

André Luis Castro de Sales

**Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de  
Lítio, Sódio e Potássio do Ácido Palmítico  
e do seu éster etílico**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de  
São Carlos, da Universidade de São Paulo para a  
obtenção do título de mestre em Ciências (Química  
Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Eder T. G. Cavalheiro

São Carlos

2006

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE**

**Sales, André Luis Castro de**

**Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico e do seu éster etílico./ André Luis Castro de Sales. São Carlos, IQSC, 2006. XXp.**

**Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos /  
Universidade de São Paulo**

**Orientador: Prof. Dr. Eder T. G. Cavalheiro**

**1.Ácido palmítico. 2.Analise térmica. 3. Termogravimetria. I.Título**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus, pois sem Ti, nada teria feito...

Em segundo lugar a meus pais, Wagner e Conceição, que me apoiaram e me deram força. E também a minha irmã, Andréa (Deinha), *in memoriam* que sempre esteve a meu lado em todos os momentos.

A Ana Júlia que tem sido uma verdadeira companheira para mim nestes anos que estamos juntos.

E por fim, aos verdadeiros amigos.

## AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, novamente: Sem Ti nada teria feito.
- Agradeço a Ana Júlia, minha esposa e amiga.
- Ao Prof. Dr. Éder T. G. Cavalheiro, pela ajuda, paciência e amizade neste tempo em que trabalhamos juntos.
- Ao Prof. Dr. Gilberto O. Chierice, pelas conversas informativas e descontraídas.
- Ao Dr. Salvador Claro Neto pelo apoio, amizade e ajuda.
- Ao Prof. Dr. Douglas W. Franco pelo apoio e amizade.
- Aos Professores da UESPI: Nougá, Gabriel, Rita, Cícero, Bispo e Francilio.
- Aos amigos do LATEQS: Ronaldo (Tonão), Rogério (Royal), Luiz (Pequeno Polegar), Felipe, Sidney (Puff), Rita, Ivana, Milena (Milenis), Priscila (Priscilica), Lucinéia (Cididulce), Luciana (Tia Lú), Amanda, Juliana, Sandra, Érica, Carol, Junia, Bruno, Rafael, Paulo, Isabel, Toninho, Marli e todos os outros que foram esquecidos.
- Aos amigos do Laboratório de Inorgânica e da “Pinga”: Milton, Haruo (Joãoponês), Jean, Clayston (Novatão), Welter, Toledo Jr (Foca), Renata, Eduardo (Balinha), Roni, Alexandre, Alexandre (Itapira), Olívia (Baiana), Wendel, Juliana (Pinga), Rafael (Animal), Tália, Adriano (Morte).
- Aos amigos do Piauí: Chico, Diego (Bomberman), Clidivan (Cildivan), João (Batisga), Soares (Indiano), Solimar, Léo, Marcos, Naise, Júnior (Duda).
- Aos amigos da Igreja: Jonatan, Paula, dona Dita, “seu” Dito, Rogério, Luciana, Pastor Alexandre e Maria Alice.
- Aos amigos: Janildo, Luiz, Junão.
- Um agradecimento especial as secretárias da pós-graduação: Sílvia e Andréia.

Muito Obrigado a Todos....Que Deus esteja sempre no coração de vocês.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas de oxidação dos ácidos graxos.....	9
Figura 2: Representação para as três mesofases dos cristais líquidos .....	12
Figura 3: Fluxograma de recristalização do ácido palmítico.....	23
Figura 4: Fluxograma para a síntese dos sais do ácido palmítico em meio etanólico .....	24
Figura 5: Fluxograma para a síntese dos sais do ácido palmítico em meio aquoso.....	25
Figura 6: Fluxograma para a síntese do éster palmitato de etila.....	26
Figura 7: Espectro de infravermelho do ácido palmítico recristalizado .....	34
Figura 8: Espectro de infravermelho do palmitato de sódio, obtido em meio alcoólico.....	35
Figura 9: Espectro de infravermelho do palmitato de sódio, obtido em meio aquoso.....	36
Figura 10: Espectro de infravermelho do palmitato de potássio, obtido em meio alcoólico.....	37
Figura 11: Espectro de infravermelho do palmitato de potássio, obtido em meio aquoso.....	38
Figura 12: Espectro de infravermelho do palmitato de lítio, obtido em meio alcoólico.....	39
Figura 13: Espectro de infravermelho do palmitato de etila, obtido em meio alcoólico.....	40

Figura 14: Curva TG/DTG do ácido palmítico recristalizado .....	42
Figura 15: Curva DTA do ácido palmítico recristalizado.....	43
Figura 16: Curvas DSC do ácido palmítico recristalizado .....	44
Figura 17: Curva TG/DTG do palmitato de lítio .....	46
Figura 18: Curva DTA do palmitato de lítio .....	47
Figura 19: Curvas DSC do palmitato de lítio .....	48
Figura 20: Curva TG/DTG do palmitato de sódio .....	50
Figura 21: Curva DTA do palmitato de sódio .....	51
Figura 22: Curvas DSC do palmitato de sódio, obtido em meio etanólico.....	52
Figura 23: Curvas DSC do palmitato de sódio, obtido em meio aquoso .....	55
Figura 24: Curva TG/DTG do palmitato de potássio, obtido em meio etanólico... 57	
Figura 25: Curva DTA do palmitato de potássio.....	58
Figura 26: Curvas DSC do palmitato de potássio, obtido em meio aquoso .....	60
Figura 27: Curva TG/DTG do palmitato de etila .....	61
Figura 28: Curva DTA do palmitato de etila .....	62
Figura 29 (a): Curvas DSC do palmitato de etila, com razão de resfriamento e aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> .....	63
Figura 29 (b): Curvas DSC do palmitato de etila, com razão de resfriamento e aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	64
Figura 29 (c): Curvas DSC do palmitato de etila, com razão de resfriamento e aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns ácidos graxos com sua fórmula, massa molecular e valores de neutralização .....	4
Tabela 2: Algumas técnicas termoanalíticas .....	15
Tabela 3: Classificação dos picos em DTA para os fenômenos físicos e químicos .....	17
Tabela 4: Resultados de análise elementar dos compostos Sintetizados.....	31

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b><math>\Delta\phi</math></b> –	Diferença de fluxo de calor
<b><math>\Delta T</math></b> –	Diferença de temperatura
<b>Acetil – CoA</b> –	Acetil coenzima A
<b>ADP</b> –	Adenosina difosfato
<b>AE</b> –	Análise elementar
<b>ATP</b> –	Adenosina trifosfato
<b>CL</b> –	Cristal líquido
<b>DSC</b> –	Calorimetria exploratória diferencial
<b>DTA</b> –	Análise térmica diferencial
<b>DTG</b> –	Termogravimetria derivada
<b>FADH<sub>2</sub></b> –	Flavina adenina dinucleotídeo
<b>HPal</b> –	Ácido Palmítico
<b>IV</b> –	Infravermelho
<b>KPal</b> –	Palmitato de potássio
<b>LiPal</b> –	Palmitato de lítio
<b>NADH</b> –	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
<b>NaPal</b> –	Palmitato de sódio
<b>TG</b> –	Termogravimetria



## RESUMO

Os sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico foram sintetizados a partir de meio aquoso e etanólico, usando os respectivos hidróxidos. Os sais foram caracterizados por análise elementar (AE) espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), com claro deslocamento na banda de absorção da carbonila para menor número de onda quando se compara o ácido com os produtos das sínteses. O meio aquoso foi usado para prevenir uma eventual esterificação pelo álcool, catalisada pela base usada. Lavagem com carbonato de sódio também foi usada para eliminar excessos de ácido palmítico. O palmitato de etila também foi sintetizado e caracterizado por AE e IV, tendo sido constatada sua síntese.

Tanto os sais quanto o éster foram submetidos a análise térmica por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) entre temperatura ambiente e 900°C sob atmosfera dinâmica de ar, tendo sido observada a formação de carbonatos dos respectivos cátions, os quais foram caracterizados por IV. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada entre -90 °C e temperaturas próximas à decomposição das amostras, determinadas pelas curvas TG, em ciclos sucessivos de aquecimento e resfriamento. As curvas DSC mostraram claramente os pontos de fusão e conversões entre fases cristalinas tanto para os sais, como para o éster. Foi possível observar uma transição de fase, controversa na literatura, para o sal de sódio e observar eventos ainda não descritos para o éster, que pode ser usado na preparação de biodiesel, um combustível alternativo de grande interesse na atualidade.

## **ABSTRACT**

Lithium, sodium and potassium salts of the palmitic acid were synthesized and characterized from aqueous and ethanolic medium, using the respective hydroxides. The salts were characterized by elemental analysis (EA) and infrared spectroscopy (IR), with clear displacement in the carbonyl absorption band to lower wave number when compared with that for the acid. Aqueous media was used in order to prevent an eventual esterification by the alcohol catalyzed by the base. Washing of the salt with sodium hydrogen carbonate solution removed the excess palmitic acid. EA and IR, being its synthesis improved, also characterized the ethyl palmitate.

All the salts and the ester were submitted to thermal analysis using thermogravimetry (TG), and differential thermal analysis (DTA) in the temperature ranging from room to 900 °C under air dynamic atmosphere. The respective carbonates were obtained as final degradation products according to IR. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were taken from -90 °C up to temperatures close to the starting of the decomposition temperature, determined by thermogravimetry, using heating and cooling cycles. The DSC curves presented melting and several phase transitions for both the salts and the ester. It was possible to observe a controversial event for the sodium salt as well as several events not described for the ester, which can be used in the preparation of the biodiesel, an alternative fuel with great interest nowadays.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

<b>I – INTRODUÇÃO</b> .....	2
1) GORDURAS E ÓLEOS .....	2
2) ÁCIDOS GRAXOS.....	3
2.1) DEFINIÇÃO.....	3
2.2) FONTES.....	4
2.3) CLASSIFICAÇÃO.....	5
3) ÁCIDO PALMÍTICO .....	5
3.1) DEFINIÇÃO.....	5
3.2) PROPRIEDADES.....	5
3.3) FONTES.....	6
3.4) APLICAÇÃO.....	6
3.5) REAÇÕES QUÍMICAS.....	6
(i) REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO.....	7
(ii) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO .....	7
(iii) OXIDAÇÃO BIOLÓGICA DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	8

4) SAIS DE ÁCIDOS GRAXOS .....	9
4.1) DEFINIÇÃO E APLICAÇÃO .....	9
5) CRISTAL LÍQUIDO .....	10
5.1) CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	10
6) ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS .....	12
6.1) FONTES .....	12
6.2) PROPRIEDADES .....	13
6.3) APLICAÇÃO .....	13
7) ÍNDICE DE ACIDEZ .....	14
8) ANÁLISE TÉRMICA .....	14
8.1) TERMOGRAVIMETRIA .....	15
8.2) ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL .....	16
8.3) CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	17
<b>II – OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>III – PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>23</b>
1) REAGENTES .....	23
2) SÍNTESES .....	24
3) INSTRUMENTAÇÃO .....	26
<b>IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
1) CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS E DO ÉSTER OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO PALMITICO .....	31
1.1) ANÁLISE ELEMENTAR .....	31

1.2) ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO	
DO INFRAVERMELHO .....	34
1.2.1) ÁCIDO PALMITICO RECRISTALIZADO.....	34
1.2.2) PALMITATO DE SÓDIO .....	35
1.2.3) PALMITATO DE POTÁSSIO.....	37
1.2.4) PALMITATO DE LÍTIO .....	39
1.2.5) PALMITATO DE ETILA .....	40
2) ANÁLISE TÉRMICA DOS SAIS E DO ÉSTER OBTIDOS	
A PARTIR DO ÁCIDO PALMITICO .....	42
2.1) ÁCIDO PALMITICO.....	42
2.2) PALMITATO DE LÍTIO .....	45
2.3) PALMITATO DE SÓDIO .....	49
2.4) PALMITATO DE POTÁSSIO.....	56
2.5) PALMITATO DE ETILA .....	61
<b>V – CONCLUSÃO.....</b>	<b>68</b>
<b>VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>70</b>

# *INTRODUÇÃO*

---

## Introdução

### 1) Gorduras e Óleos

Desde os primórdios, o homem já utilizava óleos e gorduras para diversas finalidades, mesmo antes de descrever suas propriedades químicas e físicas. Entre os usos mais freqüentes estavam<sup>1</sup>:

- (i) lubrificante, para mover objetos pesados como pedras ou esculturas;
- (ii) isolante térmico para as estações mais frias do ano;
- (iii) ou ainda como cosméticos.

Hoje, o conhecimento da composição química permite melhor domínio de suas propriedades, levando a um vasto número de utilidades para esses materiais.

Entretanto, até o momento, não existe um consenso com relação a uma definição para os materiais graxos. Bailey chamou de *gorduras* os óleos sólidos e *óleos* as gorduras líquidas na temperatura ambiente, pois quimicamente não há distinção entre as duas espécies<sup>1</sup>. Outros autores preferem definí-los como uma classe de compostos que consistem em ésteres-gliceróis de ácidos graxos e seus associados. Os associados seriam os esteróis, álcoois, pigmentos, etc<sup>1, 2, 3</sup>.

Nesse contexto, é de suma importância que se entenda também as propriedades dos ácidos graxos, que são os formadores das gorduras, para um melhor entendimento e aproveitamento desta classe importante de compostos.

## 2) Ácidos Graxos

### 2.1) Definição

Quimicamente, os ácidos graxos consistem de compostos que apresentam uma cadeia carbônica relativamente longa, contendo em uma extremidade o grupo alquila –CH<sub>3</sub> e na outra extremidade o grupo carboxila –COOH.

As cadeias podem conter insaturações e substituintes, que conferem diferentes propriedades, apesar da semelhança química destes ácidos.

Os ácidos graxos têm muitas utilidades, dentre elas podem-se destacar<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9</sup>.

- (i) na indústria automobilística, como isolante em tinta para veículos automotores;
- (ii) na investigação de certas patologias;
- (iii) em ecologia, uma vez que diversos ácidos graxos podem ser encontrados em plantas das mais variadas espécies, sendo obtidos por extração com solvente orgânico;
- (iv) biociência;
- (v) indústria de alimentos;
- (vi) Lubrificantes e combustíveis com baixo impacto ambiental e baixa toxicidade.

A Tabela 1 apresenta alguns ácidos graxos e suas características, como fórmula, massa molar e valores de neutralização<sup>1</sup>.



Tabela 1: Alguns ácidos graxos com sua fórmula, massa molecular e valores de neutralização

Nome	Nome Usual	Fórmula	Massa Molar / g mol <sup>-1</sup>	Valores de neutralização*
<i>n</i> -Metanóico	Fórmico	HCOOH	46,03	1218,96
<i>n</i> -Etanóico	Acético	CH <sub>3</sub> COOH	60,05	934,26
<i>n</i> -Propanóico	Propionico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	74,08	757,36
<i>n</i> -Butanóico	Butírico	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	88,10	636,79
<i>n</i> -Pentanóico	Valérico	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	102,13	549,34
<i>n</i> -Hexanóico	Caproico	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	116,15	483,00
<i>n</i> -Octanóico	Caprílico	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	144,21	389,05
<i>n</i> -Decanóico	Caprico	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	172,26	325,69
<i>n</i> -Tetradecanóico	Mirístico	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	228,36	245,68
<i>n</i> -hexadecanóico	Palmítico	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	256,42	218,80
<i>n</i> -Octadecanóico	Esteárico	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	284,47	197,23

\* Valores de neutralização de um ácido monobásico é o número de miligramas de hidróxido de potássio utilizado para neutralizar um grama de ácido.

## 2.2) Fontes

Diversas são as fontes de obtenção dessa classe de compostos, estando os mesmos presentes nos músculos e conexões intermusculares dos animais, mas

principalmente em sementes e nos caules das plantas<sup>1, 8, 9</sup>. Assim, as fontes vegetais são os principais meios de obtenção comercial de ácidos graxos.

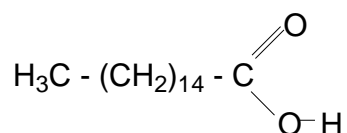
### 2.3) Classificação

Os ácidos graxos podem ser basicamente classificados em: ácidos graxos saturados, contendo apenas ligações simples; e ácidos graxos insaturados, com duplas e/ ou triplas ligações<sup>1</sup>.

## 3) Ácido Palmítico

### 3.1) Definição

Dentre os diversos ácidos graxos existentes e conhecidos, se pode destacar o ácido n-hexadecanóico, comercialmente conhecido como ácido palmítico (HPal), cuja cadeia saturada possui 15 carbonos e uma extremidade com COOH, perfazendo assim um total de 16 átomos de C, cuja fórmula estrutural pode ser representada por:



### 3.2) Propriedades

O ácido palmítico apresenta as seguintes propriedades físicas: sólido branco, com densidade  $0,855 \text{ g cm}^{-3}$ , ponto de fusão de  $62 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição de  $215 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Com relação às propriedades químicas, é insolúvel em água ( $7,2 \times 10^{-4} \text{ g/100 g}$  de água a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pouco solúvel em etanol e acetona gelada, mas altamente solúvel em álcool, acetona e clorofórmio aquecido; com um  $\text{pK}_a$  de  $4,76 \pm 0,02$ <sup>1, 10</sup>.

### 3.3) Fontes

A principal fonte de obtenção do ácido palmítico é o óleo da palma (*Elaeis guineensis*), cujo óleo contém cerca de 40% de ácido palmítico em sua composição. Outras fontes são as gorduras dos peixes ou óleos vegetais extraídos do amendoim, soja, óleo de milho, etc<sup>1, 11, 12</sup>.

### 3.4) Aplicação

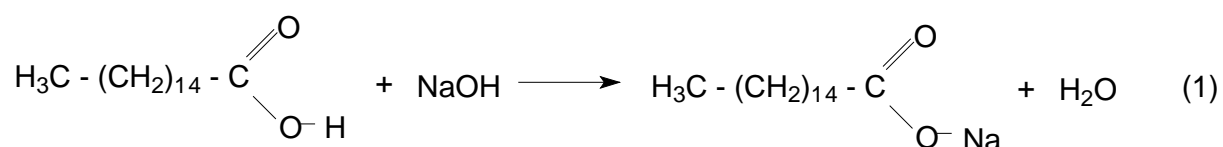
As utilidades do ácido palmítico vão desde a manufatura de sabões até a utilização destes sabões como antioxidantes em tintas, como impermeabilizantes na indústria de tecido, na fabricação de vela, juntamente com a parafina e preparação de cristal líquido largamente utilizado na indústria eletrônica<sup>1, 6, 8, 9</sup>.

### 3.5) Reações químicas

O ácido palmítico, assim como outros ácidos desta classe, podem participar de diversas reações químicas, entre elas<sup>1, 2, 4</sup>:

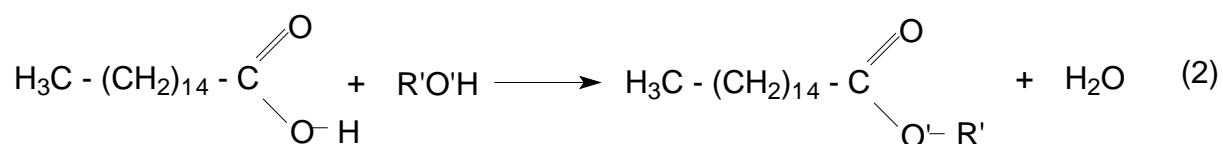
#### (i) Reação de Neutralização:

O ácido palmítico reage com uma base forte formando um sal do ácido palmítico mais água, conforme a Equação 1.

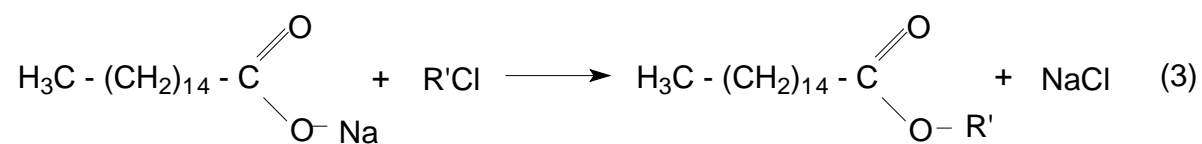


#### (ii) Reação de Esterificação:

Neste tipo de reação, tem-se a obtenção de um éster pela reação direta do ácido palmítico com um álcool monohídrico (Equação 2):



Ou pela reação de um sal do ácido mais um haleto de alquila (Equação 3):



### (iii) Oxidação biológica dos ácidos graxos

Para os animais, as gorduras são importante fonte de energia, a qual é obtida quando ocorre a oxidação mitocondrial dos ácidos graxos, conhecida como  $\beta$ -oxidação, que acontece em três etapas como representado na Figura 1.

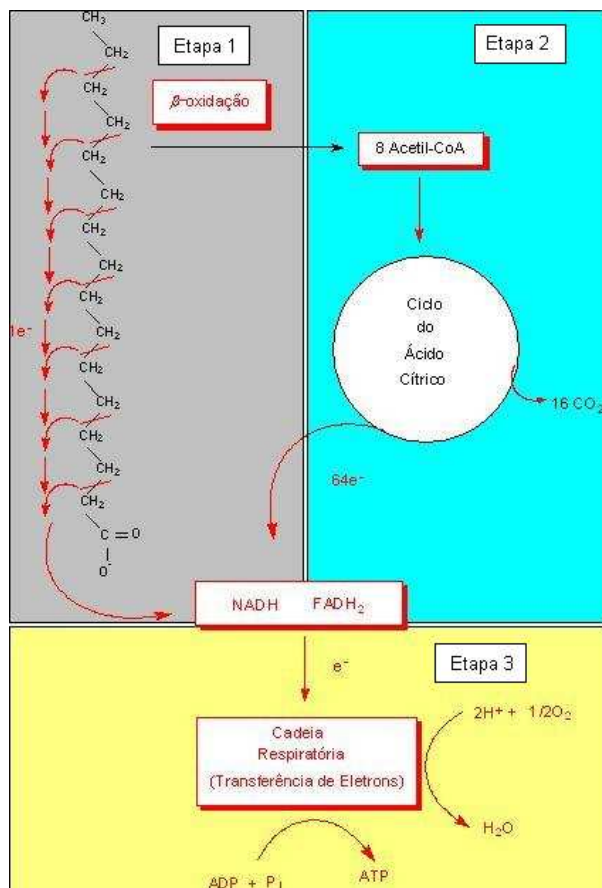


Figura 1: Etapas de oxidação dos ácidos graxos<sup>3</sup>.

Na primeira etapa, ocorre a quebra da cadeia para a remoção de dois átomos de carbono por vez, na forma de acetil-CoA, começando pela extremidade que contém a carboxila. O resultado final é a conversão da cadeia a oito moléculas de acetil-CoA, no caso do ácido palmítico.

Na segunda etapa da oxidação, os grupos acetil do acetil-CoA são oxidados a CO<sub>2</sub> no ciclo do ácido cítrico, que também acontece na matriz mitocondrial. Os elétrons formados na segunda etapa são levados até NADH e FADH<sub>2</sub> para, na terceira etapa, serem doados para a cadeia respiratória, assim os elétrons passam para o oxigênio

formando água, e a concomitante fosforilação da adenosina difosfato (ADP) para adenosina trifosfato (ATP). A energia cedida pela oxidação do ácido graxo é armazenada na forma de ATP<sup>3</sup>.

#### **4) Sais de Ácidos Graxos**

##### **4.1) Definição e aplicação**

Os sais do ácido palmítico, como mencionado anteriormente, são formados pela reação de neutralização deste ácido com uma base. Estes sais, principalmente os de lítio, sódio e potássio, tem vasta aplicabilidade como: constituintes de tintas, antioxidantes, também como lubrificantes e isolantes para proteção contra a ação oxidante da água<sup>5, 6, 7, 8, 13</sup>.

As características, ou propriedades, que mais se destacam para esses sais são seu polimorfismo, e a possibilidade de formação de cristal líquido.

#### **5) Cristal líquido**

As substâncias descritas como cristal líquido (CL) foram descobertas por Reinitzer<sup>14, 15, 16, 17</sup> em 1888, quando ele observou que o éster em estudo, benzoato de colesterila, apresentou dois pontos de fusão: o primeiro resultou em um líquido turvo; e o segundo em um líquido mais límpido.

A primeira definição foi dada por Lehman<sup>17, 18</sup> que chamou de *crystal liquido* as substâncias que apresentaram diferença no grau de fluidez em relação aos cristais sólidos.

Segundo Gray, um cristal líquido é caracterizado por apresentar um estado de ordenação molecular intermediário entre o estado sólido e o estado líquido<sup>15</sup>.

Em um cristal sólido convencional as moléculas estão em um estado definido de ordenação, enquanto na fase líquida há um arranjo característico definido por forças intermoleculares. O grau de ordenação é muito menor que aquele observado no cristal.

Entretanto, no cristal líquido há arranjos intermediários que não estão classificados em nenhuma das fases, não sendo, portanto, nem sólido nem líquido.

### 5.1) Classificação dos cristais líquidos

Os cristais líquidos podem ser classificados em termotrópicos e liotrópicos de acordo com os parâmetros relevantes nas transições de fase que podem ocorrer, sendo que os primeiros têm como parâmetros relevantes a temperatura e a pressão<sup>14, 15, 16, 18</sup>, e o segundo tem como parâmetros relevantes a polaridade intramolecular, sendo que esta última classe de CL apresenta um sistema anfifílico. Usualmente, pode-se dizer que estas moléculas são formadas por cabeça carbônica e cauda polar.

Existe ainda uma outra classificação dada por Friedel<sup>14, 16, 17</sup> que caracteriza três tipos de mesofase presente no CL, de acordo com parâmetros de organização molecular, que são: nemática, colestérica e esméctica. Na primeira, as moléculas se orientam todas paralelas entre si. Na segunda, as moléculas precisam apresentar



quiralidade, na qual cada camada apresenta uma direção específica formando uma estrutura helicoidal. Finalmente, na terceira, as moléculas estão organizadas em camadas periódicas com ordem orientacional bem definida. Uma representação desta situação é apresentada na Figura 2.

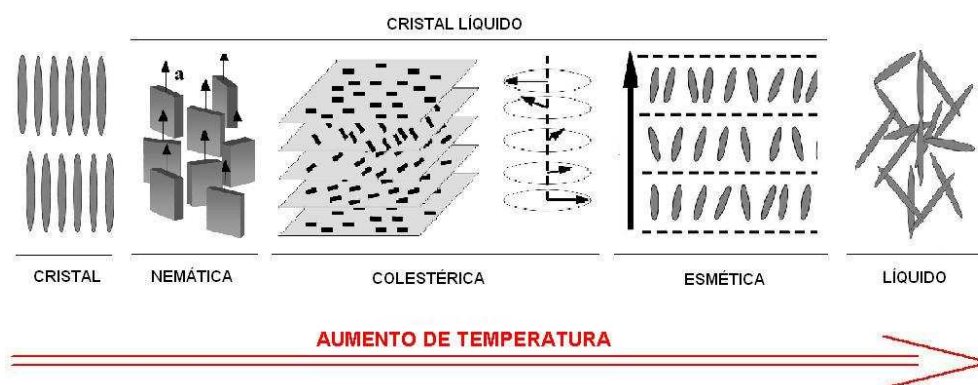


Figura 2: Representação para as três mesofases dos cristais líquidos<sup>18</sup>.

## 6) Ésteres de ácidos graxos

Existem diversas reações de esterificação, sendo que as principais:

- (i) Ácido graxo e um álcool primário na presença de catalisador;
- (ii) Sal de ácido graxo e um haleto de alquila.

Já foram apresentadas nas Equações 2 e 3, respectivamente.

Os ésteres derivados dos ácidos graxos podem ser classificados em:

*Ésteres de álcoois monohídrico alifáticos*: originados da reação de um ácido com um álcool monohídrico; e<sup>1</sup>

*Ésteres de álcoois polihídricos*: originados da reação de um ácido com um álcool polihídrico, sendo que este último caracteriza-se pela cadeia carbônica junto com diversos grupos hidroxila<sup>1</sup>.

#### 6.1) Fontes

São diversas as fontes dos ésteres derivados dos ácidos graxos, entre estas fontes encontram-se plantas e animais. Esta classe de compostos é responsável, entre outros, pelo odor agradável de algumas frutas, e também de alguns destilados alcoólicos, uma vez que para esta última finalidade, são utilizados ésteres sintéticos<sup>1, 12</sup>.

#### 6.2) Propriedades

Os ésteres de ácidos graxos podem apresentar grande variação de estrutura, dependendo das substâncias de partida para a reação de esterificação, como por exemplo, uma reação entre ácido palmítico e álcool etílico origina o palmitato de etila, que é um dos objetos de estudo deste trabalho.

Neste contexto, entender as propriedades físicas destes compostos, depende basicamente do conhecimento de sua estrutura molecular. Por exemplo, para um éster apresentar baixo ponto de fusão, o mesmo deve ter baixa massa molar. Por outro lado, os ésteres de alta massa molar têm ponto de fusão mais elevado.

### 6.3) Aplicação

Os ésteres, por apresentarem aroma agradável, são largamente utilizados na indústria de bebidas como essência para conferir sabor e odor característico. Além desta aplicabilidade, os ésteres têm outras funções como pesquisaram Feng-Hua *et al*<sup>12</sup> que fizeram diversas extrações metanólicas da espécie de alga marinha *Zostera japonica* e descobriram que uma das extrações com hexano teve alta atividade antiinflamatória. O estudo da composição deste extrato revelou a presença de uma mistura de ácidos graxos e ésteres, dentre eles palmitato de metila<sup>12</sup>.

Além desta aplicação, os ésteres de ácidos graxos também podem ser utilizados na indústria de cosméticos, na indústria alimentícia, além de outras<sup>1, 2, 4</sup>.

## 7) Índice de Acidez

O índice de acidez se define como a quantidade, em miligramas de KOH, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em um grama de amostra<sup>19</sup>. No caso em que o ácido graxo é o constituinte predominante, este método é conhecido como índice de neutralização.

Como os ácidos graxos, de maneira geral, são ácidos fracos, o método experimental utiliza base forte como hidróxido de sódio ou potássio na determinação. Como consequência disso, o ponto de equivalência desloca-se para regiões alcalinas. Por esta razão, emprega-se fenolftaleína como indicador para este tipo de titulação.

## 8) Análise Térmica

Segundo Mackenzie (1979), a análise térmica pode ser definida como:

*Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura<sup>20, 21,22</sup>.*

Existem várias técnicas termoanalíticas, cada qual associada a uma determinada propriedade física. A Tabela 2 apresenta as mais utilizadas.

Tabela 2: Algumas técnicas termoanalíticas

Propriedade	Técnica	Sigla
Massa	Termogravimetria	TG
	Derivada da termogravimetria	DTG
Temperatura	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória	DSC
	diferencial	
Dimensões	Termodilatometria	
Propriedades mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise dinâmico-mecânica	DMA

Ionashiro e Giolito<sup>23</sup> apresentaram padrões para nomenclatura e abreviaturas das técnicas termoanalíticas em português.

As técnicas termoanalíticas usadas neste trabalho foram Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que serão descritas brevemente a seguir.

### 8.1) Termogravimetria (TG)

Nesta técnica pode-se acompanhar a variação de massa de uma amostra em função do tempo (a uma temperatura controlada), ou ainda em função de uma programação de temperatura.

Os resultados obtidos são gráficos denominados curvas termogravimétricas, nas quais se pode descrever a variação de massa, devido aos mais diversos fatores, onde os que podem ser citados para exemplificar são: decomposição, oxidação, queima, etc.

Neste trabalho, utilizou-se a termogravimetria dinâmica, onde submeteu-se a amostra a uma variação programada de temperatura, monitorando a massa.

Todos os parâmetros relativos às condições experimentais devem ser descritos, assim como o tratamento dado à amostra para que haja uma reprodutibilidade dos resultados obtidos<sup>21, 24</sup>.

A termogravimetria Derivada (DTG) é a representação matemática da derivada da curva TG e permite definir com maior precisão os inícios e finais dos eventos térmicos e verificar a presença de eventos simultâneos<sup>22, 25</sup>.

## 8.2) Análise térmica diferencial

Análise térmica diferencial (do inglês DTA – differential thermal analysis), é a técnica termoanalítica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento a uma razão uniforme<sup>20, 21</sup>.

As mudanças de temperatura da amostra ocasionadas, pelo aquecimento ou resfriamento, de natureza endotérmica ou exotérmica são resumidas na Tabela 3<sup>20,21</sup>.

Tabela 3: Classificação dos picos em DTA para os fenômenos físicos e químicos

Fenômeno	Variação de entalpia	
	Endotérmica	Exotérmica
<b>Físico</b>		
Transição cristalina	X	X
Fusão	X	
Vaporização	X	
Sublimação	X	
Transição vítrea	mudança de linha base, sem picos	
Transição de cristal líquido	X	
<b>Químico</b>		
Quimissorção		X
Dessolvatação	X	
Desidratação	X	
Decomposição	X	X
Oxidação em atmosfera gasosa		X
Combustão		X
Polimerização		X

### 8.3) Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês DSC – Differential Scanning Calorimetry), é uma técnica na qual se mede a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referencia durante o processo de aquecimento ou de resfriamento.

O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela empresa Perkin-Elmer. Atualmente têm-se dois tipos de DSC, que são:

- **DSC por compensação de potência:** arranjo no qual a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. O primeiro controla a temperatura média entre a amostra e a referencia, de forma que o aquecimento ou resfriamento possa ser feito à velocidade controlada. O segundo garante que se há diferença de temperatura entre amostra e referencia, devido a processos endotérmicos ou exotérmicos, a potência nos aquecedores é ajustada de forma a restaurar o equilíbrio, onde é mantido a mesma temperatura para a amostra e para a referencia por meio de ajustes contínuos e automáticos de potencia<sup>21</sup>.
  
- **DSC por fluxo de calor:** arranjo mais simples no qual a amostra e a referencia, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocados sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido  $\Delta T$

(diferença de temperatura) é proporcional à diferença nos fluxos de calor  $\Delta\phi$ , entre a amostra,  $\phi_a$ , e referencia,  $\phi_r$ , e é representado pela Equação 4<sup>21</sup>:

$$\Delta\phi = \phi_a - \phi_r = -k \Delta T \quad (4)$$

Um processo endotérmico na amostra cria um  $\Delta T < 0$  e um  $\Delta\phi > 0$ , ou seja, flui calor do disco para a amostra. No processo exotérmico acontece inverso do que foi descrito acima. A constante K deve ser determinada por calibração, usando-se padrões com uma constante física conhecida, como por exemplo, entalpia de fusão<sup>21</sup>.



## OBJETIVOS

## Objetivos

O presente trabalho tem como principais objetivos:

- Sintetizar os sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico, uma vez que estes sais possuem a propriedade de se comportarem como cristal líquido;
- Caracterizar os sais obtidos por análise elementar e infravermelho, observando o deslocamento da banda referente a carbonila;
- Estudar o comportamento térmico destes sais, utilizando termogravimetria para observar a decomposição; e calorimetria exploratória diferencial para analisar as diversas mesofases destes sais.

## *PARTE EXPERIMENTAL*

## Parte Experimental

### Materiais e Métodos

#### 1) Reagentes

Todos os reagentes utilizados no presente trabalho foram de grau analítico PA, ou foram previamente tratados de acordo com metodologia descrita para cada caso<sup>26</sup>.

O ácido palmítico VETEC com grau de pureza de 98% foi previamente recristalizado antes do uso, como representado na Figura 3.

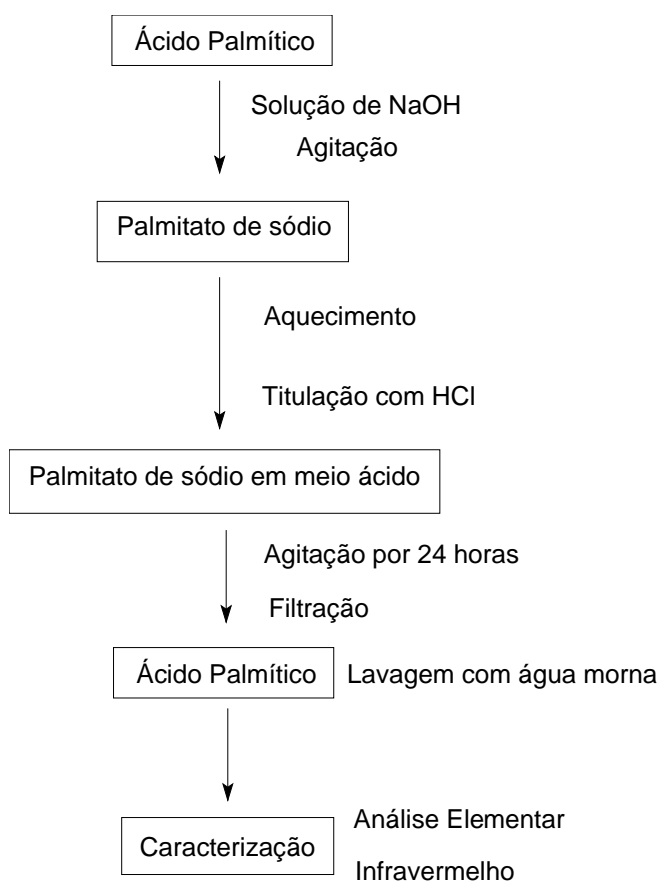


Figura 3: Fluxograma de recristalização do ácido palmítico.

Foram também utilizados NaOH (Merck) com grau de pureza de 97%; LiOH (Merck) com grau de pureza de 98% e KOH (Merck) com grau de pureza de 85%.

Todas as soluções utilizadas foram previamente padronizadas com hidrogenoftalato de potássio (Merck), com grau de pureza de 99,8%.

## 2) Sínteses

As sínteses dos sais de sódio, lítio e potássio foram realizadas segundo metodologia descrita na literatura<sup>26, 27, 28, 29, 30, 31, 32</sup> e sumarizada no fluxograma da Figura 4, em meio etanólico.

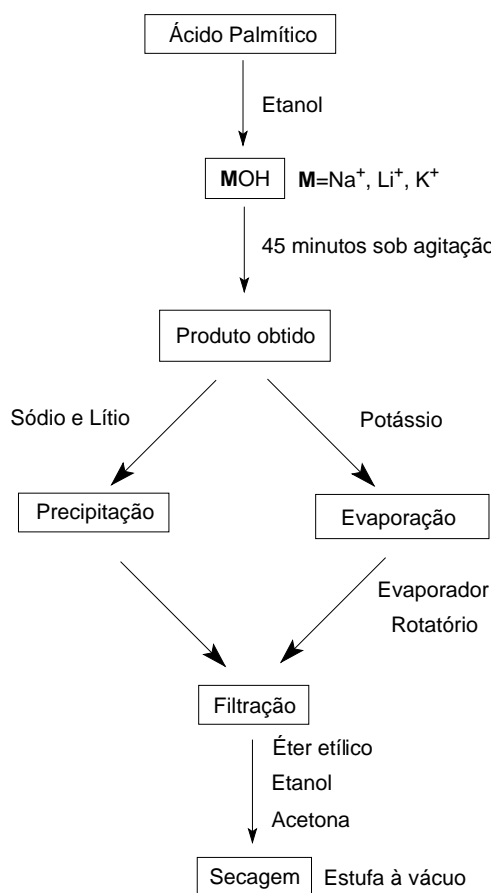


Figura 4: Fluxograma para a síntese dos sais do ácido palmítico em meio etanólico.

As sínteses dos palmitatos de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  também foram realizadas utilizando água como solvente seguindo rota de síntese proposta neste trabalho, apresentada no fluxograma da Figura 5. Posterior a lavagem com acetona, o produto obtido foi lavado com solução 5% (m/v) de bicarbonato de sódio para retirar resíduos de ácido.

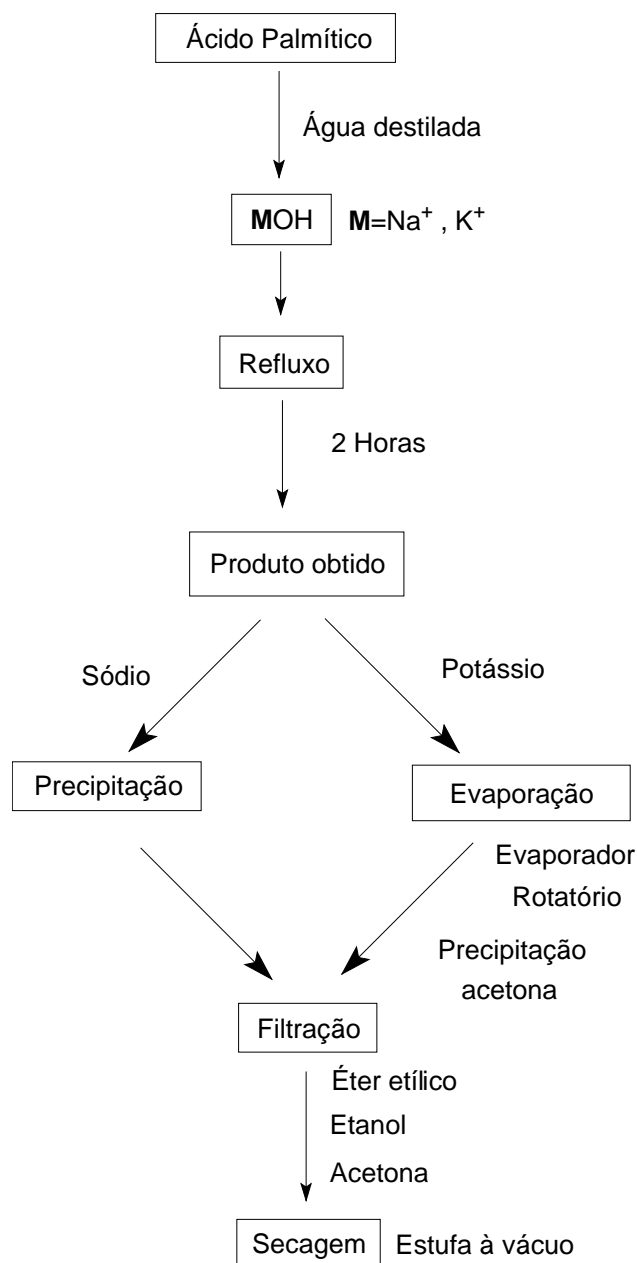


Figura 5: Fluxograma para a síntese dos sais do ácido palmítico em meio aquoso.

A síntese do éster, palmitato de etila, foi realizada segundo apresentado no fluxograma da Figura 6<sup>1</sup>.

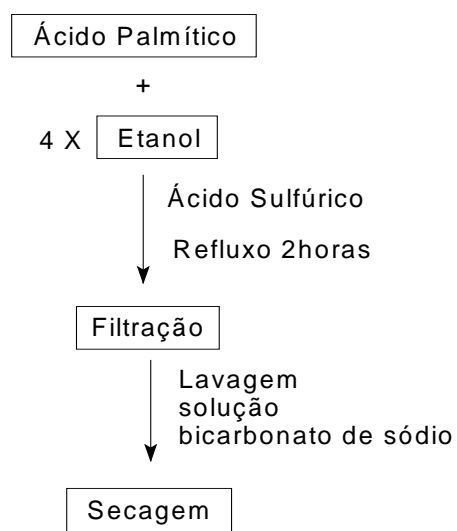


Figura 6: Fluxograma para a síntese do éster palmitato de etila.

### 3) Instrumentação

- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet 5SXC na faixa espectral de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  com transmissão em pastilha de KBr e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas com concentração próxima à 1% (m/m).

- Análise Elementar

Os resultados de análise elementar foram obtidos em analisador elementar EA 1110 CNHS-O da CE Instruments.

- Termogravimetria

As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança SDT Q-600, controlada pelo “*software*” Thermal Advantage (v.4.2.1) ambos da TA Instruments. Todos os experimentos foram realizados com uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  partindo da temperatura ambiente até  $800^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera dinâmica de ar com vazão de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , sob pressão atmosférica utilizando suporte de amostra em alumina aberto.

- Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC foram obtidas em um aparelho DSC Q-10, controlado pelo “*software*” Thermal Advantage (v.4.2.1) ambos da TA Instruments. Todos os experimentos foram realizados com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio com vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$  utilizando suportes de amostra com tampa em alumínio, com furo central, sob pressão atmosférica.

Todos os experimentos foram realizados seguindo o esquema:

- 1) Resfriamento até  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma razão de resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;
- 2) Aquecimento até  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;
- 3) Resfriamento até  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma razão de resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;
- 4) Aquecimento até  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;
- 5) Resfriamento até  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma razão de resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



Uma exceção a este foi o experimento realizado com palmitato de etila, uma vez que a curva TG demonstrou que o mesmo começa a se decompor em uma temperatura próxima a 90 °C. Os experimentos em DSC para o éster foram realizados seguindo esquema abaixo:

- 1) Resfriamento até -90 °C com uma razão de resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>;
- 2) Aquecimento até 80 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>;
- 3) Resfriamento até -90 °C com uma razão de resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>;
- 4) Aquecimento até 80 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>;
- 5) Resfriamento até -90 °C com uma razão de resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Logo após este experimento, foram realizados mais dois experimentos em DSC com o éster palmitato de etila, seguindo a seqüência abaixo, sendo que o último mudou-se a razão de aquecimento e resfriamento para 20 °C min<sup>-1</sup>.

- 1) Resfriamento até -90 °C com uma razão de resfriamento de 5 °C min<sup>-1</sup>;
- 2) Aquecimento até 80 °C com uma razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>;
- 3) Resfriamento até -90 °C com uma razão de resfriamento de 5 °C min<sup>-1</sup>;
- 4) Aquecimento até 90 °C com uma razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>.

- Determinação do ponto de fusão

Para a determinação do ponto de fusão do ácido palmítico, e seus sais foi utilizada uma pequena porção de amostra em um béquer imerso em banho de nujol aquecido. Uma exceção foi feita ao éster e ao ácido, pois, os mesmos têm ponto de fusão muito baixo, tendo a determinação sido feita em capilar aquecida em um equipamento para ponto de fusão marca Eletrothermal.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## Resultados e Discussão

### 1) Caracterização dos sais e do éster obtidos a partir do ácido palmítico

A caracterização dos sais e do éster sintetizados a partir do ácido palmítico foi realizada utilizando-se análise elementar e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

#### 1.1) Análise Elementar (AE)

Os resultados de análises elementares obtidos para os compostos utilizados neste trabalho, estão apresentados na Tabela 4, considerando sua hidratação.

Tabela 4: Resultados de análise elementar dos compostos sintetizados

Composto	Calc (Exp)/%	
	C	H
Ácido Palmítico	75,0(74,8)	12,5 (11,8)
<i>Em etanol</i>		
LiPal	73,3 (71,9)	11,8 (11,9)
NaPal . 0,31H <sub>2</sub> O	69,0 (67,9)	11,1 (11,7)
KPal	65,2 (65,4)	10,5 (10,8)
Éster	76,0 (75,5)	12,6 (11,9)
<i>Em água</i>		
NaPal . 0,36H <sub>2</sub> O	69,0 (67,2)	11,1 (11,4)
KPal	65,2 (64,8)	10,5 (10,3)

Os resultados de análise elementar indicam que o composto palmitato de sódio (NaPal), obtido na primeira síntese realizada em meio alcoólico, apresentou um teor de água em torno de 2%, enquanto os compostos palmitato de potássio (KPal) e palmitato de lítio (LiPal) apresentaram-se na forma anidra.

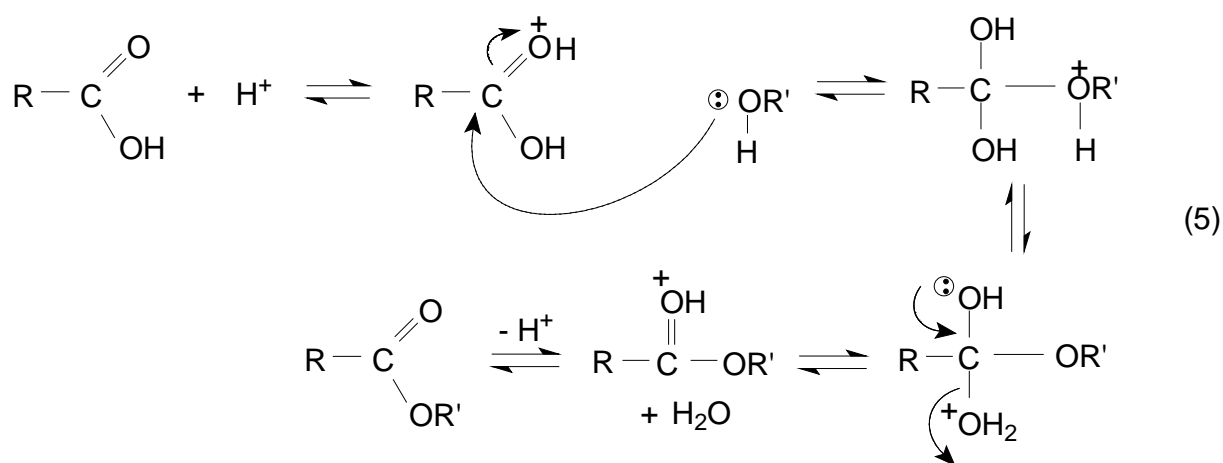
Na segunda síntese, realizada para os compostos NaPal e KPal, em meio aquoso, o teor de água encontrado para o palmitato de sódio foi 2,3%, enquanto que o KPal apresentou-se novamente na forma anidra.

Para o éster, palmitato de etila, não foi observada nenhuma perda de água na curva TG. Além disso, os cálculos de análise elementar estavam de acordo com a forma anidra do referido composto (Tabela 4), confirmando que o éster não apresenta água.

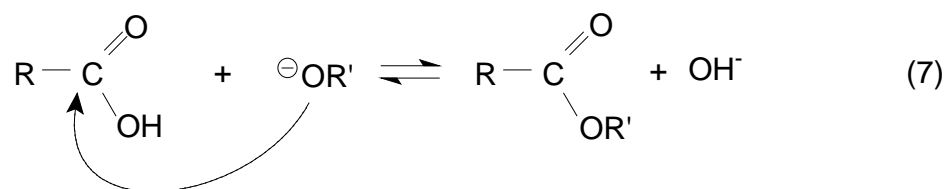
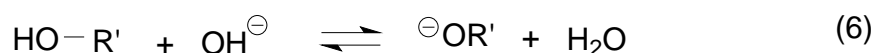
Os sais foram preparados nos dois meios, etanólico e aquoso, para investigar o efeito do álcool na possível formação de éster.

Os resultados apresentados na Tabela 4, já sugerem que a formação do éster não deve ocorrer, ao menos em extensão significativa, mesmo em meio etanólico, no procedimento de síntese usado neste trabalho.

Segundo Allinger *et al.*<sup>4</sup>, a catalise ácida é mais eficiente na reação de esterificação:



Entretanto, a catalise básica também é viável, apesar de mais lenta:



A reação, apesar de lenta, pode ocorrer. Para aumentar o rendimento, é preciso remover a água. Assim, fazendo-se a síntese em meio aquoso existe a possibilidade de inibir a formação o éster, favorecendo a síntese do sal.

Para o lítio, não foi usado o meio aquoso, uma vez que o LiOH não cataliza a reação de esterificação<sup>2</sup>.

## 1.2) Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)

### 1.2.1) Ácido Palmítico recristalizado

O espectro de IV do ácido palmítico recristalizado é apresentado na Figura 7. Este espectro é bastante semelhante ao do ácido comercial (não apresentado). A purificação foi realizada para garantir melhor grau de pureza nos compostos obtidos para análise térmica.

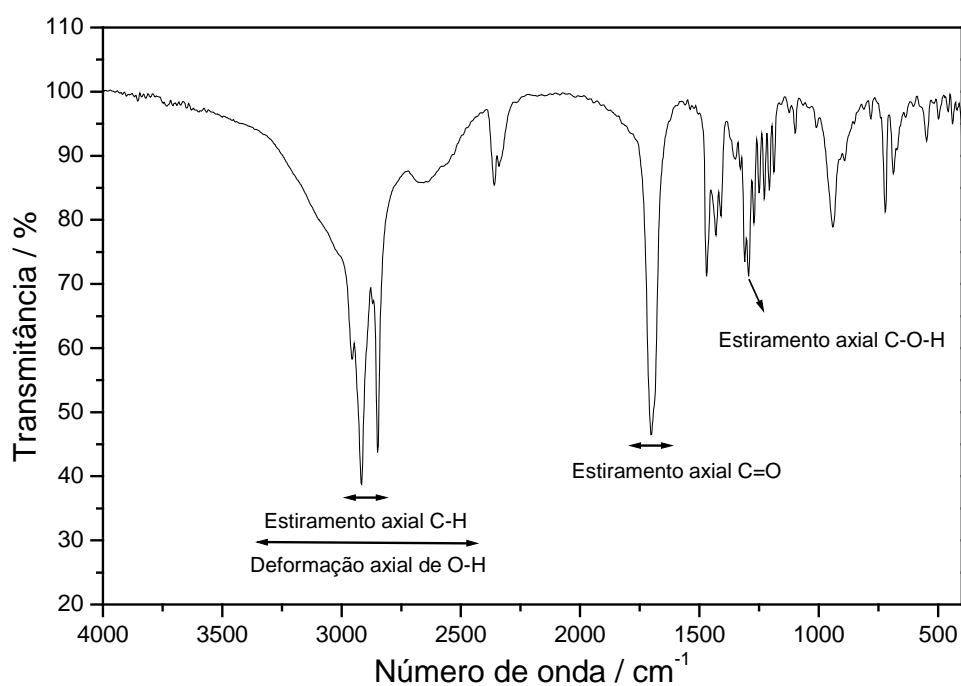


Figura 7: Espectro de infravermelho do ácido palmítico recristalizado.

O espectro de infravermelho do ácido palmítico permite observar a presença de uma banda larga entre  $3300$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento axial da hidroxila presente na carboxila terminal. Três bandas centradas em  $2915\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento axial de C-H podem ser vistas. A banda característica de estiramento axial de C=O apresenta-se em  $1690\text{ cm}^{-1}$ . E por último, a banda em  $1290\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento axial de C-O-H<sup>33</sup>.

### 1.2.2) Palmitato de Sódio

#### *Síntese em meio alcoólico*

O espectro de IV do NaPal é apresentado na Figura 8.

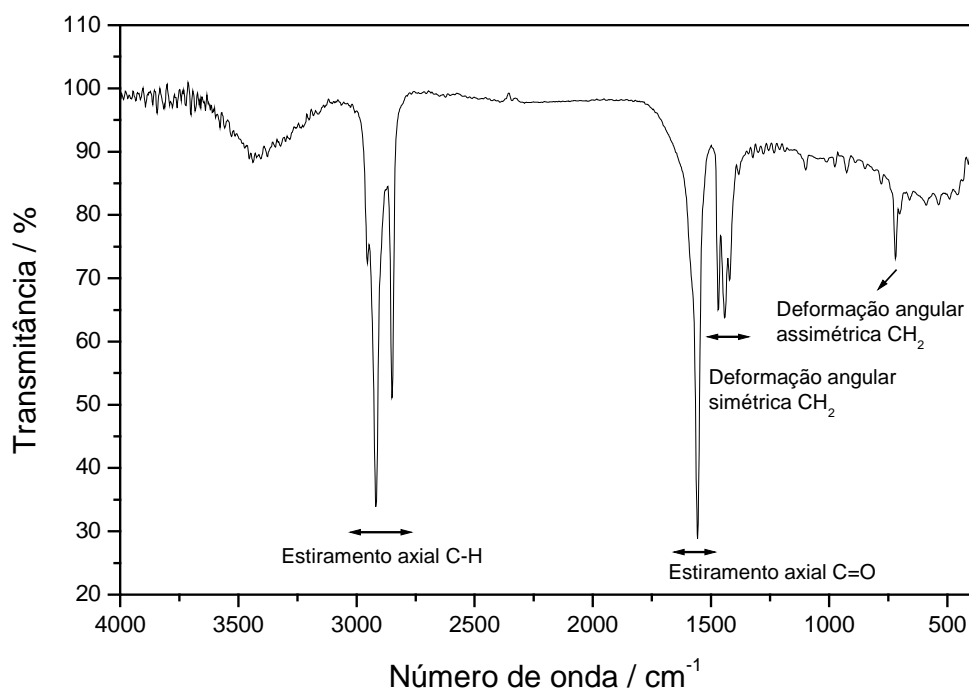


Figura 8: Espectro de infravermelho do palmitato de sódio, obtido em meio alcoólico.



Nesta Figura, pode ser observado que o palmitato de sódio apresenta as bandas características para o referido composto, ou seja, estiramento axial de C-H em  $2928\text{ cm}^{-1}$ , estiramento axial de C=O em  $1550\text{ cm}^{-1}$  e deformação angular de  $\text{CH}_2$  simétrico, em  $1438\text{ cm}^{-1}$ ; e o outro assimétrico em  $722\text{ cm}^{-133}$ .

A síntese do sal provoca deslocamento da banda da carbonila do ácido (Figura 3) para menor número de onda.

Em concordância com o que foi concluído na análise elementar, há uma banda intensa entre  $3100$  e  $3690\text{ cm}^{-1}$  mostrando a presença de água no NaPal.

#### *Síntese em meio aquoso*

O espectro de IV do NaPal obtido em meio aquoso é apresentado na Figura 9.

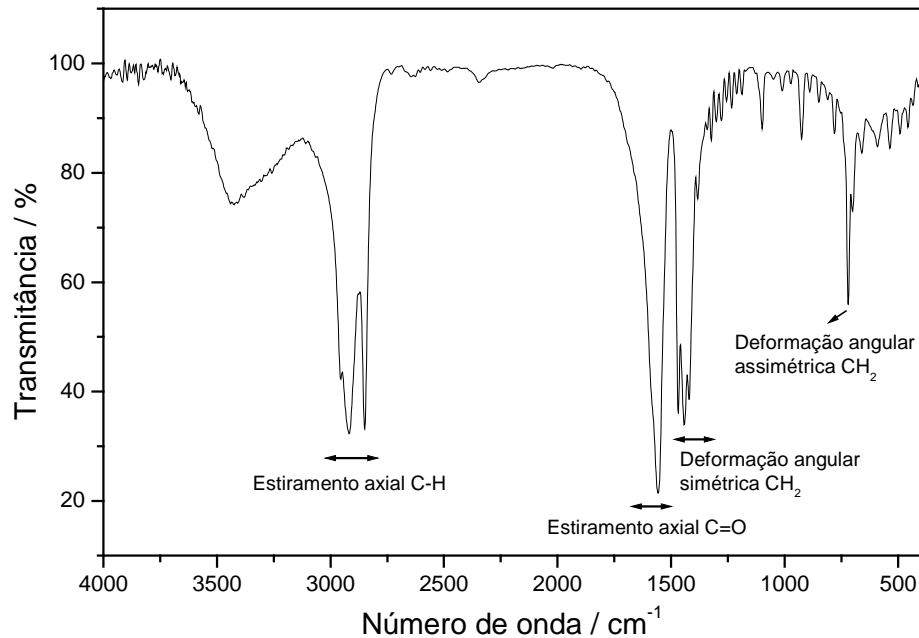


Figura 9: Espectro de infravermelho do palmitato de sódio, obtido em meio aquoso.

Como pode ser visto, o espectro é bastante semelhante para o material obtido em meio etanólico. Assim, todas as atribuições de picos feitas para o espectro apresentado na Figura 8 são validas aqui.

### 1.2.3) Palmitato de Potássio

#### *Síntese em meio alcoólico*

O espectro de IV do palmitato de potássio é apresentado na Figura 10.

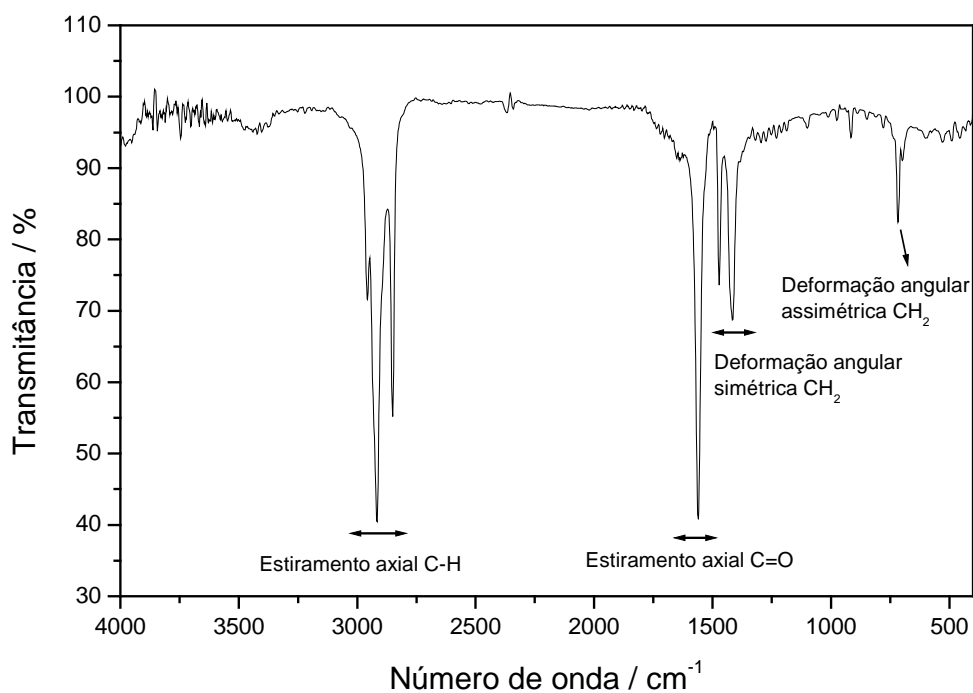


Figura 10: Espectro de infravermelho do palmitato de potássio, obtido em meio alcoólico.

O espectro do palmitato de potássio apresenta as seguintes bandas características:  $2922\text{ cm}^{-1}$ , estiramento axial de C-H;  $1562\text{ cm}^{-1}$ , estiramento axial de C=O;  $1414\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular simétrica de  $\text{CH}_2$ ; e em  $716\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular assimétrica de  $\text{CH}_2$ <sup>33</sup>.

Novamente, é possível observar o deslocamento da absorção da carbonila do ácido (Figura 7).

#### *Síntese em meio aquoso*

O espectro de IV do palmitato de potássio obtido em meio aquoso é apresentado na Figura 11.

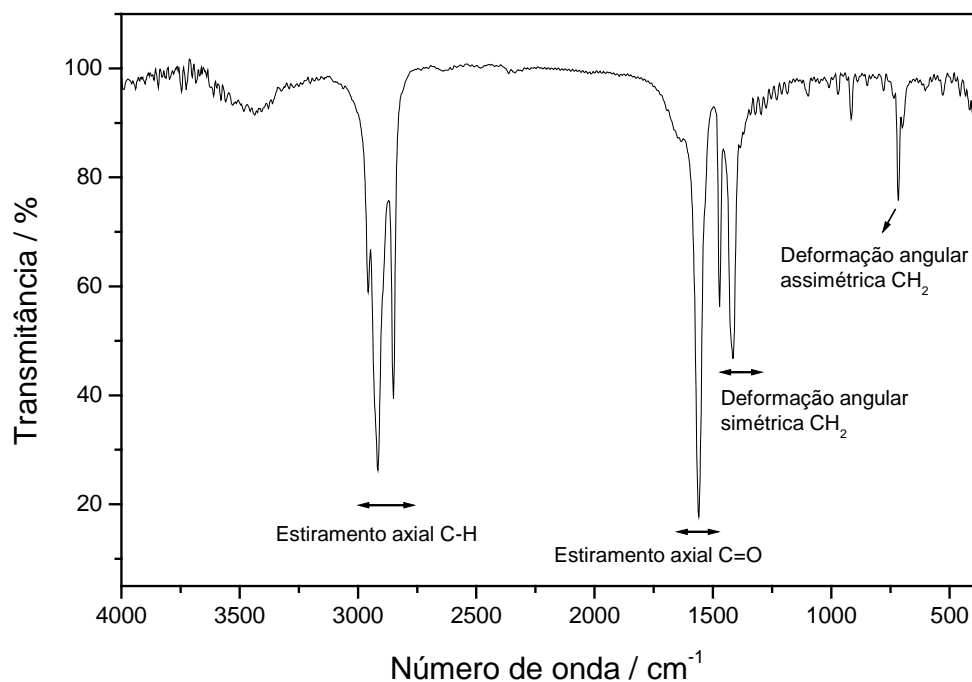


Figura 11: Espectro de infravermelho do palmitato de potássio, obtido em meio aquoso.

O espectro do palmitato de potássio em meio aquoso é similar ao espectro do mesmo palmitato em meio alcoólico, portanto, a atribuição de picos feita para o primeiro caso é idêntica ao segundo caso.

#### 1.2.4) Palmitato de Lítio

##### *Síntese em meio alcoólico*

O espectro de IV do palmitato de lítio é apresentado na Figura 12.

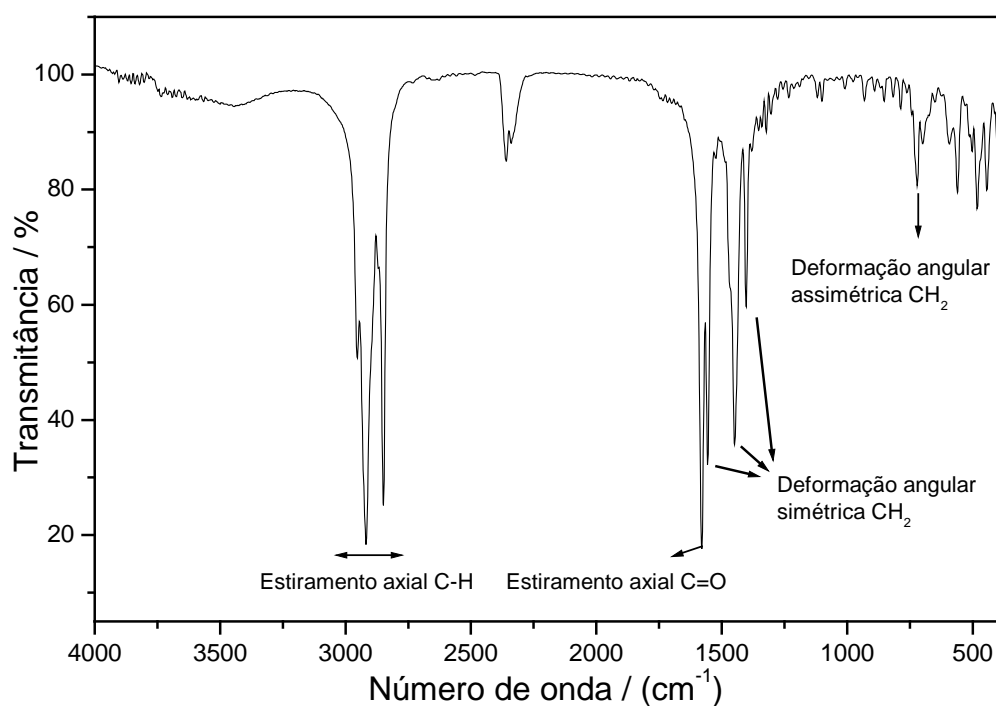


Figura 12: Espectro de infravermelho do palmitato de lítio, obtido em meio alcoólico.

O espectro do palmitato de lítio apresenta as seguintes bandas características: estiramento axial de C-H em  $2915\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento axial de C=O em  $1573\text{ cm}^{-1}$ ; deformação angular simétrica em  $1556$ ,  $1450$  e  $1397\text{ cm}^{-1}$ ; e por fim deformação angular assimétrica em  $730\text{ cm}^{-1}$ <sup>133</sup>.

Este espectro apresentou ligeiro deslocamento da banda de estiramento axial de C=O para número de onda mais alto que o palmitato de sódio ( $1556\text{ cm}^{-1}$ ) e o palmitato de potássio ( $1562\text{ cm}^{-1}$ ). Este fato pode ser explicado pelo tamanho do íon lítio, em relação a sódio e potássio, uma vez que os dois últimos têm suas camadas mais externas e, portanto, com maior energia<sup>33</sup>.

Novamente o deslocamento da banda da carbonila pode ser observado, em relação ao ácido (Figura 7).

#### 1.2.5) Palmitato de Etila

##### *Síntese em meio alcoólico*

O espectro de IV do palmitato de etila é apresentado na Figura 13.

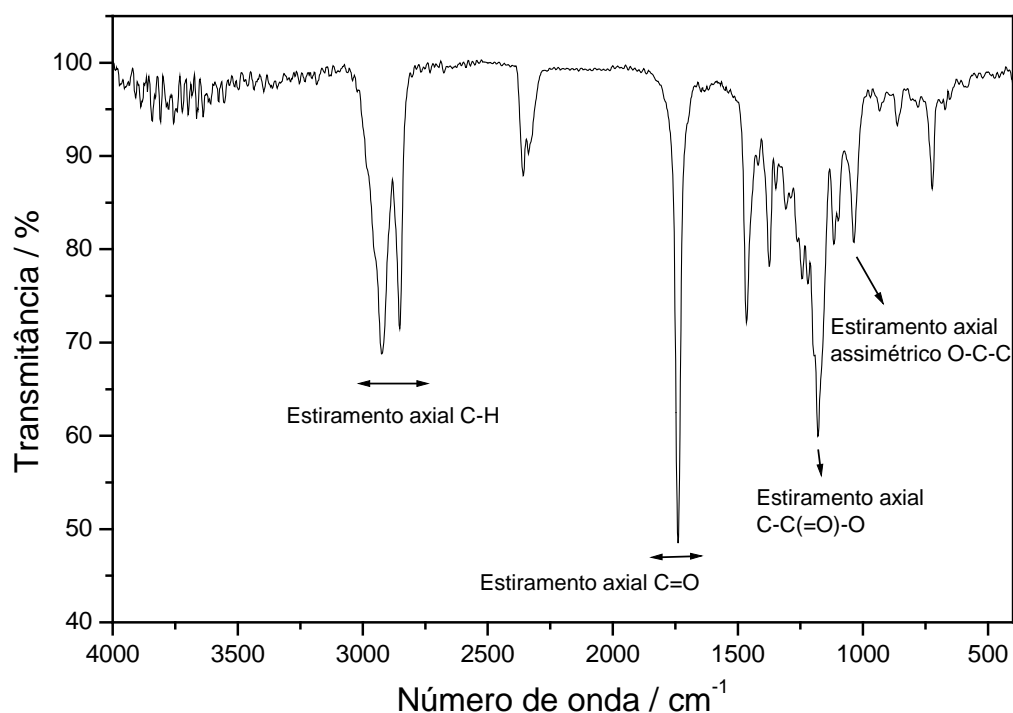


Figura 13: Espectro de infravermelho do palmitato de etila, obtido em meio alcoólico.

O espectro do palmitato de etila apresenta a banda de estiramento axial de C-H em  $2915\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, pode-se observar também uma banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento axial de C=O. Apresentam-se também duas bandas: uma em  $1184\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento axial de C-C(=O)-O; e a outra referente ao estiramento axial de O-C-C em  $1031\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento axial de C=O ocorre em número de onda mais alto, pois a constante de força da ligação carbonila é aumentada pela tendência do átomo de oxigênio adjacente de atrair elétrons (efeito indutivo)<sup>33</sup>.

## 2) Análise térmica dos sais e do éster obtidos a partir do ácido palmítico

### 2.1) Ácido Palmítico

A curva TG/DTG do ácido palmítico (Figura 10) apresentou uma única perda de massa entre 116,3 e 550,8 °C, com perda de 97,1% e resíduo de 2,9% no suporte de amostra a 650 °C.

O aumento de massa em torno de 60 °C e o resíduo observado foram atribuídos à presença de algum contaminante em nível de traço no HPal, pois o material graxo é sempre difícil de ser purificado completamente.

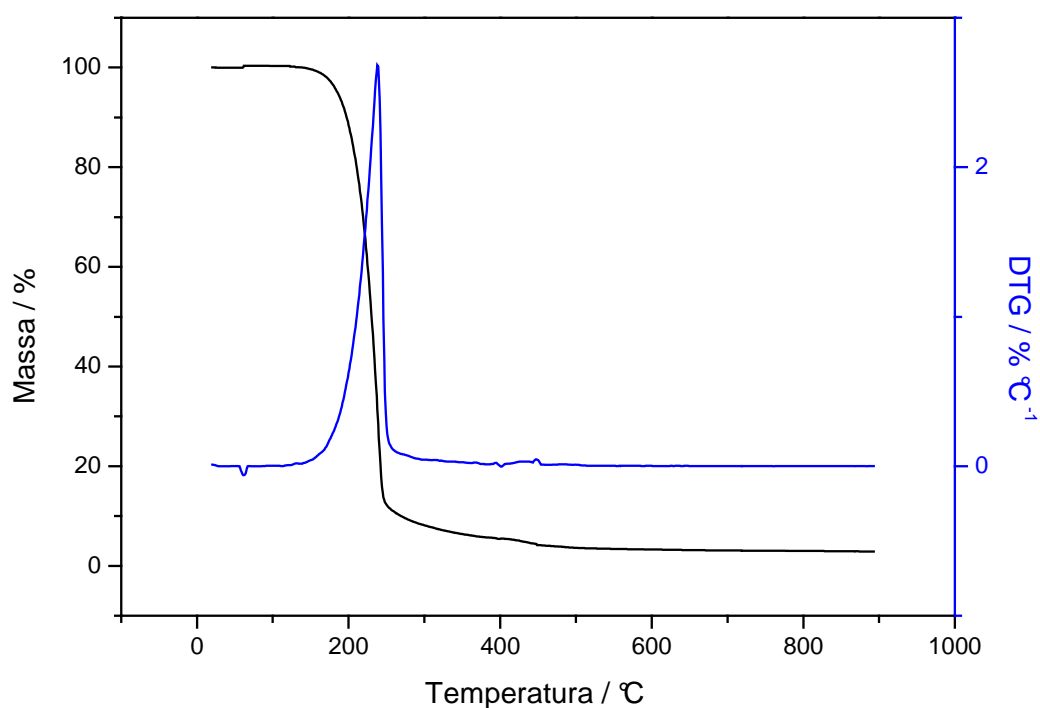


Figura 14: Curva TG/DTG do ácido palmítico recristalizado.

A curva DTA na Figura 15, revelou um pico endotérmico atribuído à fusão do HPal em 61,6 °C (“*on-set*” 59,5 °C). Seguem-se picos endotérmicos em 252,2 °C e dois exotérmicos em 363,5 e 470,7 °C relativos à decomposição.

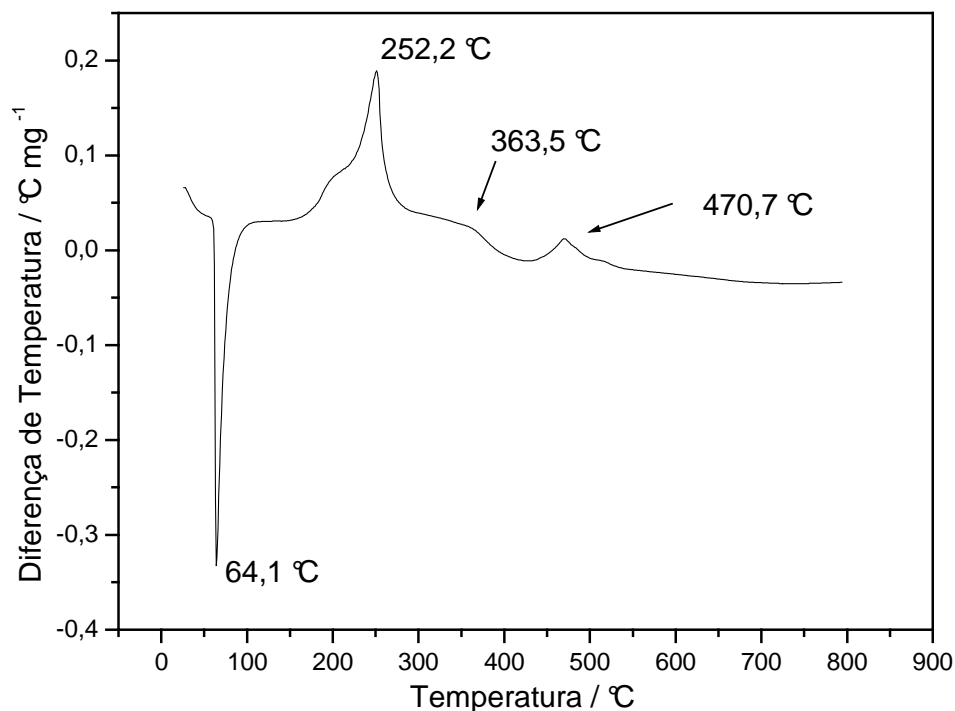


Figura 15: Curva DTA do ácido palmítico recristalizado.

Os picos de fusão são concordantes com a literatura<sup>1, 10, 11</sup>, que descreve a faixa de 62 – 64 °C, para a fusão do composto. Também foi feita a observação em capilar tendo-se medido 62,3°C para este evento.

Experimentos DSC foram realizados em ciclos de aquecimentos e resfriamento entre -90 e 170 °C, para verificar a presença de eventos térmicos em temperatura sub-ambiente. As curvas estão apresentadas na Figura 16.



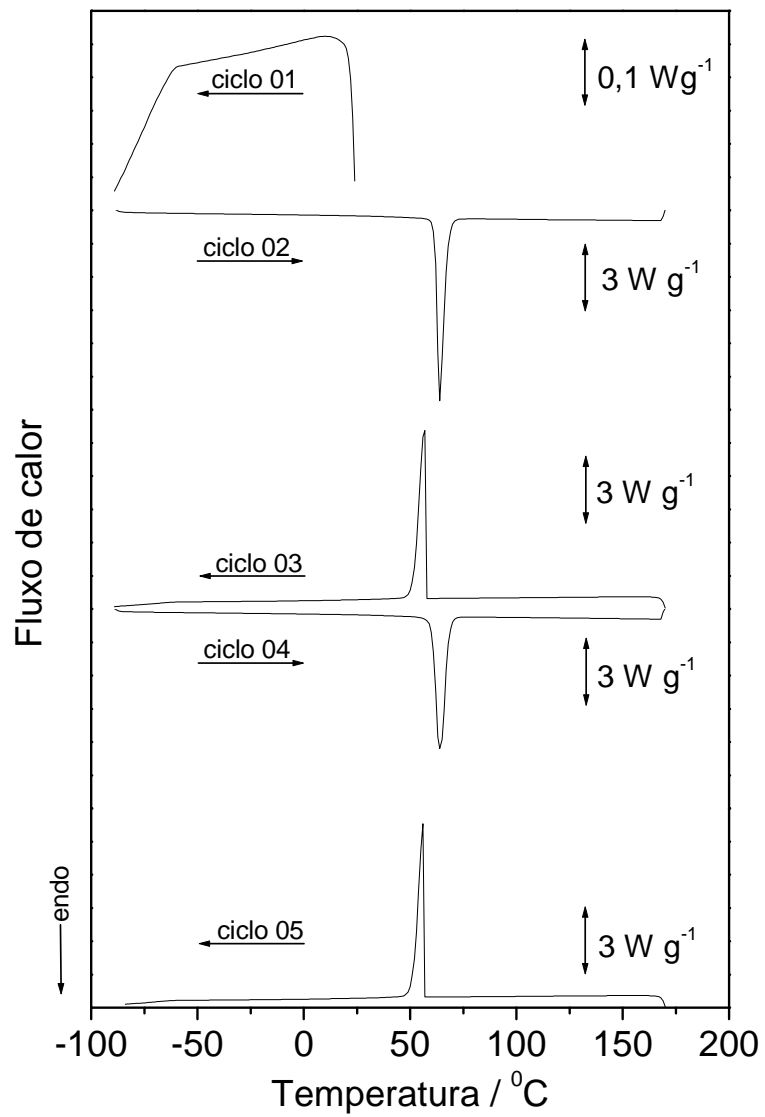


Figura 16: Curvas DSC do ácido palmítico recristalizado.

No 1º ciclo, entre a temperatura ambiente e  $-90,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  não mostrou nenhum evento térmico. No 2º e 4º ciclos, observou-se a fusão do ácido palmítico com pico em  $63,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e “*on-set*” em  $61,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A entalpia de fusão foi de  $194,82\text{ J g}^{-1}$ .

Já no 3º e 5º ciclos, observou-se a cristalização do ácido palmítico com pico exotérmico em  $57,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e “*on-set*” em  $56,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com entalpia de cristalização de  $191,65\text{ J g}^{-1}$ .

## **2.2) Palmitato de lítio**

As curvas TG/DTG para o palmitato de lítio são apresentadas na Figura 17. Observa-se que a decomposição ocorre por processos complexos, que se iniciam próximo a  $192,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e terminam em  $534,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , após que ima abrupta da matéria orgânica. O resíduo a  $542,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi caracterizado como sendo o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (TG: 14,9%; Calc.: 14,1%).

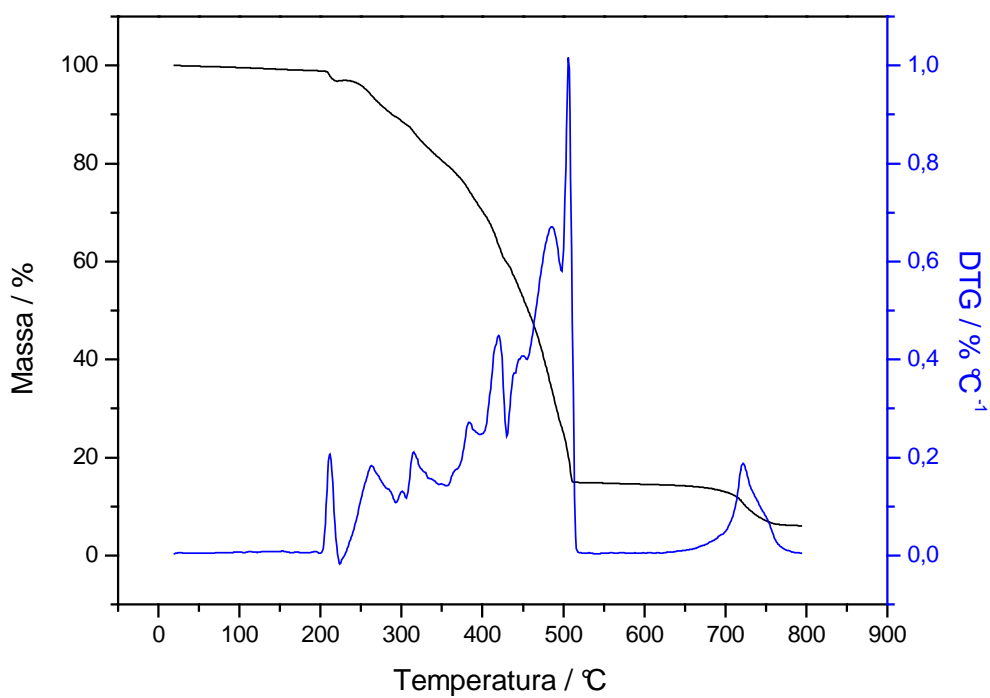


Figura 17: Curva TG/DTG do palmitato de lítio.

A curva DTA, na Figura 18, para o composto, corrobora com as curvas TG/DTG, quanto à complexidade da curva em relação ao número de eventos presentes.

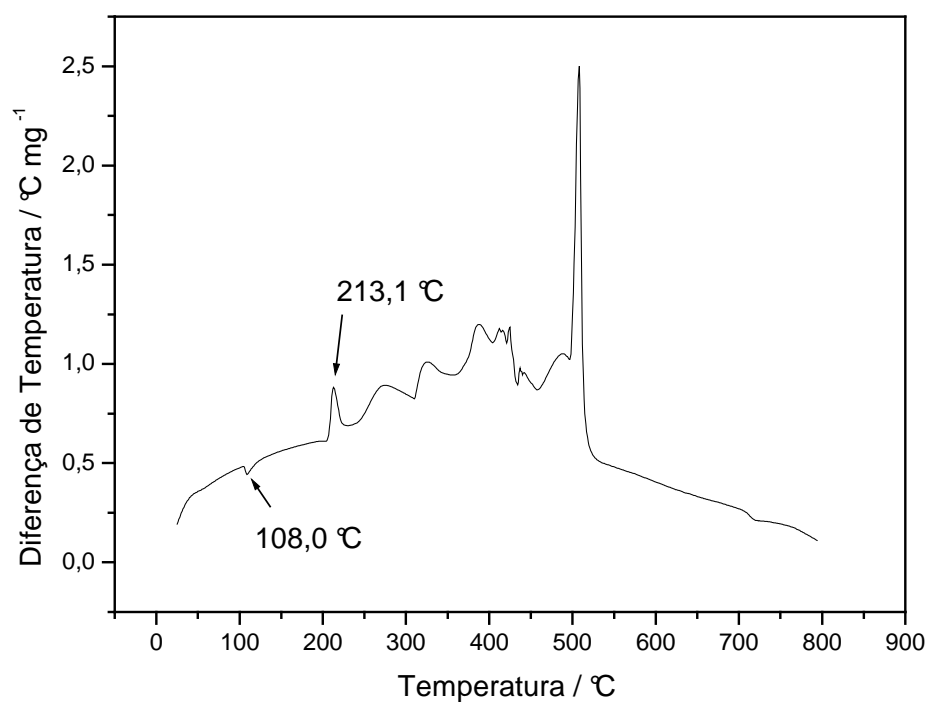


Figura 18: Curva DTA do palmitato de lítio.

O que se pode afirmar, com certo grau de certeza, é que em 108,0 °C observa-se um pico endotérmico que foi atribuído à conversão cristalina da forma LiPal I para a forma LiPal II, que é uma fase totalmente cristalina segundo Vold *et al.*<sup>27,34</sup> Estes mesmos autores atribuíram o pico exotérmico em 213,1 °C à conversão da forma LiPal II a LiPal III, que seria uma mesofase de cristal líquido, que não seria convertida a nenhuma das formas anteriores, por resfriamento.

Vold *et al.* não comentam, mas o presente trabalho mostra que, acima de 215 °C ocorre a perda de massa. A decomposição, ainda que parcial, poderia explicar porque o composto de partida não pode ser obtido por resfriamento.

O estudo do comportamento do LiPal por DSC entre -90 e 170 °C usando ciclos sucessivos de resfriamento e aquecimento é apresentado na Figura 19.

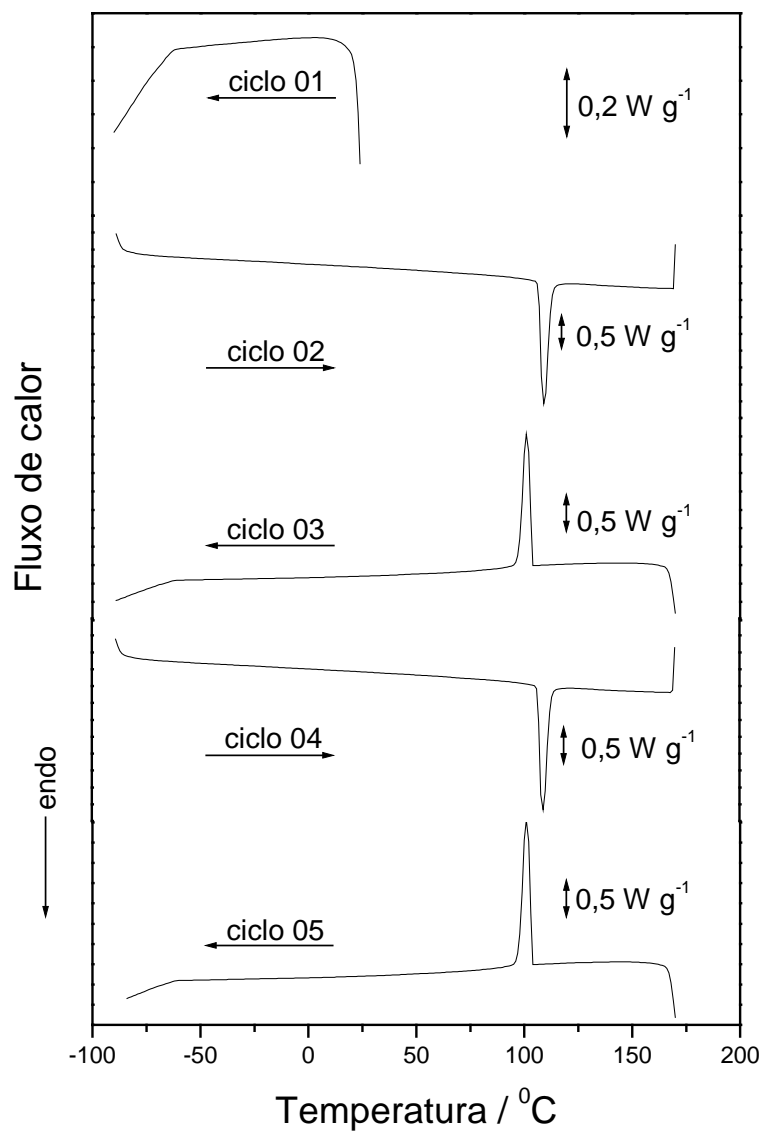


Figura 19: Curvas DSC do palmitato de lítio.

Estes estudos mostraram que não há mudanças de fase abaixo de 90 °C.

Em concordância com Vold *et al.*<sup>27,34</sup> observou-se a transição reversível de LiPal I para LiPal II com pico em 109,2 °C (“*on-set*” em 106,7 °C) e entalpia de 43,91 J g<sup>-1</sup>.

Já a reversão se dá com pico exotérmico em 101,0 °C e “*on-set*” em 103,6 °C, com entalpia de 42,76 J g<sup>-1</sup>.

### 2.3) Palmitato de sódio

A curva TG/DTG (Figura 20) do palmitato de sódio, obtido em etanol, apresenta a desidratação desde o início do experimento até 105,8 °C, equivalente a 0.31H<sub>2</sub>O por mol de composto. A quantidade não estequiométrica foi atribuída ao processo de secagem do sal. A curva TG mostra que a água está fracamente ligada, saindo já na temperatura ambiente. Seguido deste evento está a decomposição com várias etapas sucessivas entre 172,5 e 480,0 °C com perda de 74,06% da massa inicial. Essa perda pode ser considerada em duas regiões, a decomposição propriamente dita entre 172,5 e 414,6 °C (TG: 29,3%) e a queima abrupta de material carbonizado entre 414,6 e 480,0 °C (TG: 44,7%).

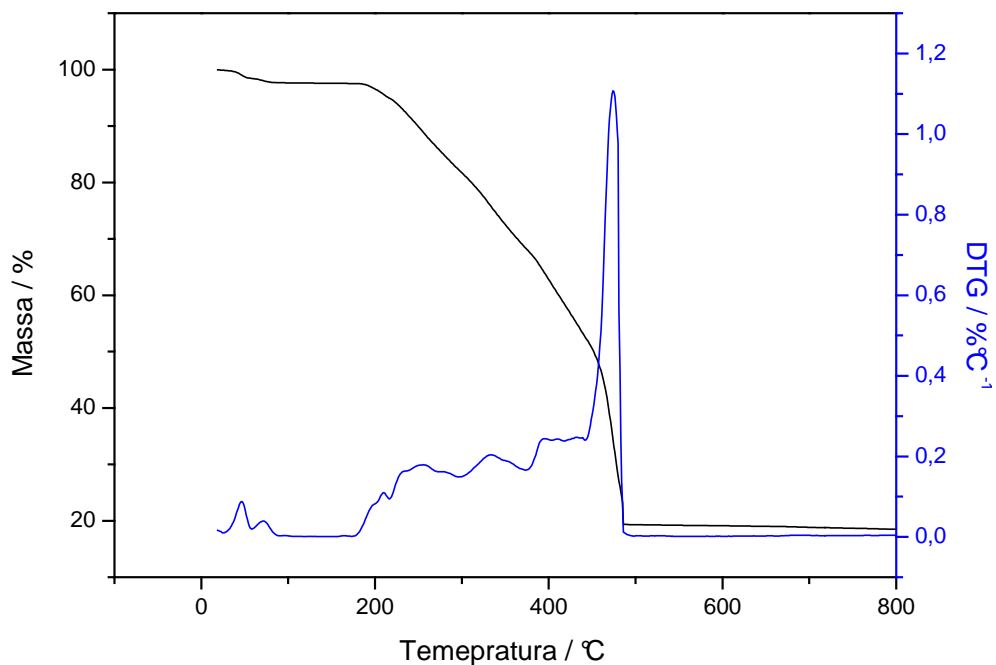


Figura 20: Curva TG/DTG do palmitato de sódio, obtido em meio etanólico.

O produto de decomposição a 550,8 °C foi caracterizado como sendo o carbonato de sódio (TG: 19,1%; calc: 19,0%).

As curvas TG/DTG e DTA para o NaPal não foram apresentadas pois, após secagem<sup>32, 39, 40</sup>, elas são idênticas àsquelas para o sal obtido em meio etanólico (Figura 20).

A curva DTA (Figura 21), apresenta diversos picos endotérmicos e exotérmicos entre o início do experimento e 400 °C, relativos a mudanças de fase e decomposição, de acordo com a curva TG. A literatura afirma que a fusão do sal ocorre em 295 °C<sup>35, 36, 37, 38</sup>, porém nesta temperatura já ocorre perda de massa, tornando duvidosa esta afirmação.

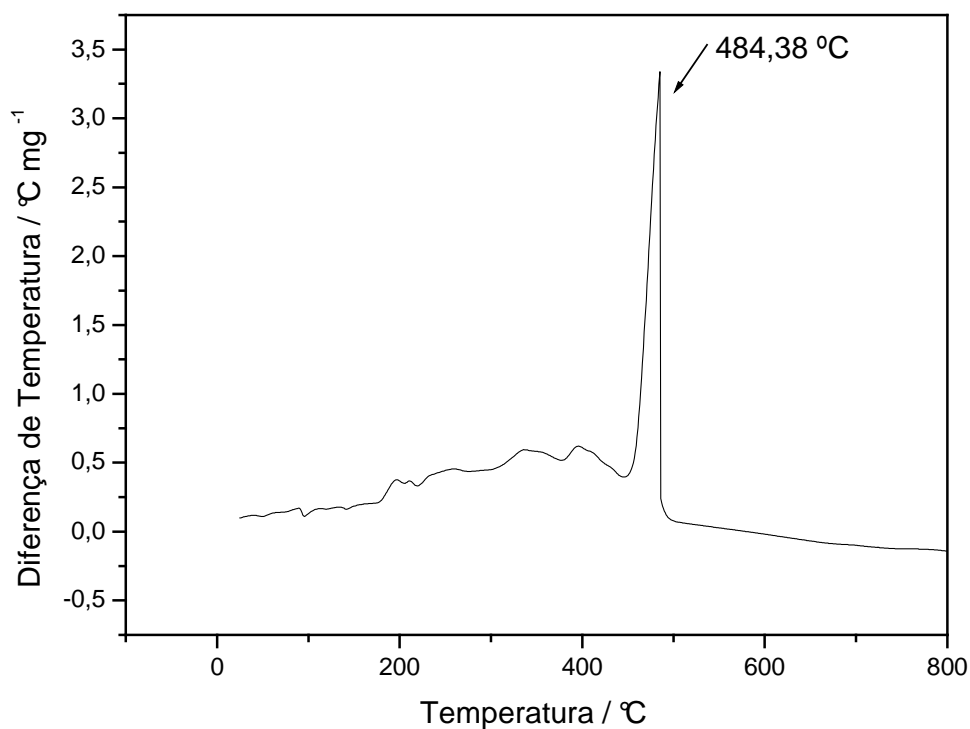


Figura 21: Curva DTA do palmitato de sódio.

O composto, aquecido em banho de nujol até 250 °C, não apresentou fusão.

Acima de 400 °C observa-se processo exotérmico intenso relativo à queima de material orgânico, com pico em 484,4 °C.

As curvas DSC realizadas em ciclos de aquecimento e resfriamento são apresentadas na Figura 22.



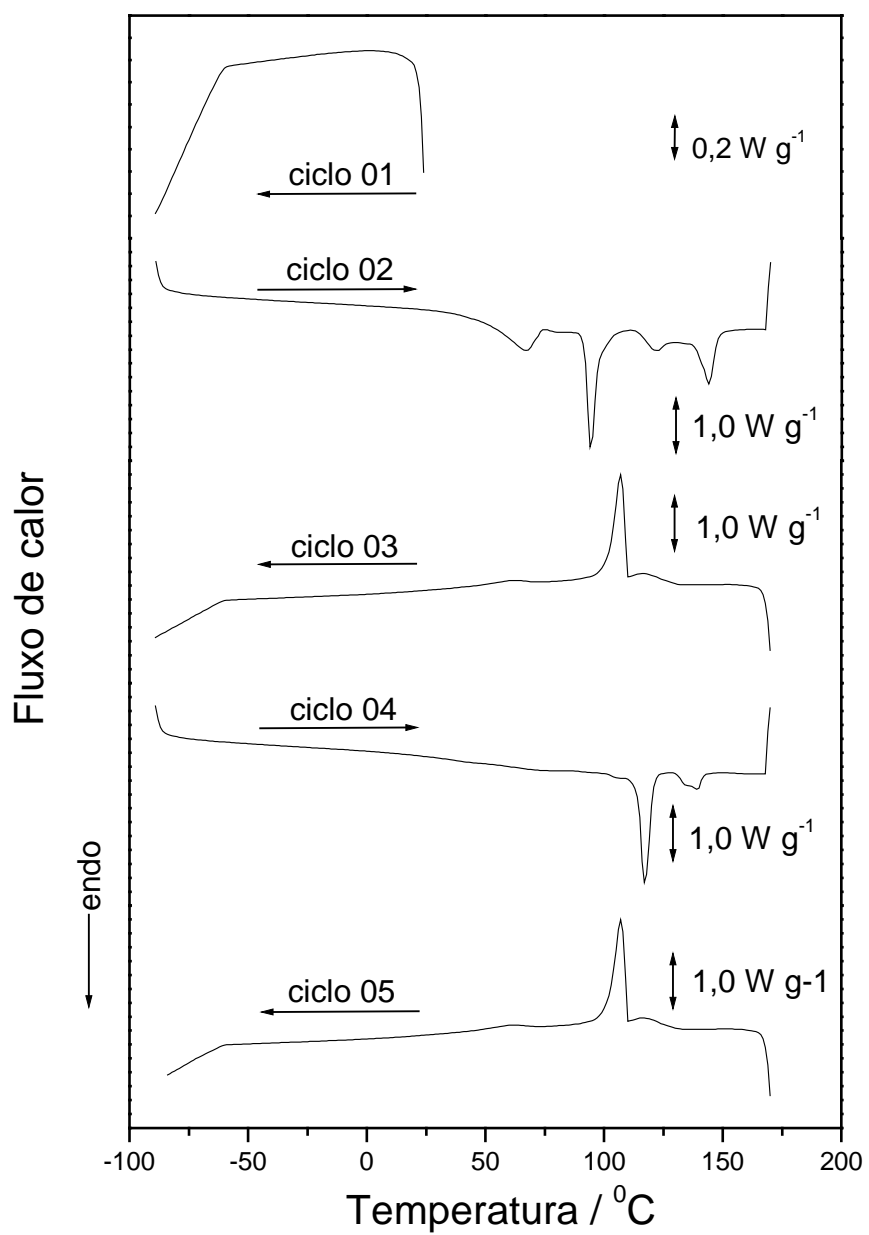


Figura 22: Curvas DSC do palmitato de sódio, obtido em meio etanólico.

O primeiro resfriamento entre a temperatura ambiente e  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  não apresentou nenhum evento térmico.

Ao aquecer a amostra a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  entre  $-90$  e  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura na qual a curva TG sugere início de perda de massa, do material anidro, observa-se a saída de água com pico em  $67,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após este evento, surgem três picos endotérmicos, provavelmente relativos a mudança de fase, com máximos em  $94,0$ ,  $122,1$  e  $144,1^{\circ}\text{C}$ .

A amostra foi, então, resfriada a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  apresentando processos exotérmicos de mudanças de fase com picos em  $116,4$  e  $107,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguidos de um processo exotérmico representado por um pico de aspecto alargado centrado em  $62,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sugerindo que após a desidratação, o comportamento do NaPal muda.

Ao aquecer novamente a amostra, nota-se a presença de processos endotérmicos com picos em  $73,0$ ,  $117,5$  e  $139,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referentes aos picos observados no 2<sup>o</sup> resfriamento.

A literatura descreve estados para o NaPal anidro, segundo os quais há uma controvérsia em relação ao processo em torno de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Vold *et al.*<sup>30, 35, 41</sup> não reconhecem a existência deste evento, de acordo com dados de dilatométrica, afirmando que o mesmo refere-se a uma mudança na rede cristalina do sal.

Já Chesley<sup>38</sup>, reconheceu a presença deste evento usando difração de raios X e o atribuiu a uma mudança de aglomerados fibrosos na forma I para a forma II. O autor afirma ainda que por se tratar de uma mudança muito sutil no volume da amostra, não seria possível constatar esta mudança de fase por dilatométrica.

Os autores concordam com a conversão a uma fase chamada subceroso, (do inglês “subwaxy”) com pico em 117 °C e para uma fase “cerosa” em 140 °C.

Acima disto, Chesley<sup>38</sup> e Vold *et al.*<sup>30, 35, 37</sup> descrevem as fases sub-líquida, a partir de 205 °C, e líquida a 257 °C, e acima disto de líquido isotrópico em 290 °C, o que pode ser visto na curva DTA (Figura 21).

Entretanto, a curva TG mostra decomposição com perda de massa desde 175,7 °C, e estas fases poderiam ser produtos de decomposição.

Uma das contribuições deste trabalho, neste caso, é confirmar a transição da fase de aglomerados fibrosos I para a forma II, observada por Chesley<sup>38</sup>, a qual é representada por picos muito sutis no DSC.

Vold *et al.*<sup>30, 35 37</sup> contestaram em vários artigos a existência desta transição, inclusive com base em dados de DTA<sup>35</sup>, menos sensível que o DSC.

Quando o composto obtido em água é submetido aos ciclos de aquecimento e resfriamento no DSC, observam-se eventos como apresentados na Figura 23.

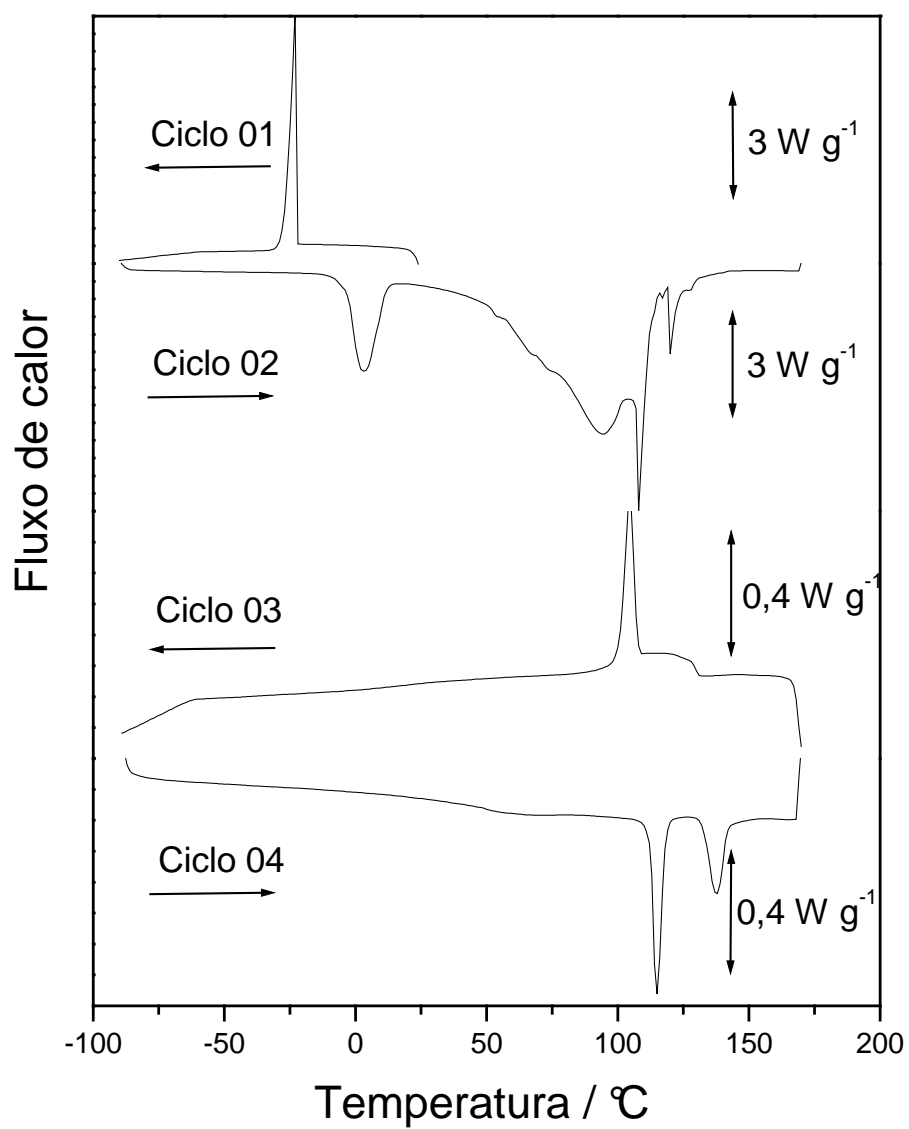


Figura 23: Curvas DSC do palmitato de sódio, obtido em meio aquoso.

Já no 1º resfriamento, observa-se a presença de um pico exotérmico de cristalização de água absorvida em  $-21,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (“*on-set*” em  $-20,8^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta H_{\text{cris}} = 134,42\text{ J g}^{-1}$ ).

Ao aquecer esta amostra surge um pico endotérmico de fusão de água absorvida ( $3,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), seguido de volatilização desta água em  $94,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  e os demais eventos descritos anteriormente para o sal obtido em etanol, com certa incerteza, uma vez que a saída da água interferiu nos outros processos.

O terceiro e quarto ciclos também repetem as observações anteriores, inclusive com a conversão dos aglomerados fibrosos de Chesley<sup>38</sup>.

#### **2.4) Palmitato de potássio**

A curva TG/DTG (Figura 24) do palmitato de potássio, obtido em etanol, apresenta uma perda em  $53,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  que pode estar relacionada com a perda de umidade correspondente  $0,3\%$ . Uma segunda perda de massa acontece em  $172,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e se estende até  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referente à decomposição do composto, que acontece em várias etapas sucessivas. A literatura descreve que a síntese para o palmitato de potássio em etanol produz a forma anidra B<sup>42, 43, 44, 45</sup>.

Durante este segundo evento ocorreu a queima abrupta de matéria orgânica, representada por um pico exotérmico em  $280,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O resíduo gerado pela decomposição do palmitato de potássio foi caracterizado como carbonato de potássio (TG:  $25,8\%$ ; Calc.:  $24,3\%$ ).

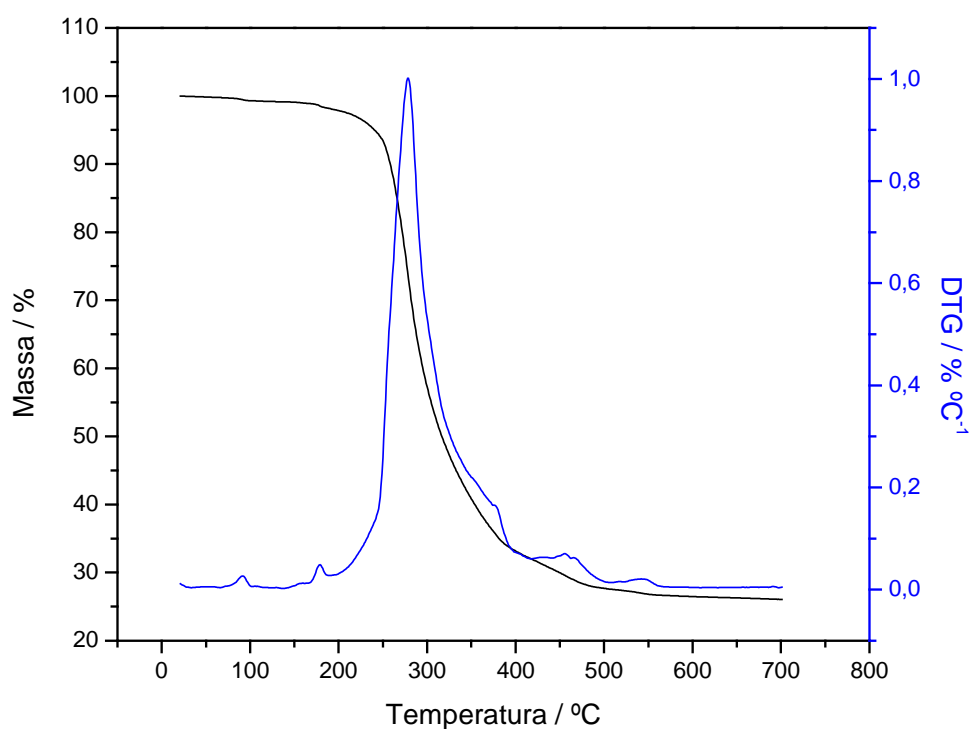


Figura 24: Curva TG/DTG do palmitato de potássio, obtido em meio etanólico.

A curva DTA (Figura 25), apresenta diversos picos endotérmicos e exotérmicos referentes aos diversos processos apresentados na curva TG/DTG (Figura 24). O pico endotérmico em 72,4 °C pode ser atribuído à mudança de fase ocasionada e acima de 280,5 °C pode-se observar o pico exotérmico referente à decomposição.

A fusão do referido composto acontece em 375,0 °C, segundo a literatura<sup>44, 46, 47</sup>, porém nesta temperatura já ocorre perda de massa, evidenciando a decomposição do sal e colocando em dúvida se este processo, realmente se refere à fusão.

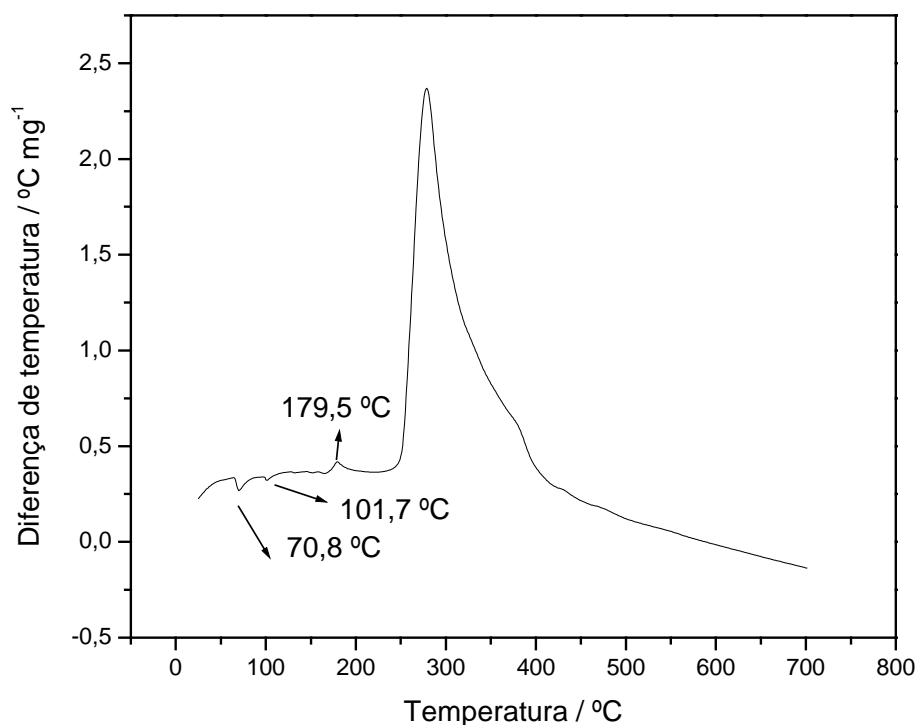


Figura 25: Curva DTA do palmitato de potássio.

A curva DSC para o palmitato de potássio, obtido em etanol, não será apresentada uma vez que a mesma possui vários picos endotérmicos e exotérmicos, sendo os mesmos atribuídos à presença de resíduos de ácido que não reagiu, e/ou ao éster formado durante a reação de neutralização para a síntese do sal<sup>48, 49, 50</sup>. A presença de hidróxido de potássio, embora a catálise básica seja mais lenta, pode ter catalisado a reação de esterificação, pois este hidróxido é mais ativo que o de sódio.

A síntese do referido composto foi realizada em meio aquoso para prevenir possível catálise básica, como já foi discutido na Introdução deste trabalho.

Também foi feita uma lavagem do composto obtido com solução de  $\text{NaHCO}_3$  a 5% (m/v), para eliminar resíduos de ácido eventualmente presentes.

A curva TG/DTG do palmitato de potássio, obtido em água não é apresentada, pois é muito semelhante à curva TG/DTG apresentada na Figura 24.

Os experimentos DSC do palmitato de potássio, sintetizado em meio aquoso, foram realizados com ciclos de aquecimento e resfriamento com razão de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  no intervalo de temperatura de  $-90$  a  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , pois ainda não ocorre a decomposição do sal, como sugere a curva TG/DTG (Figura 24).

A curva DSC do KPal (Figura 26) apresenta no 1º ciclo um pico exotérmico em  $-38,4\text{ }^\circ\text{C}$  que é atribuído à mudança de fase, a baixa temperatura. No 2º ciclo, de aquecimento, observam-se quatro picos endotérmicos, sendo que o primeiro pico em  $67,7\text{ }^\circ\text{C}$  (“*on-set*” em  $63,5\text{ }^\circ\text{C}$  e entalpia de  $45,89\text{ J g}^{-1}$ ), segundo Vold *et al.*<sup>47</sup> é referente a mudança de fase inter-cristalina do sal. O segundo pico em  $103,3\text{ }^\circ\text{C}$  (“*on-set*” em  $101,6\text{ }^\circ\text{C}$  e entalpia de  $2,84\text{ J g}^{-1}$ ), pode ser atribuído ao retorno à forma original do composto, antes do primeiro resfriamento. O terceiro e quarto picos em  $133,0$  e  $148,2\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente (1º. “*on-set*” em  $131,6\text{ }^\circ\text{C}$  e entalpia de  $4,83\text{ J g}^{-1}$ ; 2º. “*on-set*” em  $144,7\text{ }^\circ\text{C}$  e entalpia de  $7,14\text{ J g}^{-1}$ ), também segundo Vold *et al.*<sup>47</sup> são referentes ao que ele chamou de grupo ceroso (do inglês “waxy group”). O 3º ciclo, de resfriamento, não apresenta mais o pico de mudança de fase em  $-38,4\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que, após aquecimento, o composto pode ter assumido uma conformação mais estável, não sendo reversível esta transição.



Os próximos ciclos são todos idênticos indicando que as mudanças de fase são reversíveis entre si.

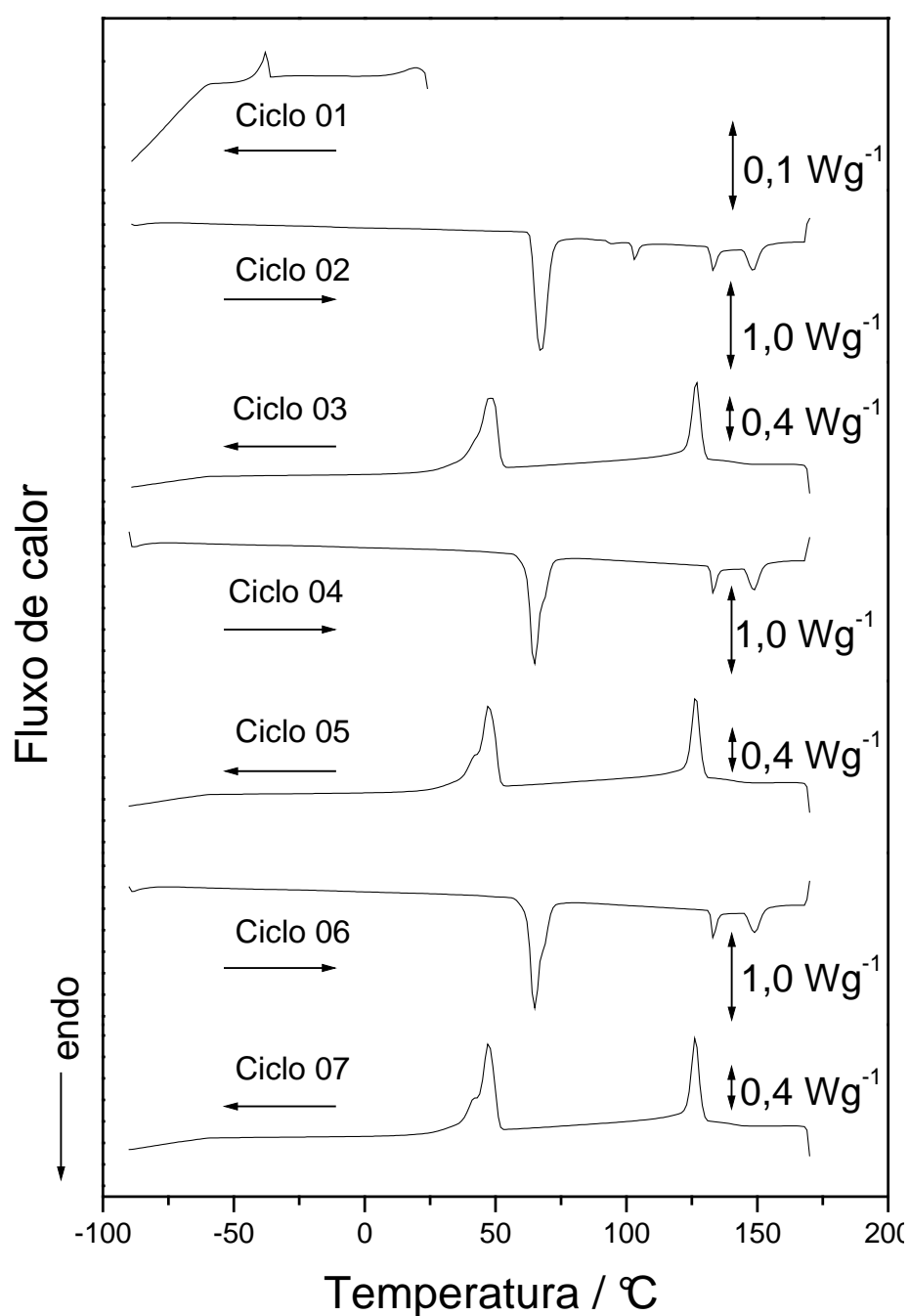


Figura 26: Curvas DSC do palmitato de potássio, obtido em meio aquoso.

## 2.5) Palmitato de etila

A curva TG/DTG (Figura 27), mostra que a decomposição ocorreu em uma etapa entre 94,3 e 445,8 °C, com perda integral de massa. Observa-se que neste intervalo de temperatura houve formação de material carbonizado que queima entre 302,0 e 451,7 °C.

Não há definição entre final da decomposição e o início da queima do material carbonizado.

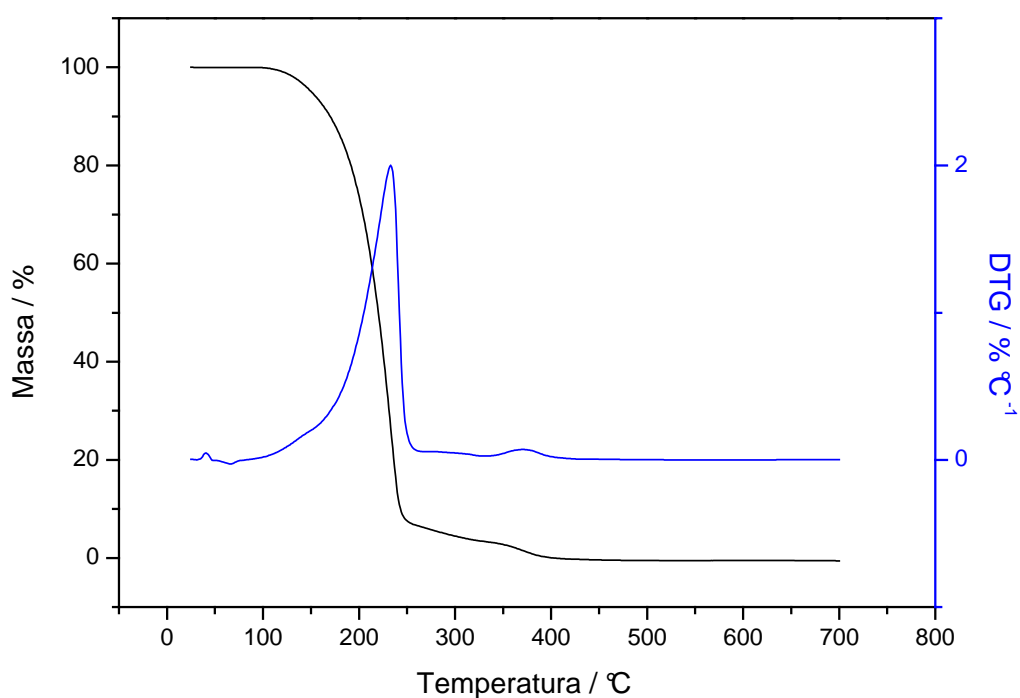


Figura 27: Curva TG/DTG do palmitato de etila.

A curva DTA (Figura 28) sugere que, antes da decomposição, ocorrem eventos físicos com picos endotérmicos em 44,2 e 70,2 °C. Já a decomposição ocorre por processos exotérmicos com picos em 202,3; 253,3; 289,4 e 381,3 °C.

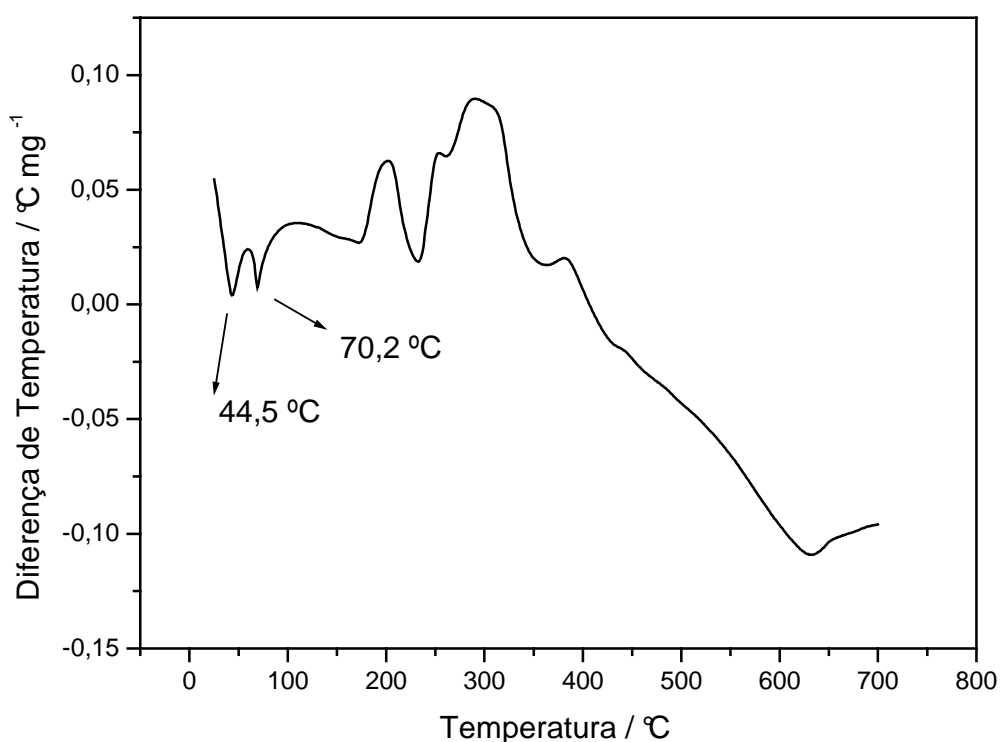


Figura 28: Curva DTA do palmitato de etila.

Os estudos por DSC foram realizados usando ciclos de aquecimento e resfriamento entre -90 e 80/90 °C, antes da decomposição. Os estudos foram realizados a diferentes razões de aquecimento; (a) 5, (b) 10 e (c) 20 °C min<sup>-1</sup>; pois não há descrição do comportamento térmico deste éster na literatura e ele pode vir a ser usado na preparação de combustível tipo biodiesel.

A mudança na razão de aquecimento não alterou o número de picos observados nas curvas DSC (Figura 29: (a), (b) e (c)).

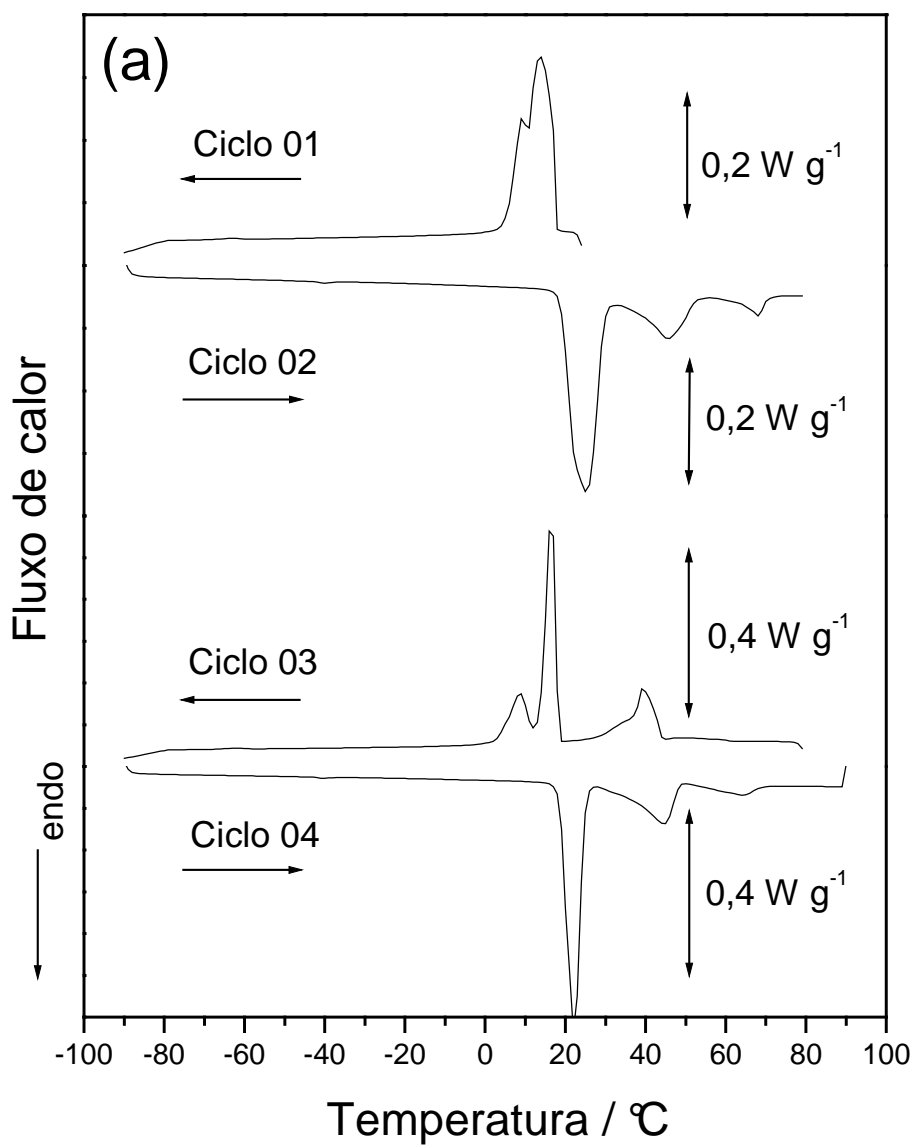


Figura 29 (a): Curvas DSC do palmitato de etila, com razão de resfriamento e aquecimento de  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

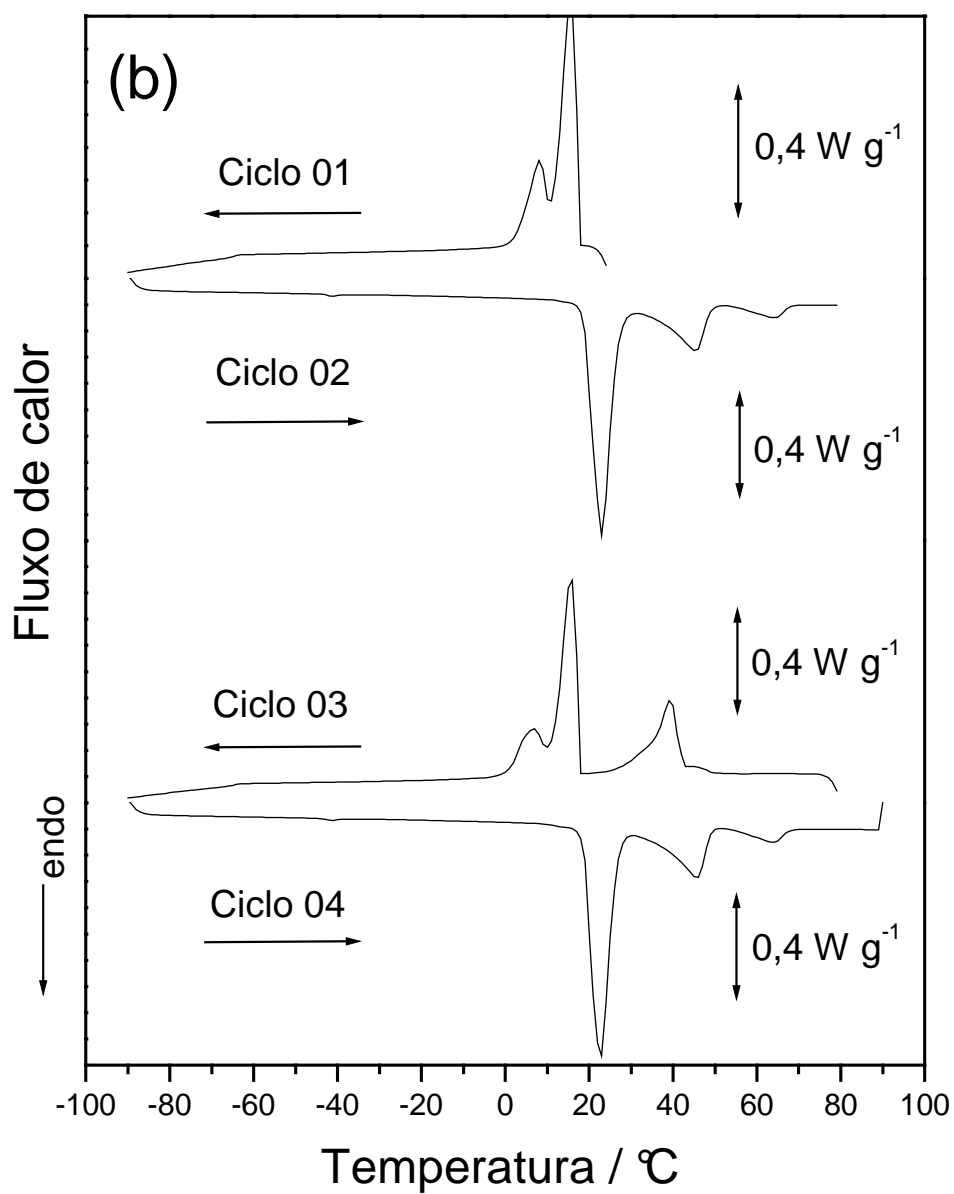


Figura 29 (b): Curvas DSC do palmitato de etila, com razão de resfriamento e aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

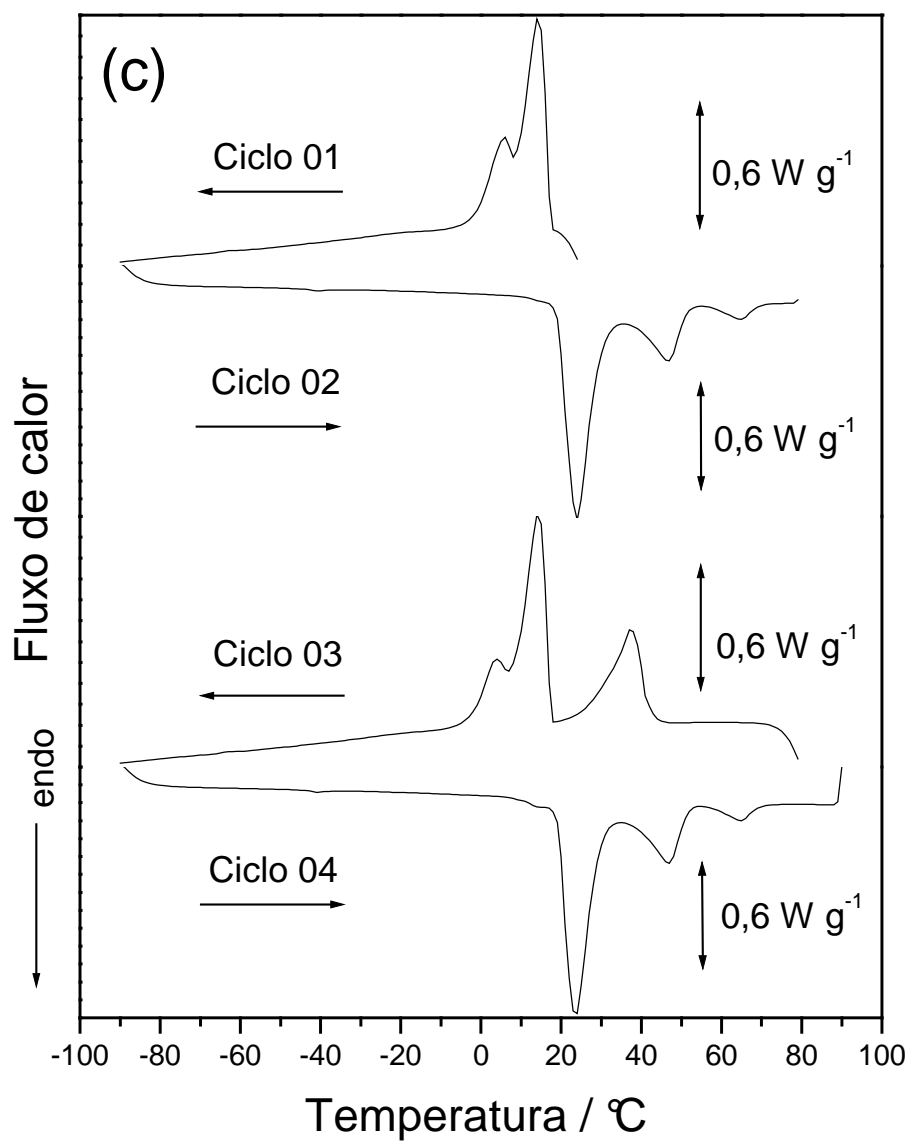


Figura 29 (c): Curvas DSC do palmitato de etila, com razão de resfriamento e aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Como era esperado, houve mudança na intensidade dos picos e deslocamento em alguns deles, sugerindo sua relação com transição de fase<sup>21</sup>.

As temperaturas e energias relatadas a seguir relacionam-se às curvas obtidas a 10 °C min<sup>-1</sup>.

O pico exotérmico em 15,6 °C (“*on-set*” em 17,8 °C) observado no 1º ciclo (Figura 29 (b)) foi relacionado com a solidificação do éster, em uma forma I, pois não se deslocou com a variação na razão de aquecimento. Segue-se um rearranjo estrutural para a forma II com pico em 8,3 °C, em que este se desloca com a alteração da razão de aquecimento.

No 2º ciclo, observa-se a fusão da forma II com pico endotérmico em 23,2 °C (“*on-set*” em 18,6 °C e  $\Delta H_{\text{cris}}$  de 106,32 J g<sup>-1</sup>). Esta forma se torna líquida com pico endotérmico em 45,3 °C e há outra mudança de fase em 64,3 °C.

O terceiro ciclo mostrou que há uma conversão de fase simultânea com pico exotérmico em 39,1 °C e um outro em 32,4 °C.

Uma melhor caracterização destas fases poderia ser realizada por meio de difração de raios X e/ou DSC foto-visual e serão objeto de estudos futuros.

# **CONCLUSÃO**

---



## Conclusão

O presente trabalho teve como principal objetivo o estudo dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico, além de seu éster etílico, no que diz respeito ao comportamento térmico destes compostos no intervalo de temperatura que vai de sub-ambiente até antes da decomposição.

Os resultados das curvas DSC obtidos para estes compostos revelaram que os mesmos apresentam diversas fases antes da decomposição, de acordo com a literatura. Os estudos realizados anteriormente a este trabalho são conflitantes no que se refere a uma definição e caracterização das mesofases existentes.

A presença de água pode levar a fases diferentes e após sua eliminação algumas transições não são mais observadas.

Apesar de lenta a catálise básica pode produzir contaminações de éster nas sínteses e pode haver resíduos de ácidos. Isto pode ser eliminado, no caso do sal de potássio e sódio, realizando-se a síntese em meio aquoso e lavando o produto da reação com solução de base fraca, diluída.

Uma sugestão de trabalhos futuros, além da caracterização utilizando DSC foto-visual, seria a definição de um diagrama de fases para as mesofases de cristal líquido dos compostos estudados aqui.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### Referências Bibliográficas

1. MARKLEY, K. S. **Fatty acids**. New York: Wiley, 1960. p. 668.
2. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1961. p. 1061.
3. SYKES, P. **Guia de mecanismos da química orgânica**. São Paulo: Livro técnico. 1969. p. 302.
4. ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p. 961.
5. Landau, Z.;Forti, E.;Alcaly, M.;Birk, R. Z. Palmitate induced lipoapoptosis of exocrine pancreas AR42J cells. **Apoptosis**, v. 11, p. 717-724, 2006.
6. Sari, A. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability. **Applied Thermal Engineering**, v. 25, p. 2100–2107, 2005.
7. Zhu, L.;Kurian, E.;Prendergast, F. G.;Kemple, M. D. Dynamics of Palmitic Acid Complexed with Rat Intestinal Fatty Acid Binding Protein. **Biochemistry**, v.38, p. 1554-1561, 1999.
8. Zhanga, J. J.;Zhangb, J. L.;Hea S. H.;Wuc, K.;Liu, X. Thermal studies on the solid-liquid phase transition in binary systems of fatty acids. **Thermochimica Acta**, v. 369, p. 157-160, 2001.
9. Tuncbilek, K.;Sari, A.;Tarhan, S.;Ergünes, G.;Kaygusuz, K. Lauric and palmitic acids eutectic mixture as latent heat storage material for low temperature heating applications. **Energy**, v. 30, p. 677–692, 2005.

10. SciFinder, ACD/Labs software (v8.14) calculated value. Accessed june/2006.
11. The Merck Index, S. Budavai (Ed), 12<sup>th</sup> ed., Merck, White House Station, 1996.
12. Hua, K.;Hsu, H.;Su, Y.;Lin, I.;Yang, S.;Chen, Y.;Chao, L. K. Study on the antiinflammatory activity of methanol extract from *Seagrass Zostera japonica*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, p. 306-311, 2005.
13. Goodman, H. The interaction of human erythrocytes with sodium palmitate. **Journal of Clinical Investigation**, v. 37, p. 1729-1735, 1958.
14. CHANDRASEKHAR, S. **Liquid crystals**. New York: Cambridge University Press, 1977. p. 342.
15. GRAY, G. W. **Molecular structure and the properties of liquid crystals**. New York: Academic Press, 1962. p. 314.
16. COLLINGS, P. J. **Liquid crystals**. Philadelphia, PA: Adam Hilger: IOP, 1990. p. 222.
17. Knapp, F.;Nicholas, H. J. 24 $\xi$ -Methyl-9,19-cyclolanostan-3 $\beta$ -yl-Palmitate:a new liquid crystal. **Journal of Organic Chemistry**, v. 33, p. 3995-3996, 1968.
18. Bechtold, I. H. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333 - 342, 2005.
19. CLARO NETO, S. **Desenvolvimento e aplicações de sensores bipotenciométricos em índices oleoquímicos**. 1991. 165f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
20. Gordon, S. VI. Differential thermal analysis. **Journal of Chemical Education**. v. 40, n. 2, p. A87-A116, 1963.

21. Cavalheiro, E. T. G.; Bernal, C.; Couto, A. B.; Breviglieri, S. T. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002
22. WENDLANDT, W. W. *Thermal analysis*. New York : Wiley, 1986. p. 814
23. Ionashiro, M.; Giolito, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.
24. RAMOS, L. A. **Estudos termoanalíticos de sais de ditiocarbamatos e aplicação eletroanalítica do piperidinotiocarbamato de rutênio(III)**. 2003. 155f Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
25. BROWN, M. E. **Thermal analysis**. New York : Chapman and Hall, 1988. p. 211.
26. PERRIN, D. D. **Purification of laboratory chemicals**. New York: Pergamon Press, 1980. p. 568.
27. Vold, M. J.; Funakoshi, H.; Vold, R. D. The Polymorphism of lithium palmitate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 1753-1761, 1976.
28. BOLDUAK, O. E. A.; RICEBAIN, J. W.; ROSS, S. Diffraction of X-rays by sodium laurate and sodium palmitate at higher temperatures. **Journal of Physical Chemistry**, v. 47, p. 528-535, 1943.
29. Wirth, H. E.; Wellman, W. W. Phase transitions in sodium palmitate by dielectric constant measurements. **Journal of Physical Chemistry**, v. 60, p. 921-923, 1956.
30. Vold, R. D.; Vold, M. J. Successive phases in the transformation of anhydrous sodium palmitate from crystal to liquid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, p. 808-816, 1939.

31. Breteville Jr, A.;Ryer, F. V. A method of growing of single crystals of sodium stearate and sodium palmitate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 48, p. 154-158, 1944.
32. Wirth, H. E.;Kosiba, W. L. Isothermal dehydration of hydrous sodium palmitate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 60, p. 923-926, 1956.
33. Silverstein, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara, 1979. p. 299.
34. Vold, M. J. The phase behavior of lithium palmitate with water and with lithium chloride and water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, p. 465-469, 1943.
35. Vold, R. D. Anhydrous sodium soaps. Heats of transition and classification of the phases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, p. 2915-2924, 1941.
36. Nordsiek, H.; Rosevear, F. B.; Ferguson, R. H. An x-ray study of the stepwise melting of anhydrous sodium palmitate. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16 p. 175-180, 1948.
37. Vold. M. J. Liquid crystalline, waxy, and crystalline phases in binary mixtures of pure anhydrous soaps. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, p. 160-168, 1941.
38. Chesley, F. G. An x-ray investigation of the phase transitions of sodium palmitate. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 643, 1940.
39. McBain, J. W.;Bolduan, O. E. A.;Ross, S. X-ray diffraction of sodium laurate, palmitate and stearate at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, p. 1873-1876, 1943.
40. Wirth, H. E.;Wood, J. H.;Droege, J. W. Low temperature heat capacities and thermodynamic functions of hydrous sodium palmitate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 149-152, 1959.

41. Vold, M. J.; Macomber, M.; Vold, R. D. Stable phases occurring between true crystal and true liquid for single pure anhydrous soaps. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, p. 168-176, 1941.
  
42. Lomer, T. R. The Unit-cell dimensions of potassium soaps. **Acta Cryst.**, v. 5, p. 11-14, 1952.
  
43. Dumbleton, J. H.; Lomer, R. T. The crystal structure of potassium palmitate (Form B). **Acta Cryst.**, v. 19, p. 301-307, 1965.
  
44. Hieke, A.; Dörfler, H. –D. Methodical developments for X-ray diffraction measurements and data analysis on lyotropic liquid crystals applied to K-soap/glycerol systems. **Colloid Polym. Sci.**, v. 277, p. 762-776, 1999.
  
45. Hieke, A.; Dörfler, H. –D. Selected X-ray diffraction and differential scanning calorimetry measurements on nonaqueous liquid crystals and gel phases in the K-myristinate/glycerol binary system. **Colloid Polym. Sci.**, v. 277, p. 777-784, 1999.
  
46. Dörfler, H. –D. Lyotropic mesophases of K-palmitate in protic solvents. **Fett Wissenschaft Technologie-Fat Science Technology**, v. 96, p. 371-375, 1994.
  
47. Vold, R. D.; Vold, M. J. Thermal transitions of the alkali palmitates. **Journal of Physical Chemistry**, v. 49, p.32-42, 1945.
  
48. Buerger, M. J. The general rule of composition in polymorphism. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 22, p. 685-689, 1936.
  
49. Buerger, M. J.; Smith, L. B.; Bretteville Jr., A.; Ryer, F. V. The lower hydrates of soap. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 28, p. 526-529, 1942.
  
50. Buerger, M. J. The characteristics of soap hemihydrate crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 28, p. 529-535, 1942.

