou seja, inserção de calor no sistema [78]. As medidas de CED podem ser realizadas com atmosfera de ar ou em atmosfera inerte, normalmente com nitrogênio [78]. Como mostrado de forma resumida na Tabela 1, a propriedade analisada pelo CED é a entalpia da amostra em função da alteração controlada de temperatura, sendo capaz de fornecer informações acerca da capacidade calorífica, mudanças de fase, reações e calorimetria da amostra a ser analisada.

As medidas de CED podem ser feitas em duas modalidades: por compensação de potência e por fluxo de calor [79], como mostra esquematicamente a Figura 9. No primeiro caso, Figura 9b, a referência e a amostra permanecem na mesma temperatura, por meio de aquecedores individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é

relacionada com a energia envolvida nos processos endotérmicos e/ou exotérmicos. No segundo tipo (Figura 9a), a amostra e a referência ficam em suportes individuais e separados, colocados sobre um disco de metal; a troca de calor entre o forno e a amostra ocorre de forma indireta, preferencialmente pelo disco.

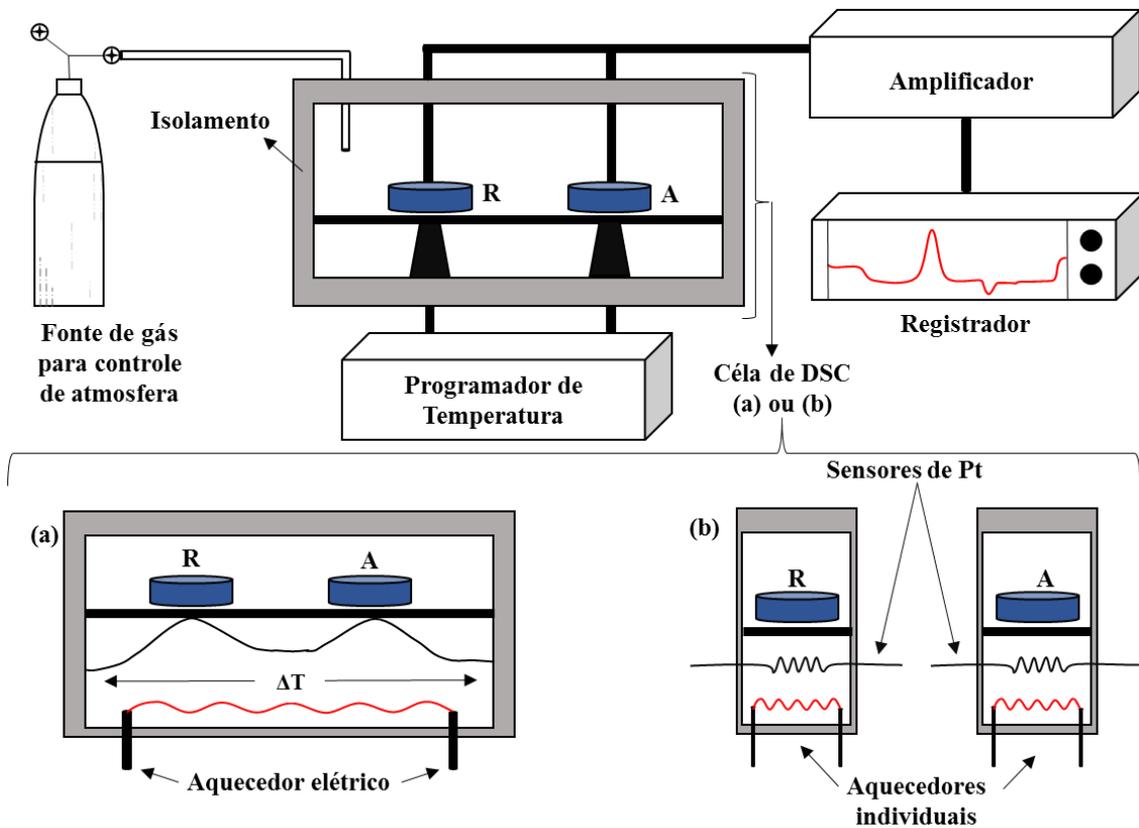


Figura 9 - Esquema genérico para CED. (a) CED por fluxo de calor e em (b) CED por compensação de potência. Adaptado da referência [66].

A forma e o tamanho de uma curva típica de CED é determinada tanto quanto pelo ambiente que circunda a amostra e o material de referência, como pelo mecanismo que controla a reação e as características próprias do material da amostra. A Figura 10 mostra uma curva CED típica para um material que se funde (curva A), juntamente com a curva B, normalmente obtida em situações práticas. Durante a fusão, a reação deve terminar no pico e a curva deve retornar abruptamente para a linha de base como na linha B. Frequentemente, a curva típica obtida é do tipo da curva A mostrando um retorno relativamente lento à linha de base [80]. Desvios da linha de base antes da fusão podem indicar transições de fase. Quando a curva fica abaixo da linha de base diz-se que a transição é endotérmica, quando é acima, exotérmica [80].

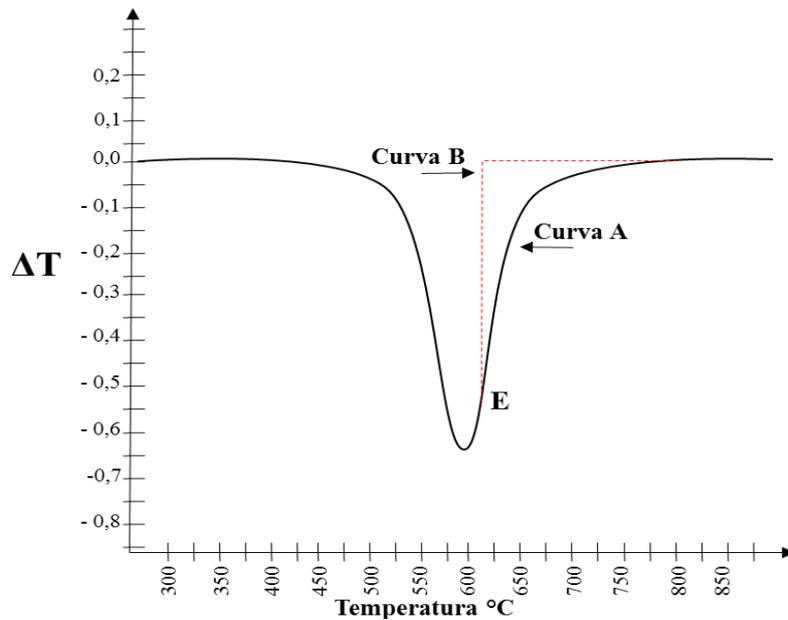


Figura 10 - Curva genérica de CED, a curva A representa os dados obtidos experimentalmente, enquanto a curva B, a expectativa teórica. Adaptado da referência [69].

Borchardt e Daniels [81] estabeleceram algumas condições para que se pudessem formular equações de transferência de calor capazes de analisar os resultados obtidos a partir das medidas de CED e outras técnicas termoanalíticas:

1. A temperatura nos suportes deve ser uniforme, o que é verdadeiro para líquidos e não necessariamente para sólidos.
2. A transferência de calor deve ser apenas por condução.
3. O coeficiente de transferência de calor deve ser o mesmo para ambos os suportes.
4. A capacidade calorífica dos materiais de ensaio deve ser a mesma.

Satisfeitas tais condições, a equação de transferência da lei de Ohm pode ser aplicada:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{(T_A - T_B)}{R_{AB}} \quad (14)$$

Em que dQ/dt , representa o fluxo de calor entre a amostra e a referência, T_A é a temperatura da amostra e T_B a temperatura da referência, sendo R_{AB} a resistência térmica. Desta forma, pode-se medir a entalpia de um evento, o qual aparece como um desvio da linha de base, podendo este ser caracterizado para diferentes tipos de materiais e para diferentes tipos de eventos [80].

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas detalhadamente, as técnicas utilizadas para a preparação das amostras, bem como das técnicas de caracterização, neste caso CED, DRX e espectroscopias Raman e no infravermelho. As soluções preparadas para o crescimento dos cristais de AP, assim como as medidas de propriedades vibracionais, estruturais e térmicas foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM), do PPGCM da UFMA – Campus Bom Jesus, em Imperatriz – MA.

3.1 Crescimento de cristais de AP

O material usado no crescimento dos cristais foi o AP adquirido da empresa Sigma-Aldrich[®], com 99% de pureza mínima. Os solventes selecionados foram hexano, clorofórmio, éter etílico, diclorometano, etanol e propanona; com momento dipolar, respectivamente, 0,0; 1,04; 1,15; 1,6; 1,69; 2,88 D (Debye) [10]; todos fornecidos também pela Sigma-Aldrich[®]. Os solventes foram escolhidos em função de sua disponibilidade e ordem crescente de polaridade, como objetiva o estudo.

As soluções foram identificadas como APH, APC, APEE, APD, APE e APP; para as soluções preparadas com os solventes hexano, clorofórmio, éter etílico, diclorometano, etanol e propanona, respectivamente. As soluções foram preparadas com concentração $\mathcal{M}_{APH} = 0,04$ mol/L, $\mathcal{M}_{APC} = 0,1$ mol/L, $\mathcal{M}_{APEE} = 0,04$ mol/L, $\mathcal{M}_{APD} = 0,03$ mol/L $\mathcal{M}_{APE} = 0,1$ mol/L e $\mathcal{M}_{APP} = 0,03$ mol/L. Depois de medidas as massas, dissolveu-se o AP nos solventes com o auxílio de agitadores magnéticos por no mínimo 2 horas em béqueres de vidro. Os valores de pH medidos, foram 6, 8, 7, 6, 6 e 6, a 25 °C, respectivamente. A Figura 11 mostra a fórmula molecular dos solventes utilizados.

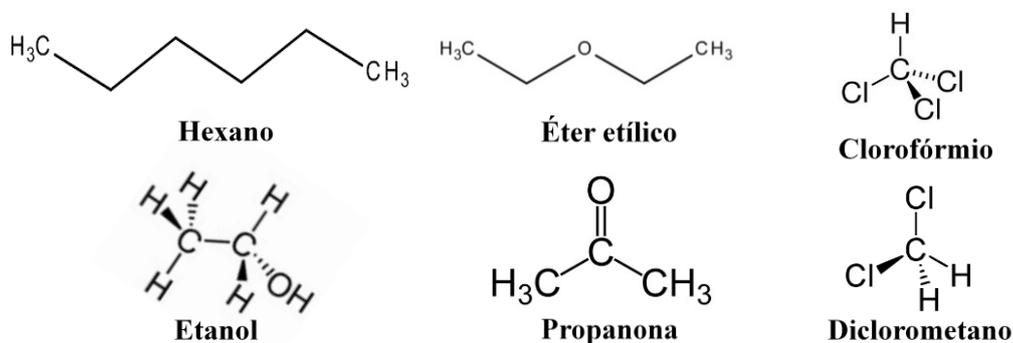


Figura 11 - Fórmulas moleculares dos solventes utilizados.

As soluções foram levadas a sala de crescimento de cristais a 25 °C; na Unidade de Preparação Caracterização de Materiais (UPCM) do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) na Universidade Federal do Maranhão - Campus Imperatriz, Unidade II Avançada.

3.2 Difração de raios X em temperatura ambiente

Para a obtenção das medidas dos padrões de difração de raios X, os cristais foram pulverizados e colocados em uma lâmina específica. As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku Modelo: Miniflex II (Figura 12), empregando radiação $K_{\alpha 1}$ com uma fonte de Cu e com comprimento de onda (λ) igual a 1,5418 Å para confirmação dos parâmetros de rede. A intensidade dos picos de difração foi registrada no intervalo θ - 2θ de 5 à 50° com passos de 0,02° e 2 segundos de aquisição por passo.

O passo de 0,02° de aquisição resulta em uma boa resolução para a medida. Após isso, foi utilizado o banco de dados cristalográficos para confirmação e comparação da estrutura cristalina. Com a confirmação da estrutura do cristal obtido, foi feito o refinamento pelo método de Rietveld, usando o programa *General Structure Analysis System (GSAS)*.



Figura 12 - Difratômetro Rigaku Modelo Miniflex.

3.3 Espectroscopia Raman

Inicialmente os espectros Raman foram medidos em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro triplo da Princeton *Instruments*, modelo Trivista 557 (Figura

13), operando na configuração subtrativa e equipada com dispositivo sensível à carga (detector *CCD*) com sistema de resfriamento por termoeletricidade através do efeito Peltier. A fonte de excitação foi um laser de íons hélio-neônio operando na linha de 632,8 *nm*. O ajuste das fendas foi feito para a obtenção de uma resolução espectral máxima de 2 cm^{-1} . As amostras na forma policristalina foram colocadas em um porta amostra para análise em uma geometria de espalhamento coletada em 90°.

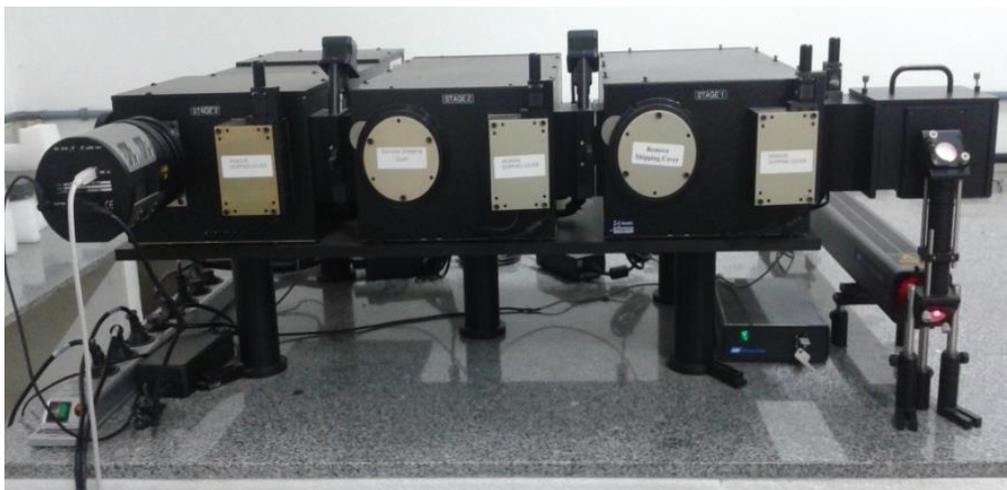


Figura 13 - Espectrômetro triplo Princeton utilizado para as medidas de espalhamento Raman.

3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos para as 6 amostras, em um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 80 V (Figura 14). Para obtenção dos dados, foi utilizada a técnica de pastilhas de KBr, para as quais a concentração do analíto era de 2 % para 98 % de KBr. Foi realizada uma mistura física do AP das amostras com o KBr, posteriormente a mistura foi moldada em pastilha transparente em um molde de aço inox a 10 toneladas de pressão. A resolução espectral foi ajustada em 4 cm^{-1} para 300 varreduras na região de 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 14 - Espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 80 V, utilizada nas medidas.

3.5 Calorimetria de Exploratória Diferencial (CED)

As curvas de CED foram obtidas em um equipamento de análise térmica Shimadzu modelo *DSC-60*, como pode ser visto na Figura 15. A razão de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e utilizou-se nitrogênio (N_2) como gás de purga, com uma vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A faixa de temperatura usada para a análise foi de 25 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. A massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente $3,000\text{ mg}$, medidas em balança analítica com precisão de 4 casas decimais.



Figura 15 - DSC 60 da Shimadzu, utilizado nas medidas térmicas.

3.6 Difração de Raios X em função da temperatura

As análises de DRX em função da temperatura foram realizadas em uma câmara de baixa temperatura, que trabalha numa faixa entre -193 °C e $+450\text{ °C}$, da marca *Anton Paar*, modelo *TTK 450*, acoplada ao difratômetro de raios X da marca *PANalytical*, modelo *Empyrean* (Figura 16); possuindo geometria de Bragg-Brentano ($\theta:\theta$) e utiliza a radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{ \AA}$).



Figura 16 - Difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo Empyrean, utilizado nas medidas de DRX com temperatura.

As amostras foram pulverizadas e acondicionadas no porta amostra de silício. Os difratogramas foram obtidos num intervalo de temperatura de 30 a 70 °C com taxa de aquecimento de 1 °C por minuto. Foi selecionada uma faixa angular de 5° a 40° (2θ), com o passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas análises de DRX em temperatura ambiente e em altas temperaturas, assim como espectroscopias Raman e FTIR; além da CED.

4.1 Difração de Raios X em temperatura ambiente

A Figura 16 mostra a comparação entre os difratogramas para as 6 (seis) amostras. É possível perceber a diferença entre os padrões de difração. Com o auxílio do *CIF* (*Crystallographic Information File*), obtidos no software *ConQuest*[®], foram identificadas as fases C e B_m nas amostras APE e APH; nas amostras APC, APD, APEE e APP, as formas encontradas são a C e E_m .

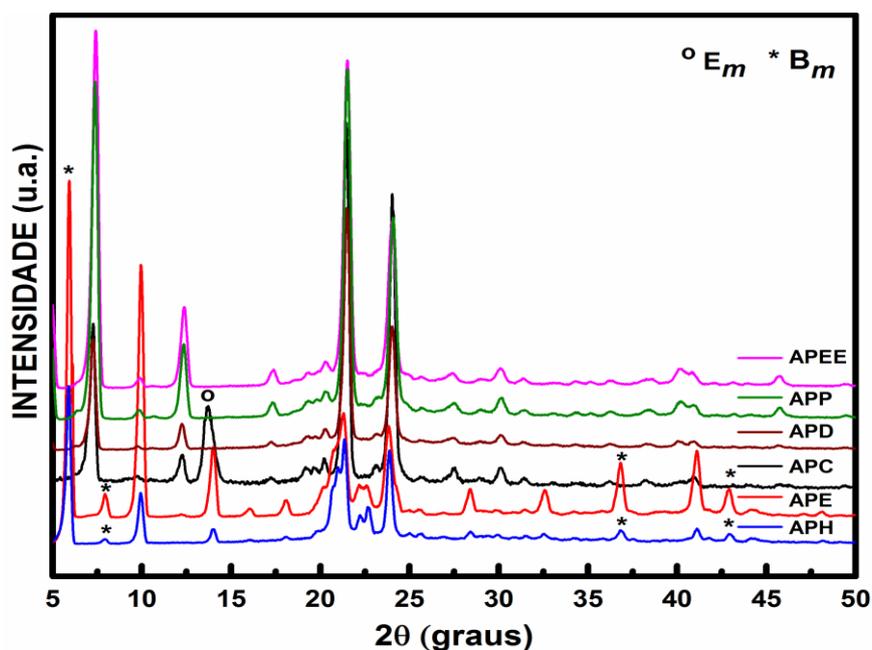


Figura 17 - Comparação entre os padrões de difração dos cristais de AP em diferentes solventes. Os " * " identificam picos da fase B_m , enquanto os " o " da fase E_m .

Diferentes conformações formam diferentes polimorfos em que, conseqüentemente, os cristais podem adquirir diferentes hábitos de crescimento, bem como influenciar sobre as propriedades físicas e químicas do cristal [24]. A viabilidade de uma determinada cristalização polimórfica de ácido carboxílico, produzindo cristais em forma de placa ou aciculares, pode ser racionalizada [22]. As propriedades do material variam com a estrutura do cristal. Portanto, é de extrema relevância a determinação não

apenas das fases presentes em uma amostra, mas também os mecanismos que podem levar um material ao polimorfismo.

4.1.1 Resultados dos Refinamentos

O refinamento pelo método de Rietveld para as amostras APC, APEE, APD, APP, APE e APH mostrou-se coerente. Os resultados obtidos são confiáveis por apresentar parâmetros que medem a qualidade do refinamento; R_{wp} , R_p e S dentro de patamares aceitáveis [64]. Em todas as amostras foram identificadas duas fases, com a fase C presente em todas as amostras. O software utilizado no refinamento foi o GSAS®. Os parâmetros de rede das amostras APC, APEE, APD, APP, APE e APH são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de rede obtidos pelo método de refinamento de Rietveld.

PARÂM. DE REDE	AMOSTRAS							LIT. [7, 10]
	APC	APEE	APD	APP	APH	APE		
Sistema Cristalino	C	*mono	mono	mono	mono	mono	mono	
	E	mono	mono	mono	mono	-----	-----	mono
	B	-----	-----	-----	-----	mono	mono	
Grupo Espacial	C	P2 ₁ /c						
	E	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	-----	-----	P2 ₁ /c
	B	-----	-----	-----	-----	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	
a (Å³)	C	35,76(2)	35,82(2)	35,93(2)	35,81(2);	31,89(7)	35,65(2)	35,62(1);
	E	38,12(2)	37,68(2)	36,94(2)	37,91(2)	-----	-----	39,72(3)
	B	-----	-----	-----	-----	44,29(7)	38,22(3)	39,44(5)
b (Å³)	C	4,99(5)	4,97(1)	4,99(1)	5,01(1)	5,13(1)	4,96(3)	4,95(4)
	E	7,46(2)	7,47(2)	7,40(2)	7,41(1)	-----	-----	7,37(3)
	B	-----	-----	-----	-----	7,44(4)	7,47(3)	7,41(6)
c (Å³)	C	9,42(2)	9,63(2)	9,42(2)	9,48(1)	9,49(2)	9,43(6)	9,41(2)
	E	5,78(2)	5,53(1)	5,75(1)	5,55(4)	-----	-----	5,61(3)
	B	-----	-----	-----	-----	5,51(6)	5,79(8)	5,59(2)
β	C	90,6(1)°	91,2(1)°	89,7°	90,6°	83,8°	90,15°	90,45°
	E	89,1(1)°	83,9(1)°	87,5(1)°	84,6°	-----	-----	90,13°
	B	-----	-----	-----	-----	92,07°	92,94°	92,96°
Volume (Å³)	C	1697,4(8)	1716,9(2)	1687,5(4)	1700,3(8)	1543,1(7)	1669,9(2)	1657,9(7)
	E	1644,3(7)	1548,5(4)	1569,0(2)	1550,6(6)	-----	-----	1644,3(1)
	B	-----	-----	-----	-----	1814,7(3)	1654,2(5)	1657,9(7)

* mono → monoclínico.

Na amostra APC ocorrem duas formas polimórficas, C_m e E_m . Os parâmetros de rede são coerentes com os dados da literatura [7, 10]. São notadas pequenas alterações no parâmetro a e no ângulo β para o polimorfo E_m (Tabela 2), que podem estar associadas à

polaridade do solvente. Nesta amostra, a porcentagem das fases é de 50 % para a fase C e 50 % para a forma E_m , aproximadamente. A Figura 18 mostra o gráfico do refinamento da amostra APC.

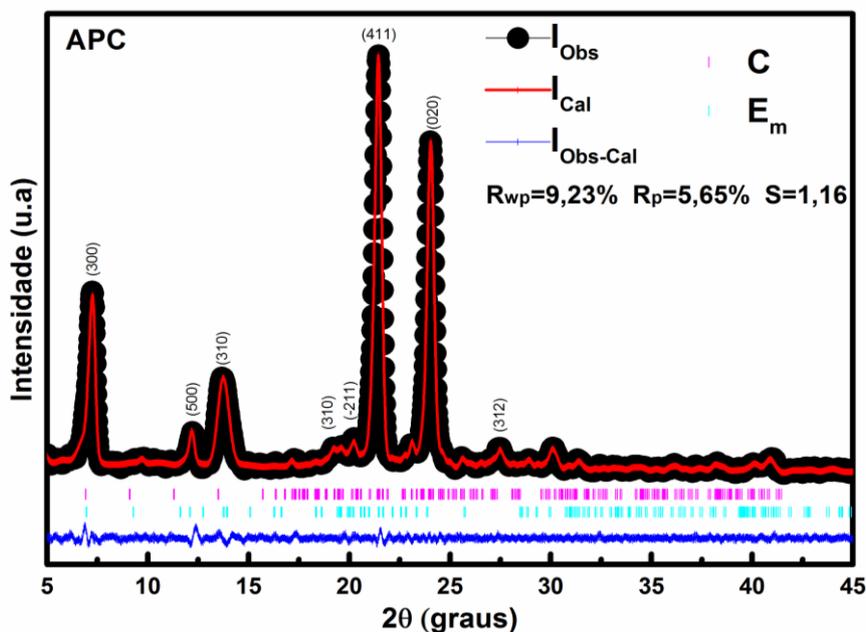


Figura 18 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APC.

Na Figura 19 é mostrado o gráfico do refinamento da amostra APEE. Nessa amostra se observou uma porcentagem de 75 % para a fase C e 25 % de fase E_m . Notam-se diferenças no eixo a e no ângulo β para E_m comparando com os dados da literatura [7, 10]. Há diferenças mais acentuadas que nas demais amostras, isso pode estar ligado ao percentual das fases presentes. Não foram encontrados trabalhos sobre a influência de uma fase sobre o hábito de crescimento da outra.

O refinamento pelo método de Rietveld da amostra APD indica uma composição percentual de 53 % da fase C e 47 % da fase E_m . A Figura 20 apresenta o gráfico do refinamento desta amostra. Os parâmetros de rede da amostra APD são apresentados na Tabela 2. Nela é possível observar na fase E_m uma diminuição do VCU, que pode estar associado à diminuição do ângulo β . O parâmetro a também sofre uma diminuição quando comparado com os valores da literatura [7, 10]. Vale ressaltar que as LHs são paralelas ao parâmetro a , e como são responsáveis pela atração entre os dímeros que formam a célula unitária, é possível que elas tenham diminuído seu comprimento.

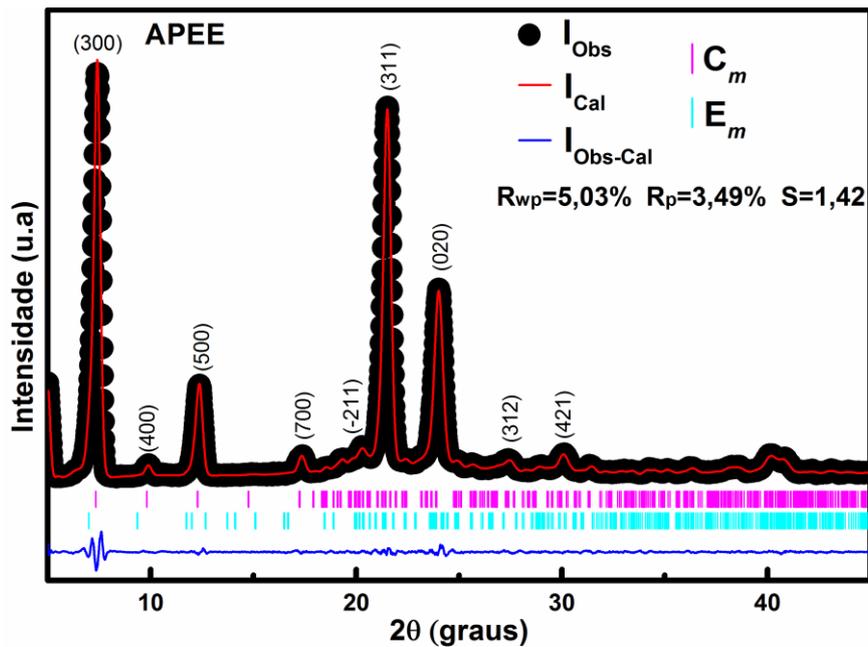


Figura 19 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APEE.

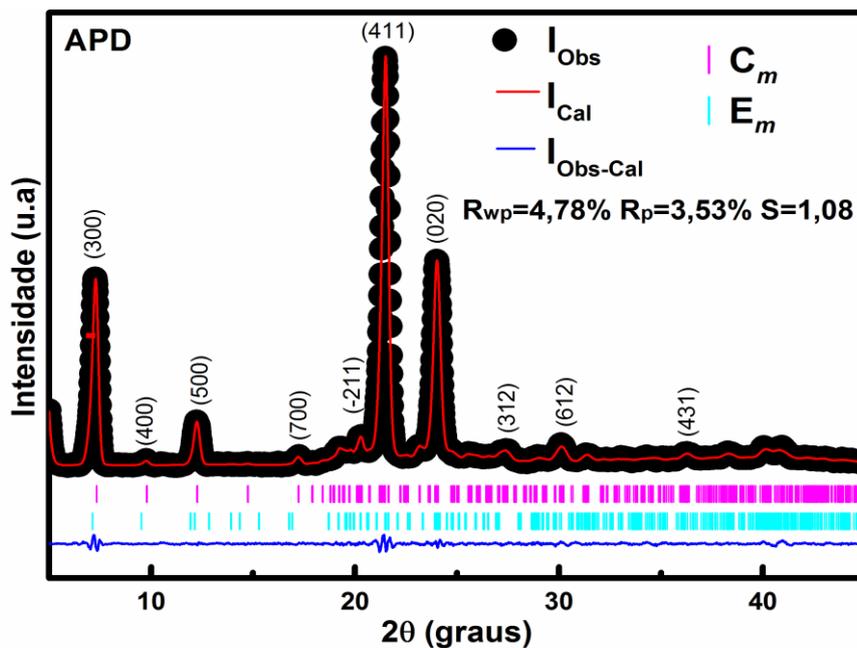


Figura 20 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APD.

O refinamento pelo método de Rietveld da amostra APP pode ser observado na Figura 21. Os resultados deste tratamento, indicam que 66% da amostra correspondem à fase C enquanto 34 % a fase E_m . Os parâmetros de rede da amostra APP, obtidos no refinamento pelo método de Rietveld, são apresentados na Tabela 2. Novamente é observada uma diminuição no parâmetro a , na fase E_m . Em paralelo ocorre uma diminuição do ângulo β na fase E_m quando comparado com a literatura [7, 10].

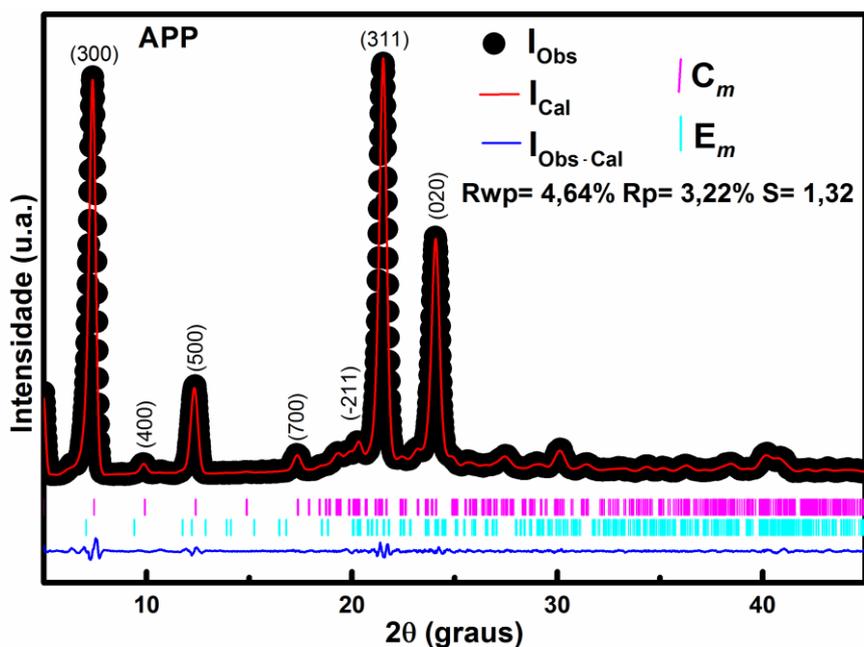


Figura 21 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APP.

A Figura 22 apresenta o gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APH. O refinamento indica que a fase B_m corresponde a aproximadamente 57 % da amostra, enquanto a fase C corresponde a 43 %. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de rede desta amostra, a partir dos quais observam-se alterações nos parâmetros de rede das duas fases quando são comparados com trabalhos anteriores [7, 10].

Na fase B_m aparentemente a célula unitária expande-se a partir do aumento no parâmetro a quando comparado com a literatura [7, 10], essa expansão pode ser notada no valor do VCU, $1814,7 \text{ \AA}^3$ enquanto a literatura $1657,9 \text{ \AA}^3$ [7, 10]. Isso pode estar ligado a um aumento no comprimento das LHs que estabilizam os dímeros de AP, paralelos ao parâmetro a [7]. Efeito inverso se observou na fase C, onde tanto parâmetro a quanto no VCU, foram observadas diminuições. Indicando neste caso uma contração na célula unitária. Esses dados reforçam a ideia de que a composição percentual das fases na amostra pode alterar os parâmetros de rede.

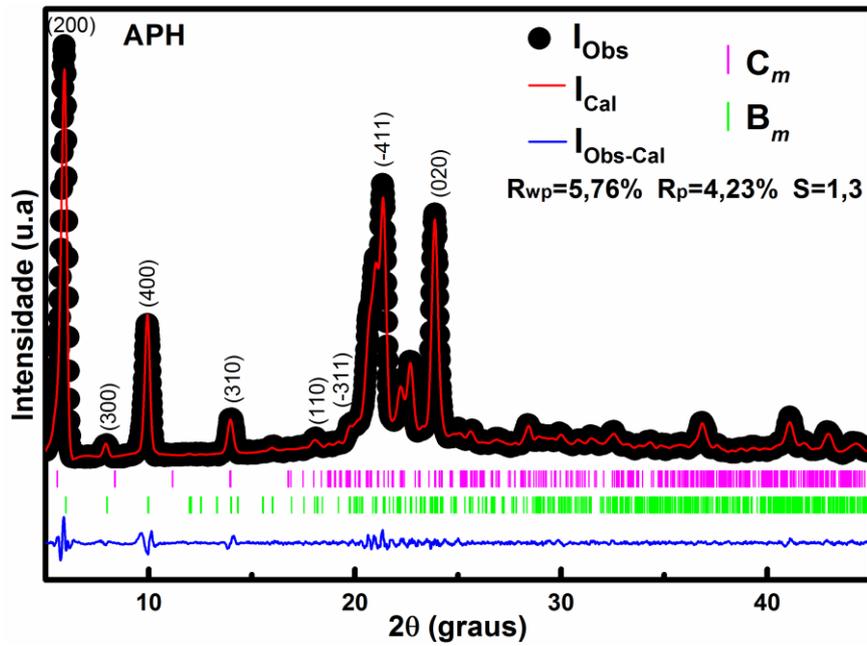


Figura 22 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APH.

Na Figura 23 é apresentado o gráfico do refinamento pelo método de Rietveld da amostra APE. Nessa amostra, tem-se aproximadamente 25 % de fase B_m e 75 % da fase C. A ocorrência das fases B_m e C em APE, concorda com os dados de Evellyn Moreno e seus colaboradores, em 2007 [10]. Em seu trabalho ela relata a presença de fase B_m em amostras polares com taxa de cristalização lenta, semelhante ao observado neste trabalho. Os parâmetros de rede da amostra APE apresentados na Tabela 2 não mostram grandes diferenças com os valores de referência [7, 10].

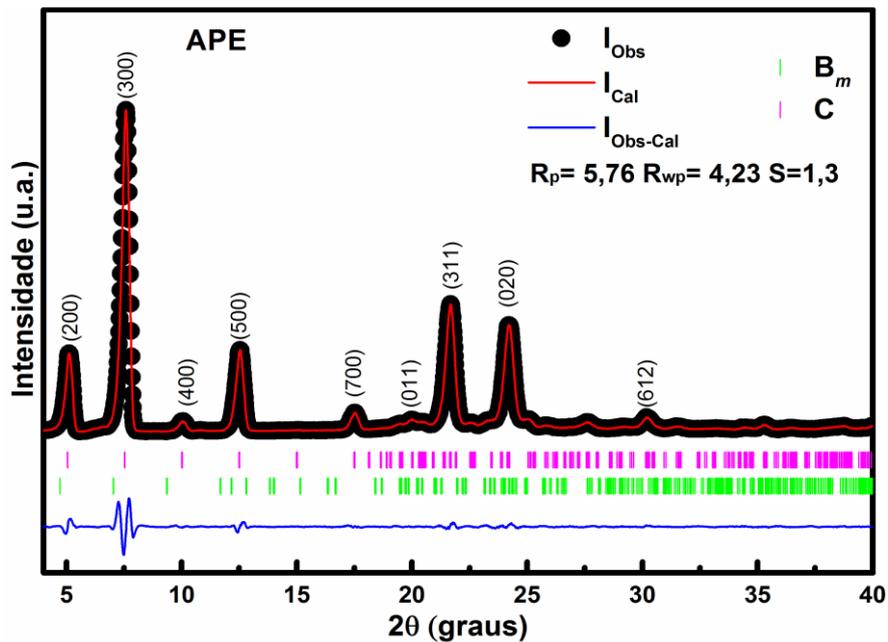


Figura 23 - Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra APE.

4.1.2 Considerações sobre a Difração de Raios X à temperatura ambiente

Os cristais C, E_m e B_m são anisotrópicos e apresentam sistema cristalino monoclinico, com quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$) e grupo espacial $P2_1/c$. O eixo **a** tem maior comprimento em função do tamanho da molécula C16:0 e sua disposição espacial dentro da célula [25]. A Tabela 3 apresenta um resumo das porcentagens das fases nas amostras APC, APEE, APD, APP, APE e APH.

Tabela 3 - Porcentagem das fases nas amostras.

Momento Dipolar (D)	Porcentagem das Fases (%)			
	C	E_m	B_m	
APH	0	43	-----	57
APC	1.0	50	50	-----
APEE	1.1	75	25	-----
APD	1.6	53	47	-----
APE	1.7	75	-----	25
APP	2.9	66	34	-----

Os polimorfos C e E_m , ocorrem nas amostras APEE, APP, APD e APC, esses solventes foram classificados como polares de “evaporação rápida”. Em todas essas amostras os cristais foram obtidos em menos de 10 dias após o preparo das soluções. É possível que o tempo que se leva para alcançar a supersaturação seja determinante no processo de formação das fases.

O APE foi classificado como solvente de polar de “lenta evaporação”, pois neste caso os cristais foram obtidos após 35 dias após o preparo das soluções. A presença das fases C e B_m nesta amostra pode ser comparada com os resultados do trabalho de Moreno 2007 [10]. No trabalho de Moreno 2017 [10] relata-se o aparecimento das fases B e C em solventes altamente polares com baixas taxas de cristalização, como o etanol.

Na amostra APH as fases B_m e C foram obtidas após 40 dias do preparo das soluções. Dessa forma o solvente hexano foi classificado como apolar de “lenta evaporação”, resultados semelhantes foram obtidos na literatura [10]. Moreno 20017 [10], relata a ocorrência das fases B e C em solventes apolares com baixa taxa de cristalização, em seu trabalho ela utilizou os solventes isoctano e heptano, ambos com estruturas moleculares semelhantes ao hexano.

Outra observação pertinente é uma possível influência da polaridade do solvente sobre o comprimento das LHs, que pode ser notado em função das alterações no VCU.

Para a forma C observa-se que o aumento da polaridade do solvente implica em um aumento no VCU. Na forma E_m nota-se uma diminuição do VCU em função do aumento do momento dipolar do solvente. Para a forma B_m observa-se um aumento do VCU, em função da diminuição da polaridade do solvente.

Em 2010, Evelyn Moreno e colaboradores [22] relataram não ter encontrado relação entre a alteração da morfologia dos cristais de AG com cadeias entre C10 e C20, com a natureza da cadeia do solvente sua polaridade e taxa de evaporação. Dados estes que diferem com os resultados observados neste trabalho, haja vista a evidente mudança nos parâmetros a para os polimorfos B_m e C, seguida das variações do ângulo beta (β) para E_m .

Para as amostras com menor tempo decorrido para a formação dos cristais APC, APEE, APD e APP, observou-se que a alteração do VCU para os polimorfos E_m é proporcional as alterações no ângulo β , mostrando que a variação no momento dipolar do solvente influencia na morfologia do cristal. Nas amostras com taxa de evaporação do solvente mais lenta, APH e APE, observou-se que a mudança no hábito de crescimento dos cristais está associada à alterações no comprimento do eixo a , o que implica em substantivas diferenças entre os VCUs tanto nos polimorfos C como em B_m .

A amostra APH é especialmente diferente, nela são encontradas as fases C e B_m . Na fase C ocorre um encurtamento do eixo a , resultando em uma diminuição do VCU. A célula unitária da forma C apresenta moléculas ligadas em dímeros centrosimétricos via $O-H\cdots O$, estes dímeros formam bicamadas paralelas ao plano cristalográfico bx_a [74]. A fase B_m , apresenta moléculas de AP na conformação em *gauche*. Observou-se que na amostra APH a fase B_m apresenta maior VCU quando comparada com a fase B_m , obtida na amostra APE, 1814,73 e 1654,25 Å³, respectivamente. Como discutido anteriormente os resultados sugerem que em soluções com menor momento dipolar, as LHs são mais compridas, quando comparadas às que se formam em cristais crescidos a partir de soluções com maior momento dipolar.

4.2 Análise Vibracional

4.2.1 Espectroscopia Raman

Os cristais de ácidos graxos envolvidos neste estudo possuem simetria monoclínica e pertencem ao grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5) com quatro moléculas por célula unitária. Desta 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 simétricas associadas aos modos Raman ativos e A_u e B_u são as representações antisimétricas relativas os modos infravermelho ativos.

Como a molécula de ácido palmítico isolada contém 50 átomos e sendo a célula unitária composta por 4 moléculas, então cada unidade do cristal possui 200 átomos. De acordo com a Tabela 4 [82] observa-se que todos os sítios de simetria C_1 são ocupados por 4 átomos. Isto implica que os 200 átomos contidos na célula unitária ocupam 50 sítios do tipo $C_1(4)$. Os 4 átomos de cada sítio C_1 contribuem com 12 modos ópticos ativos para o Raman e infravermelho, conforme a expressão da representação irredutível total do grupo fator C_{2h} , tem-se $\Gamma = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$. Estendendo-se que para os 50 sítios da célula unitária, a representação total Γ^T dos modos de vibração do cristal de AP, em termos das representações irredutíveis, fica escrita como segue:

$$\Gamma^T = 50(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u) = 150A_g + 150A_u + 150B_g + 150B_u \quad (15)$$

Tabela 4 - Tabela de caracteres para o grupo fator C_{2h} do cristal de simetria monoclínica, adaptada da referência [82].

C_{2h}	E	C_2^2	i	σ_h	Infravermelho	Raman
A_g	1	1	1	1	R_z	XX,YY,ZZ,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	

A partir da Tabela 4 podemos observar que as representações irredutíveis A_u e B_u fornecem três modos acústicos. Desta forma, subtraindo-os da equação (15), têm-se os modos ópticos infravermelho ativos em termos das representações irredutíveis:

$$\Gamma_{IR} = 149A_u + 148B_u \quad , \quad (16)$$

e os modos ópticos ativos no Raman, são:

$$\Gamma_R = 150A_g + 150B_g \quad (17)$$

Portanto, os possíveis modos vibracionais para o cristal de AP são num total de 597 modos entre infravermelho ativos e Raman ativos.

Considerando ainda as informações da Tabela 4, verifica-se que os modos Raman ativos não são também ativos no infravermelho; isso decorre do fato do cristal possuir em seu grupo espacial, como um dos elementos de simetria, o centro de inversão (*i*).

As propriedades vibracionais do cristal de ácido palmítico para as fases polimórficas em estudo são discutidas a seguir, por meio de espalhamento Raman. Geralmente, as bandas de cristais de ácidos graxos, seja ele saturado ou insaturado, apresentam modos vibracionais na região espectral entre 10 e 3100 cm^{-1} . Em geral, para cristais moleculares orgânicos os valores de números de onda compreendidos entre 30 e 200 cm^{-1} estão associados aos modos de vibração da rede cristalina, também chamados de modos externos (modos intermoleculares). E os números de onda da região espectral acima de 200 cm^{-1} são atribuídos aos modos internos da molécula (modos intramoleculares).

4.2.1.1 Região de 45 a 220 cm^{-1}

Vogel e seus colaboradores [9] chegaram à conclusão de que as vibrações até 200 cm^{-1} estão acopladas aos modos dos dímeros, ou seja, às LHs que conectam as moléculas de ácidos graxos pares de C_{12} - C_{18} . Os dados de simulação de *ab initio* [75] baseados na teoria de grupo, indicam que para o AP os modos externos ocorrem até aproximadamente 200 cm^{-1} . Em 110 cm^{-1} ocorre a primeira vibração acoplada à um modo interno.

Os modos de rede representam as vibrações relativas às forças intermoleculares. No caso do AP assim como dos demais ácidos graxos, como o esteárico, as forças presentes são as atrações de *Van der Walls* que ocorrem na parte apolar da molécula. Já as LHs, as quais ocorrem na parte polar, nos grupos carboxílicos (COOH). As atrações de *Van der Walls* são mais fracas que as LHs, e ambas menos intensas quando comparadas às ligações intramoleculares. A Figura 24 mostra os espectros na região de 45 a 200 cm^{-1} .

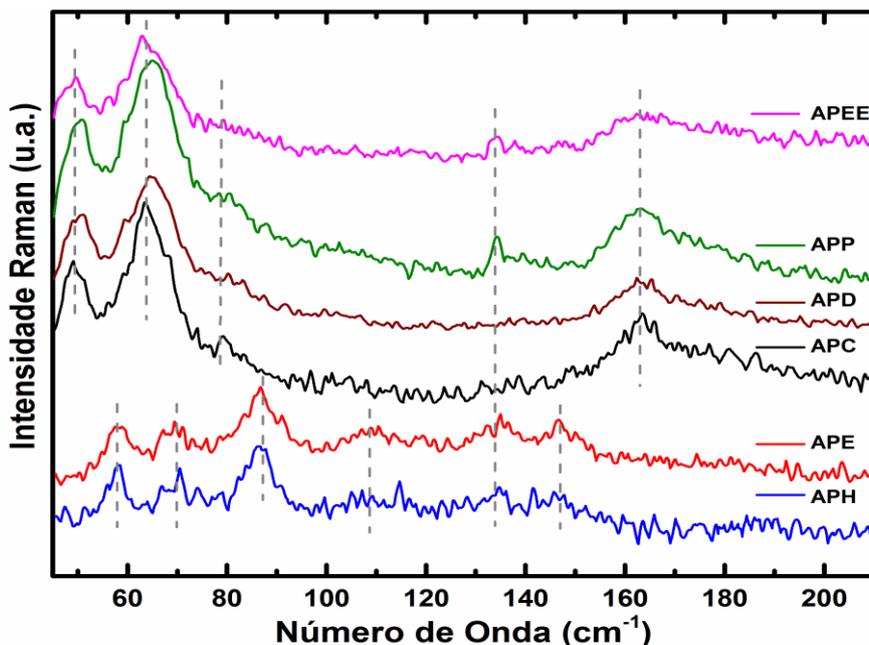


Figura 24 - Modos de rede de 40 até 200cm⁻¹.

As diferenças dos espectros das amostras APC, APD, APEE e APP em relação à APE e APH são evidentes, corroborando a ideia da presença de fases diferentes, especialmente nas amostras APE e APH. Nas amostras onde a forma B_m está presente ocorre um deslocamento das bandas para maiores números de onda, em relação às demais amostras, fenômeno conhecido como *blue shift*. Esse deslocamento indica um aumento da energia das ligações, que nessa região do espectro devem incluir as LHs. Evidentemente, a comparação dos espectros reforça a presença de fases diferentes nas amostras APE e APH em relação às demais. Essa diferença é atribuída à presença do polimorfo B_m . A forma B_m apresenta um número maior de modos de rede do que a forma C indicando a influência da forma *gauche* na rede [75].

O aumento da intensidade de uma banda, assim como o deslocamento não linear para regiões de mais alta energia nos modos de rede, estão associados à geração de tensões de qualquer natureza na rede cristalina [23]. O *blue shift* observado nas amostras APE e APH se justificam pela presença do polimorfo B_m , o qual é um isômero conformacional (confômero) da fase C. Na fase B_m a molécula está na conformação *gauche*. Desta forma, são geradas forças de *Van der Waals* de repulsão. Assim, as tensões geradas por essa repulsão, tornam a formação em *gauche* mais energética e portanto menos estável que a formação *all trans*, encontradas nas fases E_m e C [75].

Na fase B_m , todos os grupos COOH estão orientados para o interior da célula unitária. Portanto, as LHs estabelecidas entre eles são determinantes para a formação dos dímeros e o comprimento destas ligações. Na fase C, as moléculas do AP estão dispostas de forma que o número de LHs no interior das células é a metade do número encontrado nos polimorfos B_m [7, 10]. Em APE e APH é possível observar o aparecimento de mais bandas, como pôde ser observado na Figura 24. O aparecimento de mais bandas nos modos da rede pode estar associado ao maior número de LHs, no polimorfo B_m , decorrente da orientação espacial dos grupos carboxila.

4.2.1.2 Região de 800 a 1400 cm^{-1}

Nesta região foram notadas diferenças significativas nos espectros Raman. É possível perceber o aparecimento de bandas nas amostras APE e APH que não foram identificadas nas demais. Esse fato está ligado à diferença nas fases encontradas. Em 850 e 870 cm^{-1} aparecem bandas associadas à $\tau(\text{HCCO})$ e $\nu(\text{CC})$ que não foram identificadas nas outras amostras, as diferenças nos espectros podem ser observadas na Figura 25. A mudança nos modos internos que pode ser observada pelo aparecimento e o desaparecimento de bandas, deslocamentos para maiores ou menores números de onda podem ser indicativos de diferenças na composição das fases [53]. Nota-se que os modos de torção são mais sensíveis às mudanças.

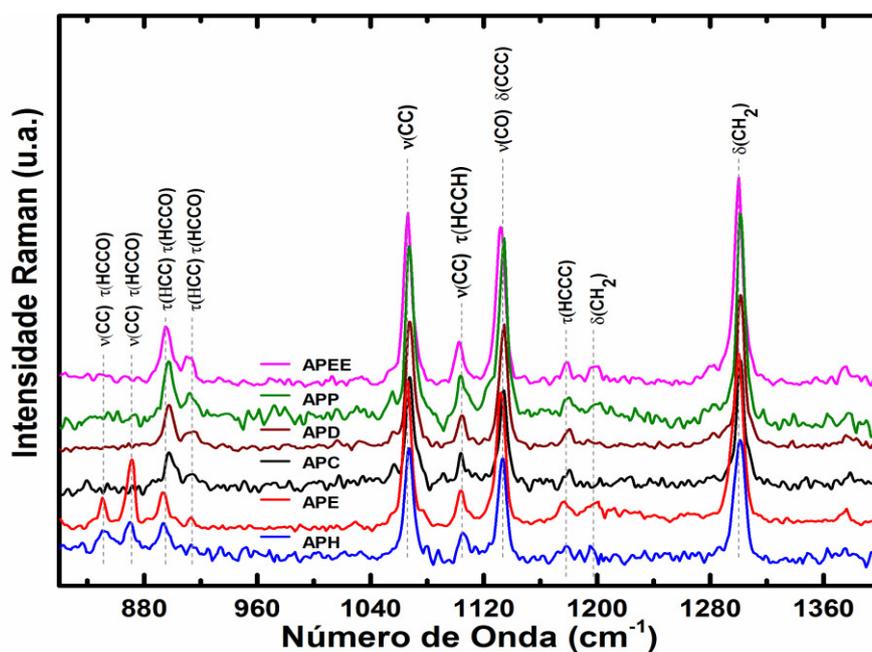


Figura 25 - Comparação dos espectros das amostras na região de 820 a 1400 cm^{-1} .

Devido ao fato de não haver grandes alterações na conformação do esqueleto da molécula, não existem grandes alterações nos espectros nessa região, as bandas que ocorrem nessa faixa de número de onda podem ser entendidas como próprias dessa fase. Tais vibrações contemplam desde flexões das ligações HCC, à $\nu(\text{CC})$, $\tau(\text{HCCH})$, $\tau(\text{HCCO})$ e $\tau(\text{CH}_2)$. Esses modos mostram que as moléculas se rearranjaram de forma diferente dentro da célula unitária quando comparadas com as amostras que contém o polimorfo E_m . Nas amostras APE e APH, as bandas em 850 e 870 cm^{-1} , podem ser indicativos da presença da conformação *gauche*, conformação da molécula do AP na forma B_m . Como é menos estável que a *all trans* presente das fases C e E_m , aparece na forma de torção da ligação entre C2 e C3, que são os átomos mais próximos da carbonila (C=O), onde as diferenças entre os conformeros do AP, aparecem de forma acentuada. O $\nu(\text{CC})$ também pode ser atribuído à presença da configuração *gauche*. Pode estar associado ao encurtamento da ligação entre C1 e C2. Isso é plausível quando se analisa os espectros nos modos de rede que mostram um estiramento das LHs.

As bandas $\nu(\text{CC})$ e $\tau(\text{HCCO})$, em 850 e 870 cm^{-1} , respectivamente, aparecem apenas nas amostras APH e APE, elas estão associadas às vibrações da fase B_m [10, 75]. As vibrações de ligações polarizadas $\tau(\text{HCCO})$ em 850 cm^{-1} , se desdobram em *dubletos* na amostra APH, isso pode estar ligado à maior porcentagem da fase B_m nessa amostra; essa discussão será aprofundada na seção 4.2.1.7, onde se discutem os modos associados à C=O, nos resultados de FTIR. Neste trabalho atribuímos o aparecimento do *dublete* ao desacoplamento das vibrações $\nu(\text{CC})$ e $\tau(\text{HCCO})$; fenômeno semelhante foi descrito na literatura [10, 75]. Esse desacoplamento está ligado ao estiramento das LHs, bem como à torção na molécula $\tau(\text{HCCO})$, que ocorre em função da conformação em *gauche*, presente da fase B_m .

As vibrações em maiores número de onda nesta região, $\nu(\text{CC})$, $\tau(\text{HCCH})$, $\nu(\text{CO})$ - $\delta(\text{CCC})$ e $\delta(\text{CH}_2)$, que aparecem como bandas em 1066, 1104, 1134 e 1300 cm^{-1} , respectivamente, são comuns em todos dos espectros. Assim, podem ser entendidas como comuns às fases C, E_m e B_m . São modos mais rígidos, ou seja, menos susceptíveis as alterações conformacionais.

4.2.1.3 Região 1400 a 1700 cm^{-1}

Na Figura 26 notam-se alterações nos números de onda das vibrações das amostras que contém o polimorfo E_m , em relação as amostras com B_m . Essas variações podem ter ocorrido em função das alterações das porcentagens das fases, influenciadas pela polaridade do solvente utilizado no preparo das soluções. O $\text{sc}(\text{CH}_2)$ em 1425 cm^{-1} nas amostras com fase APEE, APP, APD e APC, que apresentam as fases C e E_m , desloca-se para maiores números de onda *red shift*, na medida em que a porcentagem da fase C diminui. O surgimento da fase B_m , provoca *red shift* mais acentuado, a mesma banda aparece em 1400 cm^{-1} .

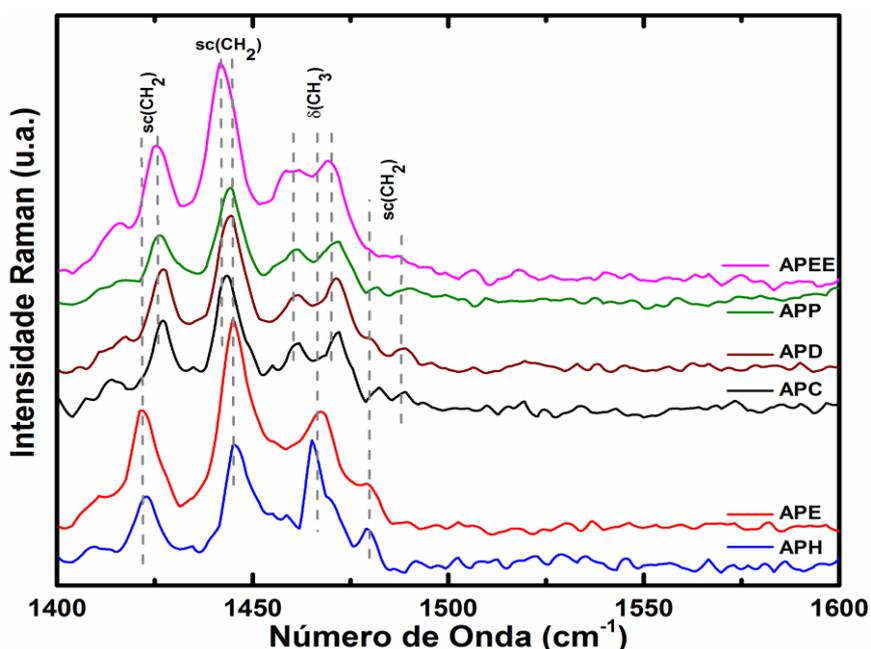


Figura 26 - Comparação dos modos internos de 1400 a 1500 cm^{-1} .

A banda referente a um $\text{sc}(\text{CH}_2)$ em 1440 cm^{-1} , desloca-se para maiores números de onda, ocorre *blue shift* em função da diminuição da porcentagem da fase C. Os deslocamentos das bandas indicam que o aparecimento de polimorfos diferentes durante o processo de formação dos cristais muda o hábito de crescimento. As vibrações $\text{sc}(\text{CH}_3)$ aparecem em *dubletos* nas amostras onde está presente a fase E_m e como *singleto* nas amostras com fase B_m . Aproximadamente em 1650 cm^{-1} aparece um modo referente a $\nu(\text{C}=\text{O})$, esse modo aparece com baixa intensidade nos espectros, mas como é uma vibração de uma ligação com um dipolo permanente deve ocorrer de forma mais clara no FTIR.

4.2.1.4 Região de 2800 a 3000 cm^{-1}

A Figura 27 mostra as principais bandas observadas na região espectral de 2800 a 3000 cm^{-1} e a quais tipos de vibração correspondem cada banda destacada. As bandas presentes nesta região, em 2850, 2885, 2930 e 2970 cm^{-1} ; correspondem, respectivamente, a $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$ e $\nu_{as}(\text{CH}_3)$. Nas amostras APE e APH, em 2911 cm^{-1} , há ainda um $\nu_{as}(\text{CH}_2)$. Tais modos correspondem às ligações intramoleculares na extremidade apolar da molécula, próximo ao grupo CH_3 .

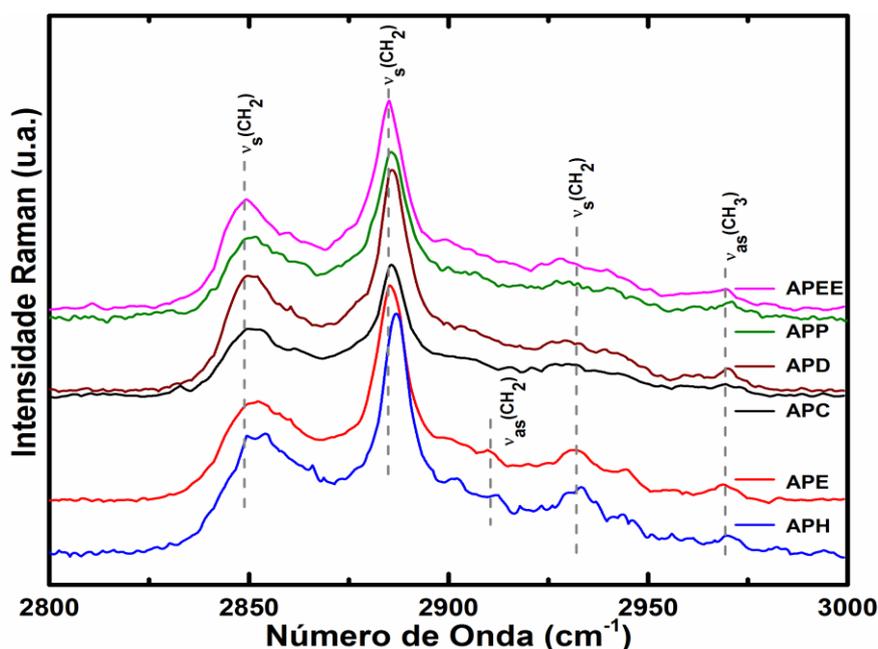


Figura 27 - Comparação dos modos internos de 2800 a 3000 cm^{-1} .

Não são observados grandes desvios nos espectros. Nas amostras APH e APE ocorre um discreto *blue shift* das bandas referentes a $\nu_s(\text{CH}_2)$. Aparentemente o aparecimento da fase B_m induz à formação de ligações mais longas, especialmente das intramoleculares entre C2 e C3 na conformação em *gauche*, seguida do aumento do comprimento das LHs. O alongamento destas ligações implica em um afastamento das moléculas no interior das células unitárias fazendo com que o eixo a seja aumentado. O grupo CH_3 , paralelo ao eixo a representa a parte das moléculas de AP que fazem os limites entre as células unitárias.

Os resultados obtidos a partir de espectroscopia Raman apresentados aqui estão em concordância com os dados obtidos por difração de raios X. Tais resultados confirmam a presença de bandas pertencentes aos espectros dos polimorfos C e E_m para

as amostras APC, APD, APEE e APP; e C e B_m para as amostras APE e APH como discutidos acima.

Os polimorfos B_m e C são isômeros conformacionais, em virtude disso suas características morfológicas não são tão fáceis de serem analisadas [61]. Entretanto, tais propriedades podem depender, principalmente, do nível de interação estabelecida entre moléculas adjacentes. Vale destacar que as modificações polimórficas refletem sobre as propriedades vibracionais, desta forma as espectroscopias Raman e IR são eficientes no estudo do fenômeno polimorfismo. Segundo Silva e colaboradores [61], o ângulo β influencia as posições e intensidades das bandas Raman. Por isso, muitas das alterações apresentadas pelas bandas Raman dos cristais estudado neste trabalho ocorrem em função das alterações em β , as quais foram listadas e discutidas aqui.

Na Tabela 5, são apresentadas as atribuições das bandas identificadas nos espectros.

Tabela 5 - Identificação dos modos Raman para as fases C e B_m.

AMOSTRAS						C [75]		B _m [75]	
APC	APD	APEE	APP	APH	APE	$\omega_{\text{Calc.}}^a$	Atribuição	$\omega_{\text{Calc.}}^a$	Atribuição
49	50	48	49	----	----	----	Rede	----	----
----	----	----	----	58	58	----	----	----	Rede
64	65	64	65	----	----	----	Rede	----	----
----	----	----	----	67	68	----	----	----	Rede
----	----	----	----	70	70	----	----	----	Rede
80	81	79	83	----	----	----	Rede	----	----
----	----	----	----	86	86	----	----	----	Rede
----	----	----	----	110	111	----	Rede	127	$\tau(\text{CCCC})(\text{AE})$
----	----	133	134	133	134	121	$\delta(\text{CCC})(\text{AE})$	127	$\tau(\text{CCCC})(\text{AE})$
----	----	----	----	146	149	147	$\delta(\text{CCC})$	144	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC}) + \tau(\text{CCCC})$
164	164	166	165	----	----	157	$\tau(\text{CCCC})$	----	----
----	----	----	----	180	----	----	----	171	$\tau(\text{CCCC})$
----	----	----	----	183	----	----	----	241	$\tau(\text{HCCC})$
----	----	----	----	253	250	----	----	241	$\tau(\text{HCCC})$
----	359	335	----	348	348	417	$\delta(\text{CCC})$	421	$\delta(\text{CCC})$
381	383	380	380	380	379	443	$\delta(\text{CCC})$	----	----
----	----	----	405	412	411	479	$\delta(\text{CCC})$	479	$\delta(\text{CCC})$
441	439	440	454	----	453	479	$\delta(\text{CCC})$	479	$\delta(\text{CCC})$
496	505	464	----	476	----	479	$\delta(\text{CCC})$	489	$\delta(\text{CCO})$
----	----	535	534	515	534	509	$\tau(\text{HOCC})$	526	$\delta(\text{HOC})$
----	----	----	----	563	565	----	----	604	$\delta(\text{OCO})$
577	580	----	575	580	584	617	$\delta(\text{OCO})$	604	$\delta(\text{OCO})$
610	----	----	----	645	640	640	$\tau(\text{HOCC})$	652	$\tau(\text{HOCC})$
674	681	674	679	----	----	640	$\tau(\text{HOCC})$	652	$\tau(\text{HOCC})$
703	----	----	----	----	----	715	$\tau(\text{HCCC})$	684	$\tau(\text{HCOO})(\text{AE})$

Continuação da Tabela 5

----	----	----	----	----	793	----	----	802	$\nu(\text{CC}) + \tau(\text{HCCC})$
----	----	----	----	822	821	----	----	833	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCC})$
				836					
839	----	----	----	852	850	880	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCC})$	856	$\tau(\text{HCCO})$
----	----	----	----	870	870	----	----	876	$\nu(\text{CC}) + \tau(\text{HCCC})$
				872					
897	897	895	897	894	894	880	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCC})$	915	$\tau(\text{HCCH})$
904		903							
914	914	910	914	913	913	923	$\delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCO})$	915	$\tau(\text{HCCH})$
				925					
----	----	----	972	----	----	983	$\nu(\text{CC})$	----	----
			981						
1018	1017	1013	1012	1030	1029	1009	$\nu(\text{CC})$	1033	$\tau(\text{HCCC})$
		1032	1033						
1055	1055	1054	1054	1055	1055	1050	$\nu(\text{CC})$	1051	$\nu(\text{CC})$
1068	1068	1066	1068	1067	1066	1082	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$	1051	$\nu(\text{CC})$
1091	----	1098	1079	1080	1077	1082	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$	1078	$\nu(\text{OC})(\text{AE})$
				1088					
1104	1104	1102	1104	1105	1104	1113	$\delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{CCCCO})$	1091	$\nu(\text{CC}) + \tau(\text{HCCC})$
				1114					
1134	1134	1132	1123	1133	1132	1125	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{HOC})$	1116	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC}) + \tau(\text{HCCC})$
			1134						
1179	1180	1178	1178	1179	1177	1178	$\delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCC})$	1183	$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1201	----	1198	1199	1196	1198	----	----	1196	$\delta(\text{CH}_2)$
1221	----	1225	1229	1233	1210	----	----	1220	$\delta(\text{HCC})$
					1222				
1283	1282	1280	1281	1267	1263	1273	$\delta(\text{HOC}) + \tau(\text{HCCC})$	1250	$\delta(\text{HCC})$
1301	1301	1300	1302	1291	1300	1296	$\delta(\text{CH}_2)$	1288	$\delta(\text{CH}_2)$
				301					
1378	1376	1375	----	----	1376	1372	$\delta(\text{CH}_2)$	1370	$\delta(\text{CH}_2)$
1413	1417	1415	1415	----	1410	1389	$\tau(\text{HCCC})$	1385	$\delta(\text{CH}_3)$
1427	1427	1425	1426	1422	1423	1430	$\text{sc}(\text{CH}_2)$	1430	$\text{sc}(\text{CH}_2)$
1443	1443	1442	1443	1447	1445	1453	$\text{sc}(\text{CH}_2)$	1456	$\text{sc}(\text{CH}_2)$
1461	1461	1460	1461	1465	1467	1469	$\delta(\text{CH}_3)$	1470	$\delta(\text{CH}_3)$
1472	1472	1470	1471	1471	----	1469	$\delta(\text{CH}_3)$	1470	$\delta(\text{CH}_3)$
1482									
1488	1488	----	1491	1479	1480	1484	$\text{sc}(\text{CH}_2)$	1481	$\text{sc}(\text{CH}_2)$
1646	1647	1647	1647	1656	1653	1734	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1732	$\nu(\text{C}=\text{O})$
2850	2850	2849	2850	2852	2850	2865	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2865	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2868	2864	2862	2864	2866	2860	2865	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2865	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2886	2886	2885	2886	2887	2885	2882	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2887	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2903	2905	2902	2906	2901	2901	2893	$\nu(\text{CH}_3)$	2906	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
----	----	2913	----	2912	2911	2922	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2913	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2927	2927	2928	2930	2931	2931	2931	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2942	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2942	2941	2941	2942	2942	2943	2931	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2942	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2961	2962	----	----	2957	----	2960	$\nu(\text{CH}_3)$	2956	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2970	2970	2967	2970	2970	2968	2960	$\nu(\text{CH}_3)$	2960	$\nu(\text{CH}_3)$

^bNomenclatura: τ = torção; δ = flexão; sc = corte; ν = alongamento; ν_{as} = alongamento assimétrico; ν_s = alongamento simétrico.

4.2.1.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 28 mostra a comparação dos espectros FTIR para as amostras APC, APD, APEE, APP, APE e APH. É possível perceber diferenças nos espectros das amostras APH e APE em relação às demais, confirmando as diferenças anteriormente discutidas nos resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman.

Nas amostras APH e APE ocorre além da fase estável C, a presença da fase B_m , na qual, as moléculas de AP apresentam conformação em *gauche*. Isso pode ser observado nas bandas marcadas em torno de 880 cm^{-1} , que ocorrem com maior intensidade em APH e APE em função das flexões, torções e estiramentos decorrentes do dobramento da cadeia entre C2 e C3 na formação *gauche* [61].

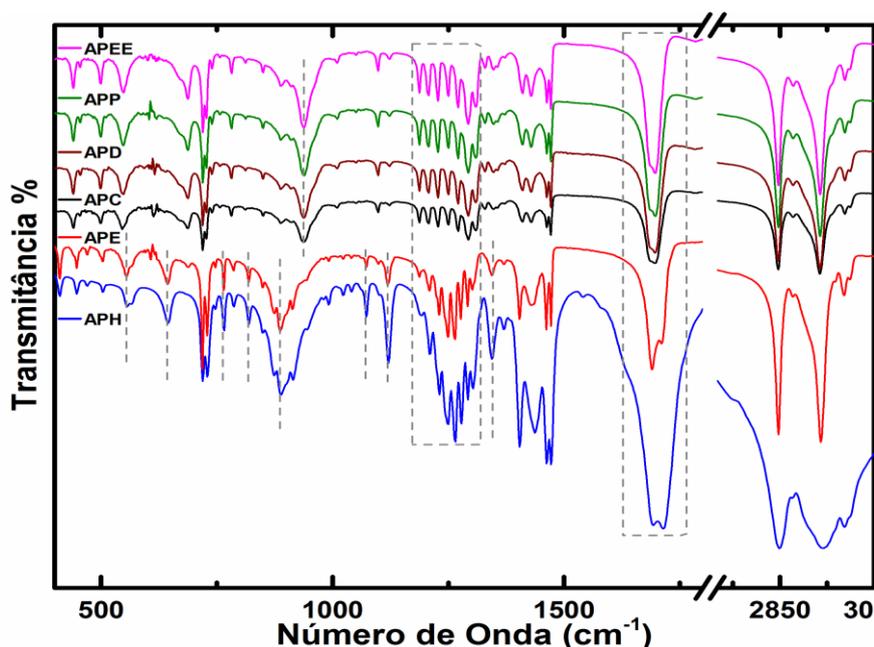


Figura 28 - Comparação dos espectros de FTIR das amostras de AP de 400 a 3000 cm^{-1} .

A região entre $1200\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ aparentemente é muito sensível à mudanças na conformação da molécula e à interação dos grupos carboxílicos, bem como às interações com as moléculas vizinhas, que neste caso são de *Van der Waals*. Nas amostras com presença da fase B_m ocorre a formação de um *dublete* na região de 1700 cm^{-1} , isso ocorre em função de um fortalecimento da ligação C=O (carbonila). Isso explica em parte, o aumento do comprimento da ligação de hidrogênio evidenciado no estudo dos modos de rede na seção 4.2.1.1.

Estes modos estão associados ao momento de dipolo na molécula, que para as conformações *gauche* e *all trans* ocorrem em sentidos diferentes. As vibrações em alto

número de onda próximas a 3000 cm^{-1} , não apresentam diferenças significativas para as diferentes amostras. Em sua maioria, estão relacionadas a alongamentos dos grupos CH_2 e CH_3 na extremidade apolar da molécula. Essa região é menos suscetível às alterações conformacionais da cadeia, visto que estas ocorrem próximas ao grupo COOH , entre os carbonos C_2 e C_3 .

4.2.1.6 Região de 400 a 1500 cm^{-1}

Nesta região a maioria dos modos ativos diz respeito à torções, flexões e alongamentos das ligações ao longo da parte apolar da molécula do AP, sendo as mais recorrentes $\delta(\text{CCC})$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{HCCC})$, $\tau(\text{HCCH})$, $\tau(\text{HCCH})$, $\delta(\text{HCC})$, $\nu(\text{CC})$ e $\text{sc}(\text{CH}_2)$. Em menor número ocorrem também vibrações ligadas à torções, flexões e alongamentos das ligações na parte polar da molécula, as mais comuns são do tipo $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{OCO})$, $\delta(\text{HOC})$, $\tau(\text{HCCO})$ e $\delta(\text{HOC})$. Como pode ser observado na Figura 29, os espectros das amostras APC, APD, APEE, APP, APE e APH são comparados entre 400 e 1000 cm^{-1} . Essa região é muito sensível a mudanças associadas a conformação da molécula, a interação dos grupos carboxílicos, bem como à interações com as moléculas vizinhas [23, 53, 75]. As Figuras 29 e 30 mostram a comparação entre os espectros nessa região.

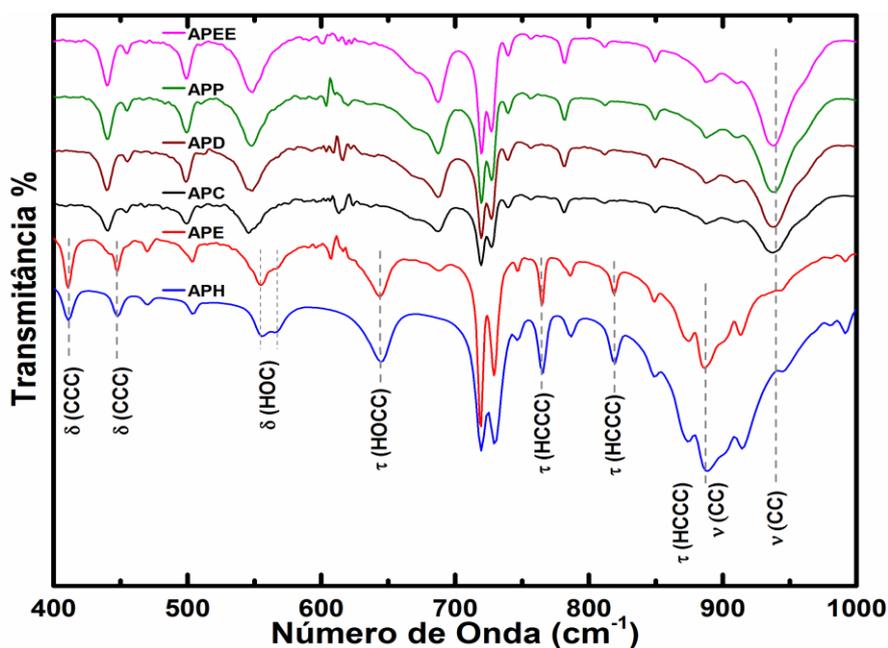


Figura 29 - Comparação dos espectros FTIR de 400 a 1000 cm^{-1} .

A banda próxima de 470 cm^{-1} , referente a $\delta(\text{CCO})$, ocorre nas amostras com a fase B_m presente. Essa flexão pode estar associada à tensão causada pela conformação

gauche das moléculas nesta fase. As bandas próximas a 640 e 880 cm^{-1} correspondem a $\tau(\text{HCCO})$ e $\tau(\text{HCCO})+\nu(\text{CC})$, respectivamente. Assim como a banda 470 cm^{-1} ocorre apenas nas amostras onde o arranjo *gauche* da forma B_m aparece [10, 75]. Esse fato fortalece a ideia que esse arranjo provoca o aparecimento de vibrações relacionadas ao tensionamento da parte polar da molécula do AP, justificando a menor estabilidade do confômero B_m em relação à C e E_m .

Na Figura 30, as bandas entre 1200 e 1300 cm^{-1} podem estar ligadas à vibrações próximas ao grupo COOH. Essa região possui bandas características da fase para o AP [10]. Desta forma, pode ser utilizada para identificar os polimorfos presentes. Nessa região do espectro é possível perceber que os modos de torção são muito sensíveis à conformação, seja por “*shift*” ou absorção.

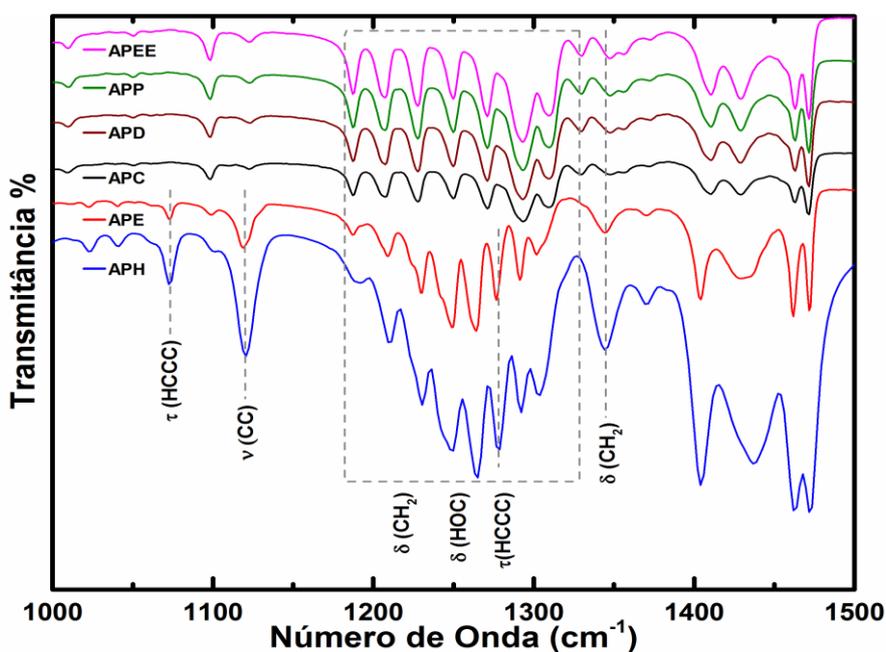


Figura 30 - Comparação dos espectros FTIR na região de 1000 a 1500 cm^{-1} .

4.2.1.7 Região de 1600 a 1800 cm^{-1}

As bandas mais relevantes desta região estão associadas ao alongamento da ligação do grupo carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ [61], os demais modos identificados apresentam baixa intensidade. A Figura 30 apresenta a comparação dos espectros FTIR na região de 1500 a 1800 cm^{-1} das amostras estudadas neste trabalho.

Os modos associados à vibração dos grupos carboxílicos são originados de um momento de dipolo intrínseco, que pode ser observado claramente nos espectros infravermelho [10, 75]. Esse comportamento também é observado nas amostras de ácidos graxos, mas diferentes formas polimórficas apresentam perfis espectrais distintos para essa vibração.

Na forma B_m do AP ocorre a separação dos modos carbonílicos, como pode ser observado na Figura 31. Isso ocorre devido ao deslocamento de um dos modos para maiores números de onda. Resultado de um possível aumento do comprimento da LH, produzindo como consequência um fortalecimento da ligação C=O [75] aparecendo como um *dubleto*, observados nas amostras APE e APH.

Na conformação *all trans*, os modos referentes a C=O permanecem unidos como singleto, representando uma superposição de dois modos vibracionais no plano [75], como pode ser visto na Figura 31, nas amostras APC, APD, APEE e APP. O aparecimento do *dubleto* também é relatado na literatura para a fase B_m , em cadeias de ácidos graxos com 20 carbonos [10].

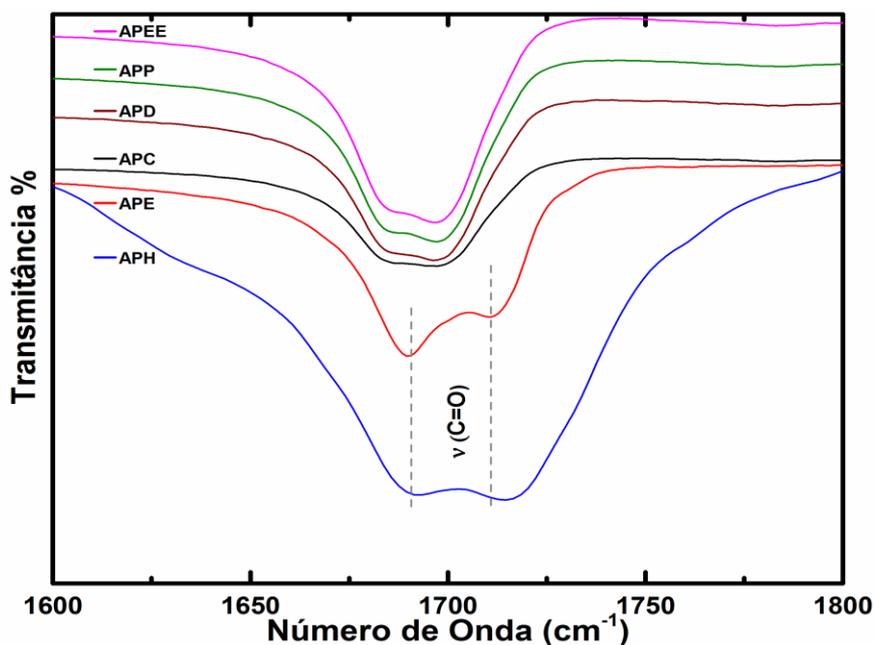


Figura 31 - Comparação dos espectros FTIR na região de 1600 a 1800 cm^{-1} .

O comportamento das bandas do grupo carboxílico no espectro FTIR corrobora com os apontamentos discutidos na difração de raios X e na espectroscopia Raman, de forma que é evidente que a formação em *gauche* na fase B_m , provoca um enfraquecimento das LHs em função do fortalecimento das ligações C=O, e que essas alterações no arranjo

espacial da molécula dentro da célula unitária também influencia os parâmetros de rede, bem como o ângulo agudo β . Além disso ocorre uma inversão de intensidade nos modos da amostra APE para APH, isso pode estar associado à presença em maior quantidade da fase B_m na amostra APH.

4.2.1.8 Região de 2750 a 3000 cm^{-1}

Esta região apresenta as vibrações relacionadas à extremidade apolar da molécula, próxima ao grupo CH_3 . Os modos identificados são $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{CH}_3)$. A comparação dos espectros de FTIR pode ser observada na Figura 32 e a identificação dos modos na Tabela 6.

Não podem ser observadas grandes diferenças dos espectros nesta região, mostrados na Figura 32. Essa região mostra vibrações próximas do grupo metil (CH_3). Portanto, distante da extremidade polar onde os espectros mostram maior interferência da conformação adotada para cada polimorfo [61]. Apesar disso, o $\delta(\text{CH}_3)$ sofreu mudanças. Dependendo da sensibilidade do modo as mudanças podem ou não ser observadas.

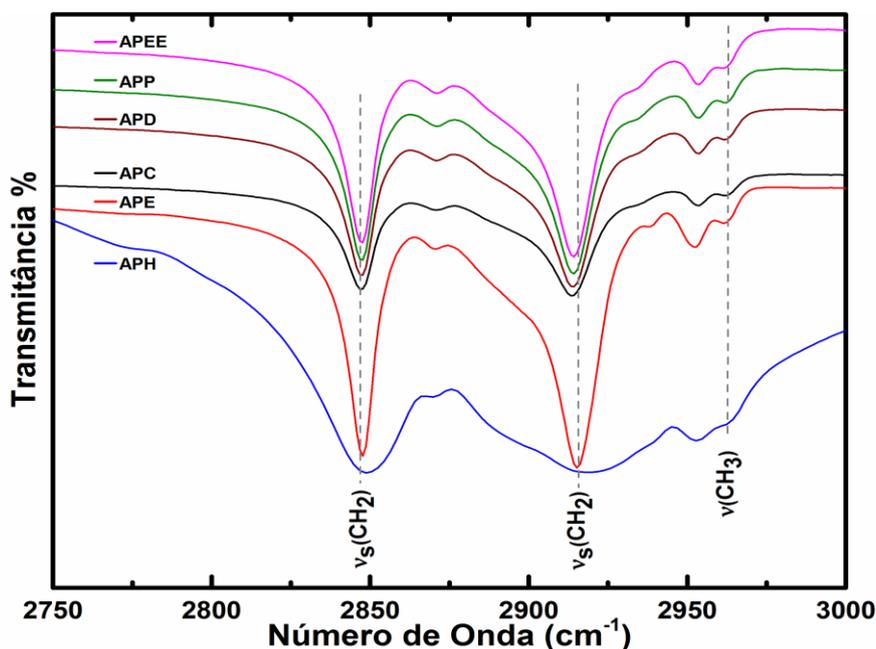


Figura 32 - Comparação dos espectros FTIR na região de 2750 a 3000 cm^{-1} .

Os resultados de FTIR permitem que se consigam evidenciar a presença das conformações em *gauche* e *all trans*, presentes nos polimorfos B_m e E_m respectivamente, em amostras policristalinas de AP. Assim como no trabalho conduzido por Evelyn

Moreno, 2007 [10]. Neste contexto, a espectroscopia Raman também se mostra eficiente na identificação de confômeros B_m e E_m .

A Tabela 6 apresenta a atribuição das bandas do espectro FTIR, a partir dos cálculos de *ab initio* da referência [75]; dados referentes à simulações baseadas na teoria de grupo.

Tabela 6 - Identificação dos modos no FTIR para as fases C e B_m .

AMOSTRAS						C [75]		B_m [75]	
APC	APD	APEE	APP	APH	APE	$\omega_{\text{Calc.}}^a$	Atribuição	$\omega_{\text{Calc.}}^a$	Atribuição
----	----	----	----	411	415	417	$\delta(\text{CCC})$	----	----
440	444	441	440	441	445	443	$\delta(\text{CCC})$	434	$\delta(\text{CCO})$
453	----	----	456	----	----	443	$\delta(\text{CCC})$	----	----
----	----	----	----	474	470	479	$\delta(\text{CCC})$	489	$\delta(\text{CCO})$
499	501	500	500	501	506	479	$\delta(\text{CCC})$	495	$\delta(\text{CCC}) + \tau(\text{HOCC})$
546	548	544	547	540	----	617	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$	526	$\delta(\text{HOC})$
----	----	----	----	554	555	----	----	526	$\delta(\text{HOC})$
----	----	----	----	566	567	----	----	526	$\delta(\text{HOC})$
614	619	600	604	----	----	617	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$	604	$+ \delta(\text{OCO})$
----	----	----	----	644	643	----	----	652	$\tau(\text{HOCC})$
----	----	----	----	664	665	----	----	652	$\tau(\text{HOCC})$
685	686	684	688	690	689	719	$\tau(\text{HCCC})$	715	$\tau(\text{HCCH})$
720	720	718	720	716	----	719	$\tau(\text{HCCC})$	720	$\tau(\text{HCCH})$
----	----	----	----	729	728	728	$\tau(\text{HCCC})$	730	$\tau(\text{HCCH})$
----	----	----	740	----	750	744	$\tau(\text{HCCC})$	748	$\tau(\text{HCCH})$
----	----	----	761	766	765	769	$\tau(\text{HCCO})$	773	$\tau(\text{HCCC})$
----	----	----	779	----	790	769	$\tau(\text{HCCO})$	802	$\nu(\text{CC}) + \tau(\text{HCCC})$
783	780	784	----	819	819	839	$\tau(\text{HCCO})$	833	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCC})$
812	808	815	814	850	849	859	$\nu(\text{CC})$	856	$\tau(\text{HCCO})$
848	846	846	850	874	872	876	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_2)$	874	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCO})$
----	----	----	----	874	872	876	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_2)$	856	$\tau(\text{HCCO})$
887	892	887	888	890	887	880	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCC})$	874	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCO})$
----	----	----	----	916	----	915	----	876	$\nu(\text{CC}) + \tau(\text{HCCC})$
938	938	940	938	943	957	957	$\nu(\text{CC})$	915	$\tau(\text{HCCH})$
----	1010	1009	1012	1012	992	1009	$\nu(\text{CC})$	955	$\nu(\text{CC})$
1054	1055	1050	1050	1053	1082	1082	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$	1008	$\nu(\text{CC})$
----	----	----	----	1073	1072	----	----	----	----
1094	1097	1095	1097	1097	1100	1082	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$	1091	$\tau(\text{HCCC})$
1123	1124	1120	1122	1127	1122	1125	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{HOC})$	1091	$\tau(\text{HCCC})$
1190	1188	1186	1185	1189	1188	1190	$\delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCC})$	1116	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
1207	1206	1207	1207	1209	1207	1193	$\delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCC})$	1183	$\delta(\text{CH}_2)$
1231	1224	1226	1227	1229	1229	1214	$\delta(\text{HCC})$	1203	$\delta(\text{CH}_2)$
1250	1249	1251	1251	1249	1244	1237	$\delta(\text{HCC})$	1227	$\delta(\text{HCC})$
1272	1272	1270	1273	1264	1260	1273	$\delta(\text{HCC})$	1244	$\delta(\text{HCC})$
----	----	----	----	1278	1277	1273	$\delta(\text{HOC}) + \tau(\text{HCCC}) +$	1273	$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1293	1291	1295	1295	1292	1294	1290	$\delta(\text{HOC}) + \tau(\text{HCCC}) +$	1273	$\delta(\text{HCC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1312	1310	1310	1311	1303	1305	1310	$\delta(\text{CH}_2)$	1290	$\delta(\text{CH}_2)$
1329	1327	1329	1330	----	----	1336	$\delta(\text{CH}_2)$	1290	$\delta(\text{CH}_2)$
1348	1346	1346	1352	1344	1344	1353	$\delta(\text{CH}_2)$	----	----
1355	1357	1355	1370	1370	1372	1353	$\delta(\text{CH}_2)$	1342	$\delta(\text{CH}_2)$
1409	1409	1413	1413	1410	1407	1389	$\tau(\text{HCCC})$	1385	$\delta(\text{CH}_3)$

Continuação da Tabela 6									
1428	1428	1432	1427	1429	1432	1430	sc(CH ₂)	1430	sc(CH ₂)
1460	1461	1460	1468	----	-----	1462	sc(CH ₂)	1461	sc(CH ₂)
1472	1472	1474	-----	1472	1472	1471	sc(CH ₂)	1470	δ(CH ₃)
1695	1699	1696	1698	1686	1688	1734	v(C=O)	1732	v(C=O)
-----	-----	-----	-----	1704	1710	-----	-----	1732	v(C=O)
1787	1783	1781		1779		1734	v(C=O)	1732	v(C=O)
2850	2846	2847	2844	2849	2849	2865	v _s (CH ₂)	2865	v _s (CH ₂)
2874	2871	-----	2873	-----	-----	2871	v _s (CH ₂)	-----	-----
2918	2918	2910	2910	2918	2920	2911	v _s (CH ₂)	2913	v _{as} (CH ₂)
2951	2950	2952	2952	2958	2956	2953	v _{as} (CH ₂)	2954	v _{as} (CH ₂)
-----	3016	3013	3013	-----	-----	2960	v(CH ₃)	2960	v(CH ₃)

^aAs frequências calculadas são escaladas com 0,955 acima de 1800 cm⁻¹ e 0,977 abaixo de 1800 cm⁻¹.

^bNomenclatura: τ = torção; δ = flexão; sc = corte; v = alongamento; v_{as} = alongamento assimétrico; v_s = alongamento simétrico.

4.3 Análise Térmica

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)

A análise de CED para todas as amostras foi realizada no mesmo dia para evitar diferenças no que se refere à calibração do equipamento, a Figura 33 mostra os resultados. As amostras com fase B_m tem maior temperatura de fusão em relação àquelas com E_m presente, 72 e 65°C respectivamente, em valores aproximados. Isso ocorre porque a fase C é termicamente mais estável [10]. Desta forma, as demais fases identificadas devem transitar para C antes da fusão [10].

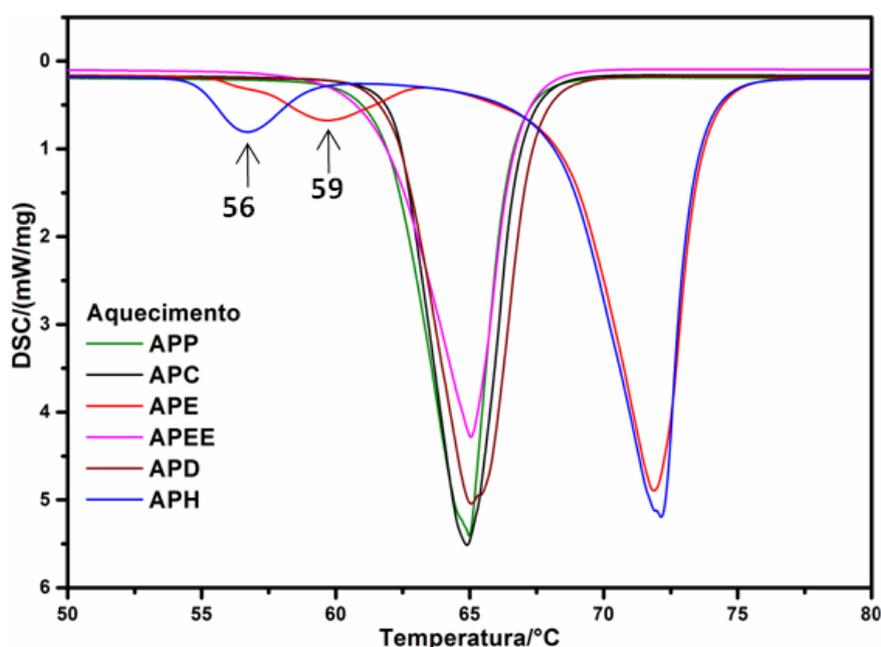


Figura 33 - Medida de CED para amostras de AP crescidas em diferentes solventes.

As diferenças dos pontos de fusão podem também ser atribuídas à fatores cinéticos que passam pelo rearranjo estrutural das moléculas dentro da célula, o qual pode ser observado pela mudança nos ângulos internos [43] como observado para o ângulo β neste trabalho. Deste resultado é possível inferir que a mistura de fases provoca variações significativas na temperatura de fusão entre as amostras. Os resultados apontam ainda uma ordem de estabilidade para as fases encontradas nas amostras $B_m < E_m < C$, em ordem crescente. É possível observar uma diferença significativa nas temperaturas de fusão entre as amostras com o polimorfo B_m e as demais, sendo maiores para B_m .

Os dados da literatura sobre a transição sólido-sólido são bastante confusos e incompletos [10, 43, 51]. Os polimorfos não estão claramente especificados e os dados estão em desacordo entre os diferentes autores [10, 43, 51]. As diferenças podem ser atribuídas a muitos fatores: a pureza das amostras, a natureza das fases sólidas envolvidas e ao método utilizado para determinar as temperaturas de transição [10]. A fusão do AP na forma C ocorre segundo a literatura, a 63,1°C [83], valor diferente dos dados obtido no presente estudo mas dentro de uma margem aceitável.

Na amostra APE é observado um dos pico endotérmicos em aproximadamente 59°C. Esses eventos podem ser atribuídos a uma transição sólido-sólido de primeira ordem, ou seja, uma reorganização estérica das moléculas dentro da célula unitária, implicando na alteração dos modos de rede e conseqüentemente uma transformação de fase. Na amostra APH ocorre um evento que se inicia em 56°C aproximadamente, esse evento endotérmico também representa uma transição de primeira ordem, a mesma ocorrida na amostra APE. As diferentes quantidades de calor absorvidas nessas transições são atribuídas à diferença na composição percentual de cada amostra. Em ambos os casos ocorre uma transformação de fase do tipo $B_m \rightarrow C$.

Os valores de transição irreversível $B_m \rightarrow C$ nos eventos citados não são coerentes com os dados da literatura, 44,3 °C [10]. Essa diferença pode ser atribuída às diferenças das porcentagens de fase em cada trabalho, a relação da temperatura de fusão com a porcentagem das fases na amostra não foi encontrada na literatura pesquisada [10, 25]. As transições $E_m \rightarrow C$ não foram observadas neste trabalho, bem como na literatura. Isso ocorre devido às fases serem isoenergéticas [55]. A literatura [25] aponta que a transição entre as duas configurações envolve uma troca protoprótica simples entre os dois grupos ácido carboxílico formando o dímero. Essa troca é responsável pela diferença de energia

necessária para a mudança na configuração de B_m (*gauche*) para C (*all trans*), aparecendo como evento endotérmico antes da fusão, como mostrado na Figura 33 para as amostras APE e APH. Para ácidos graxos pares como o AP, as transições de $B_m \rightarrow C$ são mais energéticas do que as transições $E_m \rightarrow C$, ocorrendo em temperaturas mais distantes da TF° , sendo assim mais perceptíveis [51].

4.3.2 Difração de raio X em altas temperaturas

A literatura referente às transições de fase do AP em função da elevação da temperatura têm sido unânime em afirmar que a fase C representa o polimorfo estável em temperaturas mais elevadas [10, 23, 25, 43, 51]. O mesmo comportamento foi observado nos estudos de difração de raios X em altas temperaturas. Como supracitado, a forma E_m e a forma C são isoenergéticas [55], desta forma não foi possível observar claramente a transição $E_m \rightarrow C$. Em contra partida, tanto nas medidas de CED como nos difratogramas a altas temperaturas, a transformação $B_m \rightarrow C$ foi observada. Os dados de CED e da difração de raios X são coerentes. A Figura 34 apresenta o DRX com temperatura para a amostra APEE.

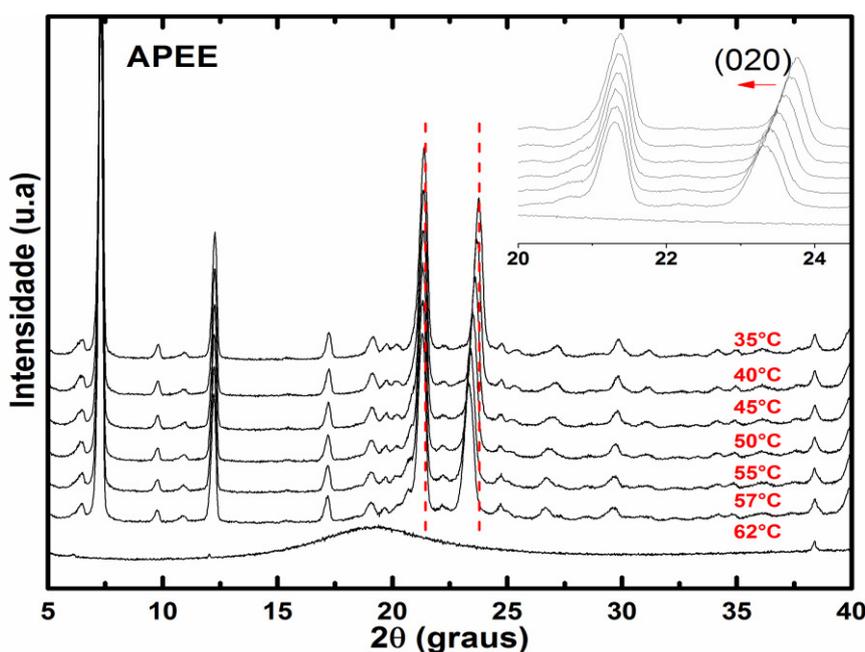


Figura 34 - DRX em função da temperatura para APEE.

Na amostra APEE não é possível observar a transição $E_m \rightarrow C$, como esperado. A fusão ocorre aproximadamente em 62°C , resultado coerente com os resultados da CED, onde a fusão ocorre aproximadamente em 65°C . Observou-se o deslocamento dos picos

de difração para menores ângulos, característica ligada à expansão da célula unitária. O plano que sofre a alteração mais significativa é o (020).

A Figura 35 mostra os resultados da Difração de Raios X em função da temperatura, para a amostra APP.

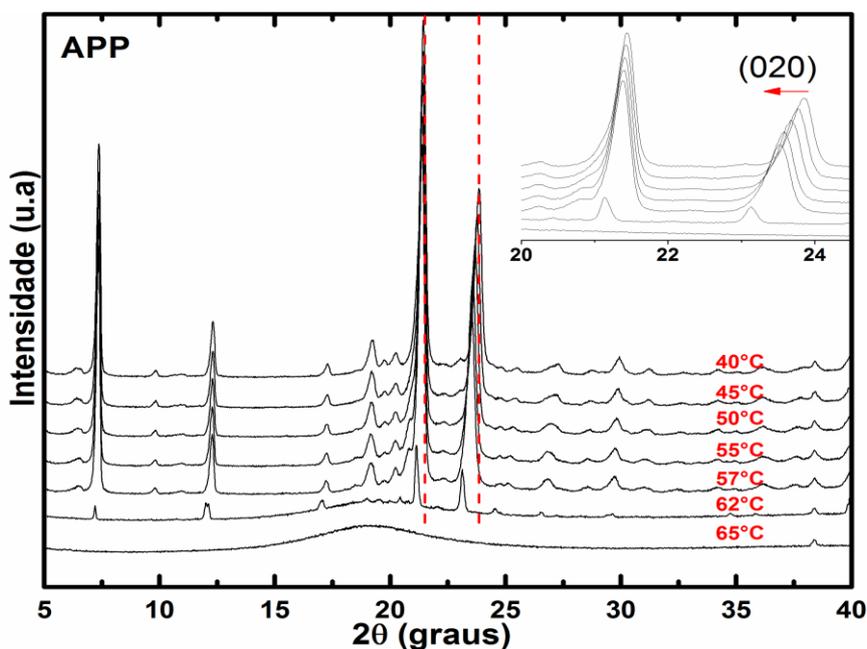


Figura 35 - DRX em função da temperatura para APP.

A amostra APP começa a fundir em 62 °C, como APEE. Isso é coerente pois apresentam a mesmas fases C e E_m . A fusão pode ser observada pela perda de intensidade e desaparecimento de alguns picos. O deslocamento de picos para menores ângulos pode ser observado de forma mais acentuada para o plano (020). Não foi possível observar a transição $E_m \rightarrow C$.

A Figura 36 mostra o comportamento dos padrões de difração para a amostra APD, em diferentes temperaturas. O comportamento da amostra APD é semelhante ao das amostras APEE e APP, em função da composição das fases ser a mesma. A fusão em APD também se inicia em 62 °C, onde ocorre a perda de intensidade e desaparecimento de alguns picos. O plano (020) referente ao pico em 24°, sofre o maior deslocamento. Não foram observadas transições ou transformações de fase.

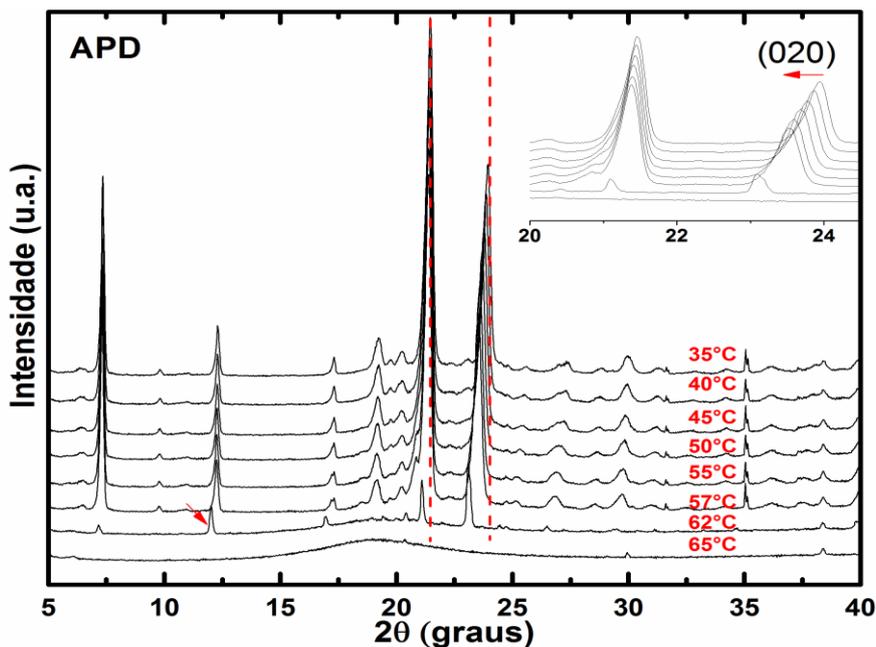


Figura 36 - DRX em função da temperatura para APD.

A Figura 37 apresenta os resultados de DRX em diferentes temperaturas para a amostra APC. Em APC a fusão inicia em 62°C, coerente com as medidas de CED e DRX em função da temperatura para as amostras APEE, APP e APD. Nesta amostra também se percebe um deslocamento mais acentuado do pico relacionado ao plano (020), não foram observadas transições de fase.

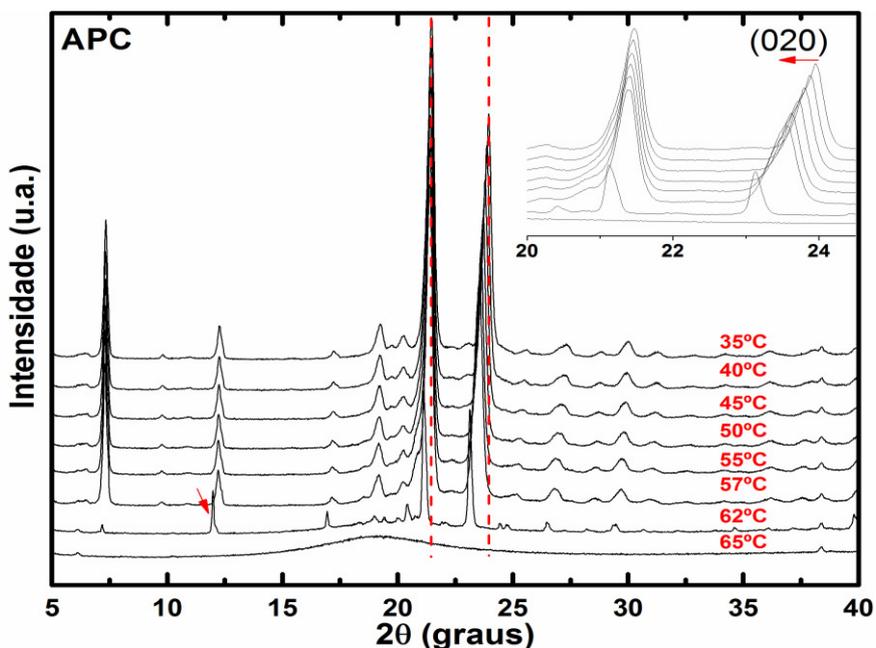


Figura 37 - DRX em função da temperatura para APC.

Adiante, é possível perceber que na amostra APE (Figura 38) ocorre uma transição de fase em 55 °C. Isso pode ser avaliado em função do aparecimento de um novo pico em

23° aproximadamente, aliado ao desaparecimento de outro em baixo ângulo. A transformação observada se refere a $B_m \rightarrow C$, segundo indicam os refinamentos pelo método de Rietveld.

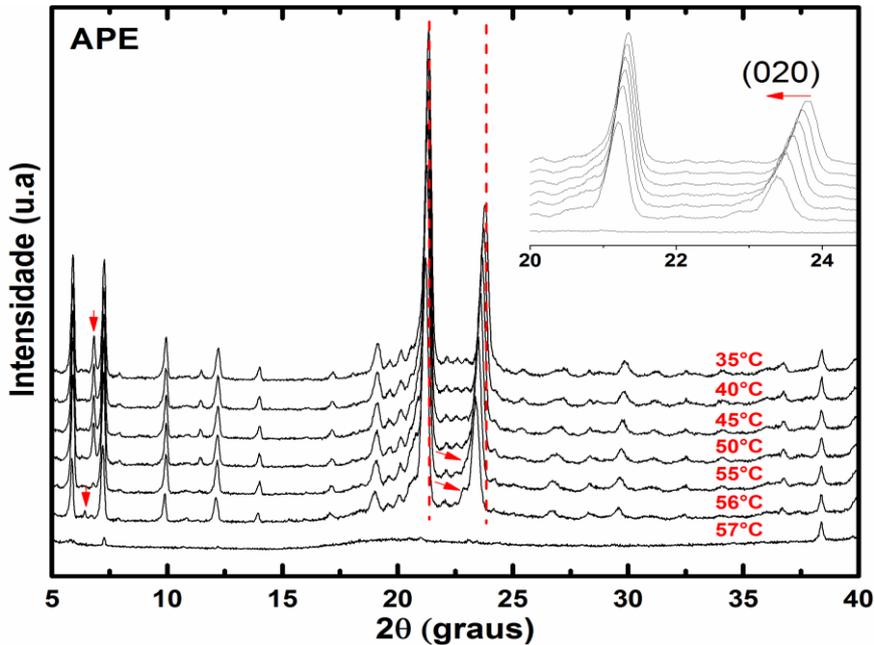


Figura 38 - DRX em função da temperatura para APE.

Na amostra APH é observada uma transição de fase imediatamente antes do início da fusão (Figura 39). O padrão de difração em 57 °C possui muitos picos novos e vários picos registrados em temperaturas anteriores não ocorrem nessa temperatura. O refinamento pelo método de Rietveld mostram que em 57 °C só há a fase C, isso indica que a transformação que ocorre é $B_m \rightarrow C$.

De forma geral, as amostras APC, APD e APP começam a fundir em aproximadamente 62°C, isso pode ser observado nos padrões de difração pela diminuição da intensidade dos picos. A fusão para essas amostras ocorre completamente na temperatura de 65°C; coerente com os dados de CED. A amostra APEE tem fusão completa já em 62°C, essa diferença em relação às demais amostras pode estar ligada à baixa percentagem da fase E_m . A explicação termodinâmica para esse comportamento reside no fato de que, com menor percentagem de fase extra à fase estável C menos calor será absorvido para a transformação $E_m \rightarrow C$, necessária antes da fusão [22].

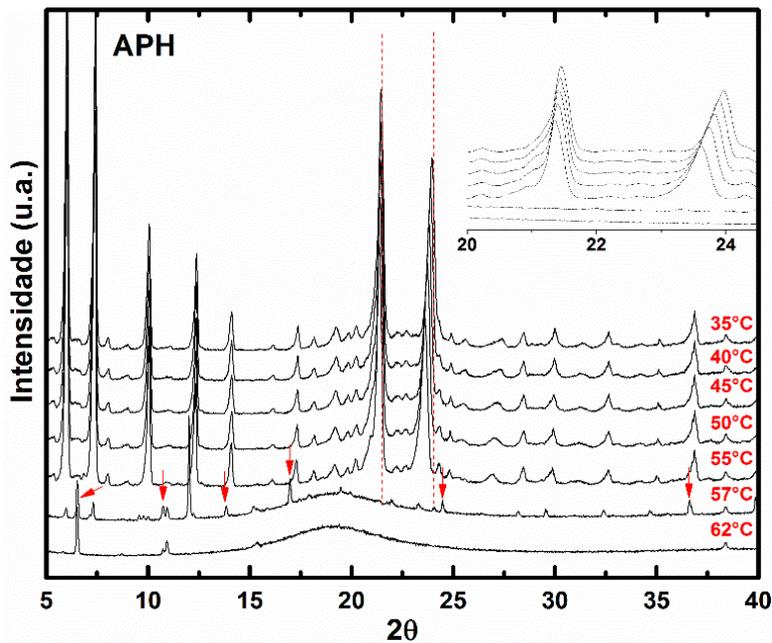


Figura 39 - DRX em função da temperatura para APH.

Nas amostras APE e APH é possível observar a transformação $B_m \rightarrow C$ antes da fusão, sendo mais ou menos perceptível em função da concentração da fase B_m . Na amostra APE é possível observar uma perda de intensidade e posterior desaparecimento de um pico em baixo ângulo. Em 56°C ocorre o aparecimento de dois novos picos, um em baixo ângulo e outro aproximadamente em 23° . A diferença nos valores absolutos para as transições e temperaturas de fusão, podem ser atribuídas às diferenças nas rampas de aquecimento utilizada para a difração de raios X em altas temperatura e a CED. O tempo total da medida de difração é maior que o CED, portanto a amostra tem mais tempo para absorver calor.

Em todas as amostras, o plano que sofre maior expansão é o (020). Essa expansão pode ser acompanhada pelo deslocamento do pico em 24° , para menores ângulos, na medida que a temperatura é elevada. O plano (020) é apresentado na Figura 34.

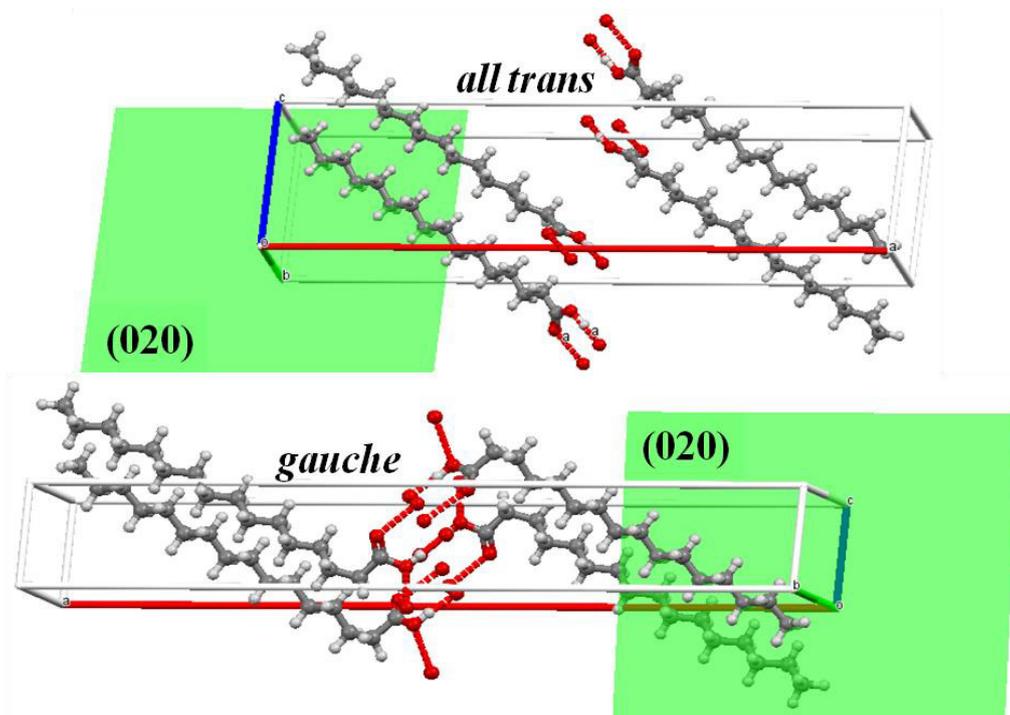


Figura 40 - Plano (020) na célula unitária da fase C e B_m do AP.

Em todas as amostras, a expansão da célula unitária pode ser observada de forma mais acentuada pelo deslocamento dos picos do plano (020) para baixos ângulos. Este plano é paralelo ao parâmetro a e perpendicular a b , ao longo do qual as forças intermoleculares responsáveis pela estabilidade do parâmetro b são atrações de Van der Waals, portanto fracas. Na medida em que as amostras absorvem calor, essas atrações são relaxadas mais facilmente do que as LHs. Os refinamentos de Rietveld de todas as amostras mostram que o aumento do parâmetro b é termodinamicamente mais favorável em relação aos demais.

5 Conclusões

A análise dos dados obtidos para as amostras APEE, APP, APD, APC, APE e APH revela a dificuldade de se conseguir amostras monofásicas. Nas amostras APEE, APP, APD e APC, as fases identificadas foram C e E_m . Nas amostras APE e APH, foram identificados os polimorfos C e B_m .

Foram identificados dois fatores determinantes para o aparecimento dos polimorfos: a polaridade e a taxa de evaporação do solvente. Solventes polares e com “alta taxa de evaporação” (APEE, APP, APD e APC) formam as formas C e E_m . Solventes polares com “evaporação lenta” formam as fases C e B_m (APE), com baixa porcentagem da fase B_m . Solvente apolar de “evaporação lenta” cristalizam nas formas C e B_m , com maior porcentagem da forma B_m .

A análise vibracional mostra que os modos associados à parte polar da molécula são afetados, o aparecimento do *dubleto* na região próxima de 1700cm^{-1} nas amostras APE e APH indicam fortalecimento da ligação C=O e enfraquecimento das LHs. Indicando que a conformação em *gauche* da forma B_m , é menos estável que as formas C e E_m . Fato que pode estar ligado às tensões de cadeia ligadas à torção entre os C2 e C3 da conformação *gauche* em relação à configuração *all trans*.

Os resultados da análise térmica mostra no CED a presença de fases diferentes nas amostras APH e APE com relação à APC, APD, APEE e APP. Nas amostras com fase B_m (APE e APH) são identificados eventos antes da fusão, esses eventos são a transformação $B_m \rightarrow C$. A difração de raios X em altas temperaturas confirma os eventos térmicos nas amostras APE e APH. O refinamento pelo método de Rietveld confirma a transformação $B_m \rightarrow C$. Os dados do refinamento indicam ainda que a célula unitária se expande preferencialmente no plano (020), implicando em um aumento do parâmetro b .

6 Perspectivas

Fazer um estudo do comportamento dos modos de rede nas amostras quando submetidas a altas pressões e altas temperaturas, utilizando espectroscopia de espalhamento Raman, avaliando em especial o comportamentos dos modos de rede em uma mistura com a presença das fases B_m ou E_m em conjunto com a fase estável C.

Ampliar a análise térmica para melhor avaliar as transições de fase observadas, incluindo medidas de *Differential Thermal Analysis* (DTA) e Thermogravimetry (TG). Na TG será avaliada se há perda de massa durante os eventos identificados e na DTA confirmar as temperaturas das transições e aferir corretamente as TF° de cada amostra.

7 Referências

1. Zhang N, Yuan Y, Du Y, Cao X, Yuan Y. **Preparation and properties of palmitic-stearic acid eutectic mixture/expanded graphite composite as phase change material for energy storage.** Energy 78. 950–6. 2014; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.092>
2. Zhang N, Yuan Y, Yuan Y, Li T, Cao X. **Lauric-palmitic-stearic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material: Preparation and thermal properties.** Energy and Buildings 82. 505–11. 2014; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.07.049>
3. Silakhori M, Metselaar HSC, Mahlia TMI, Fauzi H, Baradaran S, Naghavi MS. **Palmitic acid/polypyrrole composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage.** Energy Conversion and Management 80. 491–7. 2014; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.01.023>
4. Sharma RK, Ganesan P, Tyagi V V, Mahlia TMI. **Solar Energy Materials & Solar Cells Accelerated thermal cycle and chemical stability testing of polyethylene glycol (PEG) 6000 for solar thermal energy storage.** Solar Energy Materials and Solar Cells 147. 235–9. 2016; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.023>
5. 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 97. 2005;
6. 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.** 4–6. 2003;
7. Moreno E, Cordobilla R, Calvet T, Lahoz FJ, Balana AI. **The C form of n-hexadecanoic acid.** Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications 62. 129–31. 2006;
8. Zerbi G, Minoni G, Tulloch AP. **Conformational mapping of fatty acids in ordered and disordered phases: A spectroscopic study.** The Journal of Chemical Physics 78. 5853–62. 1983; Available from: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.444604>
9. 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 70.** Structure 51. 2357–77. 1995;
10. Moreno E, Cordobilla R, Calvet T, Cuevas-Diarte MÀ, Gbabode G, Negrier P, Mondieig D, Oonk HAJ. **Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid.** New Journal of Chemistry 31. 947. 2007;
11. Pullmannová P, Pavlíková L, Kováčik A, Sochorová M, Školová B, Slepíčka P,

- Maixner J, Zbytovská J, Vávrová K. **Permeability and microstructure of model stratum corneum lipid membranes containing ceramides with long (C16) and very long (C24) acyl chains.** *Biophysical Chemistry* 224. 20–31. 2017;
12. Sato K, Okada M. **Growth of large single crystals of stearic acid from solution.** *Journal of Crystal Growth* 42. 259–63. 1977 [cited 2017 Jul 14]; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022024877902044>
 13. Reisman D. **James Buchanan [Internet].** 2015. Available from: <http://link.springer.com/10.1057/9781137427182>
 14. Randle PJ, Garland PB, Hales CN, Newsholme EA. **THE GLUCOSE FATTY-ACID CYCLE ITS ROLE IN INSULIN SENSITIVITY AND THE METABOLIC DISTURBANCES OF DIABETES MELLITUS.** *The Lancet* 281. 785–9. 1963; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140673663915009>
 15. Navab M, Ananthramaiah GM, Reddy ST, Van Lenten BJ, Ansell BJ, Fonarow GC, Vahabzadeh K, Hama S, Hough G, Kamranpour N, Berliner JA, Lusis AJ, Fogelman AM. **Thematic review series: The Pathogenesis of Atherosclerosis The oxidation hypothesis of atherogenesis: the role of oxidized phospholipids and HDL.** *Journal of Lipid Research* 45. 993–1007. 2004; Available from: <http://www.jlr.org/lookup/doi/10.1194/jlr.R400001-JLR200>
 16. Blankenhorn DH. **Prevention or reversal of atherosclerosis: Review of current evidence.** *The American Journal of Cardiology* 63. 38–41. 1989; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0002914989901148>
 17. Ross R. **The Pathogenesis of Atherosclerosis — An Update.** *New England Journal of Medicine* 314. 488–500. 1986; Available from: <http://www.nejm.org/doi/abs/10.1056/NEJM198602203140806>
 18. Moreira NX, Curi R, Mancini-Filho J. **Ácidos graxos : uma revisão Fatty acids : a review.** *J. Brazilian Soc. Food Nutr.* 24. 105–23. 2002;
 19. Tahin QS, Blum M, Carafoli E. **The fatty acid composition of subcellular membranes of rat liver, heart, and brain: diet-induced modifications.** *European journal of biochemistry / FEBS* 121. 5–13. 1981; Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7198971>
 20. BOBBIO EO. BPA. **Introdução à química de alimentos. 2. ed.** 2. ed.: 2. ed. 1989.2. ed. p.
 21. Fang G, Li H, Chen Z, Liu X. **Preparation and properties of palmitic acid/SiO₂ composites with flame retardant as thermal energy storage materials.** *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95. 1875–81. 2011; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.010>
 22. Moreno-Calvo E, Calvet T, Cuevas-Diarte MA, Aquilano D. **Relationship between the crystal structure and morphology of carboxylic acid polymorphs. Predicted and experimental morphologies.** *Crystal Growth and Design* 10. 4262–71. 2010;

23. De Sousa FF, Freire PTC, De Menezes AS, Pinheiro GS, Cardoso LP, Alcantara P, Moreira SGC, Melo FEA, Mendes Filho J, Saraiva GD. **Low-temperature phase transformation studies in the stearic acid: C form.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 148. 280–8. 2015; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.003>
24. De Sousa FF, Nogueira CES, Freire PTC, Moreira SGC, Teixeira AMR, De Menezes AS, Mendes Filho J, Saraiva GD. **Conformational change in the C form of palmitic acid investigated by Raman spectroscopy and X-ray diffraction.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 161. 162–9. 2016; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.02.035>
25. Hayashi S, Umemura J. **Infrared spectroscopic evidence for the coexistence of two molecular configurations in crystalline fatty acids.** *The Journal of Chemical Physics* 63. 1732–40. 1975;
26. Bell SJ, Bradley D, Forse RA, Bistrrian BR. **The new dietary fats in health and disease.** *Journal of the American Dietetic Association* 97. 280–6. 1997. p. 280–6.
27. Rose DP, Connolly JM. **Omega-3 fatty acids as cancer chemopreventive agents.** 83. 217–44. 1999;
28. de Oliveira GM, Badan Ribeiro AP, dos Santos AO, Cardoso LP, Kieckbusch TG. **Hard fats as additives in palm oil and its relationships to crystallization process and polymorphism.** *LWT - Food Science and Technology* 63. 1163–70. 2015; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.036>
29. Wang Y, Gao X, Chen P, Huang Z, Xu T, Fang Y, Zhang Z. **Preparation and thermal performance of paraffin/Nano-SiO₂ nanocomposite for passive thermal protection of electronic devices.** *Applied Thermal Engineering* 96. 699–707. 2016; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.106>
30. Sharma RK, Ganesan P, Sahu JN, Metselaar HSC, Mahlia TMI. **Numerical study for enhancement of solidification of phase change materials using trapezoidal cavity.** *Powder Technology* 268. 38–47. 2014; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.009>
31. REINEKE J. **Nanotoxicity: Methods and Protocols.** 2012.
32. CAO, Guozhong; BRINKER CJ. **Annual review of nano research.** 2006.
33. Sharma RK, Ganesan P, Tyagi V V., Metselaar HSC, Sandaran SC. **Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO₂ composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM).** *Applied Thermal Engineering* 99. 1254–60. 2016; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.130>
34. Kaneko F, Sakashita H, Kobayashi M, Suzuki M. **Infrared Spectroscopic and Chemical Etching Study on the Crystallization Process of the B and E Forms of Stearic Acid: Roles of Dislocations in Single Crystals.** *The Journal of Physical*

- Chemistry 98. 3801–8. 1994; Available from:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100065a041>
35. Kaneko F, Tashiro K, Kobayashi M. **Polymorphic transformations during crystallization processes of fatty acids studied with FT-IR spectroscopy.** *Journal of Crystal Growth* 198–199. 1352–9. 1999;
 36. Ferreira BS, de Almeida CG, Le Hyaric M, de Oliveira VE, Edwards HGM, de Oliveira LFC. **Raman Spectroscopic Investigation of Carotenoids in Oils from Amazonian Products.** *Spectroscopy Letters* 46. 122–7. 2013; Available from:
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00387010.2012.693569>
 37. Albuquerque MLS, Guedes I, Alcantara P, Moreira SGC, Barbosa Neto NM, Correa DS, Zilio SC. **Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies.** *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16. 1113–7. 2005;
 38. Monteiro AR, Meireles MAA, Marques MO., Petenate AJ. **Extraction of the soluble material from the shells of the bacuri fruit (*Platonia insignis* Mart) with pressurized CO₂ and other solvents.** *The Journal of Supercritical Fluids* 11. 91–102. 1997; Available from:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844697000284>
 39. Albuquerque MLS, Guedes I, Alcantara P, Moreira SGC. **Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil.** *Vibrational Spectroscopy* 33. 127–31. 2003; Available from:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924203103000985>
 40. Simakova I, Simakova O, Mäki-Arvela P, Simakov A, Estrada M, Murzin DY. **Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: Effect of metal dispersion.** *Applied Catalysis A: General* 355. 100–8. 2009;
 41. QI, Sheng; DEUTSCH, David; CRAIG DQ. **An investigation into the interaction between taste masking fatty acid microspheres and alkaline buffer using thermal and spectroscopic analysis.** *Journal of pharmaceutical sciences* 95. 1022–8. 2006;
 42. Haleblan J, McCrone W. **Pharmaceutical applications of polymorphism.** *Journal of Pharmaceutical Sciences* 58. 911–29. 1969;
 43. SATO KMK in. **Organic Crystals I-Characrerizarion.** *Crystals, Growth, Properties and Applications* 13. 65–108. 1991;
 44. Chang R, Goldsby KA. **Chang - Química, 11ª Edição (Bookman).pdf.** *Química* 2013.
 45. Sousa JCF, Lima RJC, Façanha Filho PF, Dos Santos AO, Freire PTC. **High-temperature study of beta-alanine crystals.** *Vibrational Spectroscopy* 89. 69–74. 2017; Available from:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924203116303241>
 46. Tishmack P a, Bugay DE, Byrn SR. **Solid-state nuclear magnetic resonance**

- spectroscopy--pharmaceutical applications.** Journal of pharmaceutical sciences 92. 441–74. 2003;
47. Bond AD. **On the crystal structures and melting point alternation of the n - alkyl carboxylic acids** y. New J. Chem. 28. 104–14. 2004;
 48. Francis F, Piper SH, Malkin T, Francis F, Piper SH, Malkin T. **The n-Fatty Acids** . 128. 214–52. 2014;
 49. Kaneko F, Kobayashi M, Kitagawa Y, Matsuura Y. **Structure of stearic acid E form.** Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications 46. 1490–2. 1990;
 50. Kobayashi M, Kaneko F. **Molecular Amd Crystal Structures of Lipids and Related Compounds.** Journal of Dispersion Science and Technology 10. 319–50. 1989; Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932698908943179>
 51. Gbabode G, Negrier P, Mondieig D, Moreno E, Calvet T, Cuevas-Diarte MÀ. **Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility. Pentadecanoic acid-hexadecanoic acid binary system.** Journal of Alloys and Compounds 469. 539–51. 2009;
 52. Ikeda Y, Hirayama T, Terada K. **Application of thermally stimulated current measurement to the polymorphic characterization of drug substances.** Thermochimica Acta 431. 195–9. 2005;
 53. De Sousa FF, Saraiva GD, Freire PTC, Lima JA, Alcantara P, Melo FEA, Mendes Filho J. **Pressure-induced phase transitions in palmitic acid: C form.** Journal of Raman Spectroscopy 43. 146–52. 2012;
 54. Gamberini MC, Baraldi C, Tinti A, Rustichelli C, Ferioli V, Gamberini G. **Solid state characterization of chloramphenicol palmitate. Raman spectroscopy applied to pharmaceutical polymorphs.** Journal of Molecular Structure 785. 216–24. 2006;
 55. Boldyreva E V., Arkhipov SG, Drebuschak TN, Drebuschak VA, Losev EA, Matvienko AA, Minkov VS, Rychkov DA, Seryotkin Y V., Stare J, Zakharov BA. **Isoenergetic Polymorphism: The Puzzle of Tolazamide as a Case Study.** Chemistry - A European Journal 21. 15395–404. 2015;
 56. Stahly GP. **Diversity in Single- and Multiple-Component Crystals. The Search for and Prevalence of Polymorphs and Cocrystals.** CRYSTAL GROWTH & DESIGN 2007;
 57. A. Clearfield, J. Reibenspies NB. **Principles and Applications of Powder Diffraction. 1st ed.** 1st ed.: 1st ed. 2008.1st ed.
 58. Shackelford JF. **materials science and engineering handbook. 6^a ed.** 6^a ed.: 6^a ed. 2016.6^a ed.
 59. PECHARSKY, V.K., ZAVALIJ PY. **Fundamentals of Powder Diffraction and**

Structural Characterization of Materials. 2nd ed. 2nd ed: 2nd ed 2009.2nd ed.

60. Knyazev AV, Somov NV, Shipilova AS, Gusarova EV, Knyazeva SS, Stepanova OV, Chuprunov EV. **Structural study of polymorphism in methylprednisolone aceponate**. Journal of Molecular Structure 1141. 164–9. 2017; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286017303885>
61. Rietveld HM. **Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**. Acta Crystallographica 22. 151–2. 1967; Available from: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X67000234>
62. Rietveld HM. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography 2. 65–71. 1969;
63. Khattak CP, Cox DE. **Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃**. Journal of Applied Crystallography 10. 405–11. 1977; Available from: <http://www.blackwell-synergy.com/doi/abs/10.1107/S0021889877013855>
64. Young R a., Mackie PE, von Dreele RB. **Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns**. Journal of Applied Crystallography 10. 262–9. 1977;
65. Kirchner L, Feld CK, Hydrobiologie A. **Least-Squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data Measured on an Automatic Microdensitometer**. 2. 93–5. 2003;
66. SAITO, A. Jorio, DRESSELHAUS RG and DM. **Part One Materials Science and Raman Spectroscopy Background The sp² Nanocarbons : Prototypes for Nanoscience and Nanotechnology**. 2011.
67. SALAS O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no infravermelho**. 3^a ed. 3^a ed: 3^a ed 2008.3^a ed.
68. Smekal A. **Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion**. Die Naturwissenschaften 16. 612–3. 1928;
69. Raman C V. **A new radiation**. Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A 37. 333–41. 1953;
70. L. R. **PHILOSOPHICAL MAGAZINE AND JOURNAL OF SCIENCE** . xli. 1918;
71. RAMAN C V., KRISHNAN KS. **The Optical Analogue of the Compton Effect**. Nature 121. 711–711. 1928; Available from: <http://www.nature.com/doi/10.1038/121711a0>
72. Kramers HA, Heisenberg W. **Sobre o espalhamento da radiação por átomos**. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 31. 681–708. 1925;
73. LANDSBERG, G.; MANDELSTAM L. **A novel effect of light scattering in crystals**. Naturwissenschaften 16. 5. 1928;

74. Santana WAL de, Freire Junior O. **Contribuição do físico Brasileiro Sergio Porto para as aplicações do laser e sua introdução no Brasil.** Revista Brasileira de Ensino de Física 32. 1–10. 2010; Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172010000300015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt%5Cnhttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172010000300015&lng=pt&nrm=iso&tlng=en
75. L. da Silva LF, Andrade-Filho T, Freire PTC, Filho JM, da Silva Filho JG, Saraiva GD, Moreira SGC, de Sousa FF. **Polarized Raman and Infrared Spectroscopy and *ab Initio* Calculation of Palmitic and Stearic Acids in the B_m and C Forms.** The Journal of Physical Chemistry A 121. 4830–42. 2017; Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpca.7b04117>
76. DENARI, Gabriela B. e CAVALHEIRO ÉTG. **Princípios e aplicações de análises térmicas. 1^a ed.** 1^a ed.: 1^a ed. 2012.1^a ed.
77. IONASHIRO M. **Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial. 1^a.** 1^a: 1^a 2004.1^a.
78. Mackenzie RC. **Nomenclature in thermal analysis, part IV.** Thermochemica Acta 28. 1–6. 1979;
79. Ionashiro M, Giolito I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica.** Cerâmica 1980;
80. HAINES PJ. **Thermal Methods of Analysis.** 2012.
81. Borchardt HJ, Daniels F. **The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics.** Journal of the American Chemical Society 79. 41–6. 1956;
82. Laboratories BT, Hill M, Bauman RP. **Normal mode determination in crystals.pdf.** 10. 1981;
83. Vand V, Aitken a., Campbell RK. **Crystal structure of silver salts of fatty acids.** Acta Crystallographica 2. 398–403. 1949; Available from: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X49001041>