



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ CARDOSO BATISTA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DOS CRISTAIS  
MONOCLORIDRATO DE L-LISINA DIHIDRATADA E MONOCLORIDRATO DE DL-  
LISINA**

FORTALEZA – CE

2016

JOSÉ CARDOSO BATISTA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DOS  
CRISTAIS MONOCLORIDRATO DE L-LISINA DIHIDRATADA E  
MONOCLORIDRATO DE DL-LISINA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

**Orientador:** Prof. Dr. José Alves Lima Júnior

FORTALEZA – CE

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B337e Batista, José Cardoso.

Estudo das propriedades vibracionais e estruturais dos cristais monoclóridrato de L-lisina dihidratada e monoclóridrato de DL-lisina / José Cardoso Batista. – 2016.  
138 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. José Alves Lima Júnior.

1. Aminoácidos. 2. Lisina. 3. Espectroscopia Raman. 4. Transição de fase. 5. Altas pressões. I. Título.

CDD 530

---

**JOSÉ CARDOSO BATISTA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DOS CRISTAIS  
MONOCLORIDRATO DE L-LISINA DIHIDRATADA E  
MONOCLORIDRATO DE DL-LISINA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 11/10/2016.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. José Alves de Lima Júnior (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Alejandro Pedro Ayala  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr<sup>a</sup> Gardênia de Sousa Pinheiro  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

---

Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

---

Dr. João Hermínio da Silva  
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Dedico este trabalho a minha esposa Iaponira Maria e a minha  
filha Rafaela Batista, meus olhos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso criador.

Às famílias Cardoso e Viveiros por toda confiança, incentivo e apoio.

À minha irmã Ana Rosa por me ajudar em momentos difíceis no início deste trabalho.

Ao professor Dr. Paulo de Tarso por ter me atendido sempre que precisei sanar dúvidas.

Ao professor Dr. Alejandro Ayala por sempre se importar quando o recorri em busca de resolver dificuldades apresentadas no uso dos equipamentos nos laboratórios de espectroscopia de infravermelho, Raman e DSC.

Ao professor da Universidade Federal do Piauí, Cleânio Luz, que sempre se dispôs a esclarecer dúvidas nas análises dos resultados experimentais.

A todos aqueles que foram meus professores nesta recente formação.

Ao colega prof. esp. José Costa, conterrâneo, que sempre me incentivou e apoiou nos estudos.

Ao professor Luís Vieira, e as amigas Maria da Cruz e Rosimar Feitosa pelas suas valorosas contribuições no início deste curso.

A todos os funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará por sempre estarem dispostos a ajudar, em especial a Rejane, secretária da pós-graduação.

Aos coordenadores do curso de Pós-Graduação em Física de Universidade Federal do Ceará.

Aos colegas João Victor e João Filho pelas ajudas na realização dos refinamentos dos difratogramas.

A Yara Santiago, pela contribuição na realização dos experimentos de DSC e TG.

A Silmara Alves pela ajuda na realização dos experimentos de DRX.

Aos colegas Fellipe Rego, Fernando Martins, Memória, Tiago Muniz, Tiago Bento, Márcio Melo, Rivânia Teixeira, Naiara Cipriano, Emanuel, Antônio Ribeiro, Cícero Moézio.

Aos colegas professores Dr. Hermínio da Silva e Dr. Gustavo Gusmão por suas ajudas durante a realização deste trabalho.

Aos professores da banca examinadora por aceitarem o convite e contribuírem com a qualidade deste trabalho a partir de suas observações.

Ao meu orientador professor Dr. José Alves Lima Junior por todo o seu apoio, presteza e disposição.

A Universidade Federal do Ceará por me acolher e proporcionar toda estrutura da realização deste sonho, que hoje deixa de sê-lo para tornar-se real.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Cristais de monoclórídato de L-lisina dihidratada (L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O) e cristais de monoclórídato de DL-lisina (DL-lisina.HCl) foram crescidos e suas estruturas cristalinas foram confirmadas por experimentos de difração de raios-X e refinamentos de Rietveld. Através de estudos realizados por experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura no intervalo de 25 a 115 °C para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O, constatou-se que esse cristal apresenta uma transição de fase a temperatura de 55 °C. A transição de fase foi identificada pelas mudanças ocorridas nos espectros Raman no intervalo de 35 a 3600 cm<sup>-1</sup>. A transição foi confirmada através de experimentos de difração de raios-X e análises térmicas. Enquanto nenhuma transição de fase provocada pela variação da temperatura no intervalo de -193 a 127 °C foi observada através dos experimentos de espectroscopia infravermelho e difração de raios-X para o cristal DL- lisina.HCl. Este cristal também foi estudado através de espectroscopia Raman submetido a altas pressões até 9,8 GPa, em que os espectros no intervalo de 40 a 1200 cm<sup>-1</sup> apresentaram alterações entre 2,2 e 4,0 GPa que foram associadas a transição de fase. Sob descompressão essa transição mostrou-se ser reversível.

**Palavras chaves:** Aminoácidos, Lisina, Espectroscopia Raman, Transição de fase, Altas pressões

## ABSTRACT

Crystals of L-lysine dihydrate monohydrochloride (L-lysine.HCl.2H<sub>2</sub>O) and DL-lysine monohydrochloride crystals (DL-lysine.HCl) were grown and their crystalline structures were confirmed by x-ray diffraction experiments and Rietveld's refinements. Raman spectroscopy experiments were performed as a function of temperature from 25 up to 115 ° C for the L-lysine. HCl.2H<sub>2</sub>O crystal. It was found that this crystal exhibits a phase transition at 55 ° C. The phase transition was identified by changes in Raman spectra in the spectral range from 35 to 3600 cm<sup>-1</sup>. The transition was confirmed by X-ray diffraction experiments and thermal analysis. While no phase transition caused by temperature variation in the range of -193 to 127 ° C was observed through infrared spectroscopy and X-ray diffraction experiments for DL-lysine.HCl crystal. This crystal was also studied by Raman spectroscopy under high pressures up to 9.8 GPa, where the spectra in the range of 40 to 1200 cm<sup>-1</sup> presented changes between 2.2 and 4.0 GPa that were associated with phase transition. Under decompression this transition proved to be reversible.

**Keywords:** Amino Acids, Lysine, Raman Spectroscopy, Phase Transition, High Pressure.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	Estrutura geral de um aminoácido proteico em estado neutro.....	20
FIGURA 2:	Molécula de lisina hidrocloreto na forma zwitteriônica.....	22
FIGURA 3:	Difratômetro utilizado para experimentos com as amostras L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O e DL-lisina.HCl.....	31
FIGURA 4:	Equipamento utilizado para experimentos de DSC e TG.....	32
FIGURA 5:	Espectrômetro T 6400 utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman.....	33
FIGURA 6:	(a) Forno resistivo (b) Controlador externo da temperatura do forno.....	34
FIGURA 7:	Célula de pressão .....	35
FIGURA 8:	(a) Suporte pra confeccionar pastilha (b) Prensa hidráulica.....	36
FIGURA 9:	Espectrômetro utilizado nos experimentos de espectroscopia infravermelho médio.....	37
FIGURA 10:	(a) Célula unitária do cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O no plano <i>bc</i> (b) Ligações entre camadas envolvendo grupo amina do radical e grupo carboxilato do cristal de L-lisina (c) Ligações entre camadas envolvendo grupo ligado ao carbono- $\alpha$ do cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O no plano <i>ab</i> ..	40
FIGURA 11:	Difratograma do pó do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	44
FIGURA: 12	Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente do cristal de L-Lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 18 a 600 cm <sup>-1</sup> .....	47
FIGURA: 13	Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente do cristal de L-Lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 600 a 1200 cm <sup>-1</sup> .....	49
FIGURA 14:	Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente do cristal de L-Lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 1200 a 1700 cm <sup>-1</sup> .....	52
FIGURA 15:	Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente do cristal de L-Lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 2800 a 3600 cm <sup>-1</sup> .....	55
FIGURA 16:	Comparação dos espectros Raman com e sem vácuo para o cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 50 a 600 cm <sup>-1</sup> .....	57
FIGURA 17:	Comparação dos espectros Raman com e sem vácuo para o cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 3400 a 3550 cm <sup>-1</sup> .....	57
FIGURA 18:	Termogramas obtidos por TG e DSC do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	59

FIGURA 19:	Difratogramas da L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O em função de altas temperaturas....	60
FIGURA 20:	Espectros Raman em função de alta temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 18 a 600 cm <sup>-1</sup> .....	63
FIGURA 21:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> temperatura na região de 18 a 160 cm <sup>-1</sup> para amostra de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	64
FIGURA 22:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> temperatura na região de 160 a 600 cm <sup>-1</sup> para amostra de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	64
FIGURA 23:	Espectros Raman em função de alta temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 650 a 1195 cm <sup>-1</sup> .....	66
FIGURA 24:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> temperatura na região de 650 a 1195 cm <sup>-1</sup> para a amostra de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	67
FIGURA 25:	Espectros Raman em função de alta temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 1200 a 1700 cm <sup>-1</sup> .....	69
FIGURA 26:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> temperatura na região de 1200 a 1375 cm <sup>-1</sup> para a amostra de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	70
FIGURA 27:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> temperatura na região de 1375 a 1700 cm <sup>-1</sup> para a amostra de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	70
FIGURA 28:	Espectros Raman em função de alta temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 2850 a 3100 cm <sup>-1</sup> .....	73
FIGURA 29:	Espectros Raman em função de alta temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 3200 a 3550 cm <sup>-1</sup> .....	74
FIGURA 30:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> temperatura na região de 2850 a 3550 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	74
FIGURA 31:	Espectros infravermelho em função de altas e baixas temperaturas do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 350 a 900 cm <sup>-1</sup> .....	78
FIGURA 32:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> altas temperatura na região de 350 a 600 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	79
FIGURA 33:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> altas temperatura na região de 600 a 920 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	79
FIGURA 34:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> baixas temperatura na região de 350 a 900 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	80
FIGURA 35:	Espectros infravermelho em função de altas e baixas temperaturas do	

	crystal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 900 a 1700 cm <sup>-1</sup> .....	81
FIGURA 36:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> altas temperatura na região de 900 a 1200 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	83
FIGURA 37:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> altas temperatura na região de 1200 a 1650 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	83
FIGURA 38:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> baixas temperatura na região de 900 a 1200 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	84
FIGURA 39:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> baixas temperatura na região de 1200 a 1650 cm <sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	84
FIGURA 40:	Espectros infravermelho em função de alta e baixas temperaturas do cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região de 2850 a 3600 cm <sup>-1</sup> .....	85
FIGURA 41:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 2850 a 3300 cm <sup>-1</sup> para amostra de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	86
FIGURA 42:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 2850 a 3200 cm <sup>-1</sup> para amostra de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	86
FIGURA 43:	Célula unitária do cristal de DL-lisina.HCl .....	88
FIGURA 44:	Difratograma do pó do cristal DL-lisina.HCl.....	90
FIGURA 45:	Espectros Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente na região de 20 a 600 cm <sup>-1</sup> .....	93
FIGURA 46:	Espectros Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente na região de 650 a 1200 cm <sup>-1</sup> .....	95
FIGURA 47:	Espectros Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente na região de 1200 a 1650 cm <sup>-1</sup> .....	98
FIGURA 48:	Espectros Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente na região de 2850 a 3300 cm <sup>-1</sup> .....	100
FIGURA 49:	(a) DSC do pó de cristais DL-lisina.HCl (b) TG do pó de cristais DL-lisina.HCl.....	102
FIGURA 50:	Difratogramas obtidos para altas temperaturas do cristal de DL-lisina.HCl.....	103
FIGURA 51:	Espectro infravermelho obtido em função de altas temperaturas para cristal	

	de DL-lisina.HCl de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$ .....	105
FIGURA 52:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl...	106
FIGURA 53:	Espectros infravermelho obtidos em função de altas temperaturas para o cristal de DL-lisina.HCl de 900 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	107
FIGURA 54:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 900 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl..	108
FIGURA 55:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 1200 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	108
FIGURA 56:	Espectros infravermelho obtidos em função de altas temperaturas para o cristal de DL-lisina.HCl de 2850 a 3300 $\text{cm}^{-1}$ .....	109
FIGURA 57:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 2850 a 3200 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	109
FIGURA 58:	Difratogramas obtidos do cristal de DL-lisina.HCl em função de baixas temperaturas.....	110
FIGURA 59:	Espectros infravermelho obtidos em função de baixas temperaturas para o cristal de DL-lisina.HCl de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$ .....	111
FIGURA 60:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl....	112
FIGURA 61:	Espectros infravermelho obtidos em função de baixas temperaturas para o cristal de DL-lisina.HCl de 900 e 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	113
FIGURA 62:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 900 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	114
FIGURA 63:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 1200 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	114
FIGURA 64:	Espectros infravermelho obtidos em função de baixas temperaturas para o cristal de DL-lisina.HCl de 2850 $\text{cm}^{-1}$ a 3550 $\text{cm}^{-1}$ .....	116
FIGURA 65:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho <i>versus</i> temperatura da região de 2850 a 3400 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	117
FIGURA 66:	Espectros Raman obtidos em função de altas pressões para o cristal de DL-lisina.HCl de 35 a 225 $\text{cm}^{-1}$ .....	120

FIGURA 67:	<i>Fittings</i> dos espectros Raman da DL-lisina.HCl antes e depois da transição de fase.....	120
FIGURA 68:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> pressão da região de 40 a 225 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	121
FIGURA 69:	Espectros Raman obtidos em função de altas pressões para o cristal de DL-lisina.HCl de 200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	122
FIGURA 70:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> pressão da região de 200 a 550 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	124
FIGURA 71:	Espectros Raman obtidos em função de altas pressões para o cristal de DL-lisina.HCl de 750 a 1150 $\text{cm}^{-1}$ .....	125
FIGURA 72:	Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman <i>versus</i> pressão da região de 750 a 1150 $\text{cm}^{-1}$ para o cristal DL-lisina.HCl.....	127
FIGURA 73:	Espectros Raman obtidos em 0,1 e em 0,0 GPa após a descompressão para o cristal de DL-lisina.HCl de 40 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	127

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Classificação dos aminoácidos protéicos quanto a obtenção e polaridade elétrica.....	21
TABELA 2:	Dados do fabricante das amostras L-Lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O e DL-lisina.HCl.....	30
TABELA 3:	Parâmetros obtidos por difração de raios-X para o cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	39
TABELA 4:	Comprimentos das ligações químicas da molécula de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	41
TABELA 5:	Ângulos das ligações químicas da molécula de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	42
TABELA 6:	Comprimento das ligações de hidrogênio intermoleculares na célula unitária da L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	42
TABELA 7:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O no intervalo de 18 a 600 cm <sup>-1</sup> .....	48
TABELA 8:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O no intervalo de 600 a 1200 cm <sup>-1</sup> ...	50
TABELA 9:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O no intervalo de 1200 a 1700 cm <sup>-1</sup> ..	53
TABELA 10:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O no intervalo de 2850 a 3600 cm <sup>-1</sup> ..	56
TABELA 11	Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega=\omega_0+\alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região espectral entre 25 e 600 cm <sup>-1</sup> .....	64
TABELA 12	Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega=\omega_0+\alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região espectral entre 650 e 1200 cm <sup>-1</sup> .....	68
TABELA 13	Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega=\omega_0+\alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região espectral entre 1200 e 1700 cm <sup>-1</sup> .....	71
TABELA 14	Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega=\omega_0+\alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O na região espectral entre 2850 e 3500 cm <sup>-1</sup> .....	75
TABELA 15:	Parâmetros de redes obtidos por difração de raios-X para o cristal DL-lisina.HCl.....	87
TABELA 16:	Ângulos das ligações químicas do cristal DL-lisina.HCl.....	88

TABELA 17:	Comprimento das ligações químicas do cristal DL-lisina.HCl.....	89
TABELA 18:	Comprimento das ligações de hidrogênio da molécula de DL-lisina.HCl.....	89
TABELA 19:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho em condições ambiente para o cristal DL-lisina.HCl no intervalo de 2850 a 3700 $\text{cm}^{-1}$ .....	94
TABELA 20:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho do cristal DL-lisina.HCl no intervalo de 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	96
TABELA 21:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho do cristal DL-Lisina.HCl ambiente no intervalo de 1200 a 1650 $\text{cm}^{-1}$ .....	99
TABELA 22:	Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho do cristal DL-lisina.HCl no intervalo de 2850 a 3300 $\text{cm}^{-1}$ .....	101
TABELA 23:	Número de onda experimental em 0.1 GPa ( $\omega_{\text{exp}}$ ) e coeficientes de pressão do monoclórato de DL-lisina em pressão ambiente ( $\omega_{\text{exp}}$ ) e parâmetros obtidos a partir de <i>fitting</i> lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para pontos experimentais. Valores de pressão (P) estão em GPa. $\omega_{\text{exp}}$ e $\omega_0$ valores estão em $\text{cm}^{-1}$ .....	128

## SUMÁRIO

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de figuras.....	viii
Lista de tabelas.....	xiii
Sumário.....	xv
<b>1 Introdução.....</b>	<b>18</b>
<b>2 Fundamentação teórica.....</b>	<b>20</b>
2.1 Aminoácidos.....	20
2.2 Estudos de caracterizações com aminoácidos cristalizados.....	22
<b>3 Metodologia.....</b>	<b>30</b>
3.1 Obtenções dos cristais.....	30
3.2 Difração de raios-X (DRX).....	31
3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG).....	32
3.4 Espectroscopia Raman.....	33
3.5 Experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas.....	34
3.6 Experimentos de Espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática.....	34
3.7 Preparação das pastilhas para experimentos de espectroscopia infravermelho.....	35
3.8 Espectroscopia infravermelho em condição ambiente e em função de temperaturas.....	36
<b>4 Propriedades estruturais e vibracionais da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em condições ambiente.....</b>	<b>38</b>
4.1 Estrutura cristalina da L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	38
4.2 Difratograma de raios-X da L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	43
4.3 Teoria de grupo da L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O.....	44

4.4	Classificação dos modos Raman e infravermelho em condições ambiente.....	45
4.4.1	Região de 18 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
4.4.2	Região de 600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	48
4.4.3	Região de 1200 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	51
4.4.4	Região de 2850 a 3600 $\text{cm}^{-1}$ .....	54
4.5	Desidratação por vácuo.....	56
4.6	Resultados e discussão dos experimentos com cristais de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O em função da temperatura.....	58
4.6.1	Propriedades estruturais do cristal de L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O em função de altas temperaturas.....	58
4.6.1.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG).....	58
4.6.1.2	Difração de raios-X em função de altas temperaturas.....	59
4.6.2	Experimentos Raman da L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O em função altas temperaturas.....	60
4.6.2.1	Região de 18 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	61
4.6.2.2	Região de 650 a 1195 $\text{cm}^{-1}$ .....	65
4.6.2.3	Região de 1200 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	68
4.6.2.4	Região de 2850 a 3550 $\text{cm}^{-1}$ .....	71
4.6.3	Comparação com outros aminoácidos hidratados.....	75
4.6.4	Experimentos infravermelho da L-lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O em função de altas e baixas temperaturas.....	76
4.6.4.1	Região de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$ .....	76
4.6.4.2	Região de 900 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	80
4.6.4.3	Região de 2850 a 3300 $\text{cm}^{-1}$ .....	84
<b>5</b>	<b>Propriedades estruturais e vibracionais da DL-lisina.HCl em condições ambiente...</b>	<b>87</b>
5.1	Estrutura cristalina da DL-lisina.HCl.....	87
5.2	Difratograma de raios-X da DL-lisina.HCl.....	90
5.3	Teoria de grupo da DL-lisina.HCl.....	91
5.4	Classificação dos modos Raman e infravermelho em condições ambiente.....	91

5.4.1	Região de 20 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	92
5.4.2	Região de 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	94
5.4.3	Região de 1200 a 1650 $\text{cm}^{-1}$ .....	96
5.4.4	Região de 2850 a 3300 $\text{cm}^{-1}$ .....	99
5.5	Resultados e discussão dos experimentos com DL-lisina.HCl em função da temperatura.....	102
5.5.1	Propriedades estruturais da DL-lisina.HCl em função de altas temperaturas.....	102
5.5.1.1	Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria.....	102
5.5.1.2	Difração de raios-X em função de altas temperaturas.....	103
5.5.2	Experimentos infravermelho da DL-lisina.HCl em função de altas temperaturas.....	104
5.5.2.1	Região de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$ .....	104
5.5.2.2	Região de 900 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	106
5.5.2.3	Região de 2850 a 3200 $\text{cm}^{-1}$ .....	108
5.5.3	Propriedades estruturais da DL-lisina.HCl em função baixas temperaturas.....	110
5.5.3.1	Difração de raios-X em função de baixas temperaturas.....	110
5.5.4	Propriedades vibracionais em função de baixas temperaturas para DL-lisina.HCl.....	110
5.5.4.1	Região de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$ .....	110
5.5.4.2	Região de 900 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	112
5.5.4.3	Região de 2850 a 3550 $\text{cm}^{-1}$ .....	115
<b>6</b>	<b>Resultados e discussão dos experimentos de espectroscopia Raman em função de altas pressões em cristais de DL-lisina.HCl.....</b>	<b>118</b>
6.1	Região de 40 a 225 $\text{cm}^{-1}$ .....	118
6.2	Região de 200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	121
6.3	Região de 750 a 1150 $\text{cm}^{-1}$ .....	124
<b>7</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>129</b>
	Perspectivas.....	131
	Referências .....	132

## 1 INTRODUÇÃO

Conhecer o comportamento dos aminoácidos sob condições extremas tem sua relevância pela importância que os mesmos exercem em atividades que se estende desde a formação das proteínas [1, 2], polímeros estruturais que desenvolvem funções vitais em todos os seres vivos [3, 4] até suas aplicabilidades nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, cosméticos e etc [5, 6]. Nesse sentido, estudos têm sido realizados com diversos aminoácidos, sejam puros, dopados, deuterados ou mesmos combinados com moléculas inorgânicas em condição ambiente ou sob variações de parâmetros termodinâmicos com essas moléculas na forma cristalizada que visam conhecer os comportamentos dos seus modos vibracionais e verificar a estabilidade das suas estruturas cristalinas. A partir destes estudos, se obtém informações sobre as ligações de hidrogênio e interações de van der Waals que formam a estrutura cristalina da célula unitária, conformações moleculares e se conhece novos polimorfos [6, 7].

Há na literatura diversas pesquisas com cristais de aminoácidos caracterizando seus modos vibracionais e estudando suas estruturas em condições ambientes e sob variações de parâmetros termodinâmicos. Entretanto, verificou-se em pesquisas minuciosas que o aminoácido lisina tem sido pouco estudado, apesar da L-lisina apresentar aspectos qualitativos e quantitativos tanto quanto vários metais [8] que são aplicados em optoeletrônica, piezoeletricidade e ferroeletricidade, por exemplos. Além de ser um número muito pequeno de trabalhos na literatura em especial com esse aminoácido, a maioria daqueles encontrados no campo da espectroscopia vibracional reduz-se a caracterizá-los sob condições de temperatura e pressão ambiente, utilizando para isso na maioria das vezes, as técnicas de espectroscopia infravermelho e Raman. Portanto, sob a óptica da escassez de estudos do comportamento dos modos vibracionais e das estruturas cristalinas dos cristais envolvendo a lisina, investigamos neste trabalho, cristais de monoclórato de L-lisina dihidratada (L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O) e cristais de monoclórato de DL-lisina (DL-lisina.HCl) sob condições termodinâmicas variadas através, principalmente, das técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho.

No capítulo que se segue, fazemos uma breve apresentação dos aminoácidos protéicos e relatamos alguns resultados de estudos sobre o espectro vibracional de alguns desses aminoácidos, seja sob condições ambiente, seja em condições variadas de temperatura ou pressão destacando suas principais observações. No capítulo três apresentamos a metodologia empregada nesta pesquisa e nos capítulos seguintes

apresentamos os resultados obtidos neste trabalho na seguinte ordem: encontra-se no capítulo 4 os resultados experimentais obtidos com o cristal monoclóridato de L-lisina dihidratada em condições ambiente e discutimos os resultados experimentais sobre esse cristal em condições variadas de temperatura. No capítulo 5, estão apresentados os resultados dos experimentos obtidos com o cristal monoclóridato de DL-lisina em condições ambiente e fazemos as discussões dos resultados obtidos em condições variadas de temperatura com esse cristal. Os resultados experimentais obtidos com o cristal monoclóridato de DL-lisina em função da pressão são apresentados e discutidos no capítulo 6. Por fim, no capítulo 7, fazemos as devidas conclusões deste trabalho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Aminoácidos

Para efeito de entendimento das propriedades que serão discutidas adiante sobre os cristais envolvendo aminoácidos, é interessante fazer algumas breves considerações sobre a natureza dessas moléculas orgânicas e em especial do aminoácido lisina. Assim, iniciamos destacando a estrutura básica dos aminoácidos construtores de proteínas que no seu estado natural, esquematizado na Figura 1, apresentam ligados por ligação covalente quatro grupos distintos a um átomo de carbono central, sendo esses ligantes um átomo de hidrogênio, um grupamento amina, uma carboxila e um grupamento R [1, 3, 9]. O átomo de carbono ligado diretamente ao grupamento R, também é denominado carbono alfa ( $C_\alpha$ ) e compreende o centro quiral da estrutura molecular do aminoácido protéico. Devido a essa quiralidade, o aminoácido apresenta a seguinte propriedade ótica: uma mudança de posições de dois de seus grupos ligantes faz com que os aminoácidos possam ser encontrados sob duas formas isoméricas ópticas. A forma D, que ao refletir a luz polarizada, gira seu plano de polarização para a direita; ou a forma L, que gira o plano de polarização da luz refletida para a esquerda [2, 3, 9].

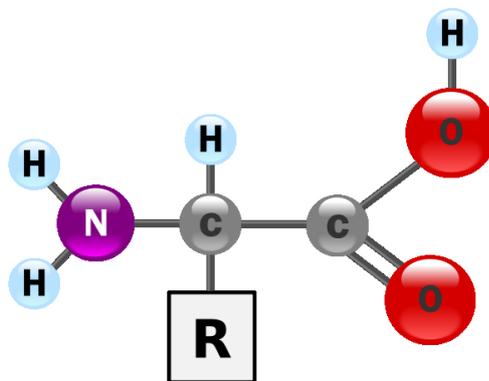


Figura 1: Estrutura geral de um aminoácido protéico em estado neutro [10].

Quanto ao número total de aminoácidos encontrados na natureza, sabe-se que existem mais de 500 tipos de aminoácidos diferentes [2,11], sendo aproximadamente 300 deles encontrados nos diversos sistemas animais, vegetais e microbianos [3]. No entanto, apenas vinte espécies de aminoácidos são protéicos [3, 9, 12] e, portanto, encontrados nas mais de cem mil diferentes proteínas conhecidas do organismo humano. Todos os aminoácidos protéicos estão apresentados na Tabela 1 e classificados quanto à forma de obtenção e polaridade elétrica em pH neutro, ditos essenciais aqueles que o organismo não

TABELA 1: Classificação dos aminoácidos protéicos quanto a obtenção e polaridade elétrica.

Aminoácidos	Classificação		
	Obtenção	Polaridade	Carga elétrica
Valina, fenilalanina, leucina, triptofano, isoleucina, metionina.	Essenciais	Apolares	Não carregado
Alanina, prolina.	Não essenciais		
Treonina	Essenciais	Polar	Não carregado
Histidina, lisina	Essenciais	Polares	Positiva
Arginina	Não essencial		
Ácido glutâmico, ácido aspártico	Não essenciais	Polares	Negativa
Glicina*, cisteína, glutamina, asparagina, serina, tirosina.	Não essenciais	Polares não carregados	

Fonte [3, 9], \* De acordo com a referência [9]

produz, e não essenciais, aqueles sintetizados pelo próprio organismo. Os aminoácidos não essenciais encontrados no organismo humano, com exceção da cisteína e da tirosina que são sintetizados a partir de aminoácidos essenciais, são produzidos a partir de reações metabólicas de carboidratos e lipídios. Conforme se pode observar pela Tabela 1, a lisina é um aminoácido classificado como essencial, polar e com carga elétrica positiva. O que torna esse aminoácido carregado positivamente é o fato de seu radical apresentar um grupamento amina que quando o aminoácido é encontrado em solução aquosa ou na forma cristalizada; esse grupamento também tem sua estrutura ionizada. A Figura 2 mostra uma representação da molécula de lisina na forma *zwitteriônica*.

O aminoácido lisina foi isolado pela primeira vez em 1889 a partir da caseína por Drechsel [14] e é um dos aminoácidos que apresenta maior estrutura do radical quando comparado aos demais aminoácidos protéicos e estando presente em 8% das proteínas do organismo humano desempenhando funções relacionadas a restauração de tecidos, crescimento dos ossos, controle do nitrogênio no sangue; além de ser utilizada nas indústrias de alimentos e farmacêuticas [15].

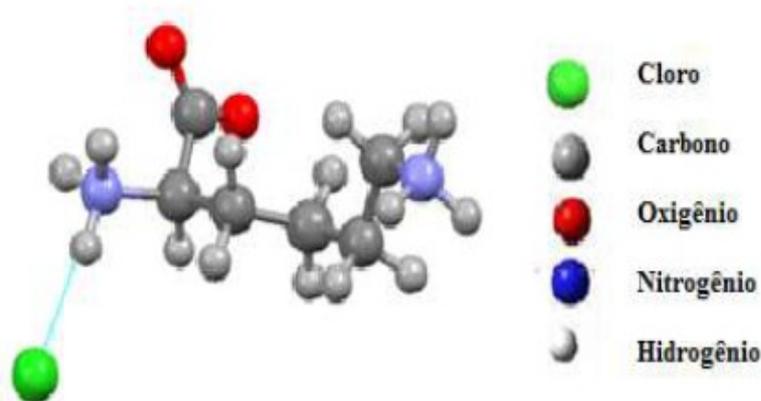


Figura 2: Molécula de lisina hidrocloreto na forma zwitteriônica [13].

A carência de lisina é diagnosticada no ser humano em sintomas como falta de energia, perda de cabelos, falta de concentração e inflamação nos olhos, além de fadiga, náusea, tontura, anorexia, irritabilidade, crescimento lento, anemia e distúrbios reprodutivos. Suas fontes são encontradas em proteínas de animais como carnes, aves e leite, além de ser também encontrados em grãos de cereais como trigo, milho e etc.

## 2.2 Estudos de caracterizações com aminoácidos cristalizados

Antes de expormos a parte estrutural nos aminoácidos, objeto da presente tese, faremos um breve resumo das propriedades estruturais e vibracionais de alguns aminoácidos sob condições extremas de temperatura e pressão.

Vários estudos já foram realizados com a glicina, o único aminoácido protéico aquiral e que apresenta na sua estrutura o radical mais simples contendo apenas um único átomo de hidrogênio [1, 3, 9]. Apesar da sua simples estrutura, a glicina sob condições normais de temperatura e pressão, apresenta três polimorfos, sendo conhecidas as formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A forma  $\alpha$  foi estudada através da técnica de espectroscopia Raman sob condições de variação de temperatura no intervalo de 83 a 360 K em que os pesquisadores constataram que esse aminoácido não sofre transição de fase estrutural nesse intervalo de temperatura apresentando apenas um desdobramento dos modos vibracionais de torção do grupo  $\text{NH}_3^+$  entre as temperaturas de 83 a 313 K e um aumento no comprimento das ligações de hidrogênio entre as camadas moleculares evidenciando através dos modos de

estiramentos da ligação NH entre as temperaturas de 120 e 360 K [16]. A  $\alpha$ -glicina também foi investigada sob condições de altas pressões até 23 GPa pelos pesquisadores Murli *et al.* [17] que não encontraram nenhuma transição de fase até esse valor de pressão. Nessa investigação, mudanças no comportamento das ligações *bending* do grupo  $\text{CO}_2^-$  e mudanças nos modos de torção e *rocking* do grupo  $\text{NH}_3^+$  foram observadas em torno de 3 GPa e interpretadas apenas como mudanças das ligações de hidrogênio do tipo N-H...O-C, que ocorreram entre as camadas moleculares como consequência apenas de um rearranjo estrutural da molécula de  $\alpha$ -glicina provocada pelo acréscimo da pressão.

Pesquisas realizadas por Goryainov *et al.* [18] através de experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão no cristal de  $\gamma$ -glicina, mostraram que há evidências de novos polimorfos desse aminoácido abaixo de 3,0 GPa. Segundo esses pesquisadores, uma transição de fase ocorre sob aumento da pressão passando o aminoácido para o polimorfo  $\delta$ -glicina, e sob descompressão; em torno de 0,62 GPa, o aminoácido adquire uma nova forma denominada  $\zeta$ -glicina. Esses pesquisadores, através de experimentos de microscopia óptica e difração de raios -X, comprovaram a coexistência das formas  $\delta$  e  $\zeta$  entre 0 (zero) e 0,62 GPa. Efeitos da temperatura através de espectroscopia infravermelho sobre os três polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  de glicina também foram estudados por Chernobai *et al.* [19]. Nesse estudo, os espectros foram analisados no intervalo de 93 até 433 K em que os pesquisadores observaram que os arranjos das moléculas nas três estruturas se apresentam diferentes em condições ambiente, sendo que os cristais das formas  $\alpha$  e  $\beta$  apresentaram a mesma estrutura monoclinica, porém em grupos espaciais diferentes, sendo o grupo espacial  $\text{C}_{2h}^5$  para a forma  $\alpha$  e o grupo espacial  $\text{C}_2^2$  para a forma  $\beta$ . A  $\gamma$ -glicina apresentou estrutura com simetria trigonal e grupo espacial  $\text{C}_2^3$ . Sendo que, sob arrefecimento de 433 até 93 K, as bandas da  $\alpha$ -glicina apresentaram maiores deslocamentos em direção a altas frequências e os menores deslocamentos foram observados para  $\gamma$ -glicina. No entanto, o trabalho não indica as causas dos comportamentos serem diferenciados para os polimorfos devido a falta de atribuição exata das bandas dessa região. Os pesquisadores verificaram ainda que as alterações observadas no espectro infravermelho para baixas temperaturas ocorrem principalmente nas ligações de hidrogênio entre os grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{CO}_2^-$  porém, sem ocorrência de transição de fase.

Outro aminoácido que também tem sido muito pesquisado quanto ao seu comportamento vibracional e estrutural, é a alanina; o menor e mais simples aminoácido quiral e que apresenta o radical formado pelo grupo  $\text{CH}_3$  [1, 2, 9]. Os pesquisadores Shanmugam *et al.* [20] fizeram estudos em cristais de acetato de L-alanina dopados e não

dopados com rodamina-B através das técnicas de difração de raios-X e por espectroscopia de infravermelho em condições ambiente e constataram que os cristais obtidos a partir de evaporação lenta de soluções apresentaram estruturas ortorrômbicas onde os parâmetros de rede dos cristais não dopados apresentaram-se de acordo com a literatura enquanto os cristais dopados mostraram-se com volume da célula unitária aumentado quando comparado aos primeiros. Os grupos funcionais presentes em ambos cristais foram identificados nesses estudos e a protonação da L-alanina foi confirmada pela presença do grupo  $\text{NH}_3^+$  em que o átomo de hidrogênio adicional ao grupo amina foi obtido do ácido acético. Os pesquisadores Minkov *et al.* [21] estudaram monocristais de L-alanina e do racêmico DL-alanina em que observaram mudanças na geometria das ligações de hidrogênio através de experimentos de difração de raios-X. Esses pesquisadores analisaram o espectro infravermelho na região dos grupos funcionais e do esqueleto das moléculas no intervalo de 413 a 83 K, e concluíram que as ligações de hidrogênio tornaram-se mais fortes com o decréscimo da temperatura sem que houvesse transições de fase. Stepanian *et al.* [22] através das técnicas de espectroscopia infravermelho e ultra-violeta investigaram o espectro da  $\beta$ -alanina deuterada que foi isolada sobre uma matriz de argônio. Nesse estudo o comportamento conformacional da molécula foi analisado e verificou-se que a deuteração altera o espectro de infravermelho permitindo fazer as distinções dos conformémeros da molécula estudada.

Tumanov *et al.* [23] analisaram cristais de DL-alanina utilizando as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman sob altas pressões e verificaram que as alterações encontradas nos espectros Raman se mostraram contínuas em todo o intervalo, revelando portanto, a estabilidade em suas estruturas até 8,3 GPa. Esses resultados estão em desacordo com pesquisas anteriores que sugeriram ocorrências de transições de fase em cristais de L e DL-alanina inferiores a pressões de 8,3 GPa. Posteriormente, Zakharov *et al.* [24] investigaram através de difração de raios-X o comportamento estrutural sob altas pressões de cristais de  $\beta$ -alanina. Segundo os pesquisadores, o comportamento da estrutura do cristal está condicionado a maneira que a pressão é acrescida. De modo que os cristais de  $\beta$ -alanina, que inicialmente apresentam em condições ambiente uma estrutura ortorrômbica na fase I, após a pressão alcançar valores em torno de 6,0 GPa pode sofrer uma transição de fase em que o cristal assume uma simetria monoclínica numa fase V, ou pode se manter com a estrutura ortorrômbica até 8 GPa numa fase II, em que apresenta-se com uma conformação molecular muito semelhante a da fase I. Nesses estudos os

pesquisadores sugeriram ainda que outras fases podem ser obtidas além daquelas observadas nesses estudos mediante um aumento da pressão sob a fase II.

Sob baixas temperaturas no intervalo de 295 a 10 K e utilizando a técnica de espectroscopia Raman foram realizados estudos com monocristais de L-arginina monohidratada cloridrato pelos pesquisadores Lima *et al.* [25]. Nesse trabalho, o comportamento das bandas Raman, o número de onda e a intensidade de várias bandas associadas a ligações de hidrogênio foram observadas e discutidas. Segundo os pesquisadores, os desaparecimentos de algumas bandas da região dos modos externos estão relacionados a uma transição de fase que foi observada entre as temperaturas de 110 e 100 K. Os pesquisadores Mukerji *et al.* [26] também estudaram cristais de L-arginina monohidratada cloridrato através de estudos realizados por diversas técnicas, entre elas; a espectroscopia infravermelho, análise térmica diferencial e termogravimetria. Nesse trabalho, os pesquisadores identificaram os grupos funcionais e constataram a estabilidade da forma hidratada do cristal desde a temperatura ambiente até sua temperatura de decomposição em torno de 343 K. Gonçalves *et al.* [27], através de espectroscopia Raman sob variações termodinâmicas, estudaram os cristais de L-arginina monocloridrato hidratada e de L-arginina monocloridrato dihidratada. Nesse trabalho, os pesquisadores investigaram os aspectos estruturais gerais desses cristais e fizeram a classificação dos seus modos vibracionais à temperatura e pressão ambiente. Sob condições variadas de temperatura, os pesquisadores analisaram os espectros vibracionais da L-arginina monocloridrato dihidratada no intervalo entre 303 e 473 K. Anomalias como mudanças na inclinação de curvas  $d\omega/dT$  para modos de baixa frequência em torno de 318 K e perda de intensidade de bandas em 323 K foram interpretados como resultados de uma transição de fase sofrida pelo cristal entre essas temperaturas. Adicionalmente a esse estudo foram realizados experimentos de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG). Os cristais de L-arginina monocloridrato dihidratada nesta pesquisa também foram submetidos a experimentos de altas pressões até cerca de 8 GPa. Com base no comportamento das bandas da região dos modos externos, uma transição de fase foi observada em torno de 2,5 GPa. Entretanto, para pressões no intervalo entre 2,5 e 8,0 GPa nenhuma outra transição de fase foi observada.

A L-histidina cristalizada com simetria ortorrômbica teve suas propriedades vibracionais e estruturais estudadas por espectroscopia Raman em função de baixas temperaturas desde 300 até 30 K [6]. Esses pesquisadores observaram descontinuidades

dos espectros Raman em torno de 165 K relacionadas as ligações intermoleculares e intramoleculares que foram associados aos grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{CO}_2^-$ . Os comportamentos desses espectros indicaram uma instabilidade que foi atribuída a uma transição de fase conformacional que resultou em mudanças nas ligações de hidrogênio. Essa transição foi confirmada através de experimentos de calorimetria diferencial de varredura para o mesmo valor de temperatura. Também sob baixas temperaturas, o espectro vibracional de policristais de L-prolina foi analisado por espectroscopia Raman pelos pesquisadores Silva *et al.* [28]. Nesse estudo, as bandas da L-prolina foram classificadas em condições ambiente e uma transição de fase estrutural foi observada entre 187 e 151 K. Essa transição de fase foi identificada pelo aparecimento de uma banda com número de onda  $62 \text{ cm}^{-1}$  que foi relacionada a uma mudança observada na banda em torno de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ; e por mudanças dos diversos modos internos observados a partir de 187 K, como por exemplos, o surgimento da banda  $450 \text{ cm}^{-1}$  na região do modo vibracional *rocking* do  $\text{CO}_2^-$  e surgimentos também nas regiões associadas as ligações CH.

Façanha Filho *et al.* [29] estudaram o espectro Raman de um cristal de L-leucina em condições ambiente e em função de altas temperaturas para o intervalo entre 300 e 430 K. Os pesquisadores fizeram atribuições as bandas observadas e identificaram várias modificações tanto na região dos modos externos quanto na região dos modos internos, em torno de 353 K, em que observaram uma transição de fase estrutural do cristal de L-leucina passando da simetria do grupo pontual  $C_2$  para o grupo pontual  $C_s$ . Estudos realizados por espectroscopia Raman em cristais de DL-leucina à temperatura ambiente e sob baixa temperatura foram realizados pelos pesquisadores Silva *et al.* [30] com o objetivo de classificar os modos normais de vibração e também para se conhecer o comportamento dos modos vibracionais entre 296 e 16 K. Nesse estudo, os pesquisadores não encontraram mudanças nos espectros Raman que se associassem a qualquer transição de fase da estrutura do cristal.

Façanha Filho *et al.* [31] estudaram os espectros Raman de um cristal de L-leucina entre pressões de 0 a 6 GPa. Os pesquisadores observaram anomalias em três intervalos para valores de pressão, sendo a primeira entre 0 e 0,46 GPa, a segunda entre 0,8 e 1,46 GPa, e a terceira em torno de 3,6 GPa. As duas primeiras anomalias foram caracterizadas pelos desaparecimentos de modos da rede e surgimentos de modos internos ou desdobramentos de números de onda. As mudanças dos modos internos foram atribuídas a alterações dos grupos  $\text{CH}_3$  e CH além de alterações nas ligações de hidrogênio.

A terceira anomalia foi observada a partir das mudanças discretas das curvas do número de onda *versus* pressão para a maioria dos modos observados. Adicionalmente, sob descompressão, os pesquisadores verificaram que as anomalias são todas reversíveis. Também sob altas pressões, os pesquisadores Abagaro *et al.* [32] estudaram os espectros de cristais de DL-leucina entre 0 e 5 GPa, em que foram observadas alterações nos modos internos e externos entre 2,4 e 3,2 GPa. Essas alterações foram associadas a transições de fase do cristal e segundo os pesquisadores, a transição de fase da DL-leucina é reversível para esse intervalo.

O comportamento estrutural e vibracional do cristal de L-treonina foi estudado por espectroscopia Raman em função de altas pressões por Holanda *et al.* [33] no intervalo espectral de 50 até 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Nesse estudo, foram observados que a estrutura cristalina desse aminoácido sofre três transições de fases e duas conformações moleculares entre 4 e 27 GPa. De modo que a primeira transição foi observada entre 1,1 e 1,6 GPa, a segunda transição entre 8,2 e 9,2 GPa e a terceira transição foi observada entre 14 e 15,5 GPa. Nesse estudo, as conformações moleculares foram observadas entre 4,8 e 6 GPa e uma outra em torno de 22,4 GPa.

Espectroscopia Raman sob altas pressões até 10 GPa também foi realizado pelos pesquisadores Façanha Filho *et al.* [34] sobre o cristal de ácido L-glutâmico hidrocloreto cuja estrutura em condições ambiente é ortorrômbica e grupo espacial  $P2_12_12_1$ . Os resultados desses estudos revelaram que esse cristal apresenta uma transição de fase em torno de 2,1 GPa e uma mudança conformacional em 7,5 GPa, sendo estas mudanças identificadas por uma grande redução da intensidades de três picos relacionado aos modos externos e a alteração do modo de torção do grupo  $\text{CO}_2^-$ . Esses pesquisadores concluíram ainda, que o ácido L-glutâmico hidrocloreto apresenta maior estabilidade comparada ao polimorfo  $\beta$  do ácido L-glutâmico para o mesmo intervalo de pressão, uma vez que o ácido apresenta três mudanças estruturais nesse intervalo. Essa maior estabilidade para o cristal hidrocloreto foi interpretada como sendo devido a presença do íon cloro na molécula aumentar o número de ligações de hidrogênio, e conseqüentemente a estabilidade da estrutura cristalina.

As propriedades vibracionais através de espectroscopia Raman em cristais de ácido L-glutâmico no seu polimorfo  $\beta$ , foram estudadas através de pesquisa realizada com alta pressão até 21,5 GPa pelos pesquisadores Luz-Lima *et al.* [35]. Com base em alterações dos modos externos e internos do espectro vibracional desse cristal esses estudos revelaram que o cristal sofre quatro reversíveis transições de fases induzidas pela pressão.

Sendo que essas transições de fases são acompanhadas por modificações nos número de ondas de bandas associadas aos grupos  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{NH}_3^+$ .

Minkov *et al.* [36] estudaram o efeito da temperatura sobre os modos vibracionais de cristais de L-cisteína e de DL-cisteína no intervalo de 333 até 83 K, além de comparar os espectros desses cristais obtidos em condições ambiente. Para realização desse estudo, a técnica de espectroscopia infravermelho foi utilizada e os comportamentos dos espectros sob arrefecimento foram comparados com os espectros de L- e DL-serina e com três polimorfos de glicina também sob essas condições de temperatura. Os pesquisadores observaram que os espectros da L-cisteína e de DL-cisteína são substancialmente diferentes principalmente nas ligações de hidrogênio que envolve os grupos  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{SH}$ , o que permite total distinção entre os espectros desses cristais. Nesse trabalho, os pesquisadores analisaram os espectros de infravermelho principalmente em valores de temperaturas em que outros pesquisadores já haviam registrados anomalias ou transições de fase para os cristais de L- e DL-cisteína por outros métodos experimentais. No entanto, os espectros de L e DL-cisteína não apresentaram anomalias sob arrefecimento no intervalo de temperaturas analisado que se associasse a alguma transição de fase. As mudanças observadas nos espectros vibracionais dos grupos funcionais  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{SH}$  no intervalo de 333 a 83 K, sob arrefecimento, foram interpretadas apenas como aumento das intensidades das ligações nas estruturas de L- e DL-cisteína. Estes cristais também foram alvo de estudos, desta vez por espectroscopia Raman dependente da pressão, pelos pesquisadores Minkov *et al.* [37], em que várias transições de fases reversíveis para a estrutura da DL-cisteína foram observadas próximas as pressões de 0,1; 1,5; 2,0 e 5,0 GPa. Nesse estudo, a estrutura da L-cisteína com simetria ortorrômbica apresentou uma série de transições de fase que foram observadas entre as pressões 1,1 e 3,0 GPa.

Sob variação de temperatura no intervalo de 93 até 413 K, cristais de L-serina e DL-serina foram investigados por espectroscopia infravermelho pelos pesquisadores Chesalov *et al.* [38]. Uma comparação entre os espectros a temperatura ambiente do cristal quiral com o racêmico foi realizado neste estudo em que diferenças substanciais foram encontradas, principalmente nas frequências dos grupos funcionais  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{OH}$ , as quais estão envolvidas diretamente na formação de ligações de hidrogênio. As alterações observadas nos espectros sob variação da temperatura foram interpretadas como variações dessas ligações com consequentes mudanças na estrutura geométrica dos cristais. Verificou-se que ligações de hidrogênio do tipo  $\text{OH}\dots\text{OH}$  na L-serina apresentaram-se mais fraca em altas temperaturas, ao contrário das outras ligações de hidrogênio que

aumentou a estabilidade da estrutura cristalina de ambos materiais sob baixas temperaturas. Os pesquisadores concluíram que a maior estabilidade ocorre no cristal racêmico. O efeito da pressão também foi investigado sobre a estrutura dos cristais racêmicos DL-serina pelos pesquisadores Murli *et al.* [39]. Neste trabalho, cristais de DL-serina foram estudados até 8 GPa por espectroscopia Raman, em que mudanças descontínuas nos modos vibracionais dos grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{CO}_2^-$  em torno de 1,5 GPa foram interpretadas como resultados das mudanças das ligações de hidrogênio.

Experimentos por espectroscopia Raman foram realizados pelos pesquisadores Silva *et al.* [40] com cristais de L-valina sob aumento da pressão até o valor de 6,9 GPa. Segundo os pesquisadores, as alterações na região de altas frequências foram observadas entre 3,0 e 5,3 GPa indicando a ocorrência de transição de fase no material. Os pesquisadores Murli *et al.* [39] também analisaram o efeito da pressão na estrutura dos cristais racêmicos de DL-valina. Nesta análise, os pesquisadores observaram cristais de DL-valina desde condições ambientes até 7,0 GPa. Foram observadas mudanças nas intensidades das bandas Raman foram observadas em torno de 3,0 GPa e atribuídas ao rearranjo molecular provocado pelas mudanças também das ligações de hidrogênio do tipo N-H...O. Mais recentemente, os pesquisadores Rego *et al.*[41] constataram a ocorrência de duas transições de fase estruturais no cristal de DL-valina em estudos realizados por espectroscopia Raman sob pressões até 20 GPa no intervalo espectral de 40 até  $3300\text{ cm}^{-1}$ . A primeira ocorrendo entre 1,1 e 1,4 GPa e a outra que ocorre em torno de 8 GPa.

Monocristais de L-valina foram estudados por espectroscopia Raman no intervalo de temperatura de 300 até 17 K pelos pesquisadores Lima Jr. *et al.*[42]. Nestes estudos, a atribuição nos modos do cristal foi realizada em condição ambiente e uma análise dos espectros sob variação de temperatura para a região em baixos números de ondas indica uma transição de fase que o cristal de L-valina sofre quando o material é arrefecido entre as temperaturas de 120 e 100 K. Pelo cenário apresentado nesta revisão vimos que alguns D, os aminoácidos apresentam um rico diagrama de fase em condições extremas, além de comportamento diferente entre as formas L e DL o que certamente é uma das motivações para este tipo de estudo.

Diante do quadro exposto anteriormente, vemos que o diagrama de fase destes materiais pode ser bem complexo. Assim, acreditamos ser muito importante verificarmos se os aminoácidos estudados nesta tese apresentam transições de fase e talvez tentar fazer alguma correlação com outros aminoácidos já estudados.

### 3 METODOLOGIA

No presente capítulo descrevemos os materiais L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl estudados neste trabalho, quanto à sua forma de obtenção e apresentamos as técnicas experimentais aplicadas com os devidos equipamentos e procedimentos empregados para a realização dos estudos. Todos os experimentos foram realizados em laboratórios da Universidade Federal do Ceará no Departamento de Física.

#### 3.1 Obtenções dos cristais

Para a obtenção dos cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e de DL-lisina.HCl, usamos a técnica de crescimento de cristais por difusão a vapor. Para o crescimento, uma solução foi preparada para cada amostra a partir da dissolução do pó da amostra estudada em uma determinada quantidade de água mili-Q à temperatura ambiente utilizada como solvente. Cada dissolução ocorreu até que a solução se apresentasse supersaturada, ou seja, até quando se observou a presença de corpo de fundo. Para homogeneização total fizemos uso de um agitador magnético. As informações utilizadas quanto a solubilidade de cada amostra foram colhidas pela ficha do fabricante *Sigma Aldrich* e estão disponíveis na Tabela 2.

TABELA 2: Dados do fabricante das amostras L-Lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl.

Composto	Hidrossolubilidade a 293 K ( g/l)	Peso molecular (g/mol)	Temperatura de decomposição (°C)
L-Lisina.HCl.2H <sub>2</sub> O	91,3	182,65	263
DL-Lisina.HCl	91,3*	182,65	267

\*Por falta de informação sobre a hidrossolubilidade para a DL-lisina.HCl empregamos nesta pesquisa a mesma hidrossolubilidade encontrada para a L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

Somente após a completa dissolução, cada solução foi filtrada e em seguida, isolada em béqueres de vidro tampados por filmes plásticos adesivos perfurados com alguns orifícios, e por fim o conjunto foi posto dentro de um segundo béquer contendo etanol e vedado com filmes plásticos.

Os materiais utilizados nesta técnica de crescimento foram amostras em pó de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O (pureza 99,5 %) e de DL-lisina.HCl (pureza 98 %). Para o crescimento dos cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O, utilizamos uma quantidade de 20 mL de água mili-Q e

9,58 g da amostra em pó e todo o processo de cristalização durou sessenta dias (60 dias) e para o crescimento dos cristais de DL-lisina.HCl foram utilizados uma quantidade de 20 mL de água mili-Q e uma quantidade 7,07 g da amostra em pó. Todo o processo de cristalização dessa amostra durou vinte e um dias (21 dias).

### 3.2 Difração de raios-X (DRX)

Uma das técnicas aplicadas neste trabalho para caracterizar os cristais foi a técnica de difração de raios-X, e utilizamos para isso o equipamento modelo *D8 Advance* do fabricante *Bruker*, Figura 3. Os experimentos de DRX foram efetuados a varreduras com passo de  $0,02^\circ$  (*step size*) na faixa de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  e a radiação utilizada foi de  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de  $1,54056 \text{ \AA}$  sobre o pó das amostras maceradas. O principal intuito do uso dessa técnica foi confirmar através dos padrões de difração que os cristais crescidos fossem realmente das amostras de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl.

Utilizando-se da técnica de difração de raios-X também foram realizados experimentos com variação do parâmetro temperatura no intervalo compreendido de  $180^\circ\text{C}$  a  $-90^\circ\text{C}$  para o cristal DL-lisina.HCl em que foram praticados inicialmente aumentando-se a temperatura desde condições ambiente até  $180^\circ\text{C}$ , e após a amostra do cristal de DL-lisina.HCl arrefecer, espontaneamente, realizou-se o experimento de baixa temperatura. Para o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O, apenas foram realizados experimentos de alta temperatura no também desde condições ambiente até  $180^\circ\text{C}$ . Esses experimentos tiveram como objetivo verificar a ocorrência de alguma transição de fase nos cristais.



Figura 3: Difratorômetro utilizado para experimentos com as amostras L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl.

### 3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)

O comportamento térmico dos complexos cristalinos de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl foi examinado nesta pesquisa através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Para esses experimentos utilizamos o equipamento STA 449F3 da *Netzsch*, Figura 4. Esse equipamento permite fazer medições das variações de massa e calor específico. Nos experimentos individuais para as amostras L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl programamos a taxa de aquecimento de 10 °C/min no intervalo de temperatura de 25 até 327 °C sob atmosfera de nitrogênio. A massa empregada nesse experimento para cada amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl foram 0,75549 mg e 0,75221 mg, respectivamente.

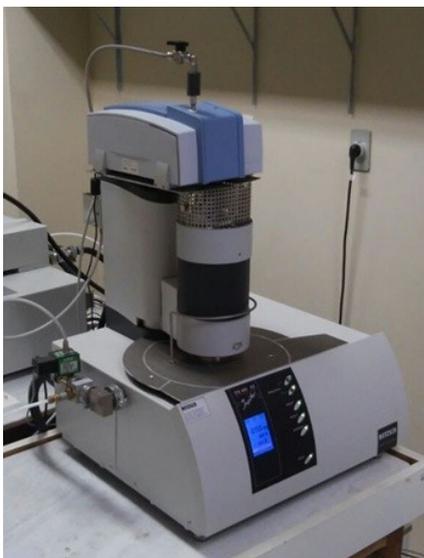


Figura 4: Equipamento utilizado para experimentos de DSC e TG.

Nosso principal objetivo nos experimentos de DSC e TG foi descobrir o intervalo de temperatura onde os cristais se apresentavam estáveis ou se revelassem comportamentos que pudessem ser associados a possíveis transições de fase entre 25 °C e 300 °C. Além disso, com esses experimentos pudemos ratificar as informações colhidas na literatura, sobre os pontos de fusão e decomposição das amostras. De posse dos resultados, os experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho em altas temperaturas foram realizados e posteriormente tiveram os resultados térmicos comparados.

### 3.4 Espectroscopia Raman

Para a obtenção dos espectros vibracionais dos cristais L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl foi utilizada a técnica da espectroscopia Raman cujo princípio físico baseia-se no espalhamento inelástico da radiação eletromagnética [43, 44]. A instrumentação desta técnica consiste basicamente de três componentes: uma fonte de radiação monocromática, que usou-se nesta investigação um *laser* de argônio de linha de 514,5 nm de comprimento de onda para excitar as amostras, como sistema óptico empregamos um microscópio modelo *Olympus BH40* com lente de distância focal de 20,5 mm e abertura numérica igual a 0,35, o qual foi acoplado a uma câmera de vídeo para auxiliar na visualização da superfície da amostra durante a focalização do feixe incidente. Através desse microscópio iluminamos e coletamos a luz espalhada pela amostra. O instrumento que utilizamos para dispersão da radiação espalhada foi espectrômetro modelo T64000 do fabricante *Horiba Jobin Yvon*, Figura 5, que é um equipamento que opera a uma configuração de tripla subtração e geometria de retroespalhamento. A fenda foi ajustada de maneira a proporcionar uma resolução de aproximadamente 2 cm<sup>-1</sup>. Equipado ao T64000 havia um detetor CCD (*Coupled Charge Device*) resfriado a nitrogênio líquido.



Figura 5: Espectrômetro T 64000 utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman.

### 3.5 Experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas

Experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas foram realizados com a finalidade de analisar o comportamento de diversas bandas ativas do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O. Assim, a partir dos efeitos observados nas vibrações envolvendo ligações de hidrogênio, podemos inferir sobre eventuais ocorrências de transições de fase estruturais nas amostras.

Os aparatos auxiliares a instrumentação apresentados no tópico anterior e utilizados nos experimentos de altas temperaturas foram, basicamente, um forno resistivo, Figura 6a; o qual é aquecido por meio de uma resistência elétrica, em que consta um controlador de temperatura adaptado a um sistema de refrigeração a água. Esse controle de temperatura é realizado com ajuda de um termopar tipo S (platina/ródio-platina) e um controlador externo, modelo HW4200 da Coel Controles Elétricos LTDA (Figura 6b). O intervalo de temperatura empregado nos experimentos desta pesquisa foram realizados foi deste a temperatura ambiente até 115 °C.



(a)



(b)

Figura 6: (a) Forno resistivo (b) Controlador externo da temperatura do forno.

### 3.6 Experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática

Além do aparato utilizado nos experimentos Raman em condições ambiente para os experimentos com variação de pressão foram necessários instrumentos adicionais como uma célula de pressão hidrostática do tipo *Membrane Diamond Anvil Cell* (MDAC)

[45] que consta de uma junta de vedação de aço inoxidável com 200  $\mu\text{m}$  de espessura inicial e um buraco de 200 $\mu\text{m}$  de diâmetro. A Figura 7 mostra a célula de pressão utilizada no experimento. Nesta célula, a amostra ficou imersa em um fluido transmissor de pressão, o nujol; colocado dentro de uma gaxeta onde havia dois diamantes posicionados paralelamente por onde a pressão através da aplicação de uma força externa foi aplicada.

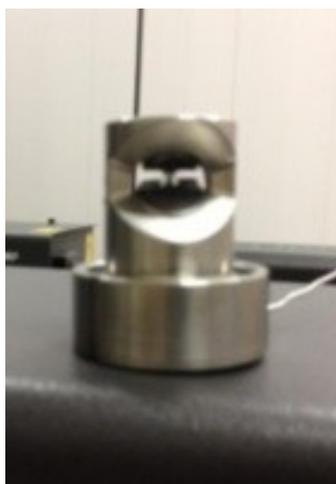


Figura 7: Célula de pressão.

Antes de fazer os experimentos, realizamos a calibração da pressão no interior da câmara através de técnica de luminescência em que utilizamos no monitoramento a linha de emissão do cristal de rubi [46]. O princípio deste método de calibrar baseia-se no conhecimento de que as duas linhas ativas do rubi, R 1 e R 2, apresentam deslocamento linear em função da pressão até o limite de 30 GPa. Para se obter o valor da pressão interna da câmara utilizamos a seguinte expressão matemática:

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

nesta expressão,  $i$  varia de 1 até 2, e  $\omega_{Ri}$  é o número de onda da linha  $R_i$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para uma dada pressão  $P$  (GPa), enquanto  $\omega_{Ri}^0$  é o número de onda da linha  $R_i$  sob pressão ambiente.

### 3.7 Preparação das pastilhas para experimentos de espectroscopia infravermelho

Para as obtenções dos espectros infravermelho em condições ambiente e em funções de altas e baixas temperaturas para as amostras L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-

lisina.HCl, cada amostra foi previamente macerada, depois misturada ao pó de brometo de potássio (KBr) e posteriormente colocada em um compartimento apropriado para ser prensada em forma de pastilha, Figura 8(a). Para confecção de cada uma das pastilhas utilizamos a prensa hidráulica mostrada na Figura 8(b), em que aplicamos uma força de 2,5 (x 1000 Kgf) durante vinte minutos até que cada pastilha adquirisse estabilidade na sua forma compactada.



(a)



(b)

Figura 8: (a) suporte de confeccionar pastilha (b) Prensa hidráulica.

Para minimizar a exposição das amostras a umidade da atmosfera da sala dos experimentos, uma vez que são hidrofílicas; imediatamente após se fazer cada pastilha, teve-se o cuidado de colocá-las no compartimento apropriado do equipamento de infravermelho para posterior realização do experimento.

### 3.8 Espectroscopia infravermelho em condições ambiente e em função de temperaturas

Para obtenções dos espectros na região do infravermelho médio ( de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) em condições ambiente e em função da temperatura, o espectrômetro empregado foi o modelo *Vertex 70*, Figura 9. Antes de se fazer os experimentos, verificamos o alinhamento do equipamento fazendo o *background* sob condições de vácuo. Cada amostra foi fixada no compartimento do criostato identificado por um círculo verde e desinstalado do espectrômetro.

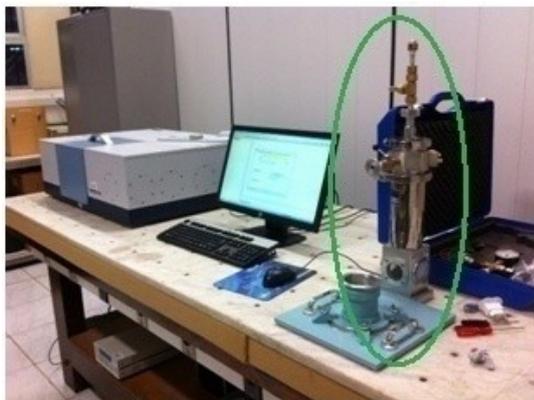


FIGURA 9: Espectrômetro utilizado nos experimentos de espectroscopia infravermelho médio.

Os espectros foram registrados utilizando o programa OPUS. Para variação da temperatura na faixa de  $-193$  a  $127$  °C, utilizamos o controlador de temperatura. Os espectros para a amostra L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O sob altas e sob baixas temperaturas foram obtidos para amostras individuais em vácuo todos iniciando-se em  $27$  °C. Enquanto os espectro para amostra DL-lisina.HCl foram obtidos para a mesma amostra em todo o intervalo de temperatura investigado também sob condições de vácuo em que primeiramente realizamos os experimentos de alta temperatura partindo da temperatura de  $27$  °C e posteriormente após a amostra de DL-lisina.HCl arrefecer foram realizados os experimentos de baixa temperatura.

## 4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DA L-LISINA.HCl.2H<sub>2</sub>O EM CONDIÇÕES AMBIENTE

No presente capítulo apresentamos resultados obtidos dos trabalhos propostos nesta pesquisa quanto a caracterização do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em condições ambiente.

### 4.1 Estrutura cristalina da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O

Afirmamos na introdução deste trabalho que a maioria das pesquisas já realizadas no campo da espectroscopia vibracional no que diz respeito à caracterização de complexos cristalinos com a lisina é constituída por estudos limitados a análises em condições ambiente. Reafirmamos e complementamos agora, que esses trabalhos têm sido direcionados mais à identificação da estrutura, verificação de propriedades relacionadas com a estabilidade mecânica, identificação dos grupos funcionais e frequências, transparência etc. De modo que nenhum estudo foi encontrado que tratasse do comportamento dos cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O sob efeito de variação de temperatura ou de pressão. Seguem-se nos próximos parágrafos, um breve apanhado do que há na literatura sobre alguns estudos com esse aminoácido cristalizado.

O complexo cristalino de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O cuja fórmula química é C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl.2H<sub>2</sub>O teve sua estrutura determinada pela primeira vez em 1956 por Srinivasan [47], o qual identificou seu sistema cristalográfico como sendo monoclinico com grupo espacial C<sub>2</sub><sup>2</sup> com duas moléculas por célula unitária (Z = 2). Posteriormente em 1962, Wright *et al.* [48] determinaram seus parâmetros de rede através de difração de raios-X. Na Tabela 3, apresentamos alguns resultados mais recentes de caracterizações por difração de raios-X a partir do pó dos cristais e, como pode ser observado, as pesquisas identificaram o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O pertencendo ao sistema cristalográfico monoclinico e grupo espacial C<sub>2</sub><sup>2</sup> com célula unitária composta por duas moléculas.

A Figura 10(a) mostra a célula unitária da estrutura cristalina da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O vista ao longo do plano *bc* em que os átomos de carbono (C) das duas moléculas estão identificados e que as pontes de hidrogênio entre grupos amins, íon cloro

TABELA 3: Parâmetros obtidos por difração de raios-X para o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

Referência	Parâmetros de rede				Z	Sistema cristalográfico	Grupo Espacial
	a	b	c	$\beta$			
[49]	a	5,877(3) Å	$\beta$	97,90°	2	Monoclínico	C <sub>2</sub> <sup>2</sup>
	b	13,300(7) Å					
	c	7,489(4) Å					
[50]	a	5,8842 Å	$\beta$	97,60°			
	b	13,3357 Å					
	c	7,5011 Å					

e moléculas de água estão representadas por linhas azuis e átomos de hidrogênio (H) envolvidos nessas pontes de ligações são identificados. A partir da Figura 10(a) podemos observar quatro pontes de hidrogênio interligando moléculas da mesma camada de distribuição dentro da célula unitária da estrutura cristalina que são formadas pelas ligações N(2)-H(16)...Cl(1) que envolve o átomo de nitrogênio do radical da molécula com o íon cloro [48, 51]; N(1)-H(1)...O(4) que liga o átomo de nitrogênio do grupo amina ligado ao carbono- $\alpha$  a uma molécula de água vizinha a esse grupo [48, 51] e por mais outras duas ligações que ocorrem envolvendo moléculas de água. Sendo uma destas ligações envolvendo apenas átomos dessas moléculas, O(4)-H(2)...O(2) [48, 51], e a outra que ocorre entre um íon cloro e um átomo de oxigênio de uma molécula de água, O(2)-H(17)...Cl(1) [48, 51].

As Figuras 10(b) e 10(c) mostram as células unitárias do cristal da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O no plano *ac* e plano *ab*, respectivamente. Os perfis mostram o complemento da rede tridimensional de ligações de hidrogênio interligando as camadas das moléculas. Os pesquisadores Zhou *et al* .[52] afirmam que o empacotamento dessas camadas moleculares se faz por meio de ligações que envolve os grupos NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e CO<sub>2</sub><sup>-</sup> nas ligações intermoleculares e que, nenhuma ligação de hidrogênio intramolecular entre esses grupos é observada. Pode-se identificar a partir da Figura 10(b) duas ligações de hidrogênio interligando camadas moleculares. São elas, as ligações N(2)-H(14)...O(3) e N(2)-H(15)...O(1), em que os átomos de oxigênio pertencem a grupos carboxilatos de camadas diferentes de acordo com a referência [51].

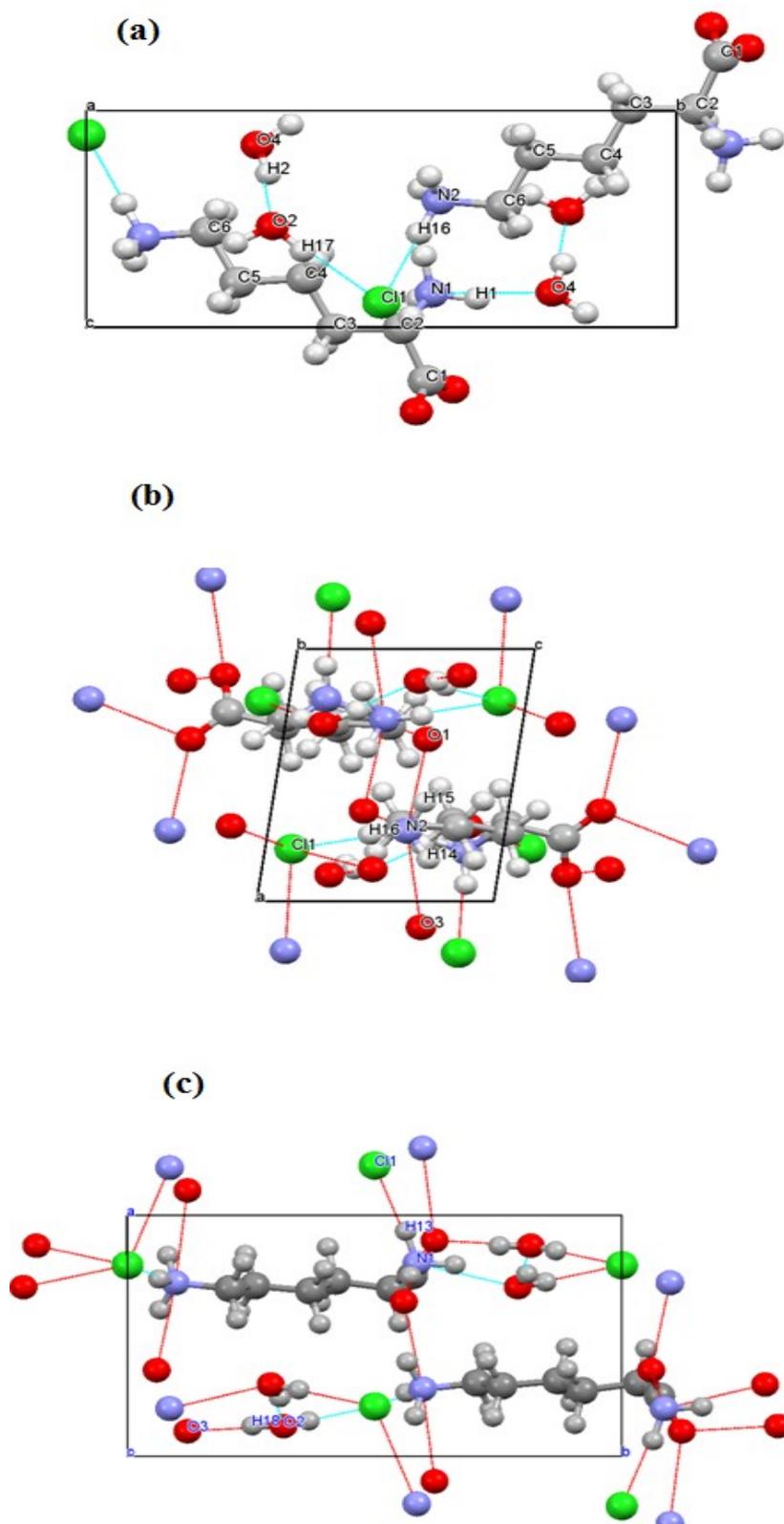


Figura 10: (a) Célula unitária do cristal de L-*lisina*.HCl.2H<sub>2</sub>O no plano *bc*; (b) Ligações entre camadas envolvendo grupo amina do radical e grupo carboxilato do cristal de L-*lisina*.HCl.2H<sub>2</sub>O; (c) Ligações entre camadas envolvendo grupo amina ligado ao carbono- $\alpha$  do cristal de L-*lisina*.HCl.2H<sub>2</sub>O no plano *ab* [51].

A única ligação entre camadas em que o grupo amina ligado ao carbono- $\alpha$  participa ocorre envolvendo os átomos das ligações do tipo N(1)-H(13)...Cl(l) que liga o grupo amina ao íon cloro que está mostrada na Figura 10(c) [51]. Pode se observar nessa mesma figura que ainda há a ligação intermolecular entre o grupo carboxilato e uma molécula de água na mesma camada formada entre os átomos O(2)-H(18)...O(3), em que os átomos O(2) e H(18) pertencem à água.

As distâncias atômicas intramoleculares dentro da célula unitária da estrutura da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e as medidas dos ângulos das ligações atômicas obtidas através de difração de raios-X, segundo a referência [51], estão listados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente, a seguir.

TABELA 4: Comprimento das ligações químicas da molécula de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O [51].

Ligações	Comprimento (Å)	Ligações	Comprimento (Å)
C(1) - O(3)	1,2425	C(5)-H(6)	1,0881
C(1) - O(1)	1,2530	C(6)-(H3)	1,0824
C(1) - C(2)	1,5353	C(6)-H(4)	1,0898
C(2) - N(1)	1,4866	H(1)-N(1)	1,0346
C(2) - C(3)	1,5247	H(12)-N(1)	1,0592
C(3) - C(4)	1,5300	H(13)-N(1)	1,0280
C(4) - C(5)	1,5213	H(14)-N(2)	1,0158
C(5) - C(6)	1,5140	H(15)-N(2)	1,0237
C(6) - N(2)	1,4853	H(16)-N(2)	1,0259
C(2)-H(11)	1,0895	H(2)-O(4)	0,9568
C(3)-H(9)	1,0922	H(19)-O(4)	0,9357
C(3)-H(10)	1,0965	H(2)-O(4)	0,9568
C(4)-H(7)	1,0883	H(19)-O(4)	0,9357
C(4)-H(8)	1,1019	H(17)-O(2)	0,9532
C(5)-H(5)	1,0935	H(18)-O(2)	0,9600

TABELA 5: ângulos das ligações químicas da molécula de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O [51].

Ligações	Ângulo (°)	Ligações	Ângulo (°)
C(2) - C(1) - O(1)	115,89	C(1) - C(2) - N(1)	109,21
C(2) - C(1) - O(3)	117,89	C(3) - C(2) - N(1)	111,65
O(1) - C(1) - O(3)	126,18	C(2) - C(3) - C(4)	114,12
C(3) - C(2) - C(1)	109,27	C(5) - C(6) - N(2)	110,58
C(3) - C(4) - C(5)	111,39	C(4) - C(5) - C(6)	112,19

Os comprimentos das ligações de hidrogênio interligando as moléculas dentro da célula unitária da estrutura da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O está mostrado na Tabela 6, a seguir.

TABELA 6: Comprimento das ligações de hidrogênio intermoleculares na célula unitária da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O [51].

Ligações	Comprimento (Å)	Ligações	Comprimento (Å)
Cl(1) - H(16)	2.150	O(2) - H(2)	1.775
Cl(1) - H(19)	2.329	O(3) - H(18)	1.857
Cl(1) - H(17)	2.273	O(4) - H(1)	1.836
O(1) - H(12)	1.740	-	-

É importante destacar que as medidas de infravermelho foram realizadas em vácuo. Pela grande diferença entre os espectros Raman e infravermelho desconfiava-se que alguma modificação da amostra havia ocorrido nestas medidas. Foi confirmado por medidas Raman que o vácuo já causa a desidratação da amostra, logo o espectro de infravermelho foi obtido da amostra anidra (L-lisina-HCl). No final do capítulo discutiremos um pouco mais o processo de desidratação por vácuo.

Petrosyan e colaboradores [53] analisaram por espectroscopias de infravermelho e Raman os cristais crescidos por evaporação lenta a partir de solução aquosa. Neste trabalho, foram identificados os grupos funcionais e as frequências das bandas em condições ambientes de pressão e temperatura. Também sob essas condições e com esse objetivo, Babu *et al.* [54] investigaram por FT-IR e FT-Raman cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O crescidos por evaporação lenta a partir de solução com água deionizada em que confirmaram as frequências vibracionais dos cristais. Babu *et al.* [55] cresceram utilizando essa mesma técnica de crescimento e examinaram o monocristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O, sendo que as frequências vibracionais foram identificadas desta vez por estudos micro - Raman. Esses cristais também foram objeto de estudos dos pesquisadores

Kalaiselvi *et al.* [49] que relataram e discutiram a forma cristalina do monocristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O crescido por resfriamento lento a partir de solução aquosa e a presença de vários grupos funcionais da estrutura molecular dos cristais foi elucidada por FT-IR.

O comportamento do cristal L-lisina.HCl hidratado também foi estudado sob efeito de dopagem. Rani *et al.* [56] cresceram por evaporação lenta cristais de L-lisina hidrocloreto hidratado puro e dopados com p-nitroanilina, e confirmaram as estruturas monoclinicas dos cristais das amostras por difração de raios-X e por espectroscopia de infravermelho no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Por essa mesma técnica de crescimento, monocristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O puro e dopados com Ni<sub>2</sub><sup>+</sup> e Cd<sub>2</sub><sup>+</sup> foram crescidos e estudados por Robert *et al.* [57] que identificaram a presença dos grupos funcionais usando espectroscopia infravermelho. Efeitos de dopagem com metais Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> e Mg<sub>2</sub><sup>+</sup> e com glicina sobre monocristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O foram estudados por Vasudevan *et al.* [58] utilizando também a espectroscopia FT-IR no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. O composto L-lisina.HCl revestido de poli - metil metacrilato foi objeto de estudo dos pesquisadores Rani *et al.* [59] que analisaram a resistência à natureza higroscópica promovida pelo revestimento e também as condições de camada fina protetora sem afetar as propriedades do material. Os diferentes grupos funcionais presentes foram identificados por espectroscopia de infravermelho no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

A L-lisina também tem sido investigada na forma de outros complexos além daqueles formados com ácido clorídrico. Como, por exemplo, o acetato de L-lisina cuja fórmula química é C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, em que os pesquisadores Sun *et al.* [60] investigaram cristais crescidos por evaporação controlada a partir de solução aquosa. Nesses estudos, os cristais foram caracterizados por difração de raios-X sobre o próprio cristal e do pó do cristal, além de terem sido usadas as técnicas de FT-IR e Raman. Análises espectrais de complexos de L-lisina (*L-lysiniun* nitrato dicloreto) foram estudados por Mary *et al.* [61] por espectroscopia infravermelho e Raman que fizeram atribuições as bandas observadas, e o cristal *L-lysiniun* trifluoroacetato foi crescido por evaporação lenta a partir da dissolução de L-lisina e ácido trifluoroacético em água deionizada e caracterizado por análises espectrais FT-IR e UV-Vis-NIR pelos pesquisadores Mathivanan *et al.* [62].

#### 4.2 Difratoograma de raios-X da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O

O difratograma obtido experimentalmente a partir do pó do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O à temperatura de 25 °C e o calculado pelo método Rietveld de

refinamento de estrutura usando o *software REX powder diffraction versão 0.7.4* [63] está mostrado na Figura 11.

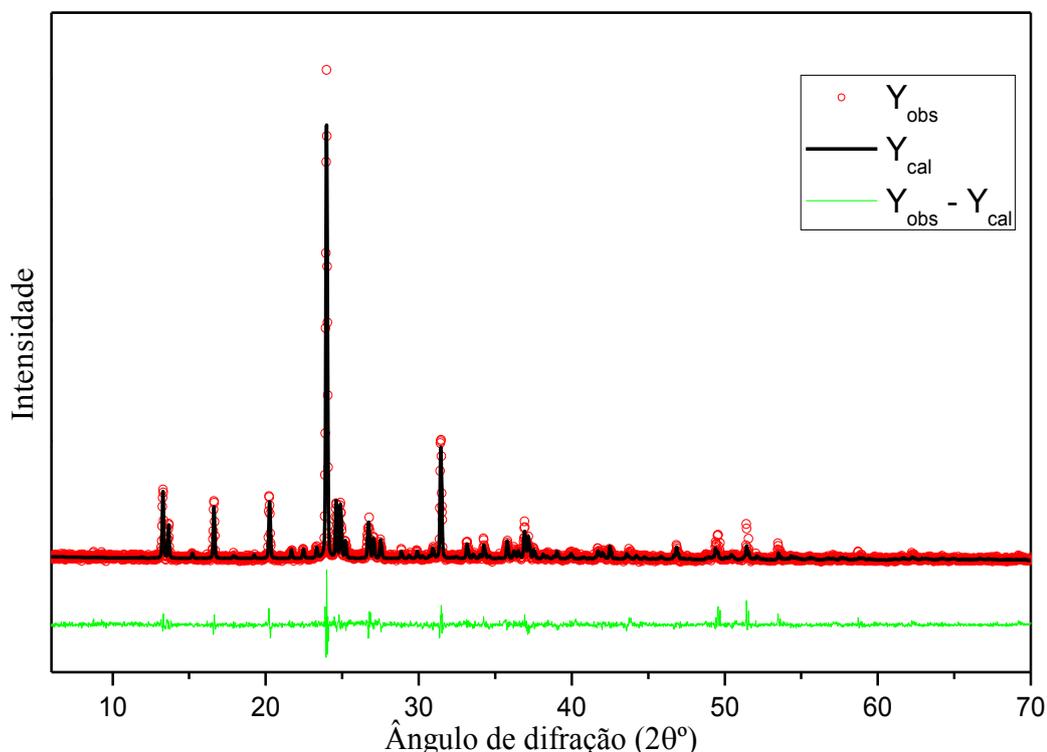


FIGURA 11: Difratograma do pó do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

Através da evidente concordância no padrão de difração observado e o calculado, confirma-se que os cristais obtidos de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O por difusão de vapor apresentam estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial  $C_2^2$ , com duas moléculas por célula unitária. Os R's indicadores de qualidade do refinamento ( $R_p = 20,4\%$ ,  $R_{exp} = 21,0\%$ ,  $R_{wp} = 28,9\%$  e  $GoF = 1,38$ ) estão dentro dos limites aceitáveis, o que assegura a ausência de fases secundárias. Os parâmetros de rede obtidos a partir desse refinamento foram  $a = 7,4936 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,3319 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,8789 \text{ \AA}$  e  $\beta = 97,7558^\circ$ , que estão de acordo com os valores publicados na literatura [49].

### 4.3 Teoria de grupo da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O

A estrutura do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O apresenta simetria monoclinica, grupo espacial  $C_2^2$  conforme já foi mencionado anteriormente com duas moléculas por célula unitária. Como cada molécula contém 32 átomos e cada um com três graus de liberdade, logo existem 192 modos normais de vibrações para a célula unitária do cristal. De acordo com a tabela 3A da referência [64], o grupo espacial  $C_2^2$  apenas apresenta sítios

Wyckoff com simetria  $C_1$  cuja multiplicidade é 2. Ou seja, em cada um desses sítios são comportados dois átomos simultaneamente. Assim de acordo com o quadro 3B encontrada nessa mesma referência para cada sítio de simetria temos a representação irredutível com seis modos vibracionais representados da forma:  $\Gamma = 3A + 3B$ . Logo, como os 64 átomos da célula unitária da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O devem ocupar 32 sítios  $C_1$ , a representação total dos modos vibracionais tornam-se da forma  $\Gamma = 96A + 96B$ , de acordo com a tabela 3.15 da referência [65] subtraindo-se os modos acústicos obtemos a representação dos modos ópticos ativos no infravermelho e Raman:  $\Gamma = 95A + 94B$ . Observa-se nesta que todos os modos vibracionais são ativos tanto no Raman quanto no infravermelho para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

#### 4.4 Classificação dos modos Raman e infravermelho em condições ambiente

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O obtidos em condições de temperatura e pressão ambiente estão exibidos nas figuras a seguir. Para discutir o espectro deste cristal dividimos todo o intervalo de 18 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  para os espectros obtidos por espectroscopia Raman em quatro regiões: 18 - 600  $\text{cm}^{-1}$ , 640 - 1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1200 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  e 2850 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ ; e dividimos todo o intervalo de 380 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para os espectros obtidos por espectroscopia infravermelho em quatro regiões: 380 - 600  $\text{cm}^{-1}$ , 600 - 1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1200 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  e 2850 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ . A identificação e classificação dos modos vibracionais de todos os espectros foram realizadas por comparação com a frequência de bandas classificadas previamente em outros cristais de aminoácidos e principalmente em cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O. Com base nas referências [53,61] classificamos o intervalo de 1700 até 2850  $\text{cm}^{-1}$  para os espectros obtidos por espectroscopia Raman e infravermelho como região de *overtones* e combinação de bandas.

##### 4.4.1 Região de 18 a 600 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 12 mostra o espectro Raman do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O entre 18 e 600  $\text{cm}^{-1}$  e o espectro de infravermelho obtido para esse cristal, no intervalo de 380 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos vibracionais com números de ondas inferiores a 175  $\text{cm}^{-1}$  foram classificados em sua maioria como modos da rede seguindo a classificação das referências [6, 29, 34] que estudaram cristais de L-histidina, L-leucina e de ácido L-glutâmico hidrocloridatado, respectivamente. Essa região possui uma grande quantidade de bandas

que são originadas principalmente de translações da rede, o que é constatado pela baixa energia de suas bandas e tem sua importância na análise espectral por ser utilizada como referência na elucidação da existência, ou não, de transições de fases estruturais ocorridas quando o cristal é submetido a variação de algum parâmetro termodinâmico.

Os modos Raman e infravermelho com frequência até  $600\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas e estão classificadas na Tabela 7. Nesses intervalos acima de  $175\text{ cm}^{-1}$ , encontram-se modos associados a deformações dos grupos  $\text{NH}_3^+$ , dos esqueletos das moléculas e dos grupos  $\text{CO}_2^-$ . Vale destacar que exatamente esses grupos e seus respectivos modos de deformação quando submetidos a variações dos parâmetros temperatura ou pressão fornecem informações relativas ao comportamento das ligações de hidrogênio entre as moléculas dentro da célula unitária, o que torna muito relevante a identificação da presença desses grupos no espectro do cristal.

Os modos vibracionais identificados como modos de torção dos grupos  $\text{CO}_2^-$ ,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ , presentes no espectro Raman desta região foram atribuídos às bandas 183, 213, 240 e  $252\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que estas vibrações assim foram identificadas em cristais de L-histidina, ácido L-glutâmico hidrocloreto, monohidrocloreto de L-lisina dihidratada e L-valina [6, 34, 42, 50]. As bandas centradas em 473, 503 e  $561\text{ cm}^{-1}$  observadas no espectro de infravermelho e a banda  $477\text{ cm}^{-1}$  observada no espectro Raman, foram identificadas como modo vibracional *rocking* do grupo carboxilato,  $\rho(\text{CO}_2^-)$  em acordo com os resultados das referências [50, 53, 59]. Uma banda observada em  $552\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho e a banda com número de onda  $553\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman foi classificada como vibracional de torção do grupo  $\text{NH}_3^+$  com base nos trabalhos de Krishnakumar *et al.*

As bandas com números de onda 319 e  $411\text{ cm}^{-1}$  presentes no espectro Raman foram identificadas como deformações do esqueleto da molécula de acordo com os trabalhos das referências [42, 61]. A partir dos trabalhos dos pesquisadores Rani *et al.* [59] identificamos as bandas observadas no espectro infravermelho com números de onda 391, 414 e  $429\text{ cm}^{-1}$  também como modos vibracionais de deformação do esqueleto da molécula de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O. A presença dos grupos  $\text{NH}_3^+$  no espectro analisado se deve de acordo com [53] e [67] a protonação do grupo amina causado pelos grupos ácidos COOH e HCl.

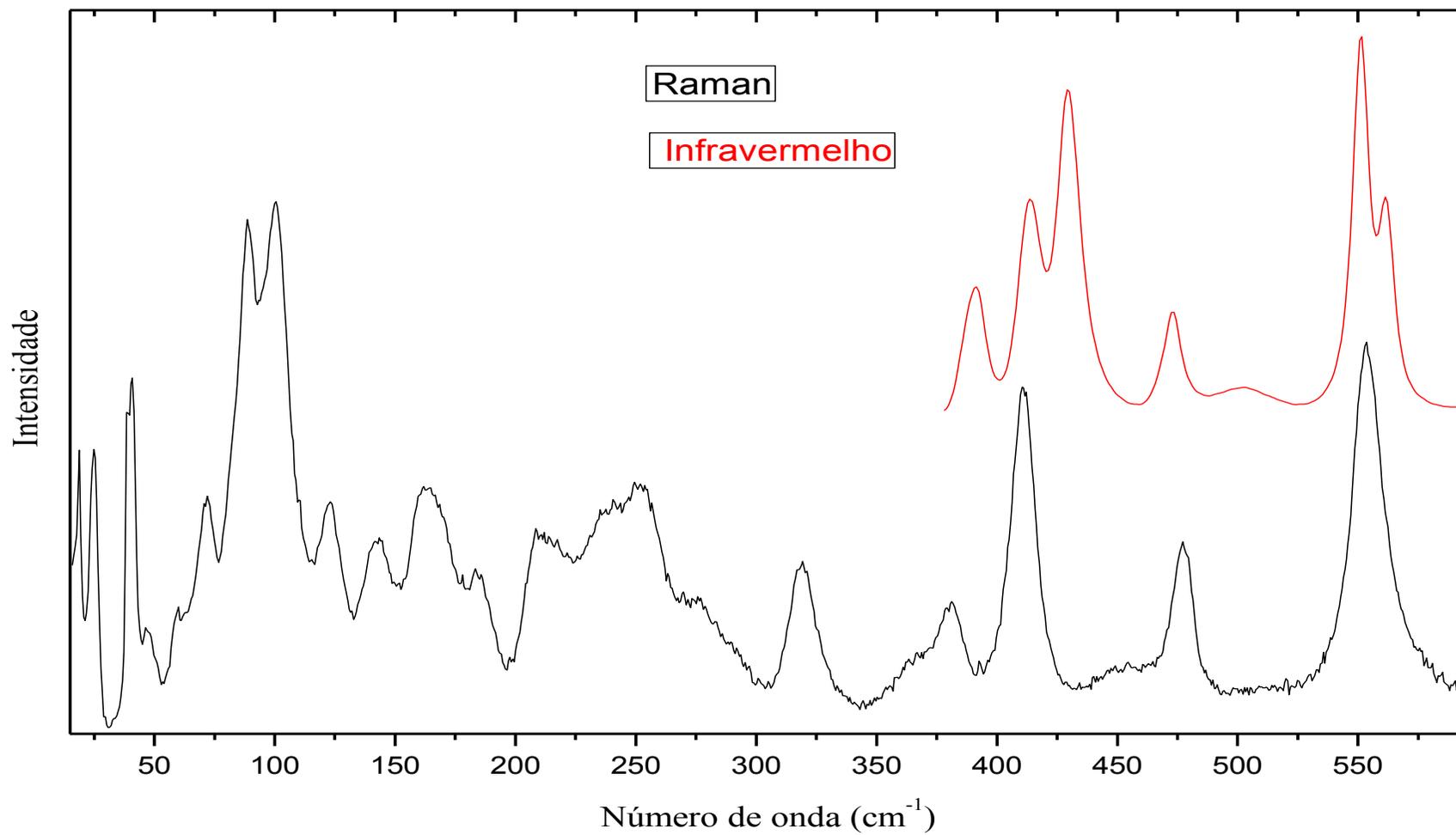


FIGURA 12: Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 18 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup>.

TABELA 7: Classificação das bandas Raman e infravermelho do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O no intervalo de 18 a 600 cm<sup>-1</sup>.

Número de onda observado (cm <sup>-1</sup> )		Identificação	Referência
Raman	Infravermelho		
19, 25, 38, 41, 46, 60, 72, 89, 100, 123, 143	-	Modos da rede	[6, 29,34]
163, 183	-	$\tau(\text{CO}_2^-)$	[42]
240	-	-	-
213, 252	-	$\tau(\text{CO}_2^-)$	[50]
277	-	$\delta(\text{esqueleto})$	[35]
319	-	$\delta(\text{C-C-C-C})$	[50]
381	-	$\delta(\text{C-N})$	[50]
-	391	$\delta(\text{esqueleto})$	[42]
411	414	$\delta(\text{C-C-C-C})$	[61]
-	429	$\delta(\text{C-C-C})$	[50]
-	473	$\rho(\text{CO}_2^-)$	[50]
477	-	$\tau(\text{NH}_3^+)$ ,	[49]
-	503	$\rho(\text{CO}_2^-)$	[7]
553	552	$\rho(\text{CO}_2^-)$	[49, 53]
-	561	$\rho(\text{CO}_2^-)$	[53, 59]

$\delta$ , deformação;  $\tau$ , torção;  $\rho$ , rocking.

#### 4.4.2 Região de 600 a 1200 cm<sup>-1</sup>

Neste intervalo do espectro vibracional do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O encontram-se presentes a maioria das vibrações dos esqueletos das moléculas. O espectro Raman obtido apresentou as bandas mais definidas e em menor quantidade que o espectro infravermelho, Figura 13. Os modos Raman observados em 683, 764 e 789 cm<sup>-1</sup> foram classificadas como vibrações do grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, uma vez que essas mesmas bandas assim foram identificadas por [53]. A primeira destas bandas foi identificada como modo *wagging* e as duas últimas como modo vibracional *bending* de acordo com a referência anterior. O espectro infravermelho apresentou os modos vibracionais do grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup> associados aos números de ondas 667 e 710 cm<sup>-1</sup> para aqueles identificados como *wagging* e números de onda 765, 784 e 802 cm<sup>-1</sup> como deformações desse grupo de acordo com as referências [6,53].

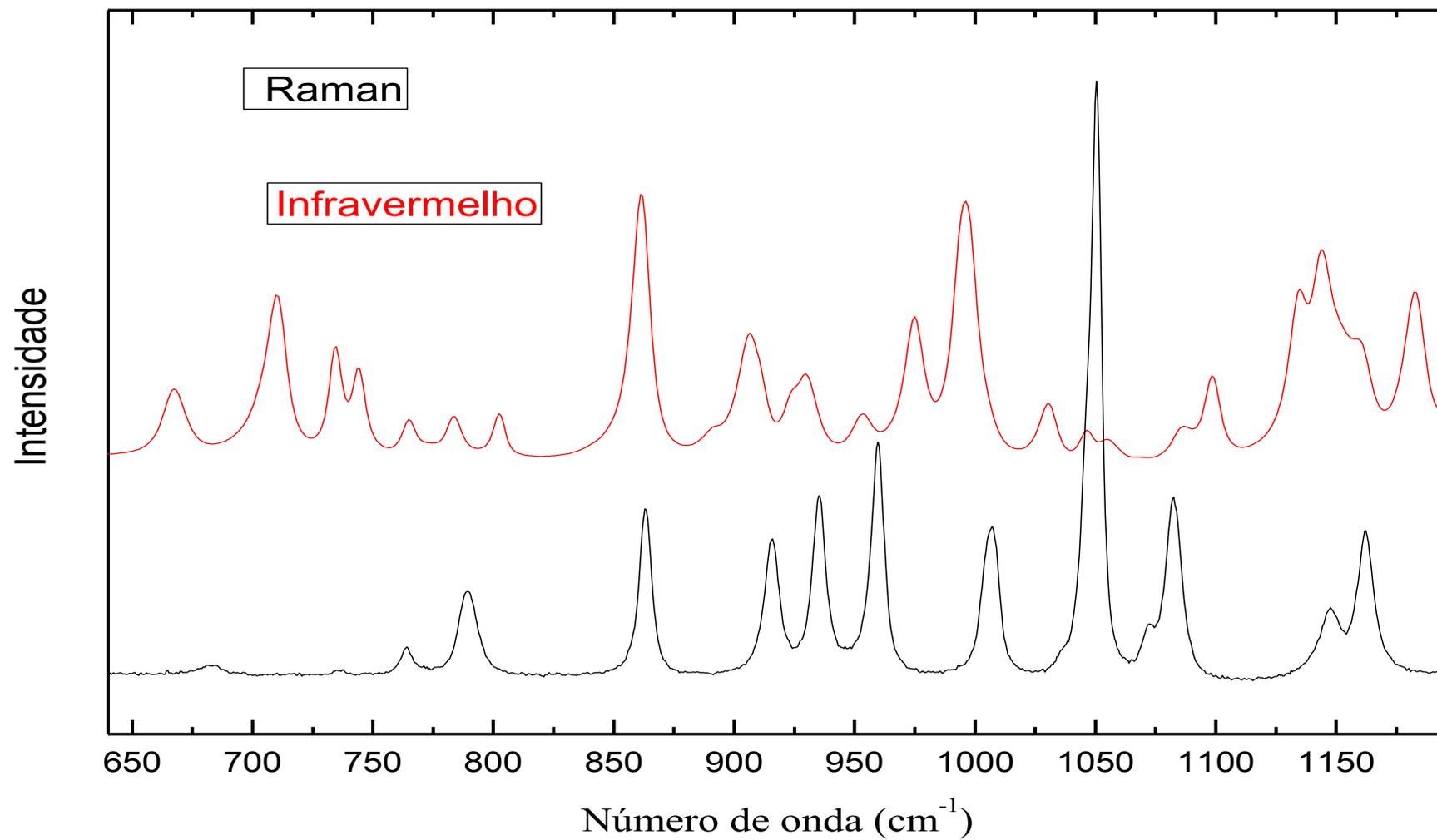


FIGURA 13: Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 600 cm<sup>-1</sup> a 1200 cm<sup>-1</sup>.

Com base nas referências [49, 50, 55], alguns dos modos vibracionais entre 861 e 1098  $\text{cm}^{-1}$ , em ambos espectros Raman e infravermelho, puderam ser atribuídos como estiramentos simétricos das ligações CC, do esqueleto molecular da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O. Nesse intervalo, as bandas infravermelho de números de onda 953 e 975  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda Raman com número de onda 960  $\text{cm}^{-1}$ ; foram identificadas como ligações N-H...O segundo [58]. No espectro infravermelho estão ativas as bandas com números de onda 1135, 1145, 1160 e 1195  $\text{cm}^{-1}$ . Todas essas quatro bandas foram identificadas como sendo modos vibracionais *rocking* do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, pois [54] observou em cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O estas vibrações com frequências de 1143 e 1237  $\text{cm}^{-1}$ . Destes modos de vibração do grupo amina são ativos no espectro Raman apenas as bandas com os números de onda 1147 e 1162  $\text{cm}^{-1}$ . A classificação geral do espectro dessa região está mostrada na Tabela 8.

TABELA 8: Classificação das bandas Raman e infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O no intervalo de 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Número de onda observado ( $\text{cm}^{-1}$ )		Identificação	Referência
Raman	Infravermelho		
683	667, 710	$\omega(\text{CO}_2^-)$	[53]
	735, 744	$\rho(\text{CH}_2)$	[53]
764, 789	765, 784	$\delta(\text{CO}_2^-)$	[53]
	802	$\delta(\text{CO}_2^-)$	[6, 41]
863	861	-	-
-	906	$\nu_s(\text{C-C-N})$ , $\delta(\text{C-H})$ , $\nu(\text{C-N})$	[49, 50, 55]
915, 935, 1007	925, 929, 996	$\nu_s(\text{C-C})$	[50, 53, 58]
1050	1046	$\nu_s(\text{C-N})$	[53]
960	953, 975	N-H...O	[58]
1073, 1082	1030, 1046, 1087, 1098	$\nu_s(\text{C-N})$ ,	[49, 50, 53]
1147, 1162	1135, 1145, 1160, 1195	$\rho(\text{NH}_3^+)$	[49, 50, 53, 55]

$\delta$ , deformação;  $\rho$ , rocking;  $\nu_s$ , estiramento simétrico.

#### 4.4.3 Região de 1200 a 1700 $\text{cm}^{-1}$

O intervalo espectral de 1200  $\text{cm}^{-1}$  até 1700  $\text{cm}^{-1}$  em condição de temperatura e pressão ambiente obtidos pelos experimentos de espectroscopia Raman e de infravermelho estão ilustrados na Figura 14 e suas bandas identificadas e classificadas na Tabela 9. Nessa região foram observadas as presenças de modos vibracionais de deformações dos grupos funcionais  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$  e modos de vibrações de estiramentos simétricos dos grupos  $\text{CO}_2^-$ . As bandas Raman 1202, 1241 e 1259  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas como bandas de torção do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\tau(\text{CH}_2)$  conforme a classificação da referência [53]. No espectro infravermelho, os modos de torção desses grupos foram identificados com números de onda 1218, 1240, 1262, 1280 e 1292  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos vibracionais de números de onda 1317 e 1342  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem no espectro Raman e os correspondentes visíveis que aparecem no espectro infravermelho com números de onda 1307, 1319 e 1334  $\text{cm}^{-1}$ , segundo a referência citada anteriormente, correspondem a modos vibracionais *wagging* dessa mesma unidade  $\text{CH}_2$ ,  $\omega(\text{CH}_2)$ . Segundo os pesquisadores Mary *et al* [61] e a referência [64], esses modos de vibrações do grupo  $\text{CH}_2$  nesta região espectral são causados por interações do tipo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  que apresentam rotações opostas das unidades  $\text{CH}_2$  em relação a movimentos de rotações de átomos de carbono adjacentes. As bandas 1399 e 1417  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman e as bandas, 1408 e 1424  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro infravermelho foram identificadas como modos vibracionais de estiramentos simétricos do grupo  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  seguindo a classificação de trabalhos anteriores [49, 53, 55].

As bandas com números de onda 1358  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman e 1362  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho foram identificadas como modos de torção do grupo  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ , uma vez que esta vibração foi encontrada e assim identificada no monoclórato de L-lisina dihidratado [50]. A partir desta mesma referência se classificaram as bandas 1436 e 1442  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman como modos *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\rho(\text{NH}_3^+)$ . No espectro de infravermelho não foram observadas modos vibracionais *rocking* do grupo amina. As bandas 1457 e 1482  $\text{cm}^{-1}$  visíveis no espectro Raman e ativas no infravermelho com números de onda 1449 e 1474  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas como modos de deformação do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ .

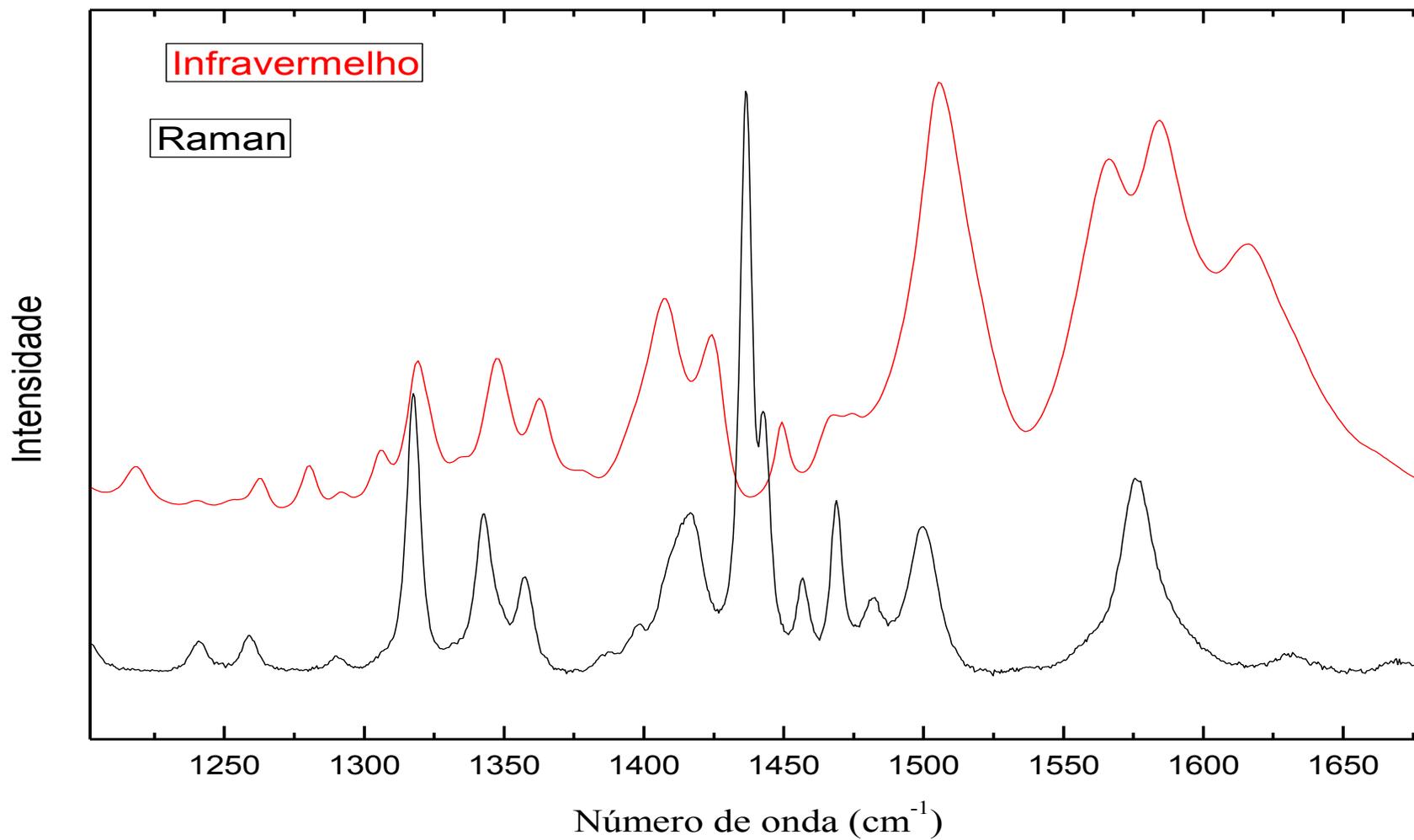


FIGURA 14: Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup>.

TABELA 9: Classificação das bandas Raman e infravermelho do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O no intervalo de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup>.

Número de onda observado (cm <sup>-1</sup> )		Identificação	Referência
Raman	Infravermelho		
1202, 1241, 1259	1218, 1240, 1262, 1280, 1292	$\tau(\text{CH}_2)$	[53]
1317, 1342	1307, 1319, 1334	$\omega(\text{CH}_2)$	[53]
-	1348	$\delta(\text{CH})$	[49, 55]
1358	1362	$\tau(\text{NH}_3^+)$	[50]
-	1379	$\omega(\text{CH}_2)$	[38]
1399, 1417	1408	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$	[49, 50, 53, 55]
-	1424	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$	[49, 53]
1436, 1442	-	$\rho(\text{NH}_3^+)$	[50]
1457	1449	$\delta(\text{CH}_2)$	[53]
1469	1468	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$	[50]
-	1474	$\delta(\text{CH}_2)$	[38]
1482	-	$\delta(\text{CH}_2)$	[53]
1500	-	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$	[53, 60]
-	1505	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$	[49]
-	1567	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$	[58]
1576	-	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-),$ $\delta_s(\text{NH}_3^+), \delta(\text{H}_2\text{O})$	[50, 60]
-	1584	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$	[49]
-	1616	$\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$	[49]
1630	-	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-),$ $\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$	-

$\tau$ , torção;  $\omega$ , *wagging*;  $\rho$ , rocking;  $\delta_{as}$  deformação assimétrica;  $\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\delta$  deformação;  $\nu_{as}$ , estiramento assimétrico.

A banda 1469 cm<sup>-1</sup> ativa nos dois espectros, Raman e infravermelho, em acordo com a referência [50], e as bandas 1500 e 1576 cm<sup>-1</sup> ativas somente no espectro Raman, identificamos como deformação simétrica do NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ . Com esse mesmo modo vibracional para o grupo amina, a banda 1505 cm<sup>-1</sup> no espectro de infravermelho foi identificada. A partir das referências [49, 50], as bandas ativas no espectro infravermelho com números de onda 1567 e 1584 cm<sup>-1</sup>, e também ativas no espectro Raman com número

de onda 1576 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas a vibrações de estiramentos assimétricos do grupo  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ . Segundo a referência [50], a banda 1576  $\text{cm}^{-1}$  está associada também a deformações da água. A banda presente no espectro infravermelho com número de onda 1616  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo de deformação assimétrica do grupo amina [49].

#### 4.4.4 Região de 2850 a 3600 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros desta região obtidos por espectroscopia Raman e infravermelho estão apresentados na Figura 15. Esse intervalo do espectro corresponde as vibrações de altas frequências e suas bandas estão identificadas e classificadas na Tabela 10. Esta região está de acordo com o observado por Petrosyan *et al.* [53], no que diz respeito ao domínio da presença de modos vibracionais de estiramentos dos grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{CH}_2$ , além da presença de estiramentos simétricos da molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). As bandas de números de onda 2860 e 2883  $\text{cm}^{-1}$  visíveis no espectro Raman e as bandas 2865 e 2870  $\text{cm}^{-1}$  ativas no espectro infravermelho foram identificadas como modos vibracionais de estiramentos simétricos dos grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  em concordância com os resultados das referências [52, 54]. As bandas identificadas pelos números de ondas entre 2896 e 2956  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman foram classificadas como modos de estiramentos assimétricos do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  de acordo com a classificação das referências [50, 53, 55]. Os modos vibracionais de estiramentos assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$  estão presentes no espectro infravermelho com números de onda 2902, 2927, 2935  $\text{cm}^{-1}$  e 2974  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas entre 2943 e 3022  $\text{cm}^{-1}$  nos dois espectros foram identificadas como estiramentos simétricos do grupo  $\text{NH}_3^+$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$  [50, 53].

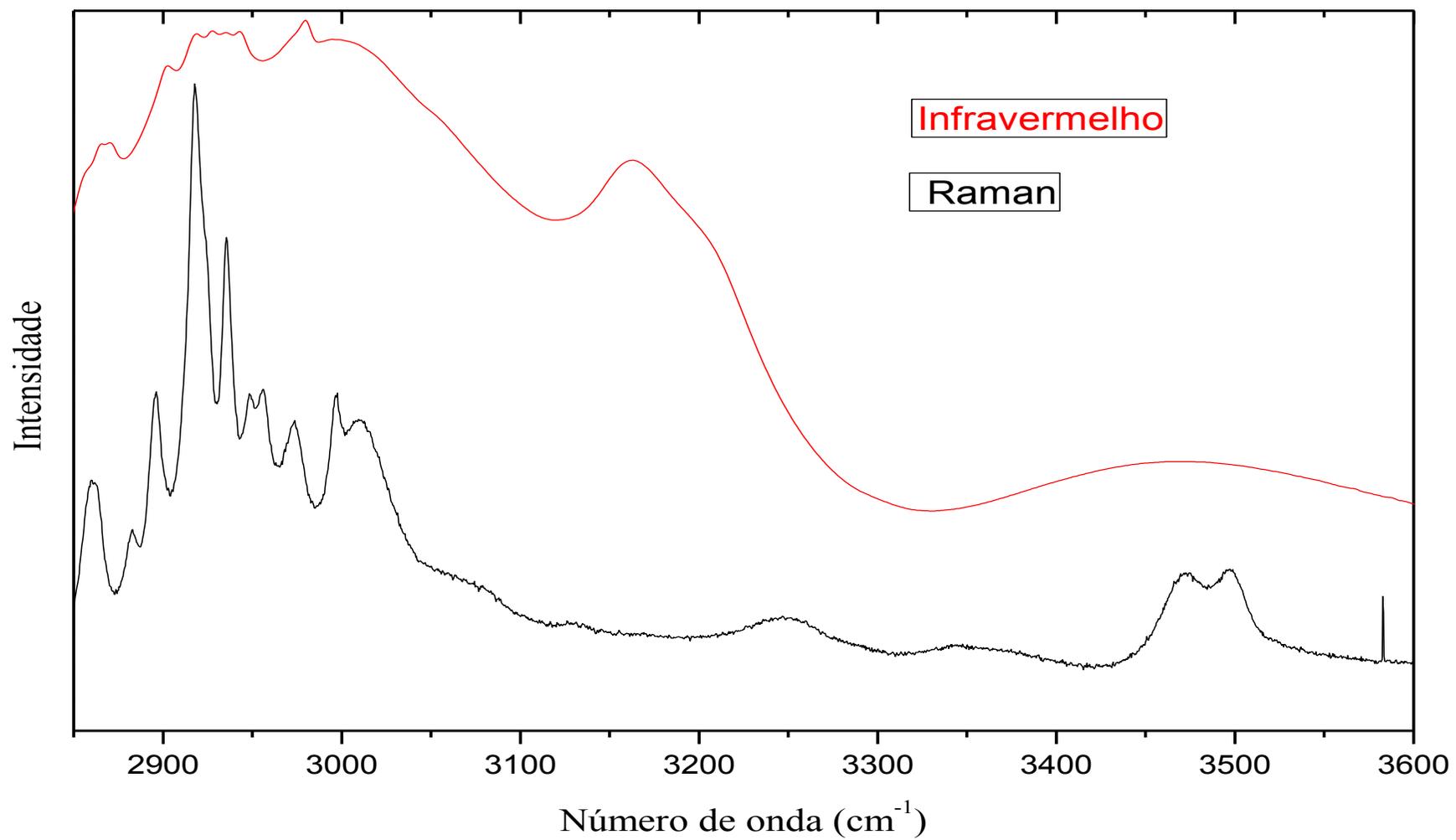


FIGURA 15: Espectro Raman e infravermelho em condições ambiente para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 2800 a 3600 cm<sup>-1</sup>.

TABELA 10: Classificação das bandas Raman e infravermelho do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O no intervalo de 2850 a 3600 cm<sup>-1</sup>.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) observado		Identificação	Referências
Raman	Infravermelho		
2860, 2883	2865, 2870	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[53, 55]
2896, 2918, 2935	2902, 2919, 2927, 2935	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[50, 53, 55]
2948	2943	$\nu(\text{NH}_3^+), \nu_{as}(\text{CH}_2)$	[53]
2956	-	$\nu_s(\text{NH}_3^+), \nu_{as}(\text{CH}_2)$	[50, 53, 55]
2974	2980	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$	[50, 53]
2997, 3009, 3022	3002	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$	[50, 53]
3060	3060	$\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$	[21]
3131	-	-	-
-	3162	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$	[49, 50]
-	3204	-	-
3249	-	-	-
3471, 3496	-	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$	[26, 53]

$\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\nu_{as}$ , estiramento assimétrico.

As duas bandas Raman que aparecem com números de ondas 3471 e 3496 cm<sup>-1</sup> foram identificadas como modos de vibração de estiramentos simétricos das moléculas de água,  $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ . No monoclóridato de L-lisina dihidratado investigado por Petrosyan *et al.* [53] estas vibrações foram encontradas em 3481 e 3497 cm<sup>-1</sup> em experimentos Raman, e com números de ondas 3358, 3473 e 3498 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.5 Desidratação por vácuo

Devido a diferença entre os espectros IR (com vácuo) e Raman decidimos comparar o espectro Raman na amostra L-lisinaHCl.2H<sub>2</sub>O submetida a vácuo e sem vácuo mostrados nas Figuras 16 e 17. Também mostramos na Figura 16, o espectro obtido em condições de 55 °C.

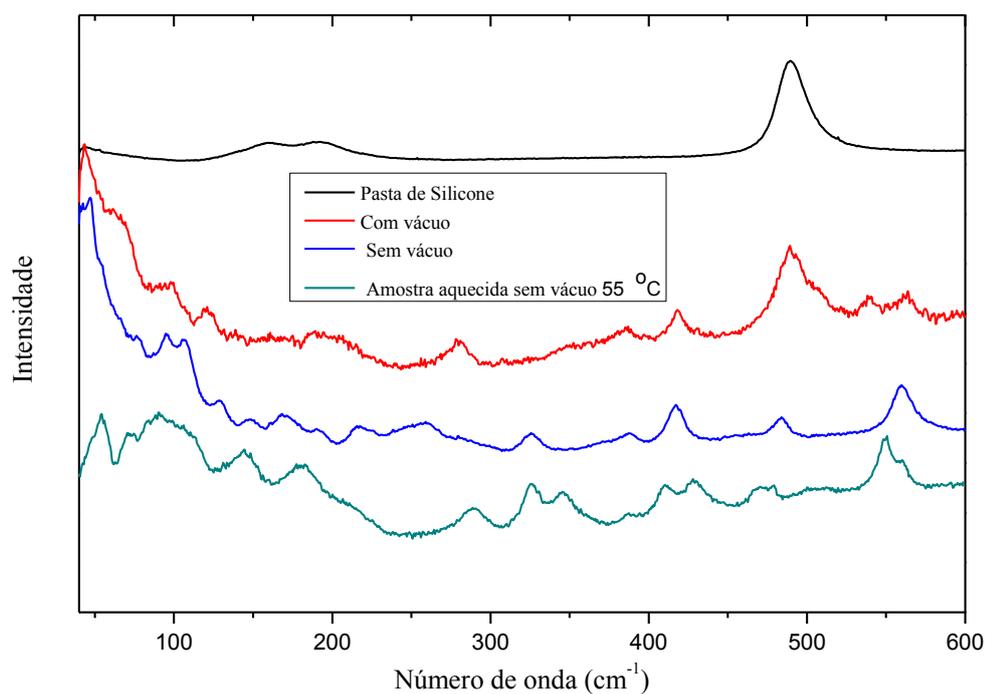


Figura 16: Comparação dos espectros Raman com e sem vácuo para o cristal L-lisina.HCl..2H<sub>2</sub>O na região de 50 a 600 cm<sup>-1</sup>.

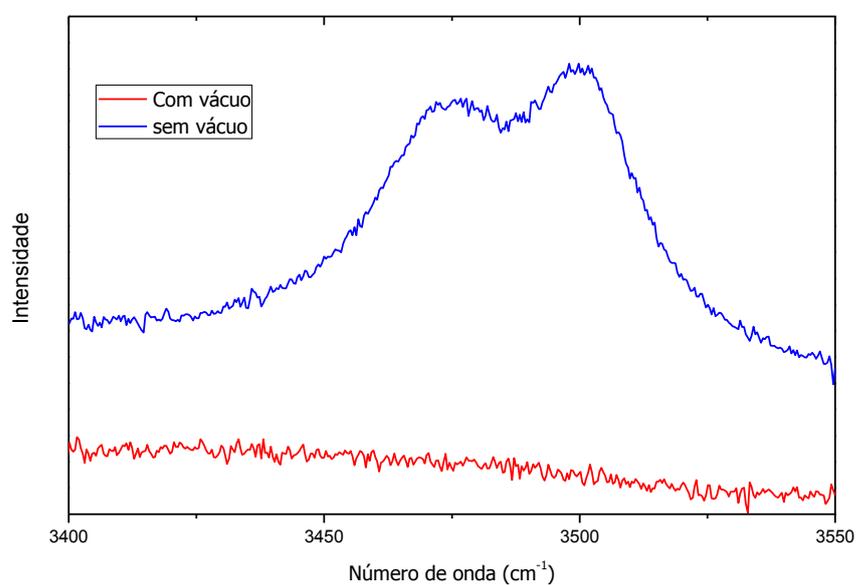


Figura 17: Comparação dos espectros Raman com e sem vácuo para o cristal L-lisina.HCl..2H<sub>2</sub>O na região de 3400 a 3550 cm<sup>-1</sup>.

Como podemos observar apenas o vácuo foi suficiente para desidratar a amostra uma vez que os modos de estiramento em aproximadamente 3500 cm<sup>-1</sup> desapareceram. Na região de 50 a 600 cm<sup>-1</sup> vemos que o espectro também é compatível com a amostra

desidratada. Este fenômeno também foi observado em outro cristal orgânico, ácido oxálico dihidratado [66], estudado em nosso grupo. Já na L-arginina hidrocloreto monohidratada [25] o vácuo não alterou a estrutura do cristal. Como na estrutura da L-lisina.HCl.H<sub>2</sub>O há ligações entre moléculas de água, e estas são mais fracas que as ligações entre moléculas da lisina e moléculas de água, então estas podem mais facilmente serem arrancadas através de vácuo e ainda contribuem para a baixa temperatura na qual a água sai da estrutura quando a amostra é aquecida (ver capítulo 5). Este resultado também explica porque não verificamos a transição de alta temperatura nos experimentos de infravermelho.

#### **4.6 Resultados e discussão dos experimentos com cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em função da temperatura**

Nesse tópico são apresentados e discutidos os experimentos realizados com cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O sob condições de altas e baixas temperaturas.

##### **4.6.1 Propriedades estruturais do cristal de da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em função de altas temperaturas**

###### *4.6.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)*

Os termogramas obtidos por experimentos de DSC e TG para a amostra L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O estão mostrados na Figura 18. Observa-se no gráfico do experimento de DSC a presença de um pico em 78 °C com *onset* em 70,3 °C e outro pico em torno de 122 °C. Estudos realizados pelos pesquisadores [49] encontraram um pico com o valor de temperatura em torno de 78 °C em experimento realizado por análise térmica diferencial (DTA). Esses pesquisadores relacionaram esse pico com a perda de água de cristalização. A pesquisadora Moraes [68] encontrou por experimento de DTA, dois picos; um em torno de 65 °C e o outro em torno de 120 °C atribuindo-lhes também a perda de água de cristalização.

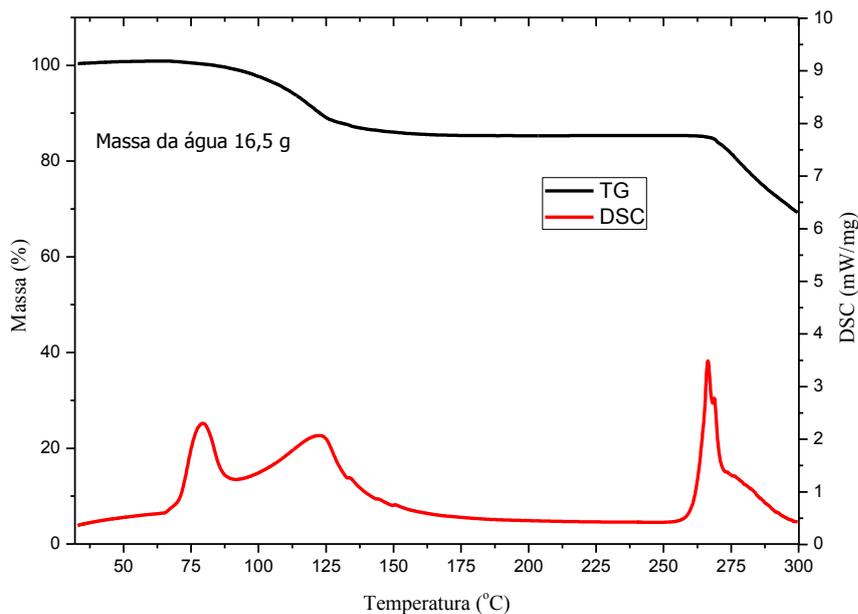


FIGURA 18: Termogramas obtidos por TG e DSC para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

De acordo com os resultados das pesquisas realizadas pelos pesquisadores Rani *et al.* [56] e as duas outras referências já citadas anteriormente, podemos inferir que a perda de massa mostrada na curva TG da Figura 16, acima de 65 °C, é devido a perda de água. Há outra grande perda de massa entre 260 e 300 °C, observada no termograma do TG, que atribuímos a decomposição de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O ainda de acordo com os resultados destes pesquisadores e também com os resultados de estudos realizados por Babu *et al.* [54]

#### 4.6.1.2 Difração de raios-X em função de altas temperaturas

Os padrões de difração de raios-X em função da variação de temperatura desde condições ambiente até 180 °C para os cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O estão mostrados na Figura 19 a seguir. Como podem ser observados, os picos correspondentes aos planos cristalográficos da estrutura cristalina da amostra permaneceram inalterados até a temperatura em torno de 60 °C.

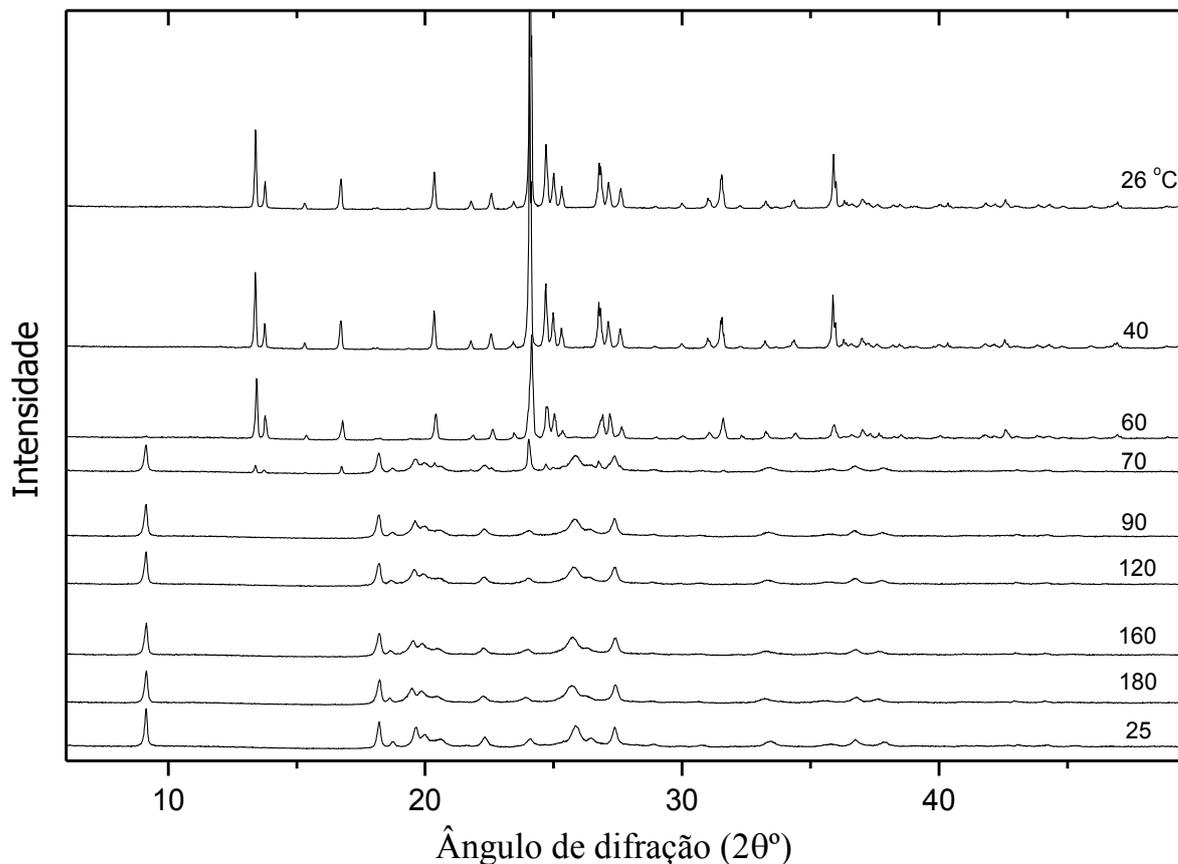


FIGURA 19: Difratomogramas da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em função de altas temperatura.

A partir de 70 °C, os difratogramas obtidos se apresentam em outra configuração de planos cristalográficos caracterizando uma nova fase do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O que se mantém até a temperatura de 180 °C.

O Padrão de difração mostrado no inferior na Figura 19 foi obtido após a amostra arrefecer e estabilizar-se em condições ambiente. Podemos observar a notável distinção entre os padrões em condições ambiente antes e depois dos experimentos revelando que a amostra não retorna pra configuração inicial.

#### 4.6.2 Experimentos Raman da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em função de altas temperaturas

Apresentamos e discutimos agora nos subtópicos subsequentes desta seção, a evolução dos espectros Raman em função de altas temperaturas para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O. No tópico seguinte deste capítulo, fazemos a discussão dos experimentos realizados por espectroscopia infravermelho sob altas e baixas temperaturas.

#### 4.6.2.1 Região de 18 a 600 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 20 apresenta o comportamento dos espectros Raman do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O entre 18 e 600  $\text{cm}^{-1}$  sob várias temperaturas desde condições ambiente até 115 °C e as Figuras 21 e 22, mostram os gráficos correspondentes para os números de ondas das bandas Raman *versus* temperatura,  $d\omega/dT$ , bem como os ajustes lineares dos pontos experimentais para os modos desta região. Vê-se a partir dos espectros da região dos modos da rede que todas as bandas Raman dessa região espectral sofreram alterações significativas nos comportamentos de seus modos vibracionais quando a temperatura atingiu 55 °C. Sendo que, até a temperatura de 50 °C, todas as bandas se mantiveram inalteradas. A mudança brusca de intensidade das bandas é uma das alterações mais visíveis que ocorre no espectro ao ser alcançado a temperatura de 55 °C. Especificamente, as bandas de números de ondas 41 e 123  $\text{cm}^{-1}$  desapareceram, enquanto surgiu uma nova banda com número de onda 32  $\text{cm}^{-1}$ . Como pode ser observado na Figura 20, algumas bandas desta região do espectro somente se deslocaram para menor número de onda como ocorreu com a banda de número de onda 60  $\text{cm}^{-1}$  que se deslocou para o número de onda 56  $\text{cm}^{-1}$  ao alcançar a temperatura de 55 °C. As bandas com números de onda 89 e 100  $\text{cm}^{-1}$  perderam intensidade e formaram uma ampla banda juntamente com a banda de baixa intensidade de número de onda 71  $\text{cm}^{-1}$ . Outras alterações são observadas também com essas duas bandas no que diz respeito a suas intensidades. Com a elevação da temperatura para 55 °C, após a perda de intensidade, essas bandas apresentaram ainda uma inversão de intensidade.

O desaparecimento de uma banda com número de onda em 129  $\text{cm}^{-1}$ , observada pelos pesquisadores Lima Jr. *et al.* [69] que estudaram o comportamento térmico dos modos vibracionais dos cristais de L-metionina por espectroscopia Raman entre -253 e 102 °C, é usada para justificar uma transição de fase que ocorre em 34 °C nesse cristal. Para o cristal de L-leucina, o desaparecimento da banda 110  $\text{cm}^{-1}$  em 80 °C foi justificado também para uma transição de fase ocorrida nesse cristal segundo os pesquisadores Façanha Filho *et al.* [29] que fez estudos através de espectroscopia Raman.

No intervalo espectral entre 18 e 600  $\text{cm}^{-1}$  do espectro Raman, observou-se que todas as bandas associadas a deformações dos grupos  $\text{NH}_3^+$ , dos esqueletos das moléculas e dos grupos  $\text{CO}_2^-$  presentes entre 160 e 600  $\text{cm}^{-1}$  permanecem sem qualquer alteração até a temperatura de 50 °C no espectro Raman. Mudanças nos modos Raman desses grupos são observadas apenas quando a temperatura atinge 55 °C em que uma das alterações é o decréscimo de intensidade das bandas. Esse decréscimo de intensidade dessa região também

foi encontrado pela referência [29] a 80 °C. As bandas da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O com números de ondas 163, 240 e 252 cm<sup>-1</sup> classificadas como modo de torção do CO<sub>2</sub><sup>-</sup> desapareceram bruscamente na temperatura de 55 °C. Como estas bandas estão associadas a deformações do grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, provavelmente isso ocorreu devido à quebra das pontes de hidrogênios do tipo O(3)-H(18)...O(2) [53], sendo o oxigênio(3) do grupo carboxilato e o oxigênio(2) da molécula de água quando a amostra inicia a desidratação. Alterações no espectro dessa região são observadas também pelo surgimento das bandas de números de ondas 347, 429 e 561 cm<sup>-1</sup> no espectro Raman ao ser alcançada a temperatura de 55 °C. Os números de ondas 347 e 429 cm<sup>-1</sup> foram identificados como modo de deformações das ligações C-C-C-C [6, 29, 31] e a banda 561 cm<sup>-1</sup> foi identificada como modo *rocking* do CO<sub>2</sub><sup>-</sup> [51, 57]. Os surgimentos dessas três bandas no espectro Raman devem estar relacionados provavelmente a desidratação do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O que provocou rearranjo dos esqueletos das moléculas com as quebras de pontes de hidrogênio. A banda 477 cm<sup>-1</sup> identificada como modo *rocking* do CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, sofreu alargamento e diminuição da intensidade na temperatura de 55 °C. A Tabela 11 a apresenta os coeficientes dos ajustes lineares obtidos para os números de ondas dos modos vibracionais do intervalo espectral entre 25 e 600 cm<sup>-1</sup>.

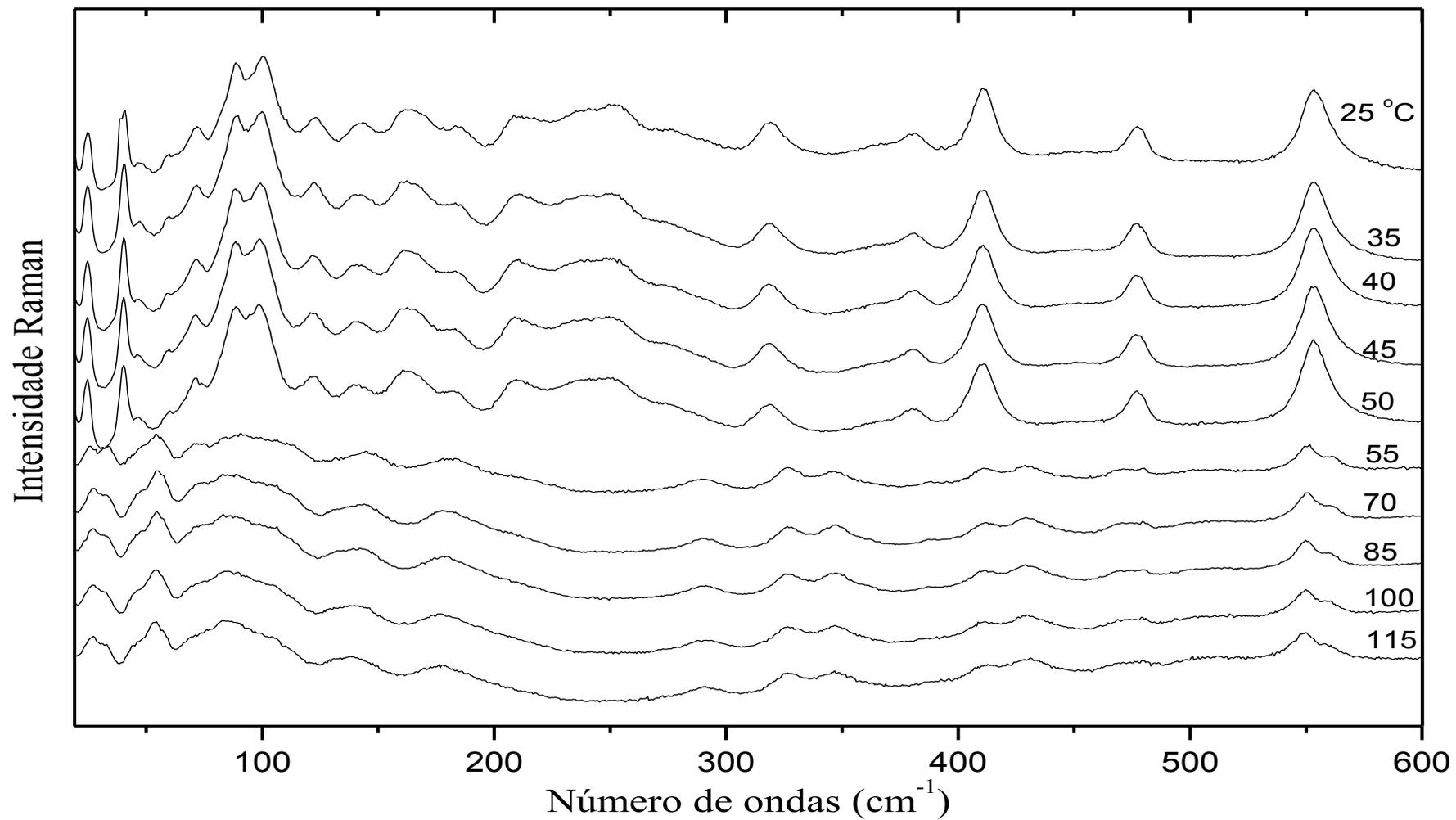


FIGURA 20: Espectro Raman em função da temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 18 a 600 cm<sup>-1</sup>.

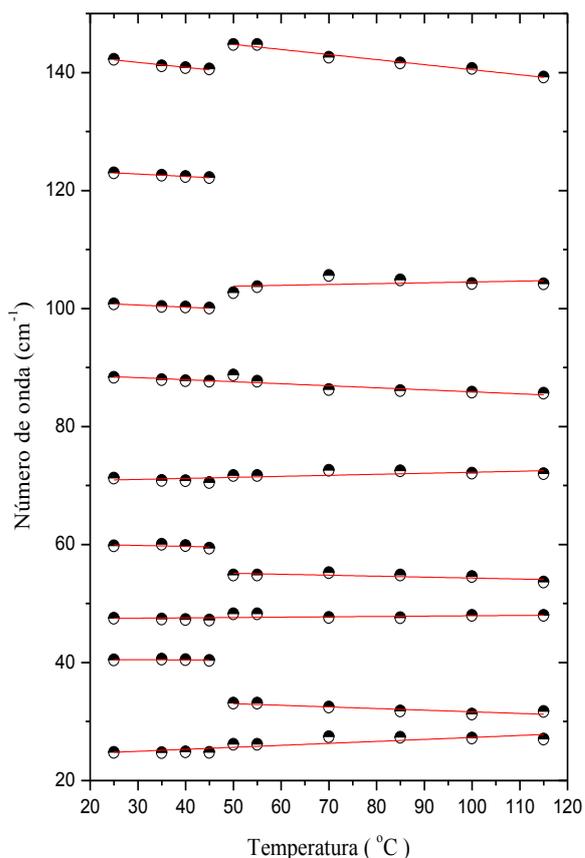


FIGURA 21: Gráfico do número de ondas obtidos no espectro Raman *versus* temperatura na região de 18 a 160  $\text{cm}^{-1}$  para amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

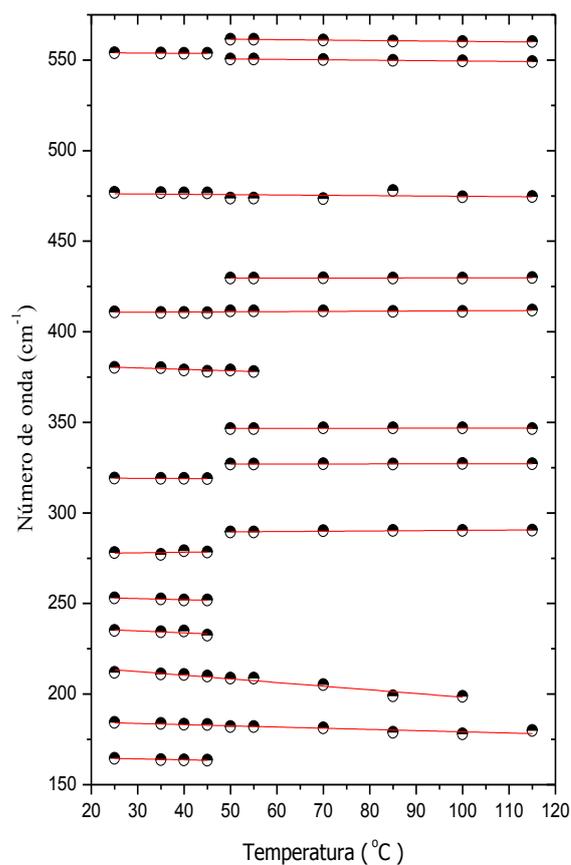


FIGURA 22: Gráfico do número de ondas obtidos no espectro Raman *versus* temperatura na região de 160 a 600  $\text{cm}^{-1}$  para amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

TABELA 11: Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região espectral de 25 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

$\omega_{\text{exp}}$	$25 \leq T \leq 55 \text{ } ^\circ\text{C}$		$55 \leq T \leq 115 \text{ } ^\circ\text{C}$		$\omega_{\text{exp}}$	$25 \leq T \leq 55 \text{ } ^\circ\text{C}$		$55 \leq T \leq 115 \text{ } ^\circ\text{C}$	
	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$		$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$
25	24	0,03	-	-	240	238	-0,10	-	-
41	40	0,00	34	-0,03	252	255	-0,06	-	-
46	47	0,00	-	-	277	277	0,03	289	0,02
60	60	-0,01	56	-0,02	319	319	-0,01	327	0,00
72	70	0,08	-	-	-	-	-	346	0,00
89	89	-0,03	-	-	381	382	-0,08	-	-
100	99	0,05	105	-0,00	411	410	0,01	-	-
123	124	-0,04	-	-	-	-	-	429	0,00
143	144	-0,08	149	-0,08	477	476	-0,02	-	-
163	166	-0,05	-	-	553	554	-0,02	552	-0,02
183	186	-0,06	-	-	-	-	-	563	-0,02
213	218	-0,20	-	-	-	-	-	-	-

#### 4.6.2.2 Região de 650 a 1195 $\text{cm}^{-1}$

Conforme já foi afirmado, no intervalo de 650 a 1195  $\text{cm}^{-1}$  do espectro vibracional está a maioria das vibrações dos esqueletos das moléculas, de modo que podemos inferir mudança de fase provocada pelo aumento da temperatura com base nos desaparecimentos e surgimentos de várias bandas desta região. A Figura 23 apresenta a evolução dos espectros Raman dos cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O desde a temperatura ambiente até os 115 °C. Podemos observar que igualmente à região dos modos externos, todas as bandas Raman que aparecem a temperatura ambiente se apresentam inalteradas com o acréscimo da temperatura até os 50 °C. O gráfico do número de onda *versus* temperatura,  $d\omega/dT$ , com os devidos ajustes lineares desta região está apresentado na Figura 24.

Observa-se que as bandas Raman 764 e 789  $\text{cm}^{-1}$ , ambas de baixas intensidades, anteriormente identificadas como modos vibracionais de deformações dos grupos  $\text{CO}_2^-$ , desapareceram do espectro em 55 °C. Deslocamentos para maior número de onda com suave alargamento na banda foi percebido no modo vibracional atribuído a estiramento da ligação C-N identificada pelo número de onda 1050  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman. Esse aumento no número de onda pode ter ocorrido devido as moléculas se rearranjarem na estrutura da célula unitária, após a perda de água de cristalização. A banda 935  $\text{cm}^{-1}$  também se deslocou suavemente para maiores números de onda e sofreu também diminuição de intensidade.

Enquanto algumas bandas Raman aumentaram seus números de ondas, por outro lado, deslocamentos das bandas Raman para menores números de onda foram observados nos números de onda 915 e 960  $\text{cm}^{-1}$ , que são modos vibracionais identificados como estiramentos das ligações C-C do esqueleto molecular. As bandas Raman 683 e 1073  $\text{cm}^{-1}$  desapareceram em torno de 55 °C e houve a formação de um dubleto a partir da banda 1007  $\text{cm}^{-1}$  originando as bandas 998 e 1010  $\text{cm}^{-1}$ . Outras bandas surgiram no espectro Raman em torno de 55 °C; algumas de baixas intensidades com números de onda de 664, 707 e 804  $\text{cm}^{-1}$  e outras de intensidades médias com números de ondas 846, 926, 973, 1028, 1133 e 1181  $\text{cm}^{-1}$ . A banda 804  $\text{cm}^{-1}$  foi classificada como modo vibracional *bending* do  $\text{CO}_2^-$  [6] e a banda 846  $\text{cm}^{-1}$  foi classificada como modo vibracional de torção do  $\text{NH}_3^+$  [21]. As bandas 926 e 973  $\text{cm}^{-1}$ , ambas foram identificadas como estiramentos das ligações C-C [6, 29], as bandas 664 e 707  $\text{cm}^{-1}$  identificamos como sendo modos *wagging* do grupo  $\text{CO}_2^-$  e as bandas 1133 e 1181  $\text{cm}^{-1}$ , ambas correspondentes a modos vibracionais *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ .

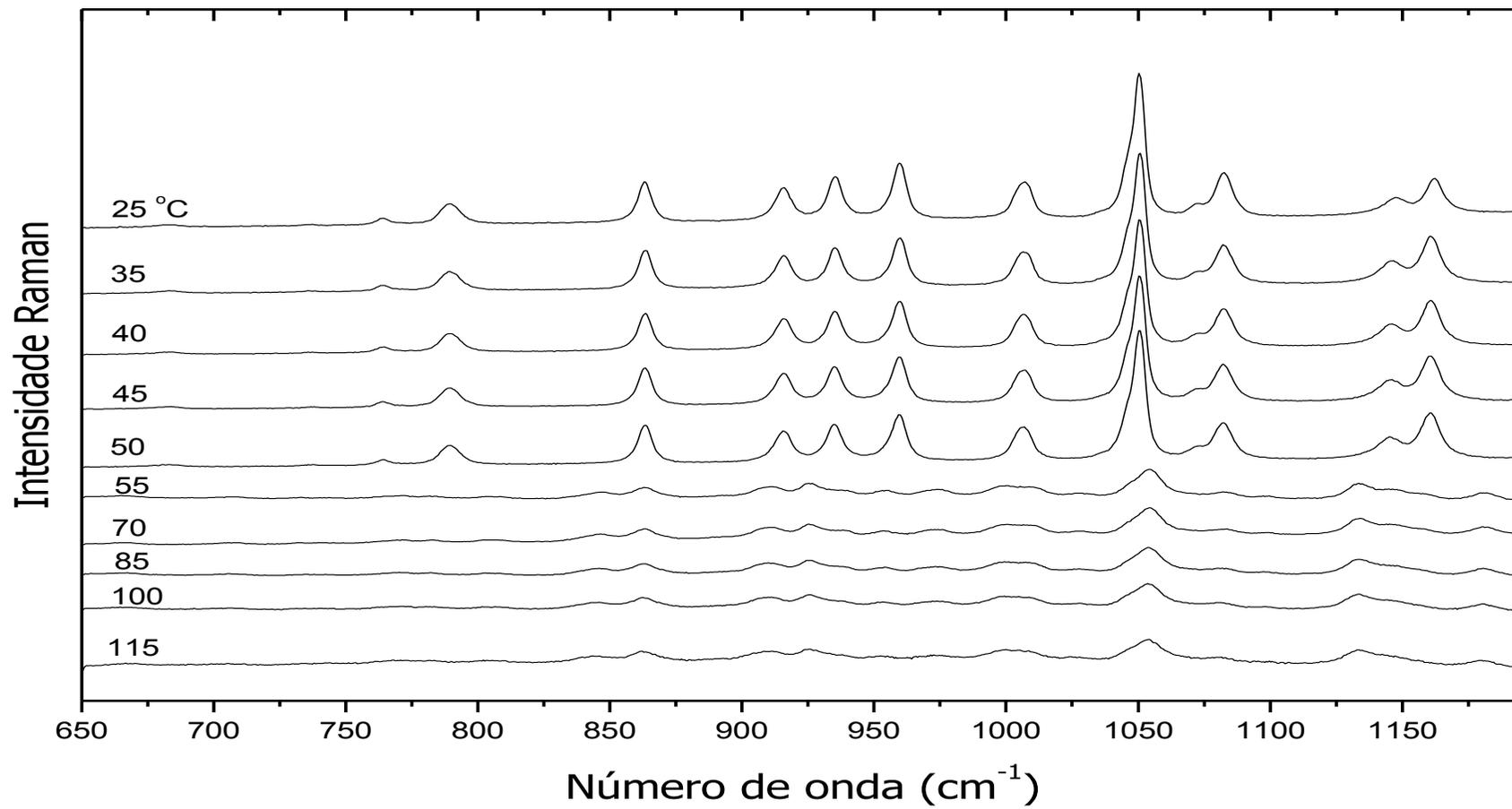


FIGURA 23: Espectro Raman em função da temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 650 a 1195 cm<sup>-1</sup>.

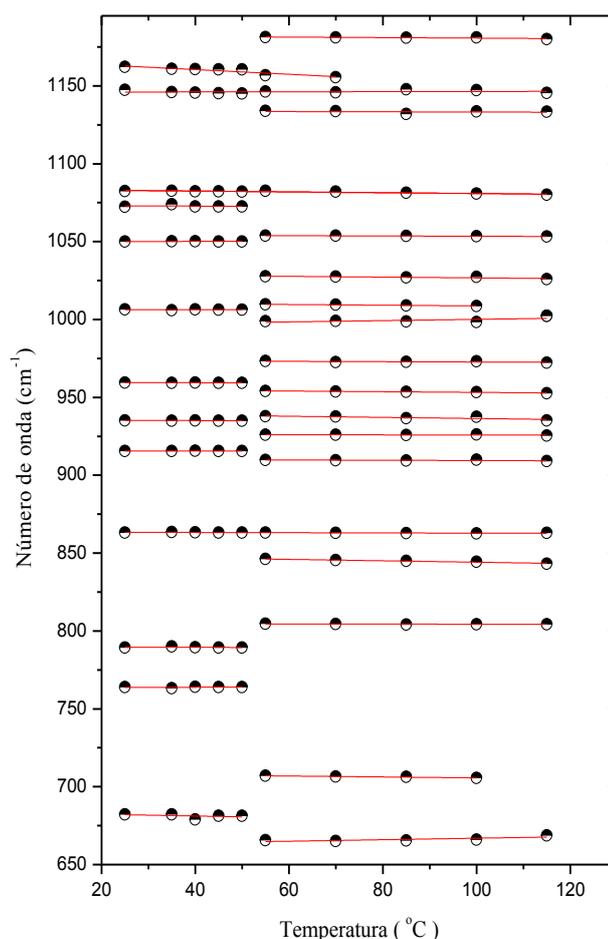


FIGURA 24: Gráfico do número de ondas obtidos no espectro Raman *versus* temperatura na região de 640 a 1195  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

O surgimento dos modos vibracionais do grupo  $\text{CO}_2^-$  pode ser associado a nova formação de ligação desse grupo em virtude da quebra da ligação de hidrogênio que esse grupo faz do tipo O(3) - H(18)...O(2) [70] com a molécula de água. Também se associa a desidratação da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O, os surgimentos das duas bandas do grupo amina uma vez que esses grupos fazem ligação com a molécula de água do tipo N(1)-H(1)...O(4) em condições ambiente. As demais bandas citadas anteriormente que surgiram associamos como estiramentos das ligações C-C. Uma banda com número de onda 810  $\text{cm}^{-1}$  é uma das bandas que surgem em 80 °C na referência [29] caracterizando a transição de fase no cristal da L-leucina. A banda 707  $\text{cm}^{-1}$  desapareceu no espectro Raman entre as temperaturas 97 e 107 °C. Na referência [29], os pesquisadores observaram que bandas com números de onda 919 e 926  $\text{cm}^{-1}$  diminuem suas intensidades quando o cristal está submetido a 80 °C formando um singleto, exatamente na temperatura de transição. Os coeficientes dos ajustes lineares para esse intervalo espectral estão mostrados na Tabela 12.

TABELA 12: Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega=\omega_0+\alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região espectral de 650 a 1200 cm<sup>-1</sup>.

$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	A
	<b>25 ≤ T ≤ 55 °C</b>		<b>55 ≤ T ≤ 115 °C</b>			<b>25 ≤ T ≤ 55 °C</b>		<b>55 ≤ T ≤ 115 °C</b>	
683	683	-0,05	-	-	1007	1006	-0,00	996	0,04
-	-	-	662	0,05	-	-	-	1011	-0,02
764	763	0,01	-	-	-	-	-	1016	-0,10
-	-	-	708	-0,03	-	-	-	1029	-0,02
-	-	-	805	0,00	1050	1050	0,00	1054	-0,01
-	-	-	849	-0,05	1073	1073	0,00	-	-
863	864	-0,01	-	-	1082	1083	-0,03	-	-
915	916	0,00	910	-0,01	-	-	-	1134	0,00
-	-	-	926	0,00	1147	1146	0,00	-	-
935	935	-0,01	940	-0,03	1162	1166	-0,15	-	-
960	960	0,00	955	-0,02	-	-	-	1182	-0,02
-	-	-	974	-0,01	-	-	-	-	-

#### 4.6.2.3 Região de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup>

Na Figura 25, é apresentada a evolução dos espectros Raman em função da temperatura para a região de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup>. Observa-se que com a elevação da temperatura, a partir de 25 °C, os espectros Raman só apresentam alterações em torno de 55 °C. Nesta temperatura pode-se observar que poucas bandas diminuíram suas intensidades e que algumas desapareceram como ocorreu com a banda 1241 cm<sup>-1</sup> identificada como torção do grupo CH<sub>2</sub>, a banda 1399 cm<sup>-1</sup> identificada como modos de vibração simétrica do grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup> [26], a banda 1576 cm<sup>-1</sup> classificada como deformação simétrica do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> acoplada ao modo de estiramento assimétrico do CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e também identificada como modo vibracional de deformação da molécula de água e a banda 1630 cm<sup>-1</sup> identificada como acoplamento das bandas de estiramentos assimétricos do grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup> com deformação do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Provavelmente, isso ocorre como consequência da quebra das ligações de hidrogênio entre os grupos NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e CO<sub>2</sub><sup>-</sup> com moléculas de água.

A banda 1417 cm<sup>-1</sup> na temperatura de 55 °C forma um dubleto em 1405 e 1412 cm<sup>-1</sup>. Já as bandas Raman 1442, 1457 e 1469 cm<sup>-1</sup> foram deslocadas para os números de onda 1449, 1466 e 1474 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A banda de número de onda 1333 cm<sup>-1</sup> identificada como modo vibracional *wagging* do CH<sub>2</sub>, a banda 1424 cm<sup>-1</sup> identificada como modo estiramento simétrico do CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e a banda 1584 cm<sup>-1</sup> identificada como modo estiramento assimétrico do CO<sub>2</sub><sup>-</sup> surgiram nesse mesmo valor de temperatura.

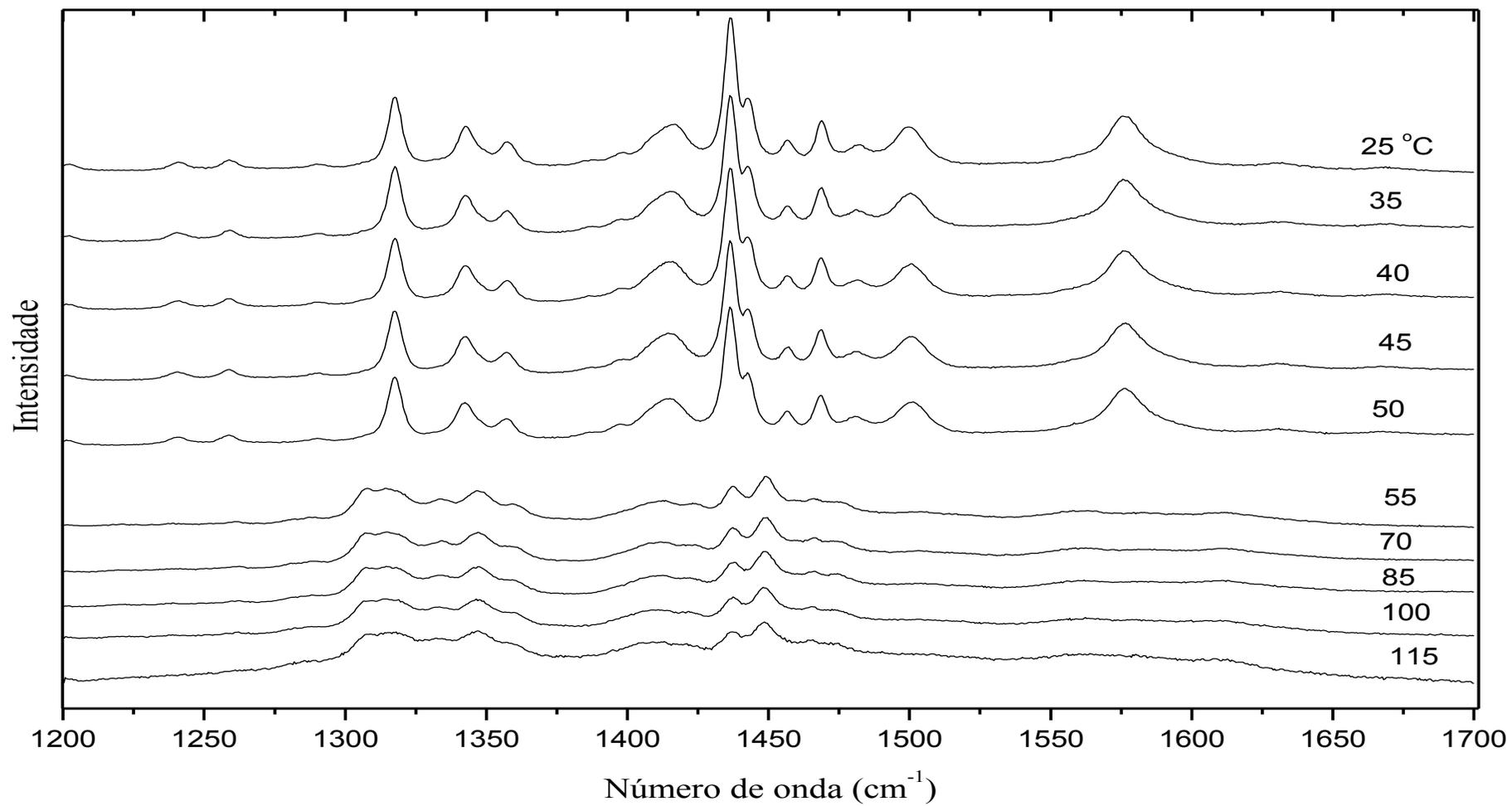


FIGURA 25: Espectro Raman em função da alta temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup>.

Pode-se observar ainda que em condição de temperatura ambiente, a banda Raman em  $1317\text{ cm}^{-1}$  identificada como modo *wagging* do  $\text{CH}_2$  apresenta-se como uma banda ligeiramente definida e de média intensidade quando comparada com as demais dessa região espectral, assim se mantendo até  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , essa banda mostra-se mais larga. Na referência [29], a L-leucina apresenta em condições ambiente um dubleto em  $1317$  e  $1324\text{ cm}^{-1}$ . E ao contrário do que ocorre com o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O, com a elevação da temperatura, essas bandas se tornam degeneradas em torno de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  na temperatura de transição do cristal. Os gráficos dos números de onda *versus* temperatura,  $d\omega/dT$ , estão mostrados nas Figuras 26 e 27 nos intervalos de  $1200$  a  $1375\text{ cm}^{-1}$  e de  $1375$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente e os coeficientes dos ajustes lineares desta região mostrados na Tabela 13.

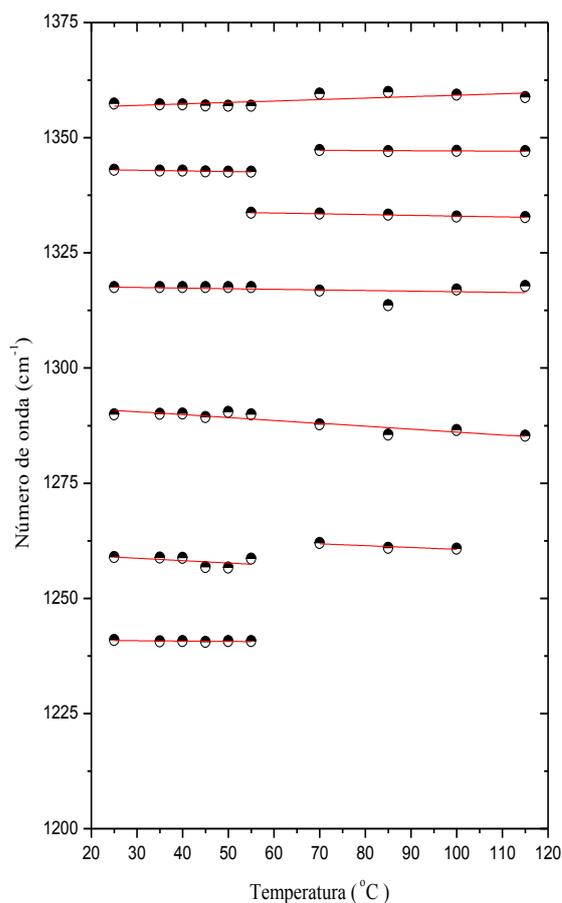


FIGURA 26: Gráfico do número de onda obtido no espectro Raman *versus* temperatura na região de  $1200$  a  $1375\text{ cm}^{-1}$  para a amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

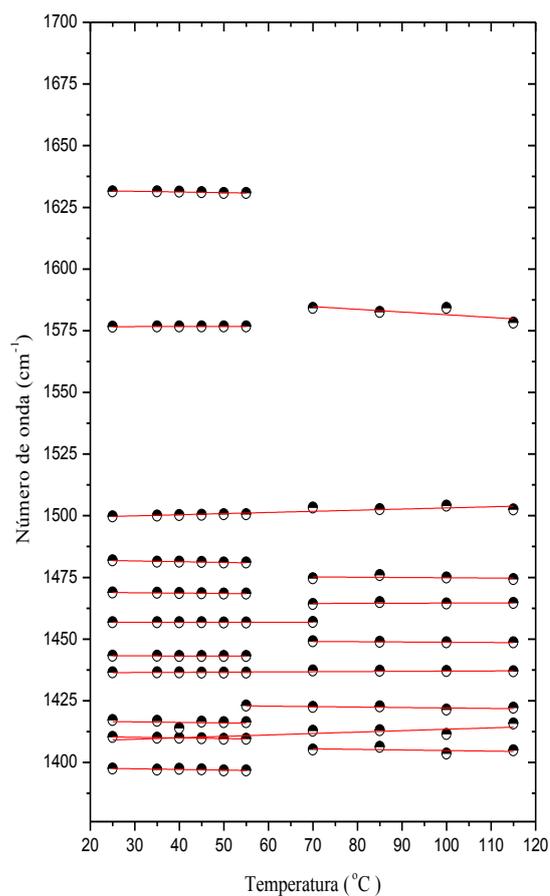


FIGURA 27: Gráfico do número de onda obtido no espectro Raman *versus* temperatura na região de  $1375$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  para a amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

TABELA 13: Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região espectral de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup>.

$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$
	25 ≤ T ≤ 55 °C		55 ≤ T ≤ 115 °C			25 ≤ T ≤ 55 °C		55 ≤ T ≤ 115 °C	
1241	1241	-0,01	-	-	-	-	-	1424	-0,01
1259	1256	0,05	1260	-0,05	1436	1436	0,00	-	-
1292	1292	-0,06	-	-	1442	1443	0,00	1449	-0,01
1317	1317	-0,01	-	-	1457	1457	0,00	1464	0,00
-	-	-	1334	-0,01	1469	1471	-0,06	1476	-0,01
1342	1343	-0,01	1347	0,00	1482	1482	-0,03	-	-
1358	1356	0,03	-	-	1500	1498	0,04	-	-
1399	1398	-0,02	-	-	1576	1576	0,00	1592	-0,11
1412	1411	-0,02	-	-	1630	1632	-0,03	-	-
1417	1417	-0,02	1407	0,05	-	-	-	-	-

#### 4.6.2.4 Região de 2850 a 3550 cm<sup>-1</sup>

Para efeito de discussão, o comportamento dos espectros Raman em função da temperatura dessa região espectral foi subdividido em dois intervalos; o primeiro se estendendo de 2850 até 3100 cm<sup>-1</sup> e o segundo de 3400 a 3550 cm<sup>-1</sup>. Ambos estão ilustrados nas Figuras 28 e 29, respectivamente. O intervalo entre 3100 e 3200 cm<sup>-1</sup> foi excluído do espectro por não haver registros de bandas Raman nesse intervalo.

No primeiro intervalo do espectro Raman, ou seja, entre 2850 e 3100 cm<sup>-1</sup>, a maioria das bandas observadas sofreu alterações em decorrência do aumento de temperatura somente a partir da temperatura de 55 °C. Por exemplo, a banda 2860 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibração do modo de estiramento simétrico do grupo CH<sub>2</sub>, depois de alcançada esse valor da temperatura sofreu um deslocamento para maior número de onda. Sob temperatura de 55 °C, as bandas 2997, 3009 e 3022 cm<sup>-1</sup> identificadas como modos de estiramentos simétricos do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e 3060 cm<sup>-1</sup>, identificada como modo de estiramento assimétrico também do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, desapareceram no espectro Raman, enquanto os modos vibracionais de estiramentos antissimétricos dos grupos CH<sub>2</sub> atribuídos no espectro Raman aos números de ondas 2896, 2918, 2935, 2948 e 2956 cm<sup>-1</sup> diminuíram suas intensidades, se transformando numa ampla banda com centros nos números de ondas 2909, 2930, 2959 e 2980 cm<sup>-1</sup>. As bandas 2948 e 2956 cm<sup>-1</sup>, também foram identificadas como bandas de estiramentos simétricos do NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Essa perda de intensidade foi atribuída como decorrência do espalhamento Raman ter diminuído devido aumento da temperatura.

As bandas Raman 3471 e 3496  $\text{cm}^{-1}$  permaneceram inalteradas durante a elevação de temperatura até alcançar 50 °C e desapareceram abruptamente na temperatura de 55 °C com a desidratação da amostra. A última dessas bandas foi observada por Petrosyan *et al.* [53] em torno de 3500  $\text{cm}^{-1}$  e identificada como uma ponte de hidrogênio que liga os átomos de oxigênio da água ao íon cloro, e a outra banda identificada como estiramento simétrico da água.

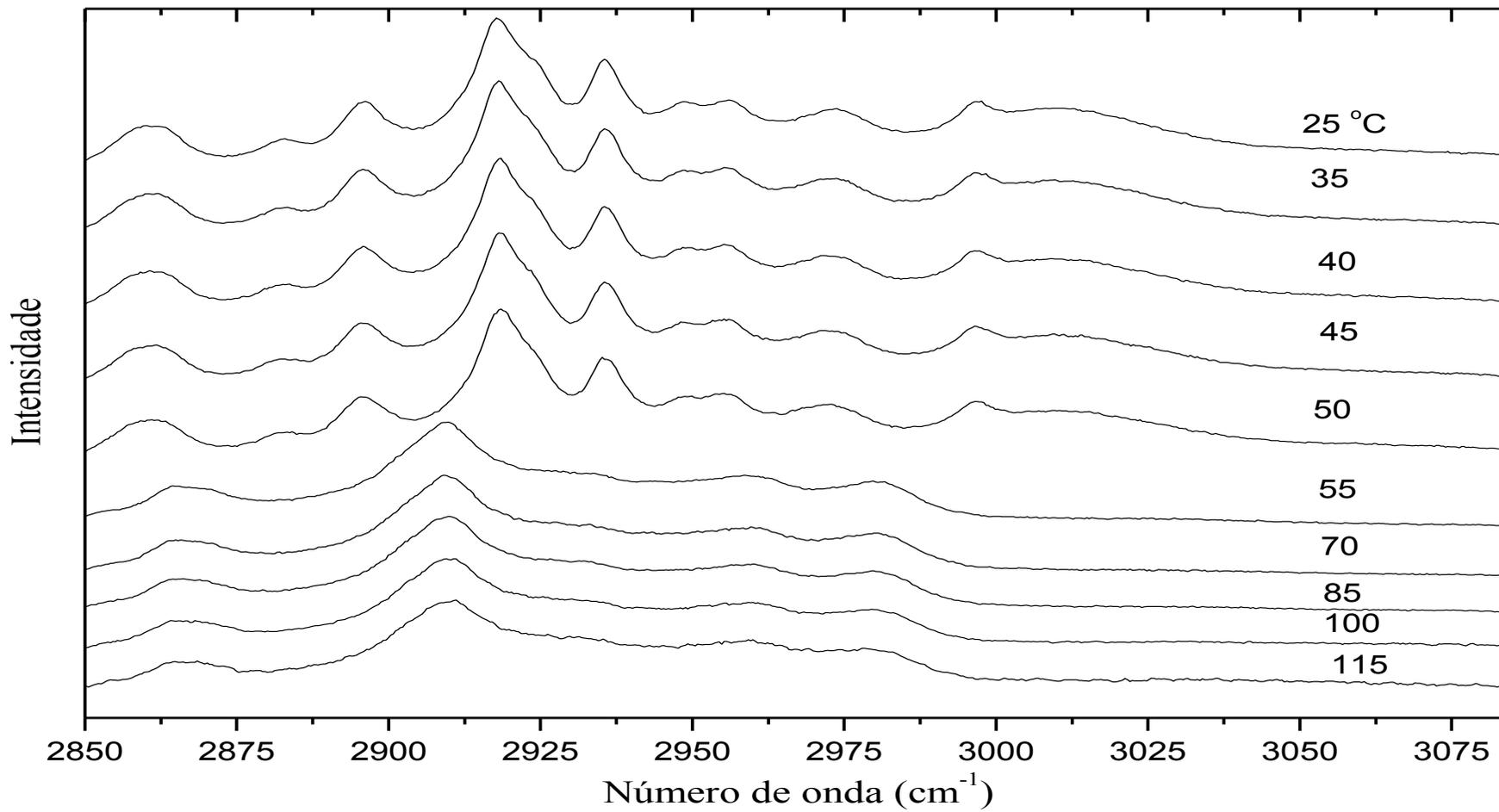


FIGURA 28: Espectro Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 2850 a 3100 cm<sup>-1</sup>.

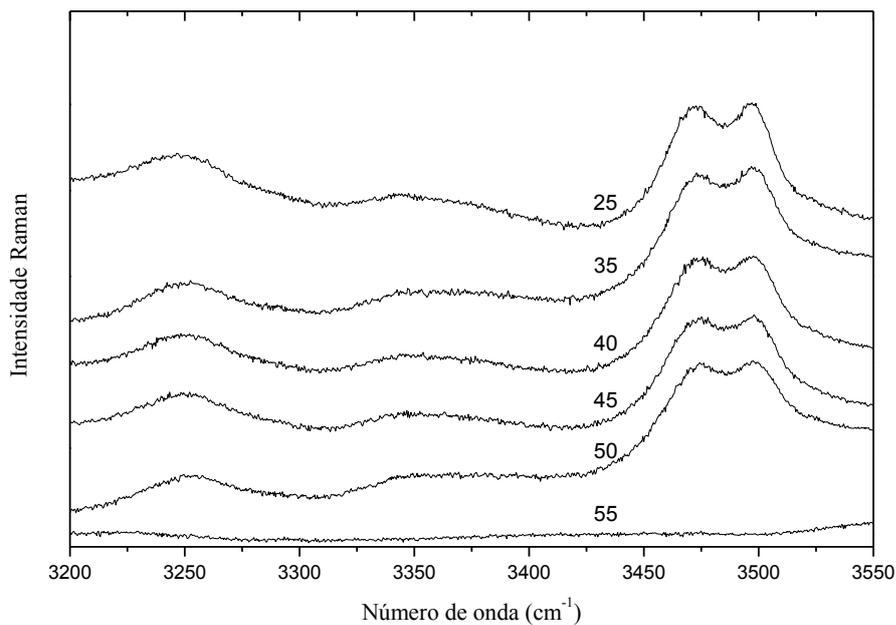


FIGURA 29: Espectros Raman em função da temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 3200 a 3550 cm<sup>-1</sup>.

O gráfico Raman de 2850 até 3600 cm<sup>-1</sup>,  $d\omega/dT$ , está mostrado na Figura 30 e os coeficientes dos ajustes lineares estão apresentados na Tabela 14.

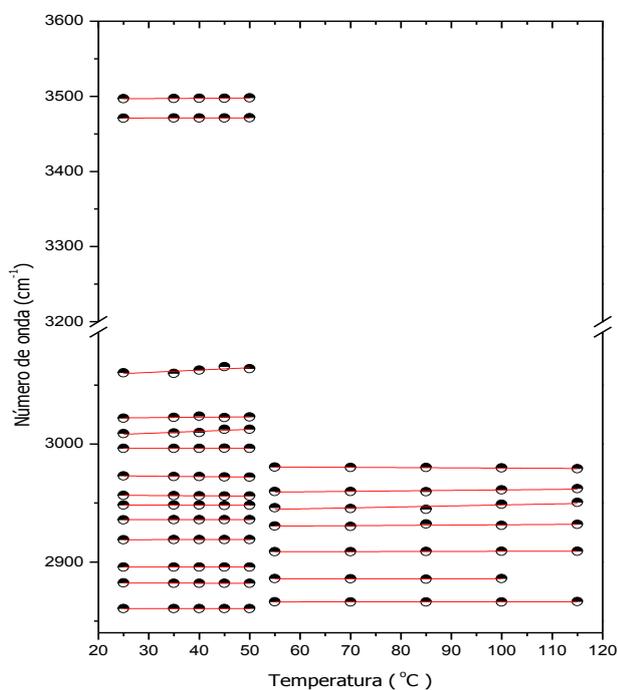


FIGURA 30: Gráfico do número de onda obtido no espectro Raman *versus* temperatura na região de 2850 a 3550 cm<sup>-1</sup> para o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

TABELA 14: Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região espectral de 2850 a 3500 cm<sup>-1</sup>.

$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$
	25 ≤ T ≤ 55 °C		55 ≤ T ≤ 115 °C			25 ≤ T ≤ 55 °C		55 ≤ T ≤ 115 °C	
2860	2860	0,00	2866	0,00	2997	2981	-0,02	2996	0,01
2883	2882	-0,01	2886	-0,00	3009	3004	0,16	-	-
2896	2896	0,00	2908	0,01	3022	3021	0,03	-	-
2918	2918	0,00	-	-	3060	3054	0,19	-	-
2935	2935	0,00	2929	0,02	3249	3243	0,01	-	-
2948	2948	-0,00	2947	0,01	3471	3470	0,01	-	-
2956	2957	-0,02	2957	0,04	3496	3495	0,01	-	-
2974	2974	-0,04	-	-	-	-	-	-	-

#### 4.6.3 Comparação com outros aminoácidos hidratados

Alguns aminoácidos ao serem cristalizados através de soluções aquosas acabam formando cristais hidratados. E a água na estrutura desses cristais tem papel decisivo na estabilidade dos mesmos em função de altas temperaturas. Como exemplos de aminoácidos hidratados podemos citar: L-prolina.H<sub>2</sub>O [73], DL-prolina.H<sub>2</sub>O [74], L-fenilalanina.H<sub>2</sub>O [75], L-serina.H<sub>2</sub>O [76], L-asparagina.H<sub>2</sub>O [77], L-ácido aspártico [78], DL-ácido glutâmico [79] e L-arginina.2H<sub>2</sub>O [80]. Alguns destes já tiveram a estabilidade de sua estrutura cristalina investigada em função de altas temperaturas. A L-arginina.HCl.H<sub>2</sub>O cristaliza-se em um sistema monoclinico com duas moléculas na célula unitária. Mukerji e colaboradores [26] observaram por medidas de TG e DTA que este cristal começa a perder a água estrutural a partir de 70° C. Gonçalves observou a L-arginina dihidratada [27] e observou que a desidratação deste cristal começa em 45° C e mesmo depois de 109° C uma pequena quantidade de água ainda resta na estrutura. Em um outro cristal hidratado de um aminoácido estudado pelo nosso grupo (DL- ácido glutâmico monohidratado) [81] observou-se que a água só deixa a estrutura depois de 125° C.

A L-asparagina monohidratada foi estudada por Bento e colaboradores [82] e verificou-se uma transição de fase em 90° C associada à saída de água da estrutura. Já a mesma amostra dopada com cromo [83] apresentou a transição apenas em 99° C. Menezes et al. [84] investigaram o cristal de L-asparagina monohidratado foi observado que o tempo de recozimento influencia a saída da água da estrutura. Estes autores verificaram que para um recozimento a 343 K são necessários 5 horas para toda a água sair da estrutura. Pesquisa semelhante foi realizada da L-isoleucina hidrocloreto monohidratada [85]. O ácido

glutâmico na forma DL também foi estudado em função de altas temperaturas [81] e observou-se que apenas em 125 °C a amostra tornou-se desidratada. Cristais de L-histidinato monohidratado também foram investigados [86] em que foi observado que ele mantém a água em sua estrutura até pelo menos em 130 °C. Por esses exemplos anteriores vemos que mais estudos serão necessários para elucidar o comportamento da água em função de altas temperaturas em aminoácidos.

#### 4.6.4 Experimentos infravermelho da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em função de altas e baixas temperaturas

Apresentamos e discutimos agora nos subtópicos subsequentes desta seção, o comportamento dos espectros de infravermelho em função de altas e baixas temperaturas para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

##### 4.6.4.1 Região de 350 a 900 cm<sup>-1</sup>

A Figura 31 apresenta o comportamento dos espectros de infravermelho do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O entre 350 e 900 cm<sup>-1</sup> no intervalo de 127 a - 153 °C. Os experimentos de alta e baixa temperatura foram realizados partindo da condição de temperatura de 27 °C. As Figuras 32 e 33, mostram os gráficos correspondentes para os números de ondas de infravermelho *versus* altas temperaturas,  $d\omega/dT$ , enquanto a Figura 34 apresenta o gráfico dos números de onda *versus* baixas temperaturas,  $d\omega/dT$ ; todos com seus ajustes lineares dos pontos experimentais para os modos desta região. Podemos observar a partir da Figura 31 que a banda de número de onda 473 cm<sup>-1</sup>, identificada como modo *rocking* do CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, diferente do que ocorreu no espectro Raman com a banda 477 cm<sup>-1</sup>; não apresentou nenhuma alteração sob aumento de temperatura. As bandas de números de onda 429 cm<sup>-1</sup> identificada como deformação do esqueleto [6, 50] e a banda 561 cm<sup>-1</sup>, identificada como *rocking* do CO<sub>2</sub><sup>-</sup> [53, 59], estão presentes no espectro infravermelho desde a temperatura ambiente e uma diminuição contínua de intensidade foi observada no infravermelho ao longo do aumento da temperatura para essas bandas. Estas duas bandas somente surgiram no espectro Raman após a saída da água, e no espectro infravermelho sua presença está desde o início provavelmente porque estes espectros foram obtidos sob condições de vácuo como explicado na seção 3.8 deste trabalho. A banda 503 cm<sup>-1</sup> associada

ao modo *rocking* do  $\text{CO}_2^-$  [7], após sofrer contínuo deslocamento para menor número de onda apresentou estabilidade constante a partir de 50 °C.

Podemos observar que os espectros infravermelho obtidos sob baixas temperaturas que as alterações para esta região espectral mais notáveis foram aumentos das intensidades e distinções de bandas. Assim ocorreram com as bandas 386, 391, 414, 429, 552, 561, 710, 735 e 744  $\text{cm}^{-1}$  que ficaram mais distintas e tiveram suas intensidades aumentadas substancialmente. As bandas 552 e 561  $\text{cm}^{-1}$ , foram identificadas anteriormente como modos vibracionais de torções do  $\text{NH}_3^+$  e *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ ; respectivamente, a bandas 710  $\text{cm}^{-1}$  identificada como modo *wagging* do  $\text{CO}_2^-$  e as duas bandas 735 e 744  $\text{cm}^{-1}$  como modos vibracionais *rocking* do  $\text{CH}_2$ . A banda 802  $\text{cm}^{-1}$  identificada como modo vibracional *bending* do  $\text{CO}_2^-$  e a banda 861  $\text{cm}^{-1}$  estão também entre as bandas que tiveram suas intensidades aumentadas com a diminuição da temperatura. O aumento da intensidade de bandas entre -253 e 102 °C, também foi observado nos modos de estiramentos das ligações C-C com números de onda 806 e 877  $\text{cm}^{-1}$  sob baixas temperaturas por Lima Jr. *et al.* [69] que estudaram monocristais de L-metionina. No entanto nenhuma mudança estrutural ou conformacional foi atribuída ao cristal devido essas alterações no espectro infravermelho.

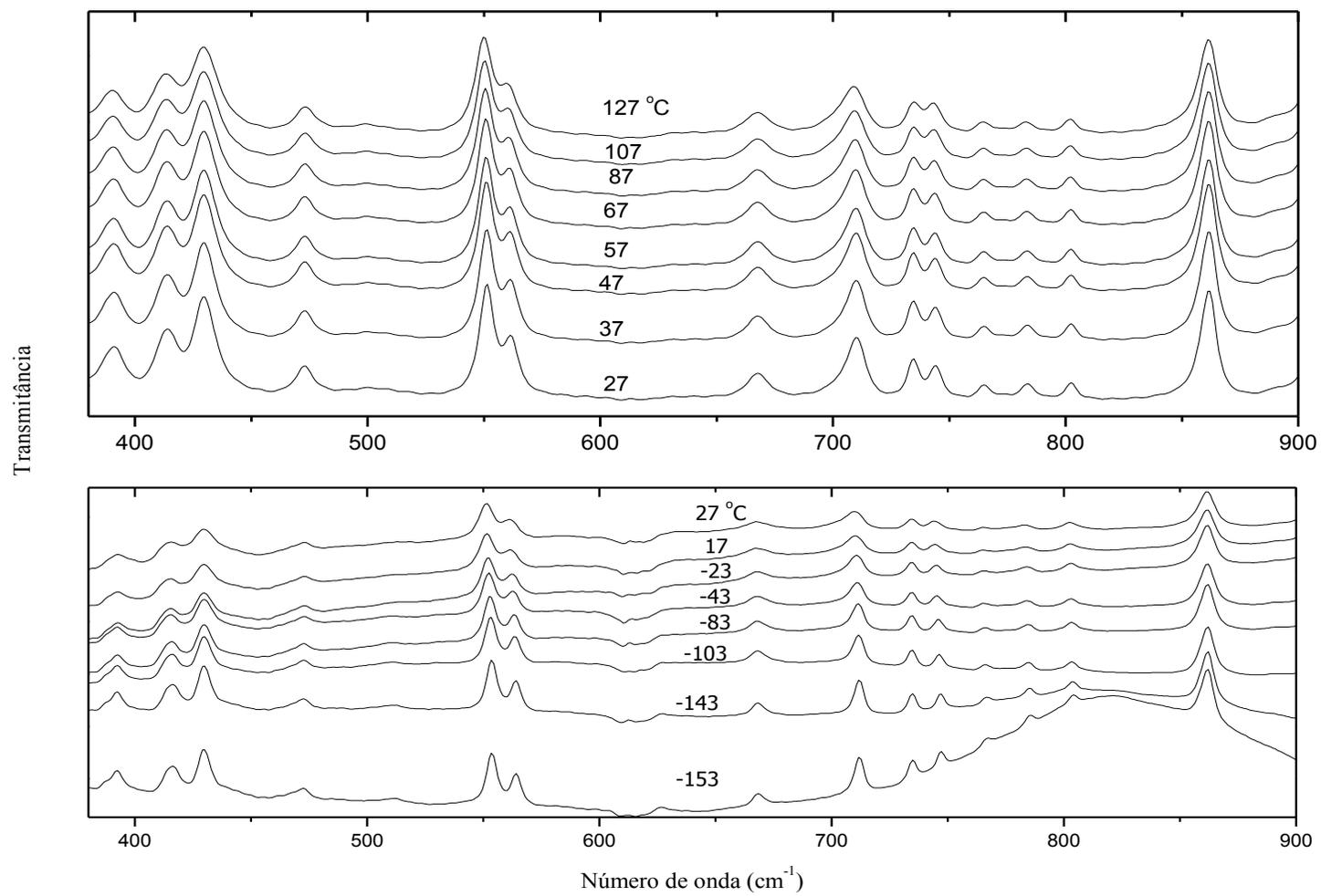


FIGURA 31: Espectros infravermelho em função de altas e baixas temperaturas do cristal L-Lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 350 a 900 cm<sup>-1</sup>.

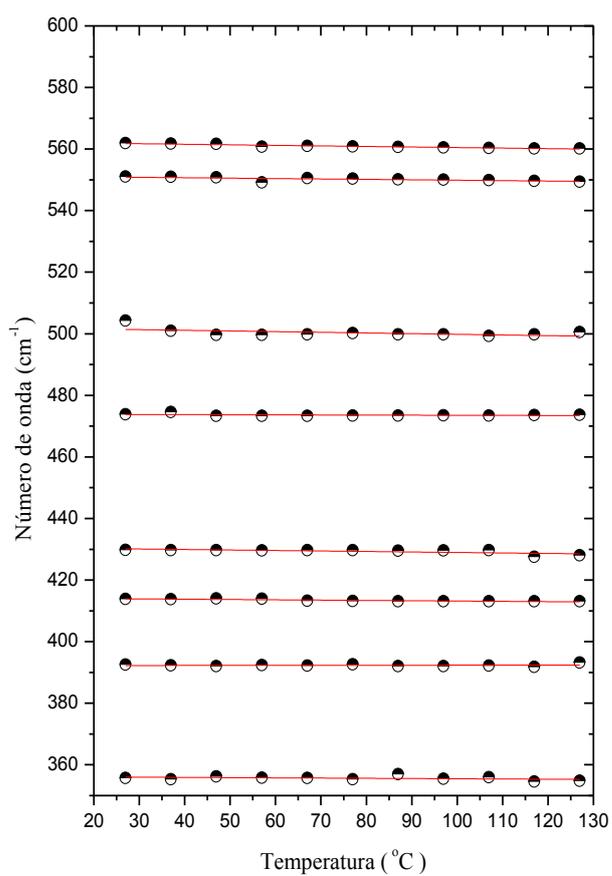


FIGURA 32: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* altas temperaturas na região de 350 a 600  $\text{cm}^{-1}$  para amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

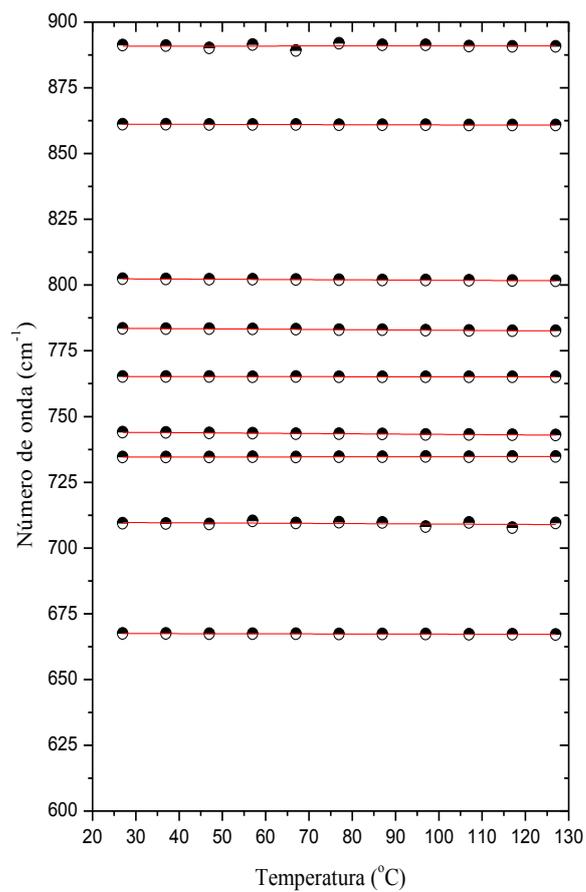


FIGURA 33: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* altas temperaturas da região de 600 a 920  $\text{cm}^{-1}$  para amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

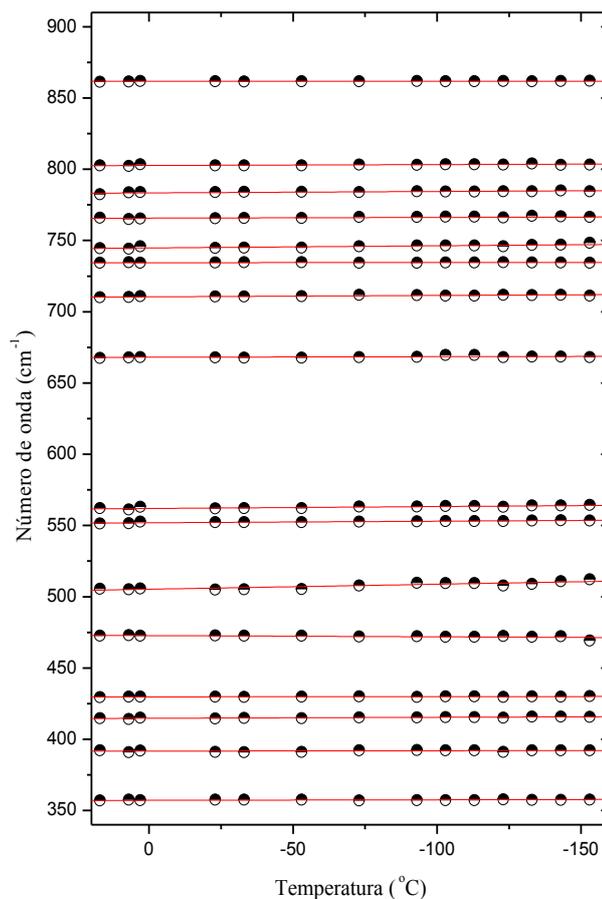


FIGURA 34: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas na região de 350 a 900  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

#### 4.6.4.2 Região de 900 a 1700 $\text{cm}^{-1}$

O espectro vibracional do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O em função da temperatura obtido por espectroscopia infravermelho no intervalo entre 127 e -153 °C está mostrado na Figura 35. Para esta região dos modos vibracionais as alterações em decorrência do aumento da temperatura foram apenas a formação do singlete em torno de 927  $\text{cm}^{-1}$  a partir de duas bandas de estiramentos das ligações C-C com os números de onda 925 e 929  $\text{cm}^{-1}$  entre 57 e 67 °C, uma alteração com a banda 1195  $\text{cm}^{-1}$  associada a deformações do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, em torno de 67 °C, que deslocou-se suavemente para menor número de onda e em 97 °C que surgiu a banda 1515  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O. Na referência [29], os pesquisadores observaram que bandas

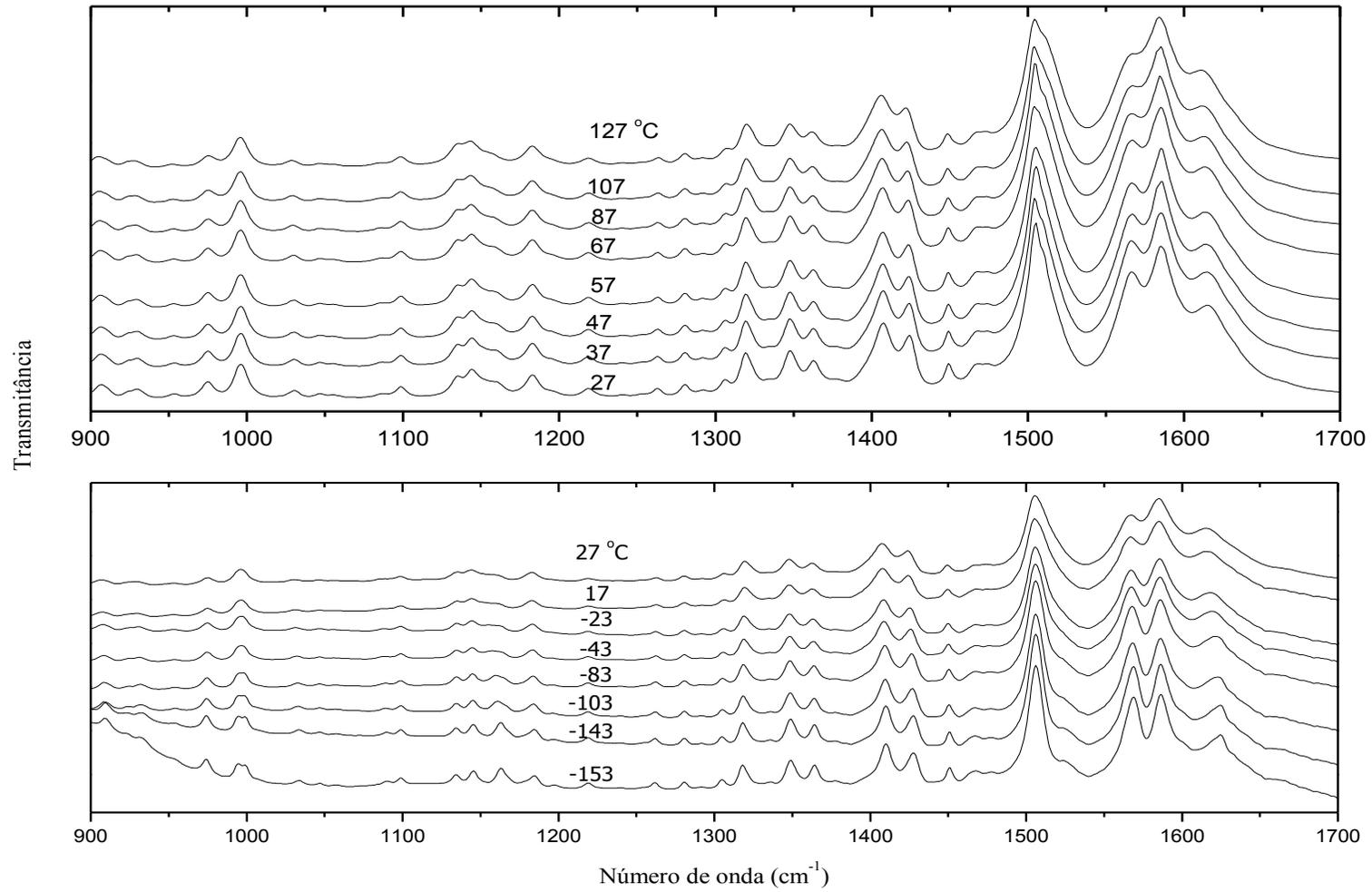


FIGURA 35: Espectros infravermelho em função de alta e baixa temperatura do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 900 a 1700 cm<sup>-1</sup>.

com números de onda 919 e 926  $\text{cm}^{-1}$  diminuem suas intensidades quando o cristal está submetido a 80 °C formando um singleto, exatamente na temperatura de transição desse cristal.

Os espectros infravermelho em função de baixas temperaturas do cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O para esse intervalo espectral apresentaram alterações mais relacionadas a definições de bandas, como ocorreram para as bandas dos modos de estiramentos simétricos do esqueleto com números de ondas 925 e 929  $\text{cm}^{-1}$  que em condições ambientes mostraram-se formando uma banda ampla de baixa intensidade e com a diminuição da temperatura essas bandas se tornaram mais distintas. Esse mesmo efeito foi observado com outras duas amplas bandas: uma que compreende os três números de ondas 1135, 1145 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  relacionados aos modos vibracionais *rocking* do NH<sub>3</sub><sup>+</sup> que em condições ambiente formam uma ampla banda de intensidade média e quando em baixas temperaturas ficaram mais distintas entre si. A outra ampla banda é formada pelos números de ondas 1567 e 1584  $\text{cm}^{-1}$  que são modos de estiramentos assimétricos do grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e pela banda 1616  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao modo de deformação do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> em condições ambiente e quando estão em baixas temperaturas também ficaram distintas.

Além das alterações apresentadas acima, as bandas 1160 e 1616  $\text{cm}^{-1}$  se deslocaram em direção a maiores frequências. Minkov *et al.* [36] associaram os deslocamentos dos modos vibracionais *bending* do NH<sub>3</sub><sup>+</sup> na direção de maiores números de ondas em função do decréscimo da temperatura devendo-se ao fortalecimento das ligações de hidrogênio que esse grupo participa. Os correspondentes gráficos dos seus números de ondas *versus* altas temperatura estão mostrados nas Figuras 36 e 37 e os ajustes lineares dos pontos experimentais dos números de ondas dessa região em função de baixas temperaturas estão mostrados nos gráficos  $d\omega/dT$  nas Figuras 38 e 39, nos intervalos de 900 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  e de 1200 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

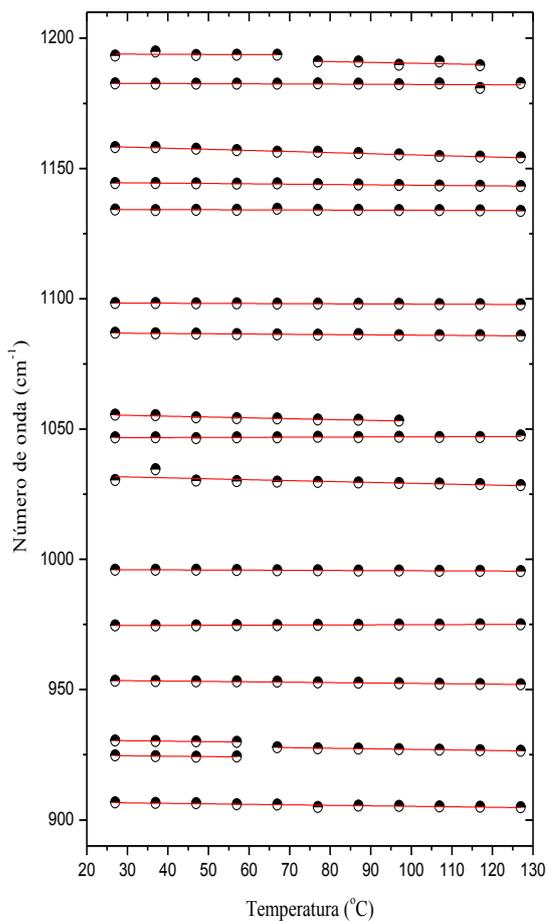


Figura 36: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho versus altas temperaturas na região de 900 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

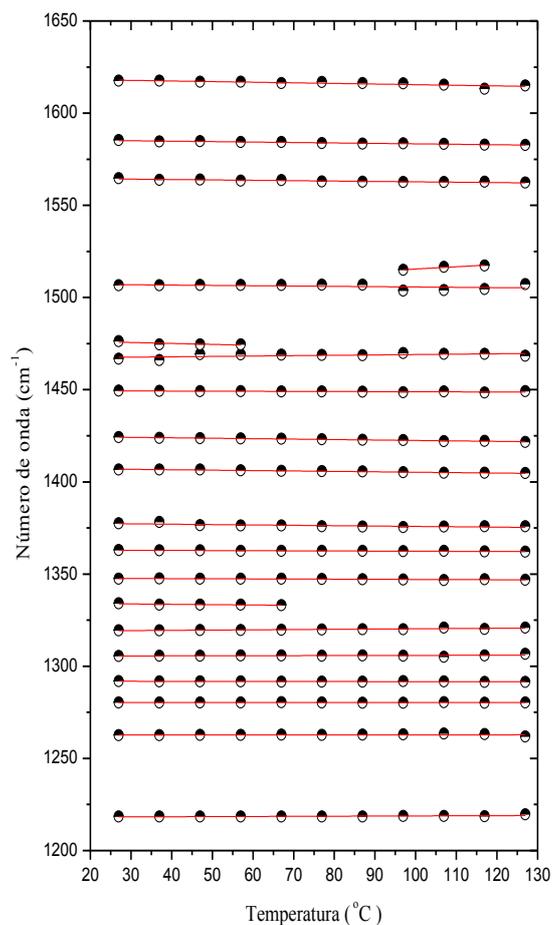


FIGURA 37: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho versus altas temperaturas na região de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

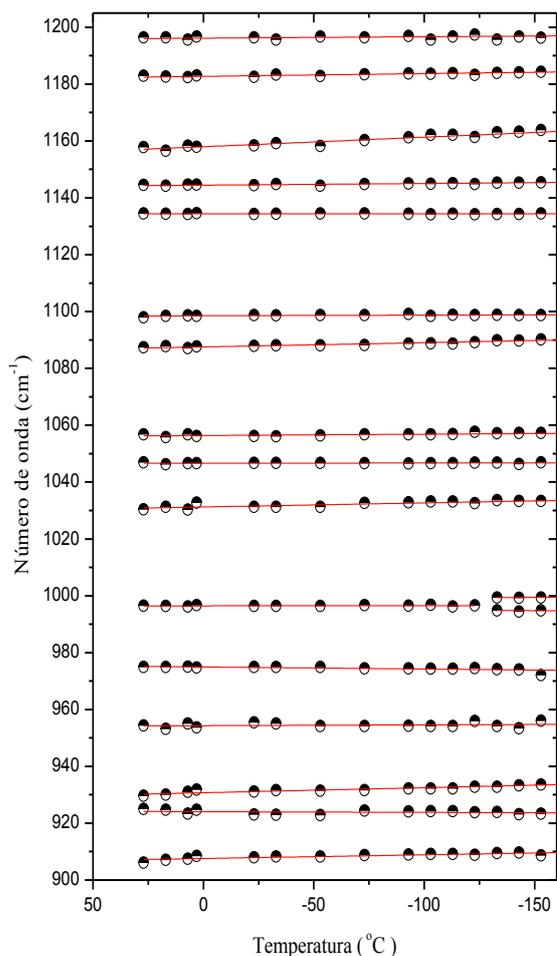


FIGURA 38: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas na região entre 900 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

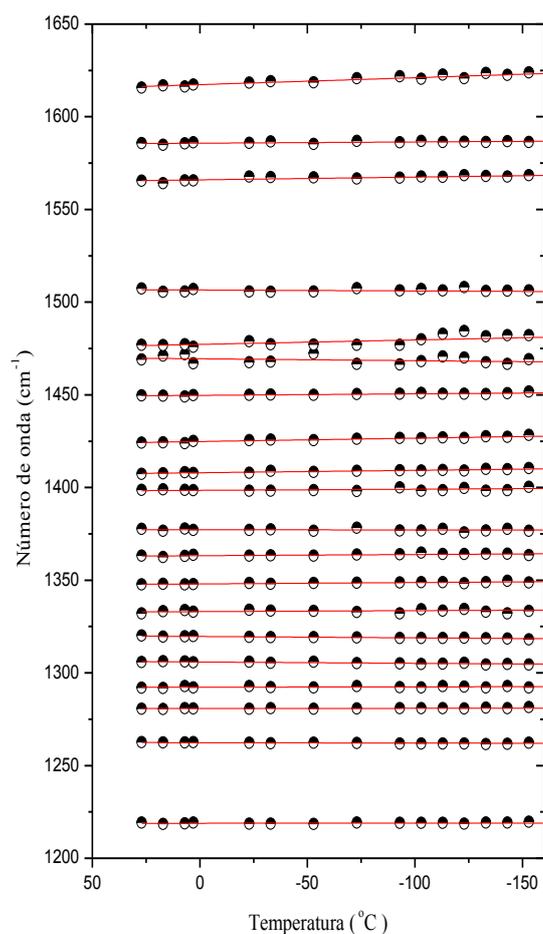


FIGURA 39: Gráfico do número de ondas obtido no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas na região entre 1200 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

#### 4.6.4.3 Região de 2850 a 3300 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros obtidos por espectroscopia infravermelho em função da temperatura para o cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O estão apresentados na Figura 40. As mudanças percebidas nos espectros infravermelho em decorrência do aumento da temperatura para essa região foram os deslocamentos suaves para menores números de ondas das bandas 2980 e 3002  $\text{cm}^{-1}$  após 67 °C, ambas identificadas como estiramentos simétricos do grupo  $\text{NH}_3^+$ .

Sob baixas temperaturas, os espectros obtidos apresentaram alterações significativas e estão relacionadas principalmente a definições de bandas. Podemos observar que em condições ambiente a maioria das bandas são praticamente indefinidas nesta região de altos números de ondas e enquanto sob baixas temperaturas, as bandas com número de onda 2865, 2870, 2902 e 2919  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram-se com a intensidade aumentada e sendo a

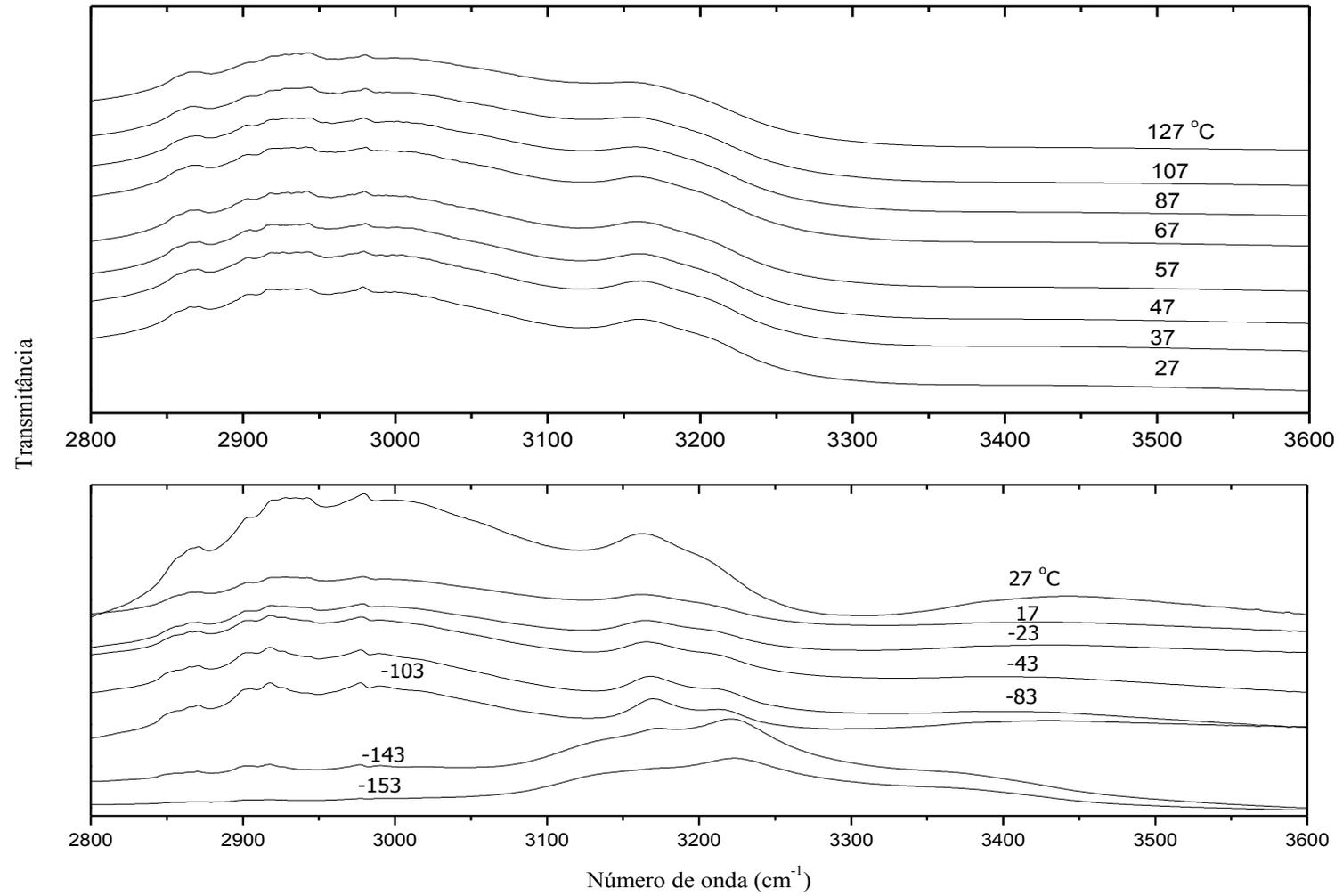


FIGURA 40: Espectros infravermelho em função de altas e baixas temperaturas do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O na região de 2850 a 3600 cm<sup>-1</sup>.

banda  $2870\text{ cm}^{-1}$  mais definida do que em condições ambiente. Sob baixas temperaturas encontram-se também distintos os números de ondas  $2980$  e  $2988\text{ cm}^{-1}$ . A primeira destas duas bandas, identificada como estiramento simétrico do grupo  $\text{NH}_3^+$  e a segunda, não estava ativa em condições ambiente antes mesmo do primeiro experimento de alta temperatura.

A ampla banda formada pelos números de ondas  $3162$  e  $3204\text{ cm}^{-1}$  em condições ambiente, durante todo o decréscimo da temperatura se deslocou em direção a maiores números de ondas e ficando os números de ondas mais distintos entre si. Os gráficos das frequências experimentais em função da temperatura para esta região de altos números de ondas estão mostrados nas Figuras 41 e 42. Observa-se também uma mudança na linha de base dos experimentos de baixas temperaturas. Acreditamos que esta alteração se deve pela absorção de água pela amostra, mas só outros experimentos poderão confirmar esta hipótese.

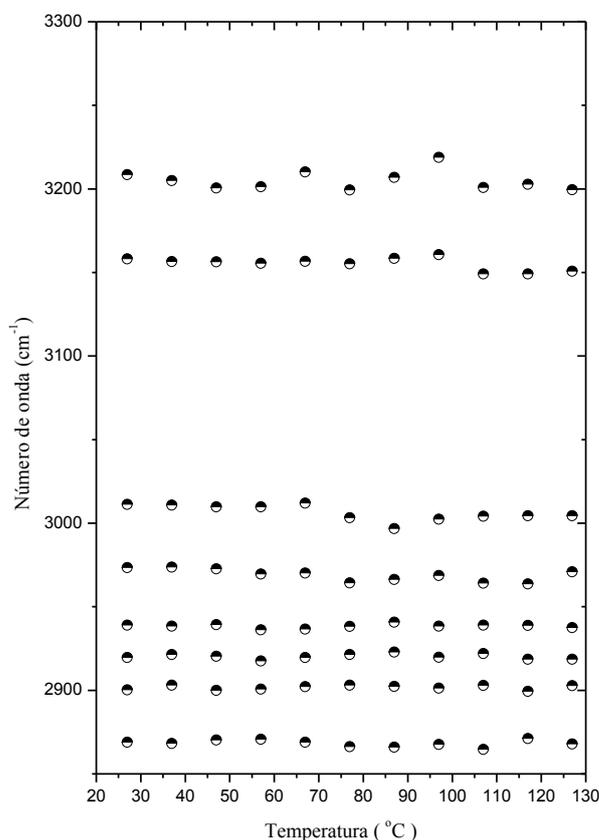


FIGURA 41: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* altas temperaturas na região entre  $2850$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  para a amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

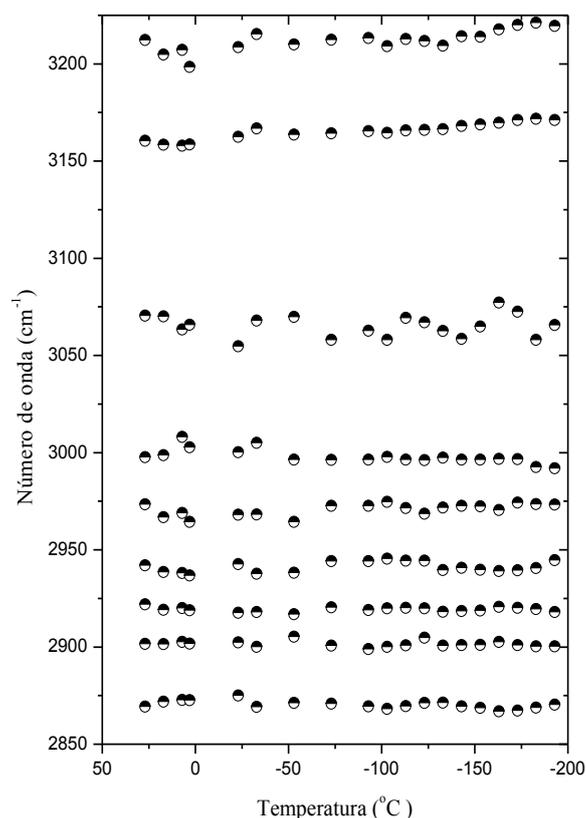


FIGURA 42: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas da região entre  $2850$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  para amostra de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O.

## 5 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DA DL-LISINA.HCL EM CONDIÇÕES AMBIENTE

No presente capítulo, apresentamos os resultados obtidos dos experimentos realizados com cristais de DL-lisina.HCl em condições ambiente.

### 5.1 Estrutura cristalina da DL-lisina.HCl

Outro complexo orgânico com lisina, ainda pouco estudado e menos até que a L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O, é o complexo DL-lisina.HCl cuja fórmula química é C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl, que também é um dos nossos objetos de pesquisas. O cristal de DL-lisina.HCl teve sua estrutura determinada pelos pesquisadores Bhaduri *et al.* [71] que identificaram esse cristal pertencendo ao sistema cristalográfico monoclinico do grupo espacial C<sub>2</sub><sup>2</sup> com quatro moléculas por célula unitária. Os pesquisadores Flaig *et al.* [13] também assim o identificaram usando a técnica de difração de raios-X, e os parâmetros de rede obtidos foram ligeiramente diferentes daqueles encontrados pela referência anterior. Os parâmetros da rede cristalina encontrados por ambos grupos de pesquisadores estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 15: Parâmetros de redes obtidos por difração de raios-X para o cristal DL-lisina.HCl.

Referência	Parâmetros de rede				Z	Grupo espacial	Sistema cristalográfico
	a	b	c	$\beta$			
[71]	a	9,26(2) Å	$\beta$	105,4(4)°	4	C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Monoclinico
	b	11,36(2) Å					
	c	8,66(2) Å					
[13]	a	9,157(1) Å	$\beta$	105,83(3)°			
	b	11,166(2) Å					
	c	8,547(1) Å					

A Figura 43, obtida a partir da referência [13], é uma representação da célula unitária do cristal de DL-lisina.HCl. Nota-se, a partir desta figura, que as quatro moléculas são interligadas e mantidas juntas por uma rede tridimensional de ligações de hidrogênio que envolve os grupos amins e carboxilatos das moléculas. Ao todo, são seis átomos de hidrogênio que estão ligados diretamente aos dois grupos de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> de cada molécula [71]. Duas destas ligações de hidrogênio intermoleculares ocorrem envolvendo o nitrogênio do

grupo amina ligado ao carbono- $\alpha$  pelas ligações N(1)-H(1)...O(2) e N(1)-H(3)...O(1) [13, 71]. Observa-se que os dois átomos de oxigênios dessas ligações pertencem a grupos carboxilatos de moléculas diferentes. Outra ligação de hidrogênio ocorre ligando o átomo de nitrogênio do grupo amina terminal com um átomo de oxigênio do grupo carboxilato de outra molécula, N(2) - H(15)...O(1) [13, 71].

Os ângulos das ligações entre os átomos e as distâncias interatômicas de cada molécula de lisina dentro da célula unitária do cristal de DL-lisina.HCl e estão listados nas

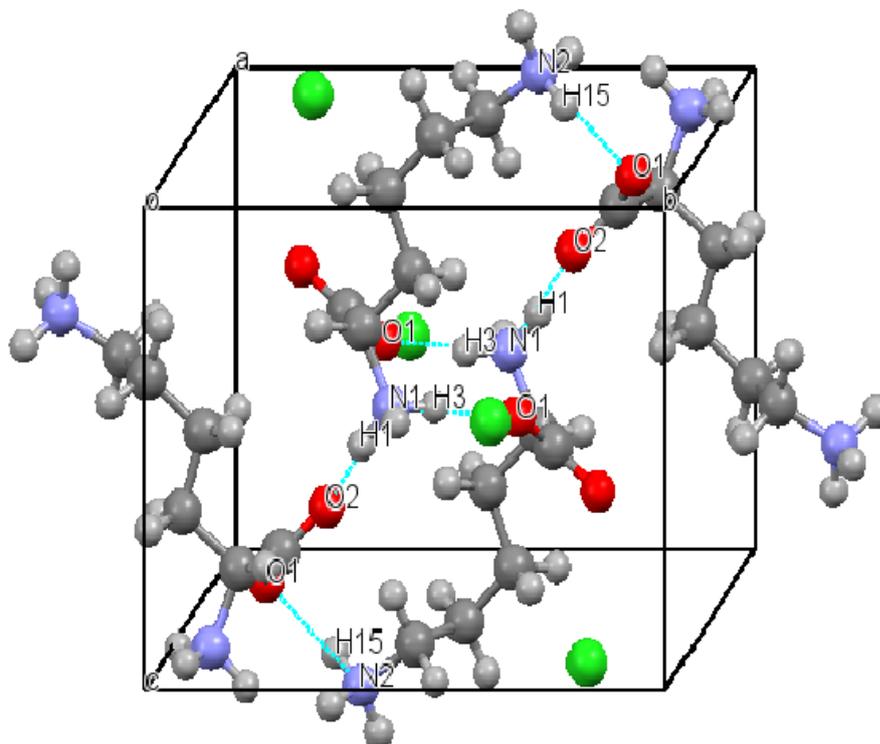


Figura 43: Célula unitária do cristal de DL-lisina.HCl [13].

Tabelas 16 e 17. Essas medidas foram obtidas através de experimentos de difração de raios-X também da referência [13].

TABELA 16: Ângulos das ligações do cristal DL-lisina.HCl [13].

Ligações	Ângulo (°)	Ligações	Ângulo (°)
O(1) - C(1) - O(2)	122,45	C(1) - C(2) - C(3)	110,39
O(1) - C(1) - C(2)	118,83	C(2) - C(3) - C(4)	114,22
O(2) - C(1) - C(2)	118,51	C(3) - C(4) - C(5)	112,89
N(1) - C(2) - C(1)	108,69	C(4) - C(5) - C(6)	112,06
N(1) - C(2) - C(3)	109,28	N(2) - C(6) - C(5)	110,06

TABELA 17: Comprimento das ligações químicas do cristal DL-lisina.HCl [13].

Ligações	Comprimento (Å)	Ligações	Comprimento (Å)
C(1) - O(2)	1,2632(9)	N(1)-H(3)	1,0400
C(1) - O(1)	1,2523(7)	N(2)-H(13)	1,0400
C(2) - C(1)	1,5336(6)	N(2)-H(14)	1,0397
N(2) - C(6)	1,4878(8)	N(2)-H(15)	1,0401
C(6) - C(5)	1,5215(6)	C(2)-H(4)	1,0924
C(5) - C(4)	1,5328(6)	C(3)-H(5)	1,0902
C(2) - N(1)	1,5324(8)	C(3)-H(6)	1,0899
C(3) - C(2)	1,5349(7)	C(4)-H(7)	1,0903
C(4) - C(3)	1,5296(7)	C(4)-H(8)	1,0902
N(1)-H(1)	1,0138	C(5)-H(9)	1,0900
N(1)-H(2)	1,0287	C(6)-H(11)	1,0906
C(5)-H(10)	1,0903	C(6)-H(12)	1,0900

A Tabela 18 a seguir mostra o comprimento das ligações de hidrogênio que ocorre interligando as moléculas dentro da célula unitária da DL-lisina.HCl.

TABELA 18: Comprimento das ligações de hidrogênio intermoleculares na célula unitária da DL-lisina.HCl [13].

Ligações	Comprimento (Å)	Ligações	Comprimento (Å)
Cl(1) - H(15)	2.171	O(1) - H(3)	1.820
Cl(1) - H(13)	2.141	O(2) - H(1)	1.798

Os pesquisadores Sharma *et al.* [72] estudaram, através de experimentos de raios-X, os complexos cristalinos sob as formas L e DL do aminoácido lisina com ácido adípico e verificaram as relações dos grupos dicarboxílicos com sua variabilidade, estequiometria e padrões de agregação. No trabalho citado, foi analisada a estrutura de cada um desses complexos em que foi observado que em ambos cristais, as moléculas do aminoácido apresenta os grupos aminos protonados e grupo carboxila desprotonado. Na estrutura da molécula do ácido adípico no complexo com DL-lisina, os grupos carboxilas são desprotonados em que a estequiometria entre o cátion carregado da lisina e o ânion adipato duplamente carregado é 2: 1. No complexo com a L-lisina, observou-se que apenas um dos grupos carboxilos na molécula de ácido adípico é desprotonada e carregada negativamente enquanto o outro permanece inalterado. A estequiometria nesse último complexo é de 1: 1.

Nenhum estudo por espectroscopia Raman e infravermelho sobre cristais de DL-lisina.HCl em condições ambiente ou sobre seu comportamento sob variação de parâmetros termodinâmicos foi encontrado na literatura anterior a esta pesquisa.

## 5.2 Difratoograma de raios-X da DL-lisina.HCl

O difratograma experimental do cristal de DL-lisina.HCl obtido em condições ambientes e também o calculado pelo método de Rietveld de refinamento de estrutura usando o *software REX powder diffraction versão 0.7.4* [63] está mostrado na Figura 44, abaixo.

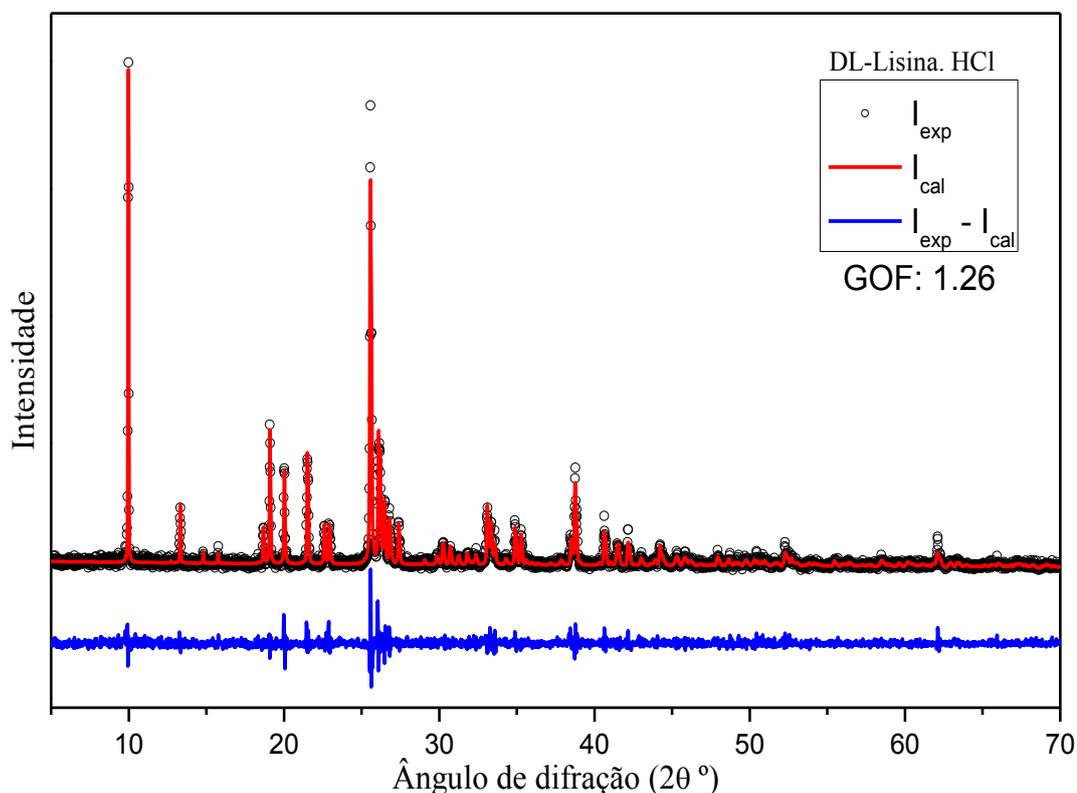


FIGURA 44: Difratoograma do pó do cristal DL-Lisina.HCl.

Podemos constatar a concordância no padrão de difração observado com o calculado pelo método empregado de modo que se confirma que os cristais obtidos são de DL-lisina.HCl e apresentam estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial  $C_2^2$  com quatro moléculas por célula unitária. Os R's indicadores de qualidade do refinamento ( $R_p = 20,0\%$ ,  $R_{exp} = 22,3\%$ ;  $R_{wp} = 28,1\%$ ;  $GoF = 1,26$ ) estão dentro dos limites aceitáveis,

confirmando portanto a ausência de fases secundárias. Os parâmetros de rede obtidos a partir desse refinamento foram  $a = 9,209(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,247(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,558(2) \text{ \AA}$  e  $\beta = 105,7529(4)^\circ$ , que estão de acordo com os valores publicados na literatura [13].

### 5.3 Teoria de grupo da DL-lisina.HCl

O cristal de DL-lisina.HCl, como já foi descrito anteriormente, cristaliza-se na estrutura monoclínica, grupo espacial  $C_2^2$  com quatro moléculas por célula unitária. Como a célula unitária do cristal DL-lisina.HCl possui 88 átomos [71], consequentemente apresenta 264 modos normais de vibração. Conforme já foi afirmado na seção 4.2, no grupo espacial  $C_2^2$  só existe sítios Wyckoff com simetria  $C_1$  cuja multiplicidade é 2. Logo, os 88 átomos da célula unitária da DL-lisina.HCl devem ocupar 44 sítios  $C_1$ , em que a representação total dos modos vibracionais de acordo com a tabela 3B obtida da referência [64] apresenta a representação irreduzível da forma  $\Gamma = 132A + 132B$ . De acordo com a tabela 3.15 da referência [65], subtraindo-se os modos acústicos obtemos a representação dos modos ópticos ativos no infravermelho e Raman:  $\Gamma = 131A + 130B$ .

### 5.4 Classificação dos modos Raman e infravermelho em condições ambientes

Apresentamos a seguir os espectros por região dos modos vibracionais obtidos para o cristal DL-lisina.HCl através das técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho. No experimento realizado através de espectroscopia Raman obtivemos os espectros com o cristal de DL-lisina.HCl em uma única direção de polarização, enquanto os espectros de infravermelho foram obtidos a partir de pastilhas feitas com o pó dos cristais. Cada intervalo do espectro Raman e infravermelho tem suas bandas atribuídas com base em elementos da literatura e apresentadas em quadros. A classificação destas bandas foi realizada por comparação com a frequência de bandas classificadas previamente em outros cristais de aminoácidos, principalmente com L-lisina.HCl.H<sub>2</sub>O. Não foi utilizada nenhuma referência com cristais de DL-lisina.HCl para esta classificação por não encontrarmos qualquer estudo que classificasse seus modos vibracionais.

Para análise em condições ambiente subdividimos cada espectro em quatro regiões. Os espectros obtidos por espectroscopia Raman têm seu primeiro intervalo compreendido entre 20 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , o segundo entre 650 e 1190  $\text{cm}^{-1}$ , o terceiro intervalo entre 1200 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  e o último compreendido entre 2850 e 3525  $\text{cm}^{-1}$ . Para o espectro

obtido por espectroscopia de infravermelho as regiões espectrais foram as seguintes: a primeira se estendendo de 350 até 600  $\text{cm}^{-1}$ , a segunda entre 650 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , a terceira de 1200 até 1700  $\text{cm}^{-1}$  e a última região espectral se estende de 2850 até 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Com base na referência [53] classificamos o intervalo de 1700 até 2850  $\text{cm}^{-1}$  para espectros obtidos por espectroscopia Raman e infravermelho como região de *overtones* e combinação de bandas.

#### 5.4.1 Região de 20 a 600 $\text{cm}^{-1}$

O intervalo espectral entre 20 e 600  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal de DL-lisina.HCl obtido por espectroscopia Raman e o espectro infravermelho da região compreendida entre 350 e 600  $\text{cm}^{-1}$  estão mostrados na Figura 45, respectivamente. O espectro Raman mostra duas regiões que apresenta modos vibracionais de naturezas diferentes. Uma região compreendida no intervalo que se estende de 20 até 162  $\text{cm}^{-1}$  que pertence a região dos modos translacionais, também chamados de região dos modos externos apresentando bandas definidas e com algumas de altas intensidades e a outra região, que se estende acima de 162 até 600  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última região compreende a região dos modos de deformação dos grupos  $\text{CO}_2^-$  e dos esqueletos das moléculas de DL-lisina.HCl, apresentando por sua vez, bandas mais largas e de baixa intensidade.

A região dos modos externos tem sua importância na análise espectral por ser utilizada, conforme afirmado na seção 4.3.1 no capítulo quatro, na elucidação das existências (ou não), de transições de fases ocorridas quando o cristal é submetido a alguma variação termodinâmica. A identificação das bandas do intervalo espectral de 20 a 600  $\text{cm}^{-1}$  está mostrada na Tabela 19. A região dos modos externos no espectro Raman da DL-lisina.HCl apresenta dez bandas com números de ondas 53, 73, 78, 84, 94, 112, 126, 140, 147 e 162  $\text{cm}^{-1}$  sendo a maioria deles de média intensidade. Na região dos modos internos desse espectro, as bandas 174, 198, 215 e 266  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas como vibrações de torção do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ , em conformidade com as referências [6, 34, 50]. As bandas 299, 347 e 404  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman e 358 e 411  $\text{cm}^{-1}$  no espectro infravermelho foram identificadas como modos vibracionais de deformação do esqueleto da molécula de DL-lisina.HCl de acordo com as referências [42, 60] e as bandas 515  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman, 517  $\text{cm}^{-1}$  no espectro infravermelho e 535  $\text{cm}^{-1}$  em ambos espectros foram classificadas como modos vibracionais *rocking* do  $\text{CO}_2^-$  seguindo a classificação das referências [29, 34].

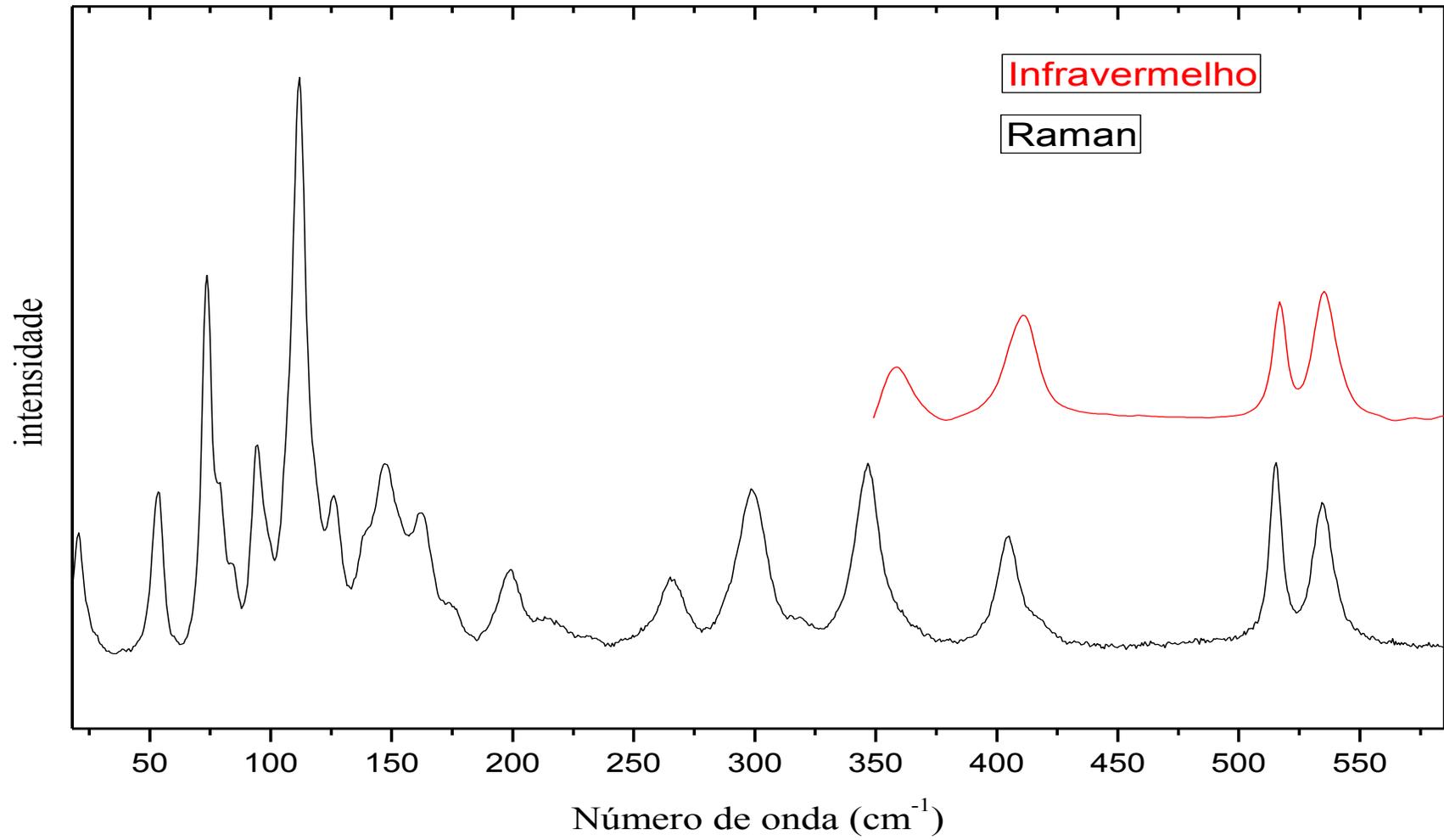


FIGURA 45: Espectro Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente na região de 20 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELA 19: Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho do cristal DL-lisina.HCl no intervalo de 20 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Identificação	Referências
Raman	Infravermelho		
53, 73, 78, 84, 94, 112, 126, 140, 147, 162,	-	Modos da rede	[6, 29, 34]
215	-	$\tau(\text{CO}_2^-)$	[6, 34, 50]
266, 299	-	$\delta(\text{esqueleto})$	[50]
347	358	$\delta(\text{esqueleto})$	[34, 31, 42]
404	411	$\delta(\text{esqueleto})$	[34, 59]
515, 535	517, 535	$\rho(\text{CO}_2^-)$	[6, 21, 34]

$\rho$ , *rocking*;  $\tau$ , torção;  $\delta$ , deformação.

#### 5.4.2 Região de 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$

O intervalo espectral que se estende de 650 a 1190  $\text{cm}^{-1}$  obtido por espectroscopia Raman e de 650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  obtido por espectroscopia infravermelho estão mostrados na Figura 46. O espectro Raman apresenta as bandas com intensidades mais elevadas que o espectro obtido por espectroscopia infravermelho. A maioria das vibrações presentes neste intervalo compreende modos vibracionais de estiramentos das ligações C-C que pertencem aos esqueletos das moléculas. Todas as bandas Raman e infravermelho estão identificadas na Tabela 20. As bandas Raman de números de ondas 674, 757, 786 e 805  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas como vibrações de deformações dos grupos  $\text{CO}_2^-$  de acordo com as referências [7]. As bandas infravermelho ativas para esses modos de vibração do grupo  $\text{CO}_2^-$  presentes no espectro apresentaram números de ondas 672, 762, 782 e 801  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas se apresentam de intensidades baixas comparadas com as bandas associadas a vibrações de estiramentos das ligações C-C.

Já as bandas no intervalo entre 861 e 1005  $\text{cm}^{-1}$  em ambos espectros foram identificadas como modos de estiramentos simétricos das ligações C-C,  $\nu_s(\text{C-C})$  segundo a classificação das referências [50, 53] e as bandas 1028 até 1069  $\text{cm}^{-1}$  em ambos espectros foram classificadas como estiramentos simétricos das ligações C-N. As bandas 1113, 1129 e 1145  $\text{cm}^{-1}$  em ambos os espectros e a banda com número de onda 1191  $\text{cm}^{-1}$  no espectro infravermelho correspondem a modos vibracionais *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\rho(\text{NH}_3^+)$  de acordo com as referências [6, 50, 53]. Pode se perceber na Tabela 20 que nesta região não há modos associados aos grupos  $\text{CH}_2$  para o cristal DL-lisina.HCl.

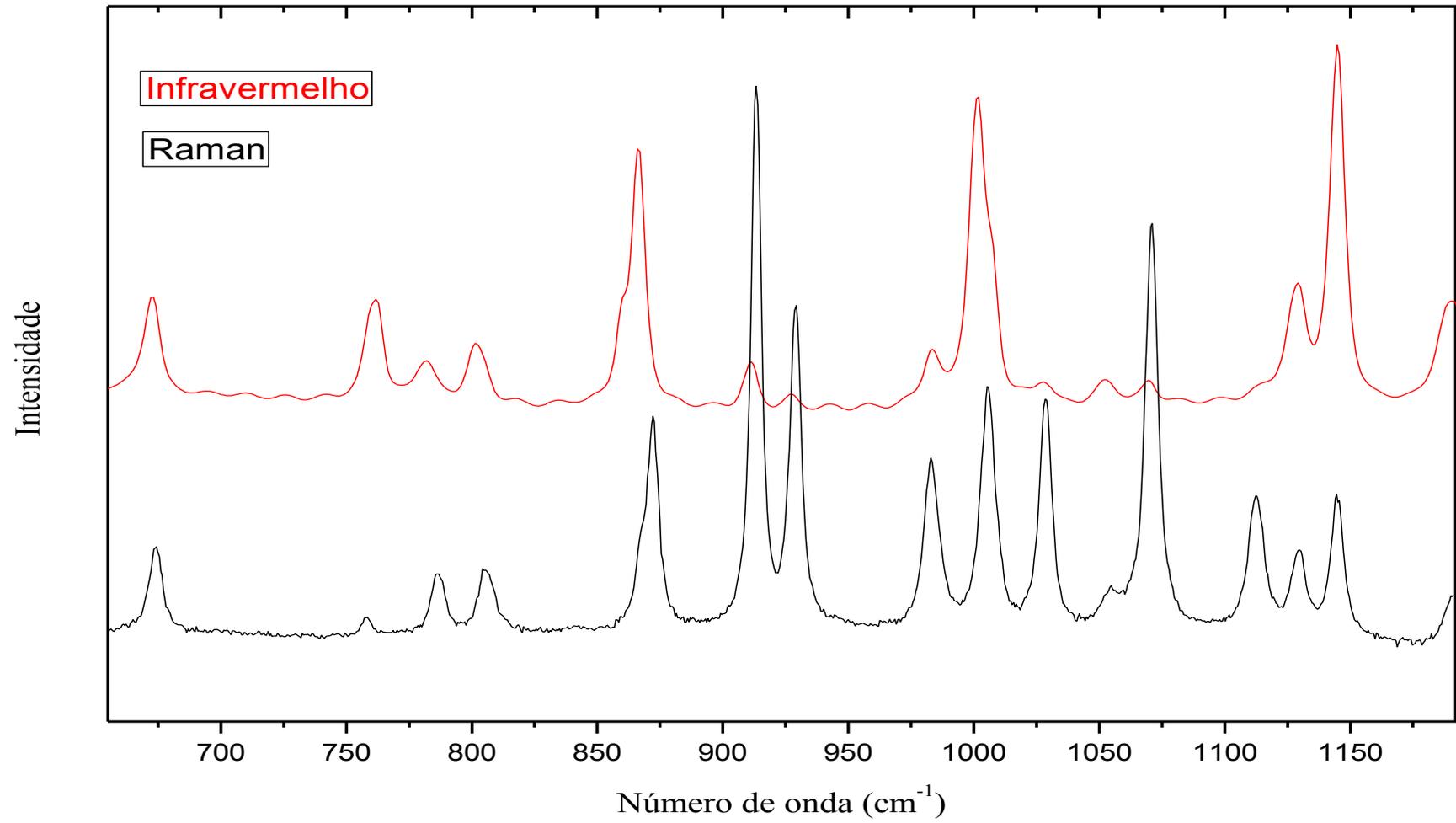


FIGURA 46: Espectros Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente em condições ambiente na região de 650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELA 20: Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho do cristal DL-lisina.HCl no intervalo de 650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Identificação	Referências
Raman	Infravermelho		
674	672	$\omega(\text{CO}_2^-)$	[53]
757	762, 782	$\delta(\text{CO}_2^-)$	[53]
786	-	$\rho(\text{CH}_2)$	-
805	801	$\delta(\text{CO}_2^-)$	[6]
872, 913, 929, 983, 1005	861, 866, 911, 928, 984, 1002	$\nu_s(\text{C-C})$	[50, 53]
1028, 1054, 1069	1028, 1052, 1069	$\nu_s(\text{C-N})$	[53]
1113, 1129, 1145	1113, 1129, 1145, 1191	$\rho(\text{NH}_3^+)$	[6, 50, 53]

$\omega$ , wagging;  $\rho$  rocking;  $\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\delta$ , deformação.

#### 5.4.3 Região de 1200 a 1650 $\text{cm}^{-1}$

O intervalo espectral de 1200 até 1650  $\text{cm}^{-1}$  obtidos por espectroscopia Raman e infravermelho em condição de temperatura e pressão ambiente está ilustrado na Figura 47 e suas presentes bandas estão identificadas na Tabela 21. Essa região é caracterizada pela presença de modos vibracionais de deformações dos grupos funcionais  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$  e pela presença de modos de vibrações de estiramentos dos grupos  $\text{CO}_2^-$ . As bandas associadas a modos vibracionais de torção dos grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\tau(\text{CH}_2)$ , com base na referência [53] foram identificadas nos números de onda 1225, 1275 e 1293  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman. O primeiro e o último modo vibracional são ativo também nos espectro infravermelho com os números de onda 1227 e 1292  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas Raman 1309, 1325, 1330 e 1344  $\text{cm}^{-1}$  foram classificadas como modos vibracionais *wagging* do grupo  $\text{CH}_2$ . Duas destas bandas, também estão ativas no espectro infravermelho com números de ondas 1331 e 1345  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda 1366  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman e observada no espectro infravermelho com número de onda 1367  $\text{cm}^{-1}$  foi identificada como modo vibracional de torção do grupo  $\text{NH}_3^+$  e observada também em estudos com cristais de monoclórato de L-lisina dihidratada pelos pesquisadores Krishnakumar *et al.* [50]. Também foram identificados como modos vibracionais de deformações do grupo  $\text{NH}_3^+$ , os números de onda Raman 1470,

1525, 1556, 1571 e 1595  $\text{cm}^{-1}$ . Os correspondentes modos de deformações assimétricas no espectro infravermelho apresentaram mais bandas nesse intervalo. De modo que esses estão ativos com números de ondas 1471, 1515, 1529, 1568, 1577 e 1599  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas com números de onda 1398, 1423 e 1619  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman as bandas 1397, 1421, 1614 e 1638  $\text{cm}^{-1}$  no espectro infravermelho foram identificados como estiramentos do  $\text{CO}_2^-$ . Sendo que apenas os modos 1614 e 1638  $\text{cm}^{-1}$  são de estiramentos assimétricos, conforme as referências [50, 53].

A banda 1456  $\text{cm}^{-1}$  em ambos espectros Raman e infravermelho, e a banda 1481  $\text{cm}^{-1}$  ativa no espectro infravermelho e com número de onda 1484  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman, com base nos trabalhos de Mary *et al.* [61] que investigaram cristais de nitrato dicloridratado de L-lisina *L-lysiniium* correspondem a modos vibracionais de deformação do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ .

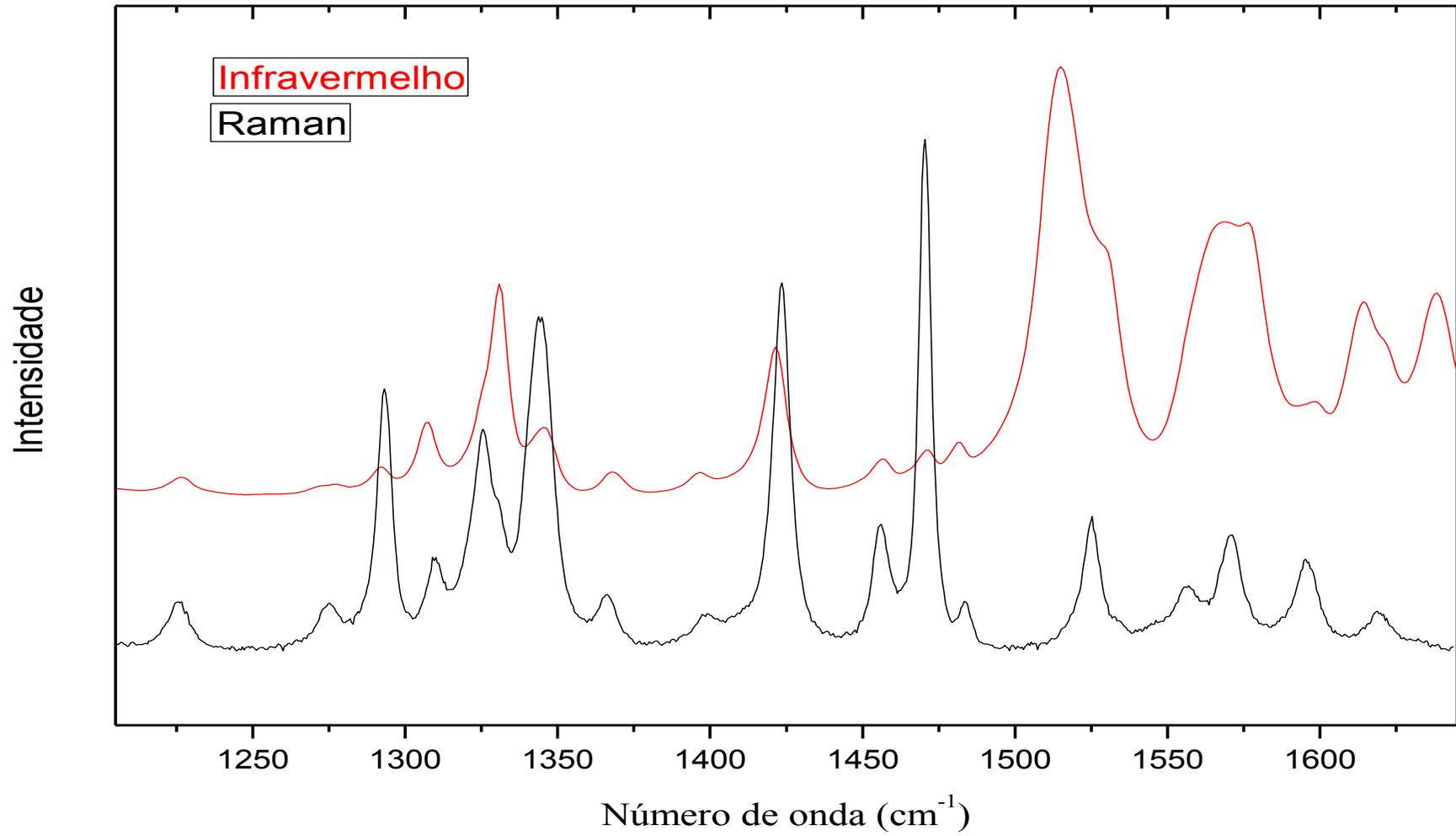


FIGURA 47: Espectro Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente na região de 1200 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELA 21: Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho do cristal DL-Lisina.HCl ambiente no intervalo de 1200 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Identificação	Referências
Raman	Infravermelho		
1225, 1275, 1293	1227, 1275, 1292	$\tau(\text{CH}_2)$	[53]
1309, 1325, 1330, 1344	1307, 1331, 1345	$\omega(\text{CH}_2)$	[53]
1366	1367	$\tau(\text{NH}_3^+)$	[50]
1398, 1423	1397, 1421	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$	[29, 53, 57]
1456	1456	$\delta_s(\text{CH}_2)$	[50, 61]
1470	1471	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$	[50]
1484	1481	$\delta_s(\text{CH}_2)$	[53]
1525	1515	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$	[21, 29, 52, 57, 58]
1556, 1571, 1595	1529, 1568, 1577, 1599	$\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$	[52]
1619	1614, 1621	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$	[53]
-	1638	$\delta_s(\text{NH}_3^+),$ $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$	[50, 53]

$\tau$ , torção;  $\omega$ , wagging;  $\delta_s$  deformação simétrica;  $\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\delta_s$  deformação simétrica;  $\nu_{as}$ , estiramento assimétrico.

#### 5.4.4 Região de 2850 a 3300 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 48 mostra os espectros desta região obtidos por espectroscopia Raman e infravermelho. A identificação das suas bandas está apresentada na Tabela 22. A presença das bandas dos grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{CH}_2$  são as únicas registradas neste intervalo espectral. De modo que as bandas Raman com números de ondas 2867 e 2882  $\text{cm}^{-1}$  foram classificadas como modos de estiramentos simétricos do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , enquanto as bandas com números de ondas 2909, 2920, 2939, 2946, 2962 e 2991  $\text{cm}^{-1}$ , foram identificadas de acordo com a referência [53] como modos vibracionais de estiramentos assimétricos do grupo  $\text{CH}_2$ . No espectro infravermelho, os modos vibracionais de estiramentos assimétricos do grupo  $\text{CH}_2$  são ativos com os números de ondas 2905, 2943 e 2988  $\text{cm}^{-1}$ . A banda Raman de número de onda 2963  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas infravermelho com números de ondas 2969, 3015, 3104 e 3145  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas como estiramentos simétricos do grupo  $\text{NH}_3^+$ .

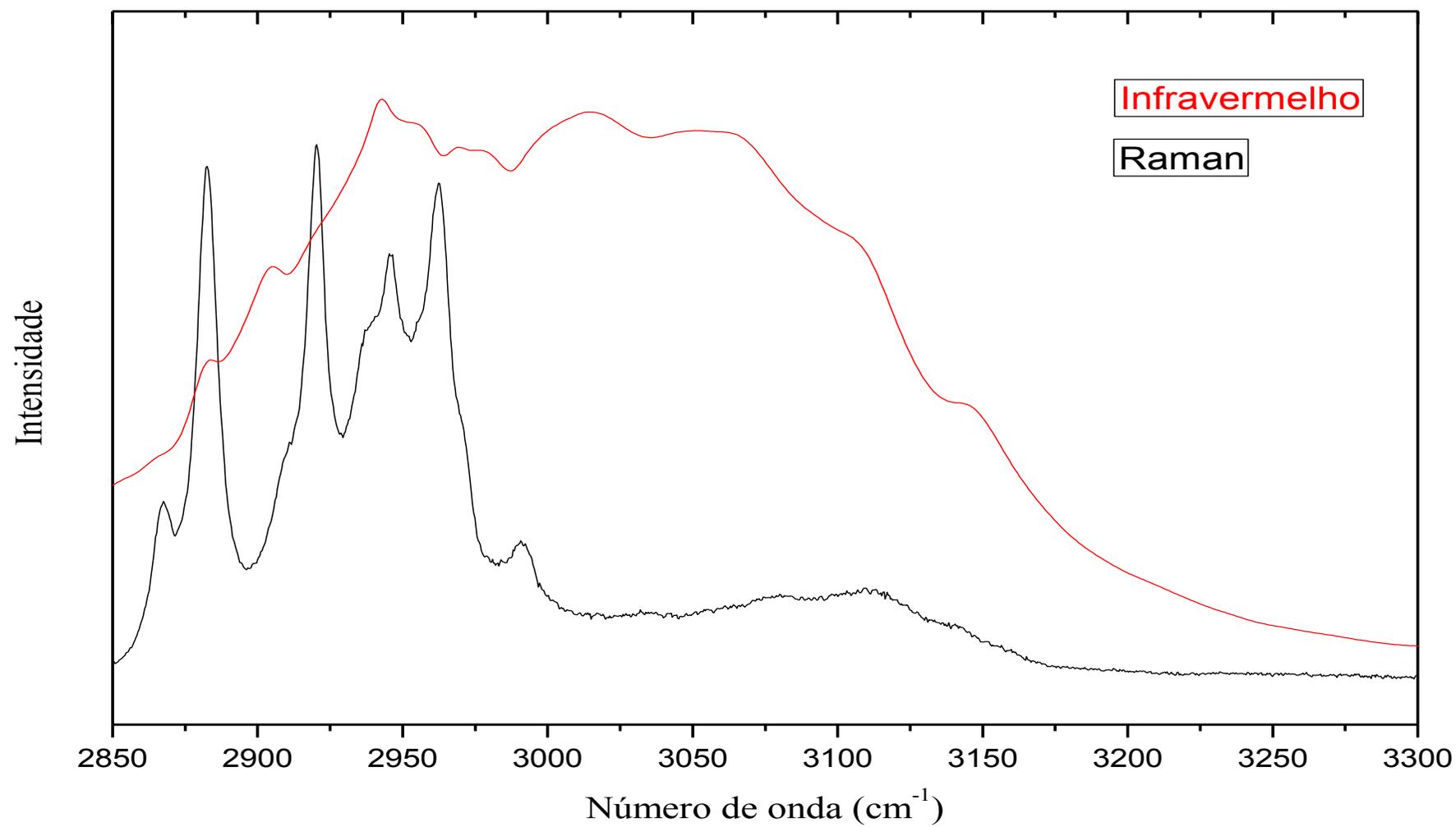


FIGURA 48: Espectro Raman e infravermelho do cristal DL-lisina.HCl em condições ambiente região de 2850 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELA 22: Classificação das bandas Raman e das bandas infravermelho do cristal DL-lisina.HCl no intervalo de 2850 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Identificação	Referências
Raman	Infravermelho		
2867, 2882	2865, 2882	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[53, 57]
2909, 2920, 2939, 2946, 2962	2905, 2943	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[53]
-	2954	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[38]
2963	2969	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$	[53]
2991	2988	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[52]
-	3015	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$	[53]
3035	-	-	-
-	3047	-	-
-	3064	$\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$	[21]
3078	-	$\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$	[21]
3111	-	-	-
3141	3104, 3145	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$	[53]

$\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\nu_{as}$ , estiramento assimétrico.

## 5.5 Resultados e discussão dos experimentos com DL-lisina.HCl em função da temperatura

Nesse tópico são apresentados e discutidos os experimentos realizados com cristais de DL-lisina.HCl sob condições de altas e baixas temperaturas.

### 5.5.1 Propriedades estruturais da DL-lisina.HCL em função de altas temperaturas

#### 5.5.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)

As curvas de DSC e TG obtidas da amostra de DL-lisina.HCl estão mostradas na Figura 49. O pico que aparece no termograma DSC com início em torno de 260 °C e tem seu máximo em torno de 275 °C se associa a temperatura de fusão da amostra de acordo com a ficha disponibilizada pelo fabricante *sigma Aldrich* que indica essa transição de fase para esse material em torno de 268 °C. O pico em torno de 325 °C corresponde a decomposição da amostra e teve seu início em torno de 322 °C. Para a curva TG, em acordo com a ficha disponibilizada pelo fabricante citada anteriormente, o evento que se inicia em torno de 267 °C está associado a perda de massa contínua que atribuímos ao início do processo de decomposição do material.

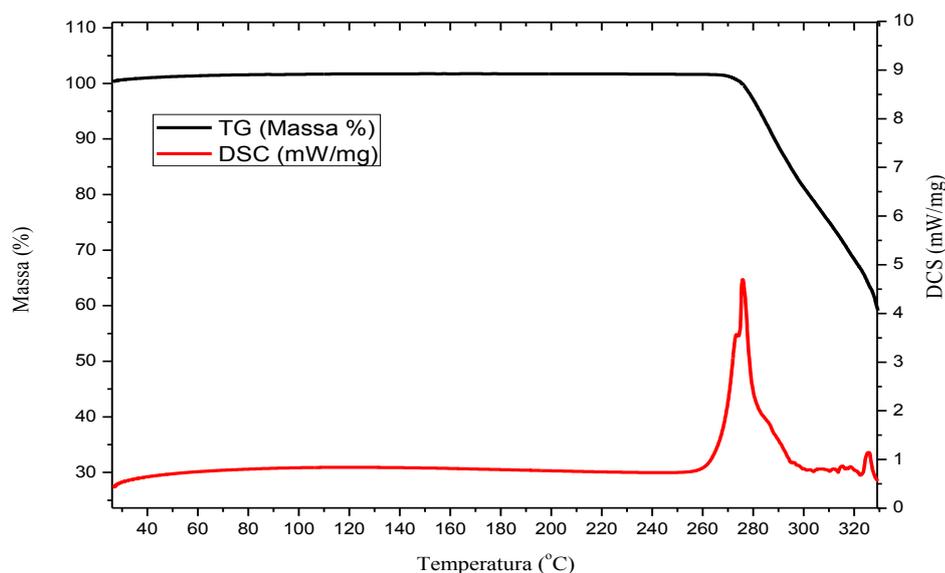


Figura 49: DSC do pó de cristais DL-lisina.HCl (a) TG do pó de cristais DL-lisina.HCl (b).

Conforme podemos constatar a partir dos termogramas anteriores, abaixo de 247 °C a amostra DL-lisina.HCl não apresentou nenhum fenômeno que se possa relacionar com transição de fase estrutural ou perda de água provocados pela elevação de temperatura.

#### 5.5.1.2 Difração de raios-X em função de altas temperaturas

Os difratogramas obtidos por experimentos de difração de raios-X em função de altas temperaturas estão mostrados na Figura 50. Esse experimento foi realizado elevando – se a temperatura da amostra de DL-lisina.HCl desde a temperatura ambiente até 180 °C. Observa-se nos difratogramas que nenhuma alteração ocorreu nos padrões de difração como consequência do aumento da temperatura da amostra.

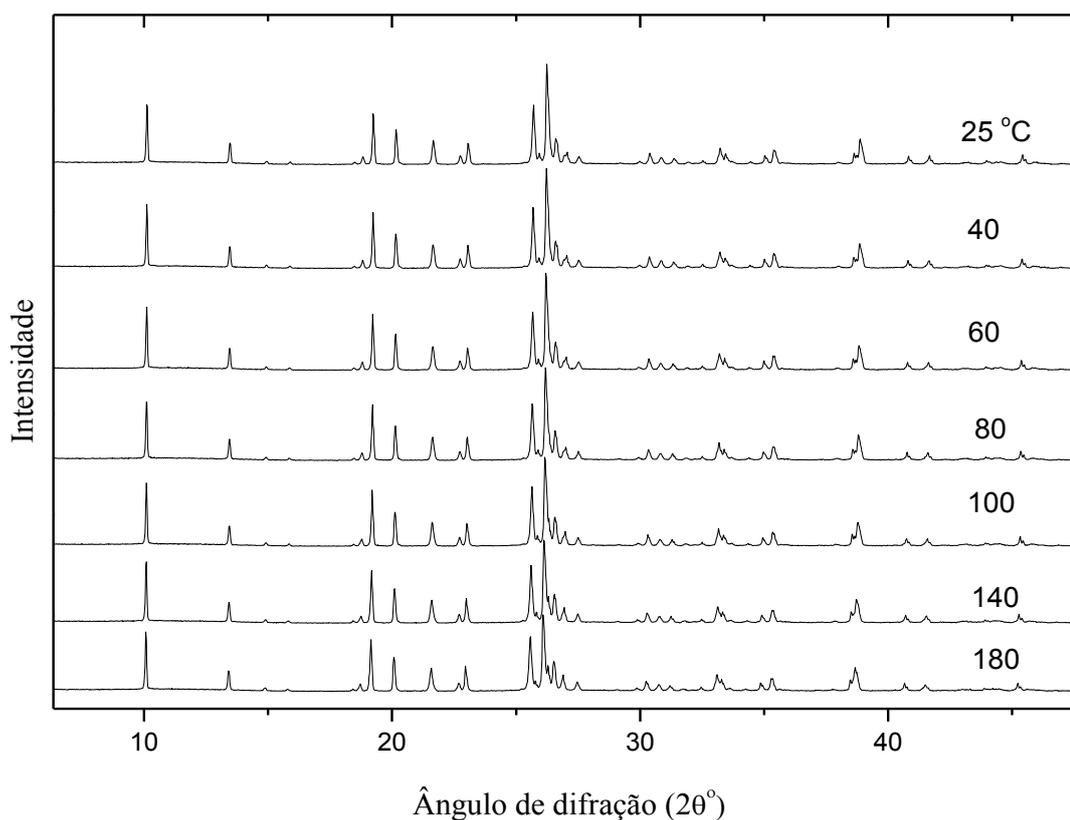


FIGURA 50: Difratogramas obtidos para altas temperaturas do cristal de DL-lisina.HCl.

## 5.5.2 Experimentos infravermelho da DL-lisina.HCl em função de altas temperaturas

### 5.5.2.1 Região entre 350 e 900 $\text{cm}^{-1}$

Como foi mostrado pelas Tabelas 7 e 8 para essa região do espectro da DL-lisina.HCl encontram-se as bandas de deformações dos grupos amina ( $\text{NH}_3^+$ ), carboxilato ( $\text{CO}_2^-$ ) e algumas bandas de deformação e de estiramentos do esqueleto da molécula. De modo que é esperado, principalmente para essa região dos modos internos, anomalias dos modos vibracionais desses grupos, caso o cristal sofra alguma transição de fase causada pela variação da temperatura. A Figura 51 mostra os espectros obtidos por espectroscopia infravermelho entre 350 e 900  $\text{cm}^{-1}$  em função do aumento da temperatura desde condições ambientes até 127 °C. Como pode ser observado, o aumento da temperatura do cristal não provocou quaisquer mudanças nas bandas infravermelho pra esta região do espectro da DL-lisina.HCl.

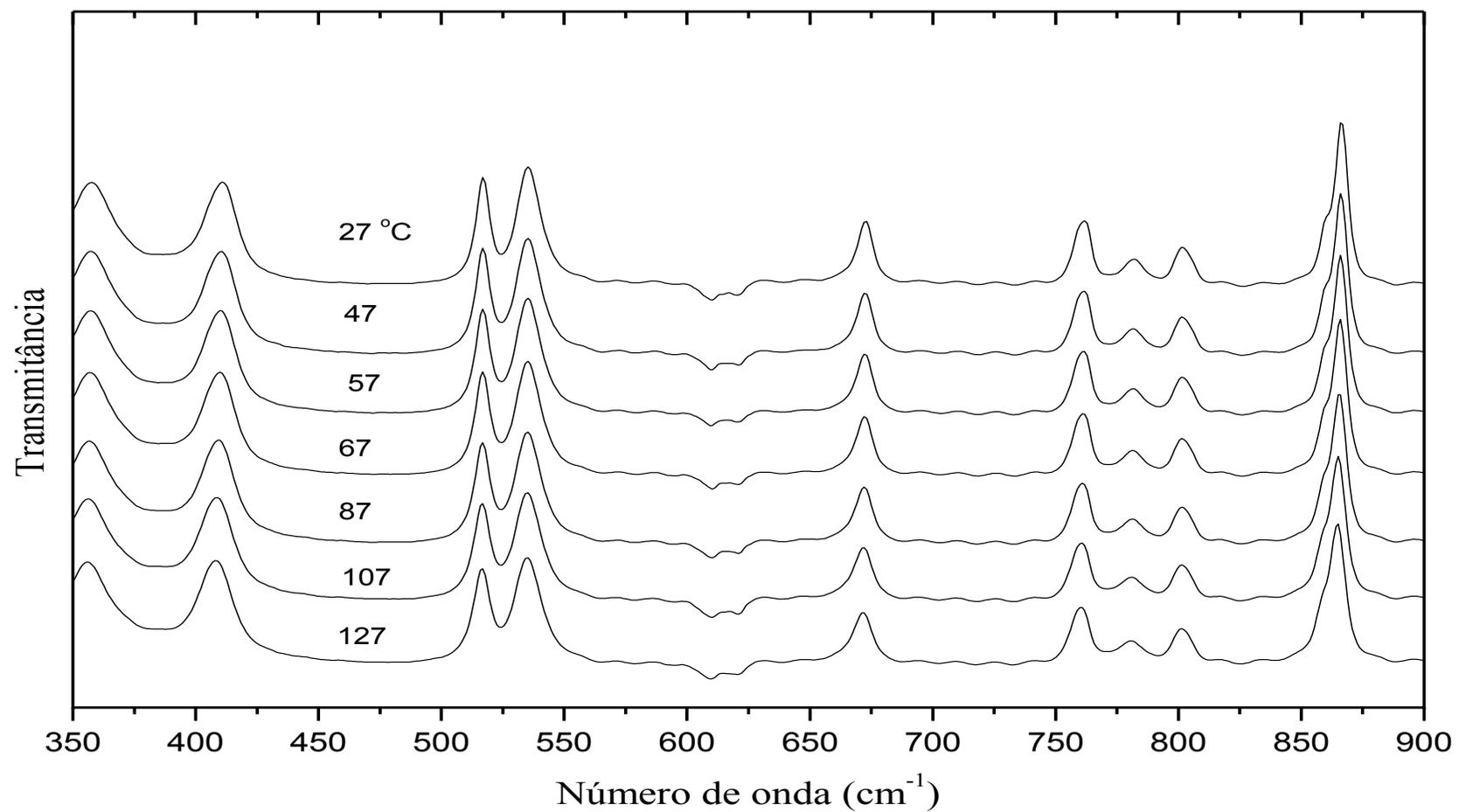


FIGURA 51: Espectro infravermelho obtido em função de altas temperaturas para cristal de DL-lisina.HCl de 350 a 900 cm<sup>-1</sup>.

O comportamento linear dos números de onda desta região em função da temperatura está mostrado no gráfico  $d\omega/dT$  na Figura 52.

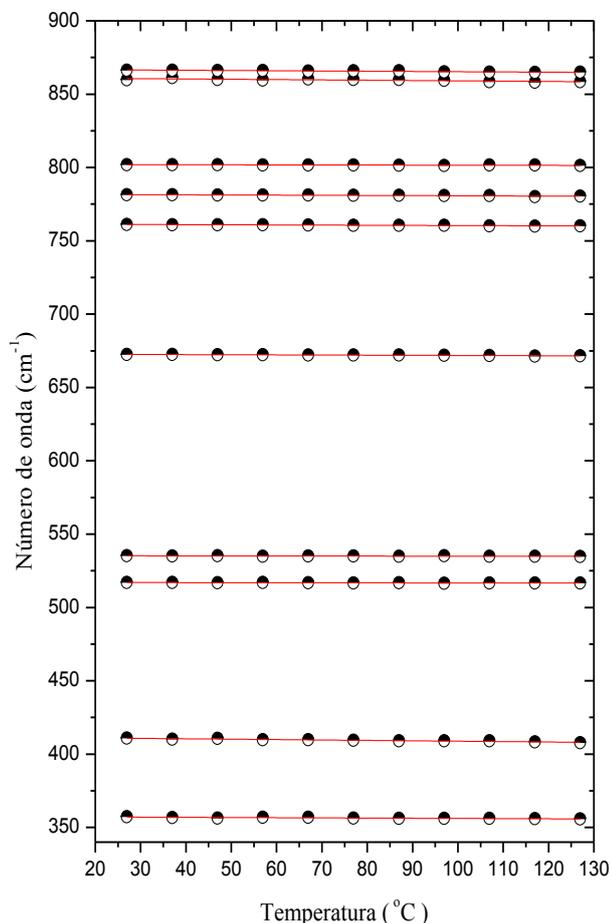


FIGURA 52: Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho *versus* altas temperaturas da região de 350 a 900  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

### 5.5.2.2 Região de 900 a 1700 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 53 ilustra os espectros infravermelho em função de altas temperaturas obtidos para o cristal de DL-lisina.HCl no intervalo de 900 até 1700  $\text{cm}^{-1}$ . É observado que desde as condições de temperatura ambiente até 127  $^{\circ}\text{C}$ , apenas as bandas 1568 e 1577  $\text{cm}^{-1}$ , classificadas nesta pesquisa como modos de deformações assimétricas dos grupos  $\text{NH}_3^+$ , apresentaram pequenas alterações em suas frequências em decorrência do acréscimo da temperatura do cristal. Conforme podemos observar, essas bandas formaram uma única banda em torno do número de onda 1569  $\text{cm}^{-1}$  próximo a 107  $^{\circ}\text{C}$ .

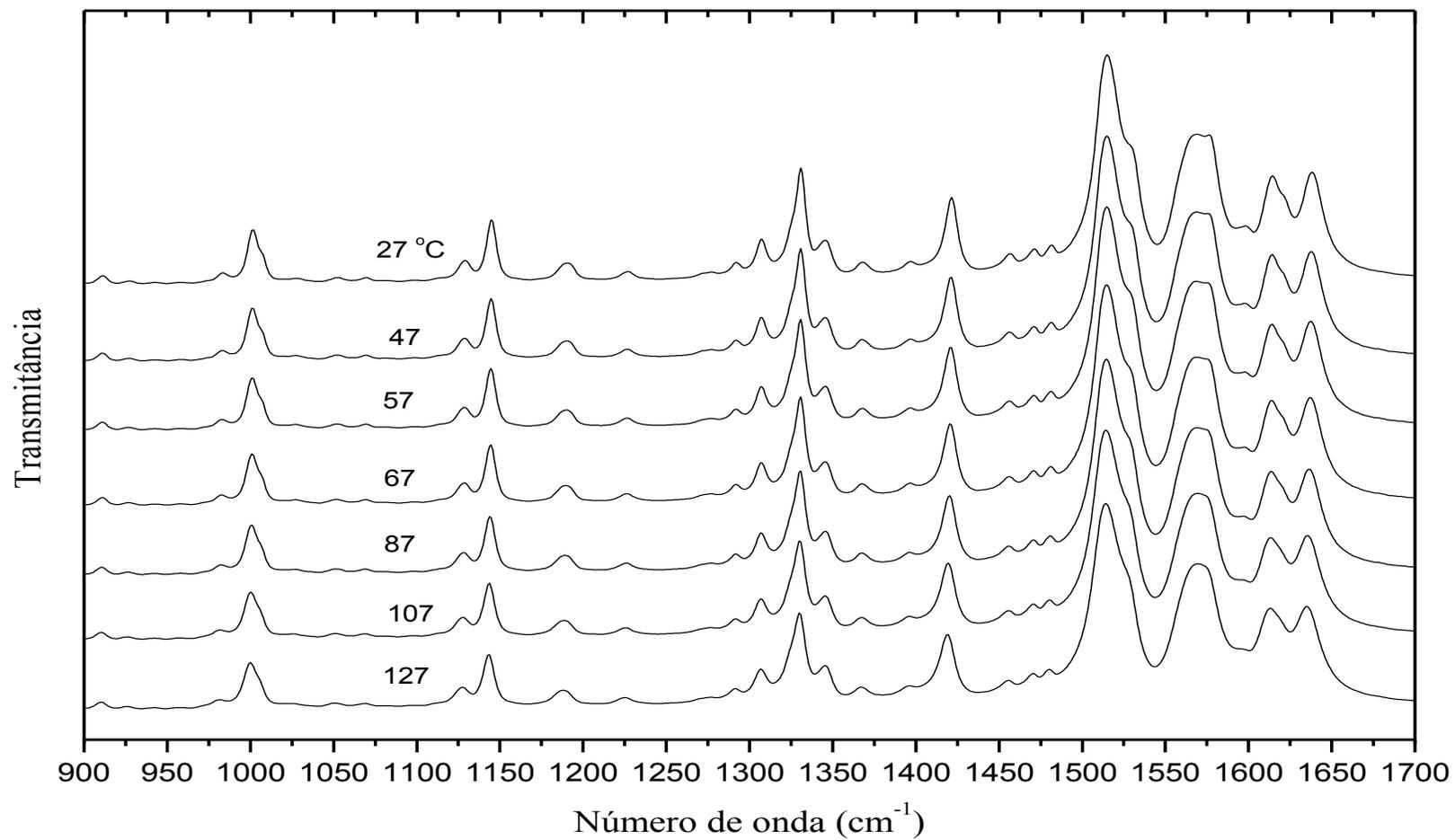


FIGURA 53: Espectros infravermelho obtidos em função de altas temperaturas para cristal de DL-lisina.HCl de 900 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

O comportamento estável dos modos vibracionais desta região é melhor observado nos gráficos  $d\omega/dT$  com os ajustes lineares dos números de onda *versus* temperatura das Figuras 54 e 55 nos intervalos de 900 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  e de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

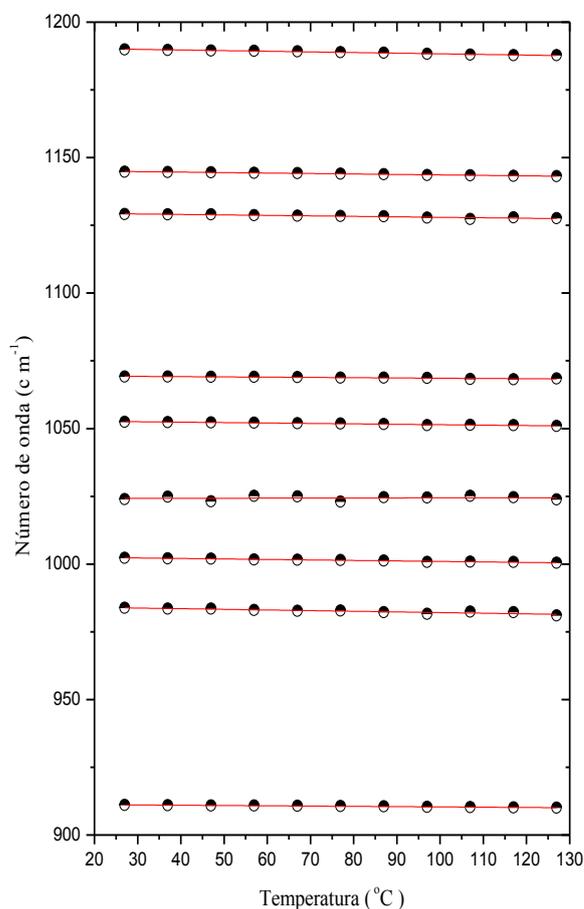


FIGURA 54: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* altas temperaturas da região de 900 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

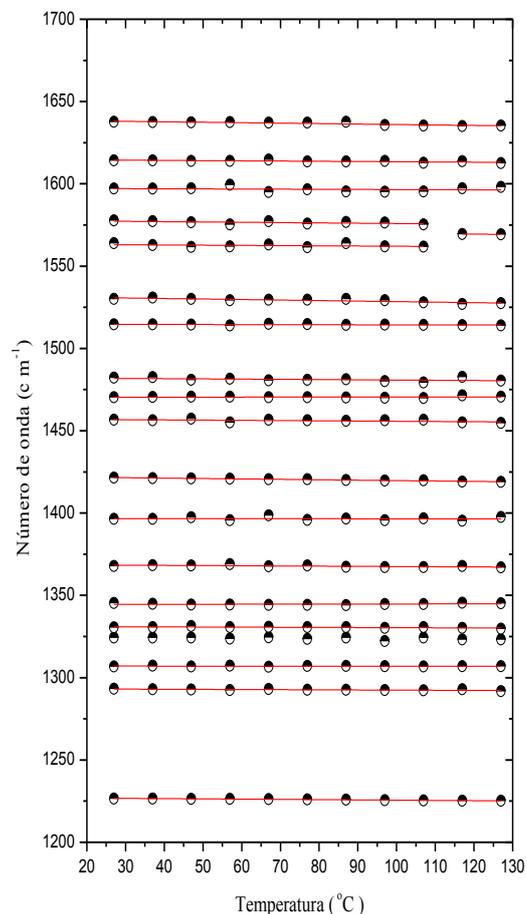


FIGURA 55: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* altas temperaturas da região de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

### 5.5.2.3 Região de 2850 a 3200 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 56 mostra a região de alta frequência do espectro do cristal de DL-lisina.HCl no intervalo de 2850 até 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Podemos notar que a partir das curvas  $d\omega/dT$  na Figura 57 nenhuma alteração significativa é observada sobre as bandas no infravermelho em função da elevação da temperatura até 127  $^{\circ}\text{C}$ . Vale destacar que os espectros infravermelho em função da temperatura foram obtidos no intervalo de 350 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, acima de 3200  $\text{cm}^{-1}$  não foram encontrados modos vibracionais para a amostra de DL-lisina.HCl.

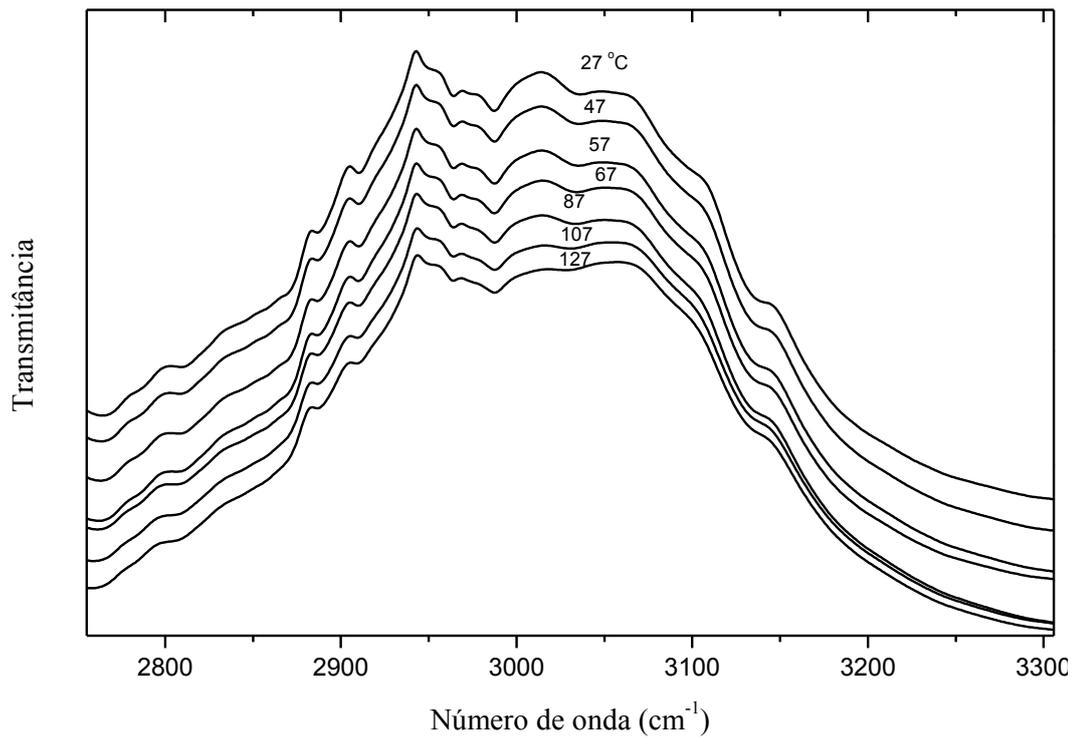


FIGURA 56: Espectros infravermelho obtidos em função de altas temperaturas para cristal de DL-lisina.HCl de 2850 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

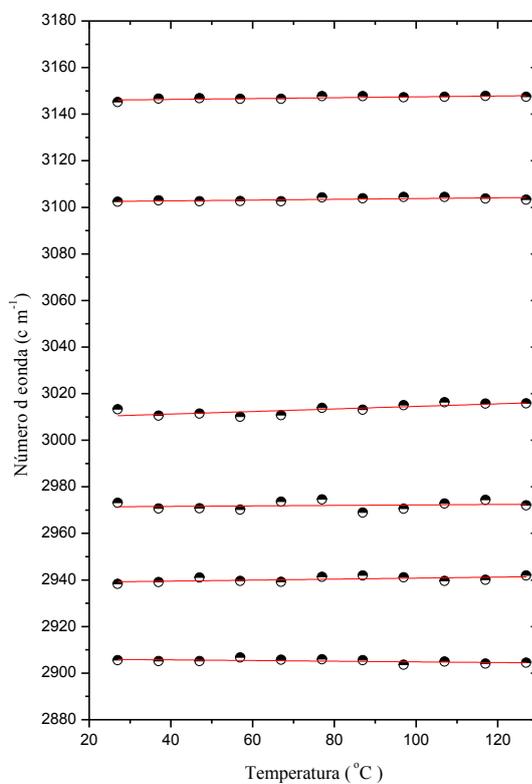


FIGURA 57: Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho *versus* altas temperaturas da região de 2850 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

### 5.5.3 Propriedades estruturais da DL-lisina.HCl em função de baixas temperaturas

#### 5.5.3.1 Difração de raios-X em função de baixas temperaturas

Os difratogramas obtidos por experimentos de difração de raios-X em função de baixas temperaturas estão mostrados na Figura 58. Esses experimentos foram realizados posteriormente com a mesma amostra em que se fez primeiramente os experimentos a altas temperaturas. De modo que após a amostra arrefecer espontaneamente, iniciamos os experimentos desde a temperatura ambiente até a temperatura de - 80 °C. Nenhuma alteração no difratograma foi observada.

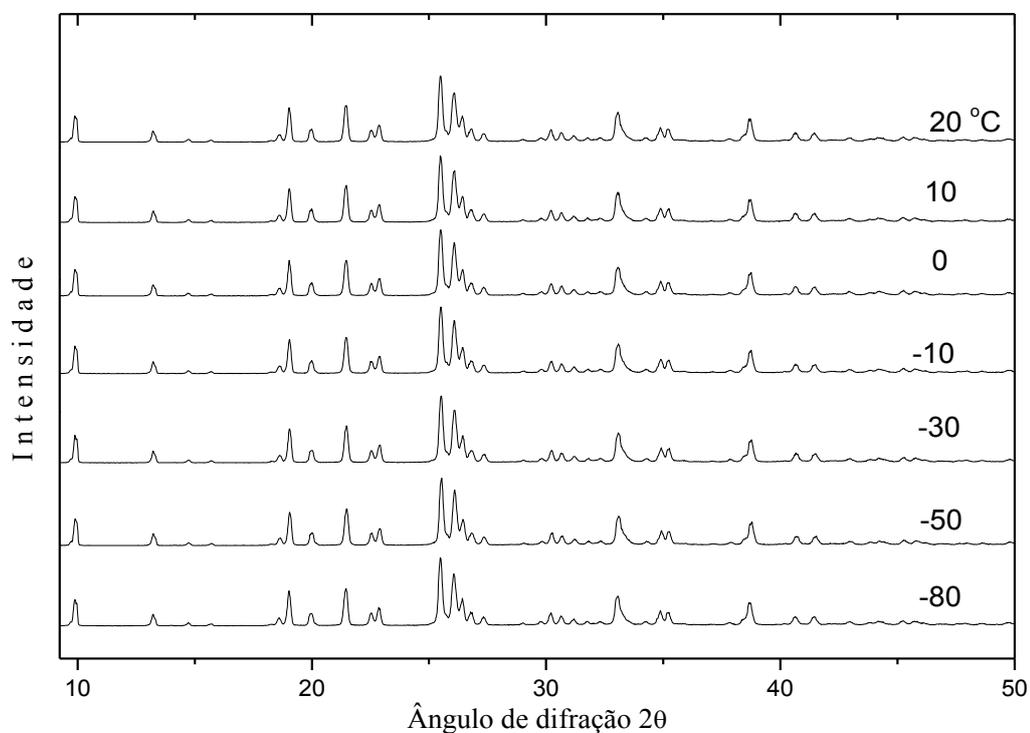


FIGURA 58: Difratogramas obtidos do cristal de DL-lisina.HCl em função de baixas temperaturas.

### 5.5.4 Propriedades vibracionais em função de baixas temperaturas para a DL-lisina.HCl

#### 5.5.4.1 Região de 350 a 900 $\text{cm}^{-1}$

Nessa região do espectro infravermelho da DL-lisina.HCl de 350 a 900  $\text{cm}^{-1}$  mostrada na Figura 59, a maioria das bandas permanece inalterada durante todo o decréscimo de temperatura.

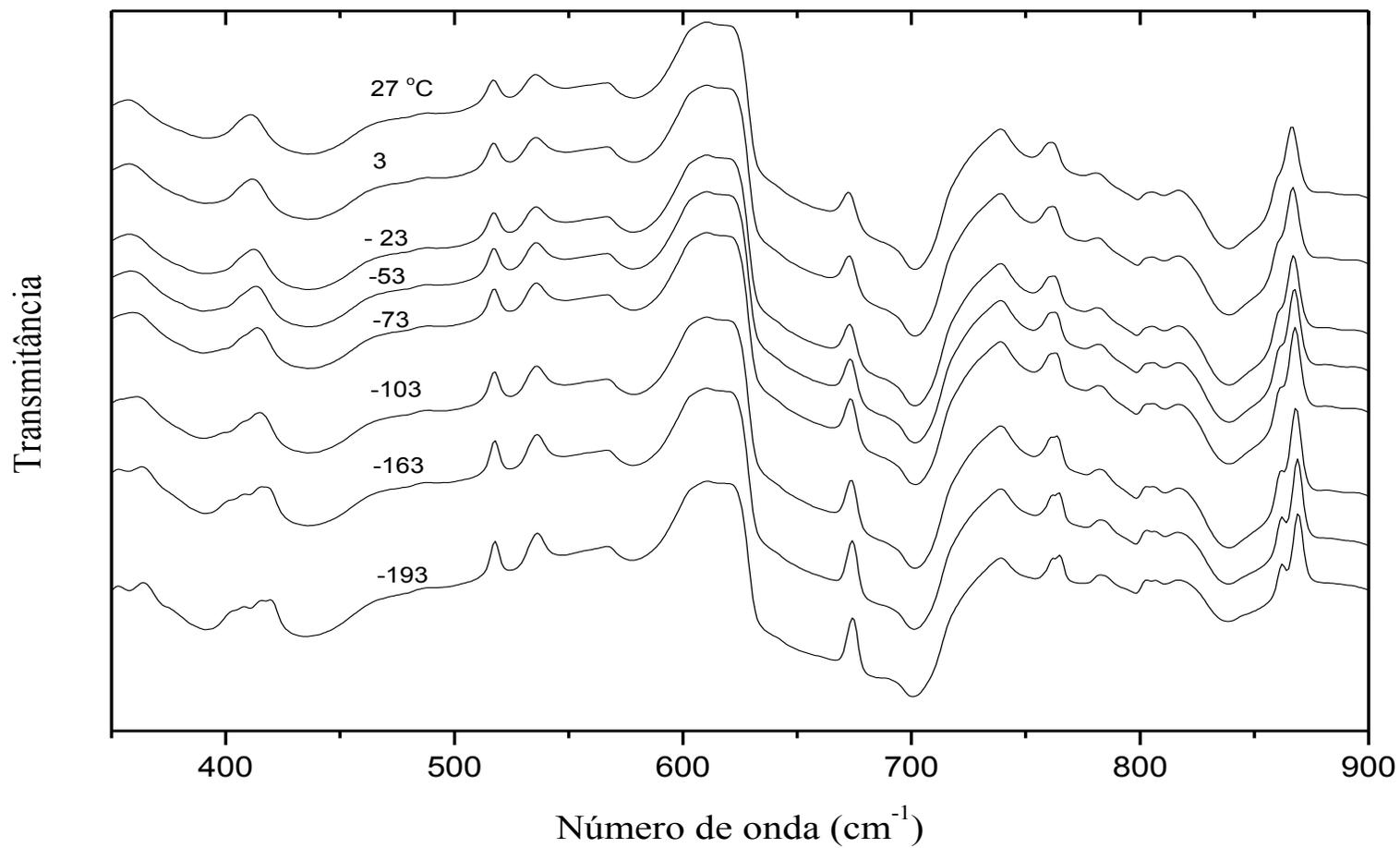


Figura 59: Espectros infravermelho obtidos em função de baixas temperaturas para cristal de DL-lisina.HCl de 350 a 900 cm<sup>-1</sup>.

Sob baixas temperaturas, a banda  $411\text{ cm}^{-1}$  identificada como deformações das ligações C-C-C-C, apresenta suave alteração deslocando-se para maiores números de onda e há um desdobramento da banda  $350\text{ cm}^{-1}$  em torno de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gráfico  $d\omega/dT$  está mostrado na Figura 60 e apresenta-se aproximadamente linear.

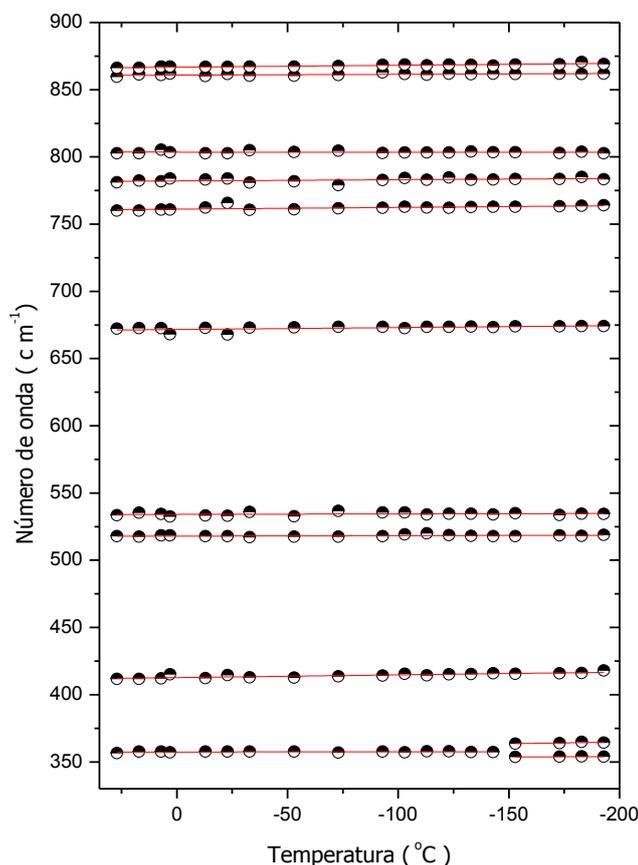


FIGURA 60: Gráfico dos números de ondas obtidos no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas da região de  $350\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

#### 5.5.4.2 Região de $900\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$

A Figura 61, mostra os espectros infravermelho em função de baixas temperaturas obtidos para o cristal de DL-lisina.HCl no intervalo de  $900\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$ . Como pode ser observado desde as condições de temperatura ambiente até  $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as bandas  $1129$ ,  $1145$ ,  $1421$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$  se deslocam suave e continuamente em direção a maiores números de ondas. As bandas  $1129$ ,  $1145$ ,  $1529$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas como modos vibracionais de deformações do grupo  $\text{NH}_3^+$ . Os pesquisadores Minkov *et al.* [36] que estudaram cristais de DL e L-cisteína sob baixas temperaturas associam esses deslocamentos do grupo amina a fortalecimento das ligações de hidrogênio.

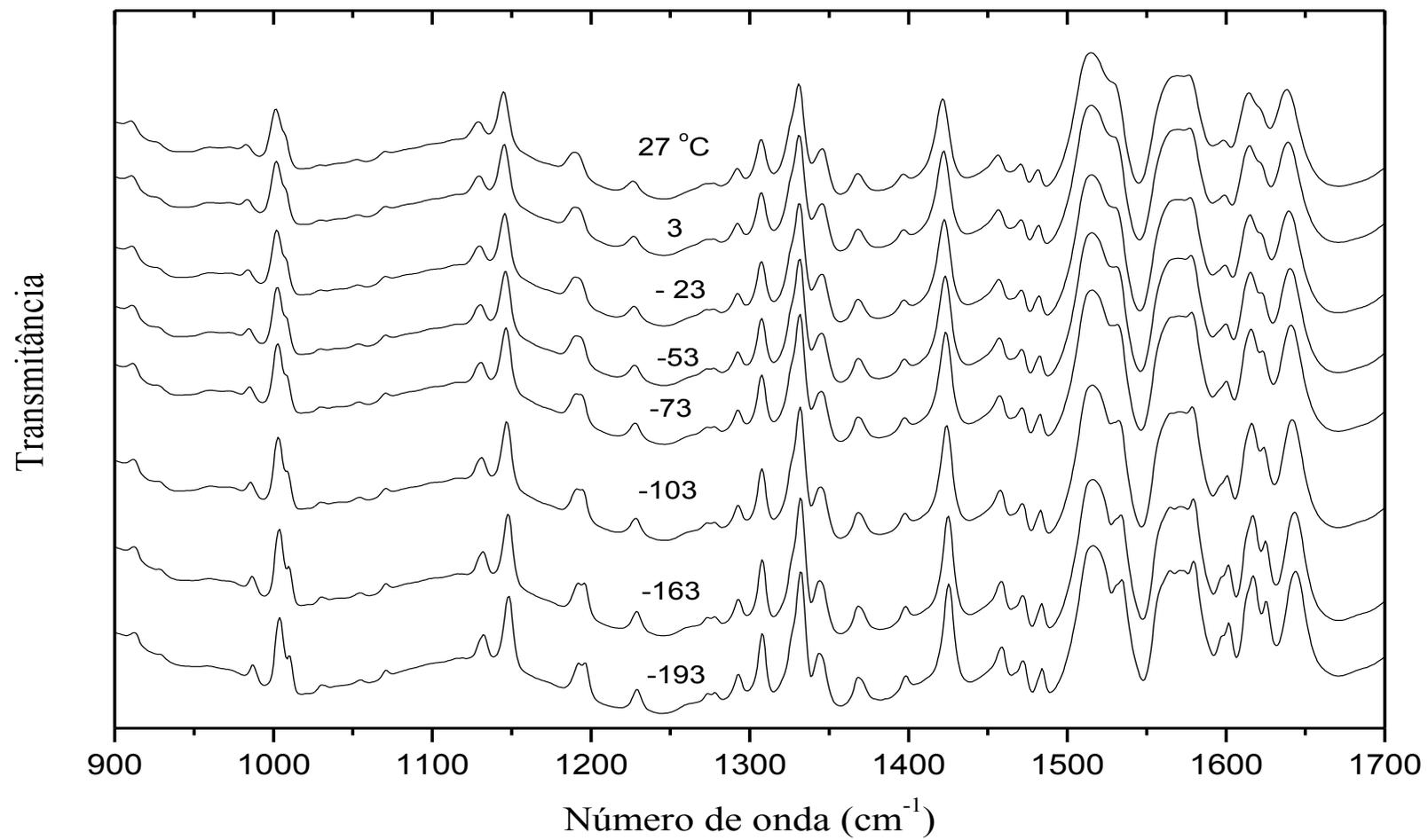


FIGURA 61: Espectro infravermelho obtido em função de baixas temperaturas para cristal de DL-lisina.HCl de 900 a 1700 cm<sup>-1</sup>.

A banda  $1421\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo vibracional de estiramento simétrico do grupo carboxilato. Essa banda também se desloca em direção a altas frequências no cristal de DL-cisteína quando arrefecido. A Figura 61 mostra a banda de número de onda  $1191\text{ cm}^{-1}$ , que em torno de  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sofre um desdobramento para números de ondas  $1192$  e  $1196\text{ cm}^{-1}$ , mas não atribuímos modificações na estrutura devido esse fato, pois esse modo tem baixa intensidade e poderia já está presente em mais altas temperaturas.

O ombro em  $1529\text{ cm}^{-1}$  presente na banda em  $1515\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, fica mais definido com o decréscimo da temperatura. Do mesmo modo, o ombro formado em  $1621\text{ cm}^{-1}$  sobre a banda em  $1614\text{ cm}^{-1}$  também fica mais definido sob baixas temperaturas. As Figuras 62 e 63 apresentam os comportamentos dos números de onda *versus* temperatura para esta região do espectro nos intervalos de  $900$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1200$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

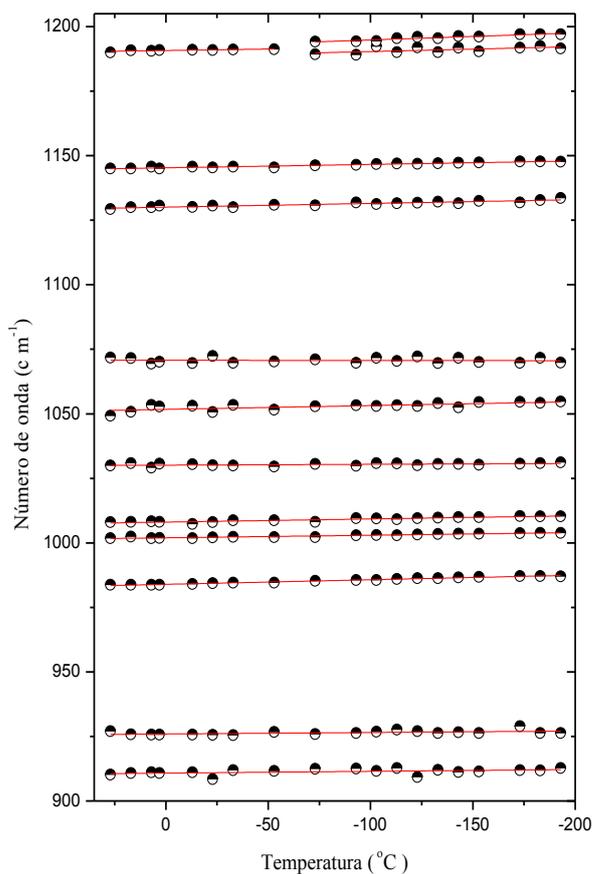


FIGURA 62: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas da região de  $900$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

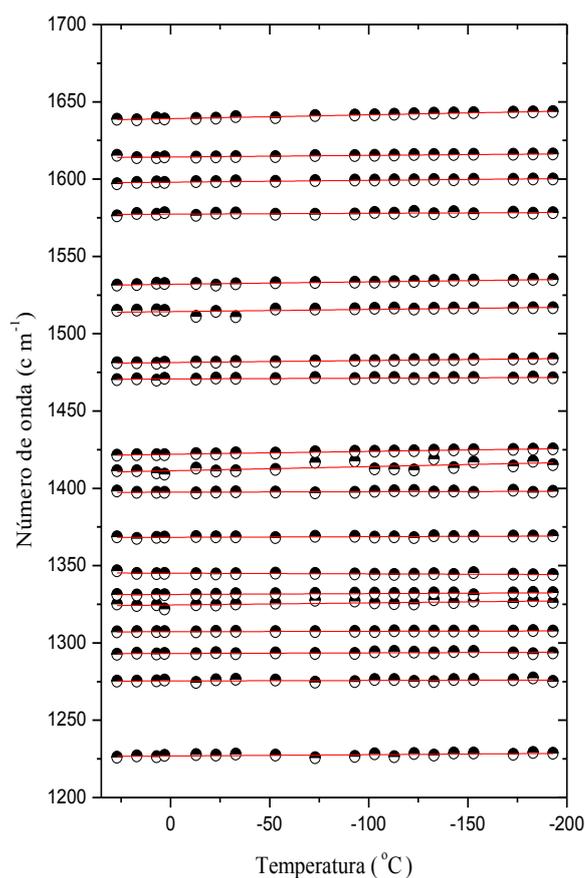


FIGURA 63: Gráfico do número de onda obtido no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas da região de  $1200$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

#### 5.5.4.3 Região de 2850 a 3550 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 64 mostra as bandas infravermelho em função da diminuição da temperatura até  $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a região de alta energia compreendida entre 2850 e 3550  $\text{cm}^{-1}$ . Enquanto a maioria das bandas permanece em suas posições com o decréscimo da temperatura, alterações foram observadas nesta região com alguns números de ondas. A banda em 3104  $\text{cm}^{-1}$  se deslocou em direção a maiores números de onda suavemente. Em torno de  $-143\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto a banda 3173  $\text{cm}^{-1}$  desaparece do espectro, surgiram as bandas 3213 e 3350  $\text{cm}^{-1}$  sendo que esta última foi identificada como estiramento assimétrico do grupo amina [51]. Essas mudanças no comportamento dos números de onda são mais notáveis na Figura 65. Uma possibilidade para a mudança na linha de base tenha sido a absorção de água pela amostra. Futuramente serão feitas novos experimentos para identificar o que causou esta mudança.

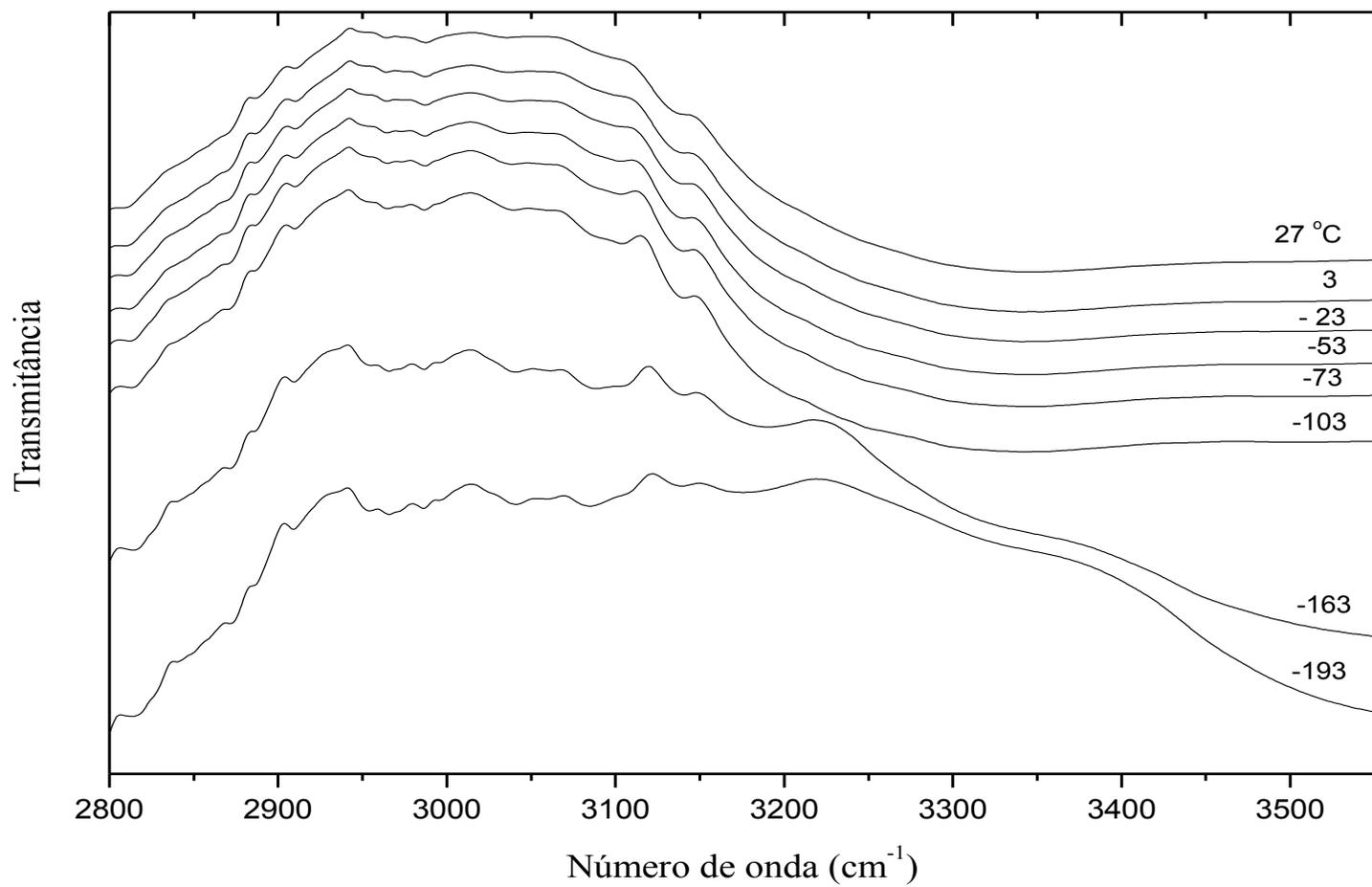


FIGURA 64: Espectro infravermelho obtido em função de baixas temperaturas para cristal de DL-lisina.HCl de 2850 a 3550 cm<sup>-1</sup>.

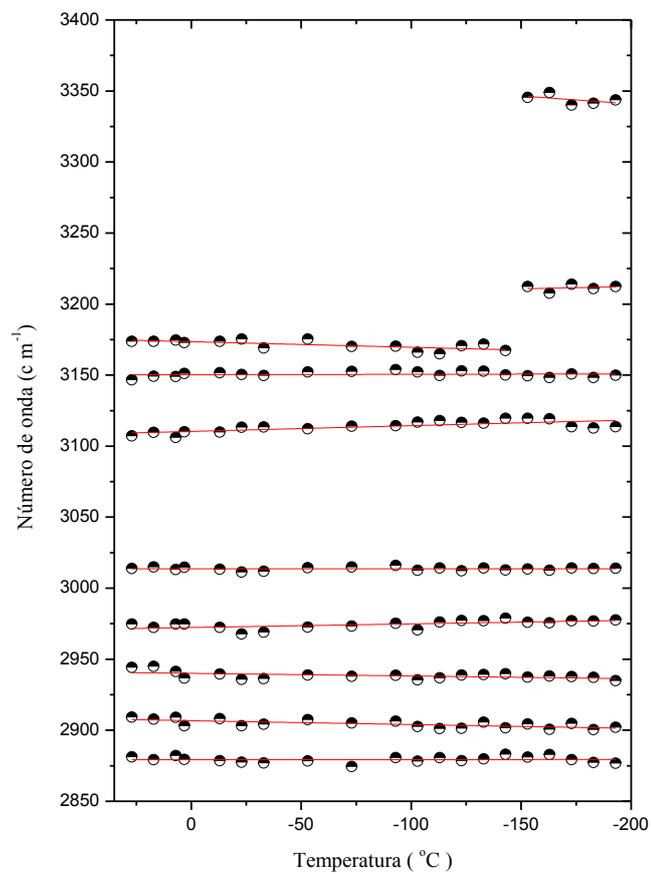


FIGURA 65: Gráfico do número de onda obtidos no espectro infravermelho *versus* baixas temperaturas da região de 2850 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS EXPERIMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DE ALTAS PRESSÕES EM CRISTAIS DE DL-LISINA.HCL

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos relativos aos experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão no cristal DL-lisina.HCl, quando submetido a pressões de 0,1 até 9,8 GPa. A dependência de todos os modos vibracionais com a pressão no intervalo espectral de 40 até 1150  $\text{cm}^{-1}$  é apresentada e as modificações observadas nos espectros Raman são discutidas.

### 6.1 Região entre 40 e 225 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros compreendidos no intervalo de 40 até 225  $\text{cm}^{-1}$  obtidos por experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática desde condições de 0,1 até 9,8 GPa para o cristal de DL-lisina.HCl estão mostrados na Figura 66. A região do espectro com modos vibracionais abaixo de 175  $\text{cm}^{-1}$ , identificados no gráfico pela numeração de 1 até 11, foi classificada neste trabalho correspondendo a região dos modos da rede.

Para a região do espectro abaixo de 175  $\text{cm}^{-1}$ , com a compressão exercida sobre o cristal, além dos notáveis deslocamentos das bandas para maiores números de ondas, temos outras variações como diminuições de intensidades e desaparecimentos de bandas. A banda centrada em torno de 53  $\text{cm}^{-1}$  diminuiu sua intensidade sob aumento da pressão e ao alcançar o valor da pressão de 2,8 GPa nenhuma alteração foi mais encontrada com essa banda. Uma ampla banda de menor intensidade em torno de 80  $\text{cm}^{-1}$  formou-se nesse mesmo valor de pressão por três modos identificados no gráfico em condições ambiente pelos números 2, 3 e 4. Antes desta formação, os modos enumerados por 2 e 3 próximo a 0,8 GPa inverteram suas intensidades relativas e com o aumento da pressão esses modos formaram um singleto sob pressão acima de 4,0 GPa. Por outro lado a banda de baixa intensidade identificada pelo número 4 no espectro, algumas vezes é notada como um ombro e somente pode ser fitada a partir da pressão acima de 3,5 GPa. As bandas de números 5 e 6 no gráfico também formaram um singleto em torno de 3,5 GPa.

As bandas identificadas pelos números 7, 8 e 9 tiveram suas intensidades relativas alteradas sob aumento da pressão, e no entanto, os perfis desses modos no valor de pressão mais elevado, obtido em 9,8 GPa, ou sejam, suas intensidades relativas, são as mesmas apresentados sob à pressão de partida de 0,1 GPa. Uma larga banda formada e identificada inicialmente no gráfico pelos números 10 e 11 com o aumento da pressão para P maior que

2,2 GPa apenas o modo 11 é continuamente observado; e para pressões superiores a 4,6 GPa nenhuma delas foram mais observadas. Os desaparecimentos desses modos externos nos fornecem evidências de que o cristal de DL-lisina.HCl sofre uma transição de fase que se inicia em 2,8 GPa e se completa em 4,0 GPa. Transições de fases com modificações observadas nos modos da rede de alguns aminoácidos já foram relatados em outros trabalhos pelas referências [87-88]. Assim a partir das alterações nos modos vibracionais da DL-lisina.HCl associadas aos modos externos apresentadas neste trabalho é oportuno afirmar que essas mudanças nos espectros são elementos que indicam a transição de fase.

Além de modificações nos modos da rede, as transições de fase podem provocar alterações nos modos internos associados a vibrações de partes da molécula como nas ligações do tipo CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> etc. Um exemplo em que a transição de fase é justificada por alterações tanto nos modos externos quanto nos modos internos foi apresentado através de um estudo em dois polimorfos de L-cisteína investigados simultaneamente na mesma experiência. Embora a L-cisteína, com simetria ortorrômbica, tenha mostrado suas modificações mais importantes na região de modos externos do espectro Raman, a simetria monoclinica do cristal de L-cisteína mostrou suas mudanças, principalmente na região dos modos internos que compreendem os seus altos números de ondas, constituídos por alongamentos da ligação SH e das unidades de CH e CH<sub>2</sub> [88]. Do mesmo modo, uma série de modificações indicando a ocorrência de muitas transições de fases foi observada nos modos da rede do espectro Raman do monohidrato de L-asparagina, quando então esse cristal foi submetido a pressões de até 30 GPa em investigações realizadas pela referência [89]. Neste sentido, podemos colocar a DL-lisina.HCl na mesma classe de cristais de aminoácidos em que encontramos o monoclórato de L-asparagina e também da L-cisteína com simetria ortorrômbica.

A Figura 67 mostra os *fitting* obtidos em 0,4 GPa, espectros antes da transição de fase, e os  *fittings* obtidos em 4,0 GPa; espectros obtidos após a transição de fase para a DL-lisina.HCl. A Figura 68 mostra o gráfico  $d\omega/dP$  dos números de ondas *versus* pressão para essas regiões em que uma função linear foi usado nos ajustes dos dados experimentais e as discontinuidades apresentadas em alguns modos corroboram com nossa hipótese de que uma transição de fase ocorreu.

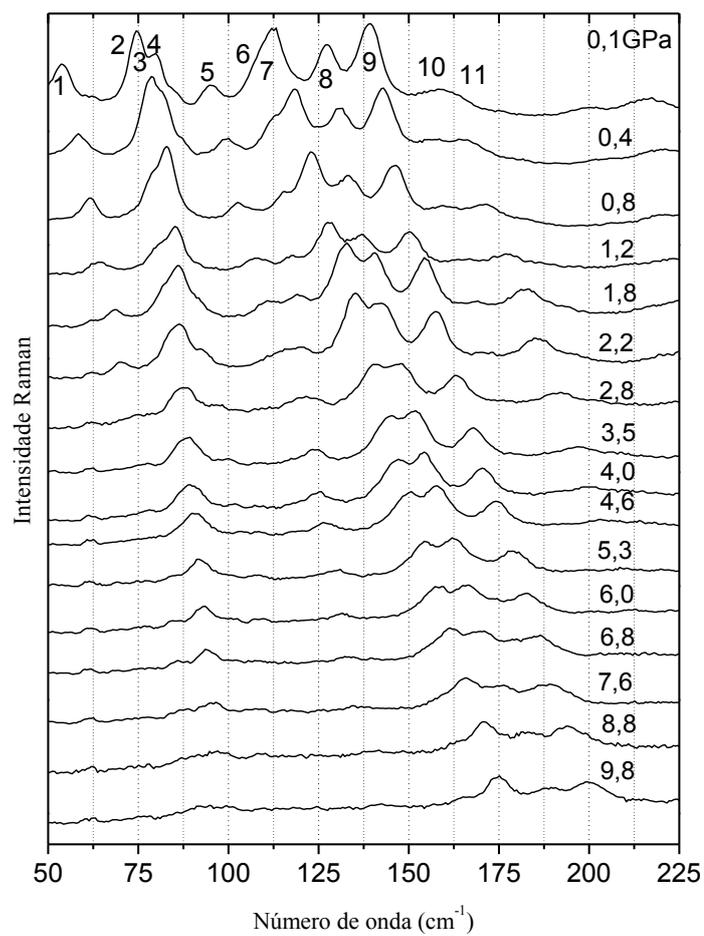


FIGURA 66: Espectro Raman obtido em função de altas pressões para cristal de DL-lisina.HCl entre 35 e 225  $\text{cm}^{-1}$ .

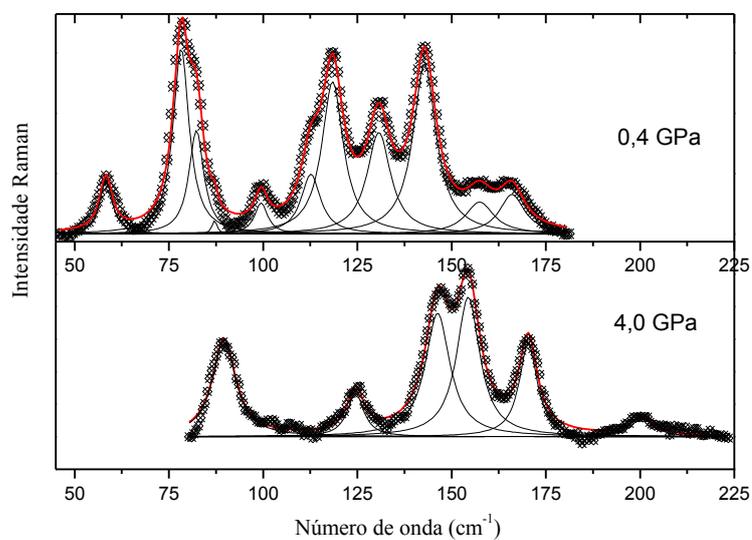


FIGURA 67: *Fittings* dos espectros da DL-lisina.HCl antes e depois da transição de fase.

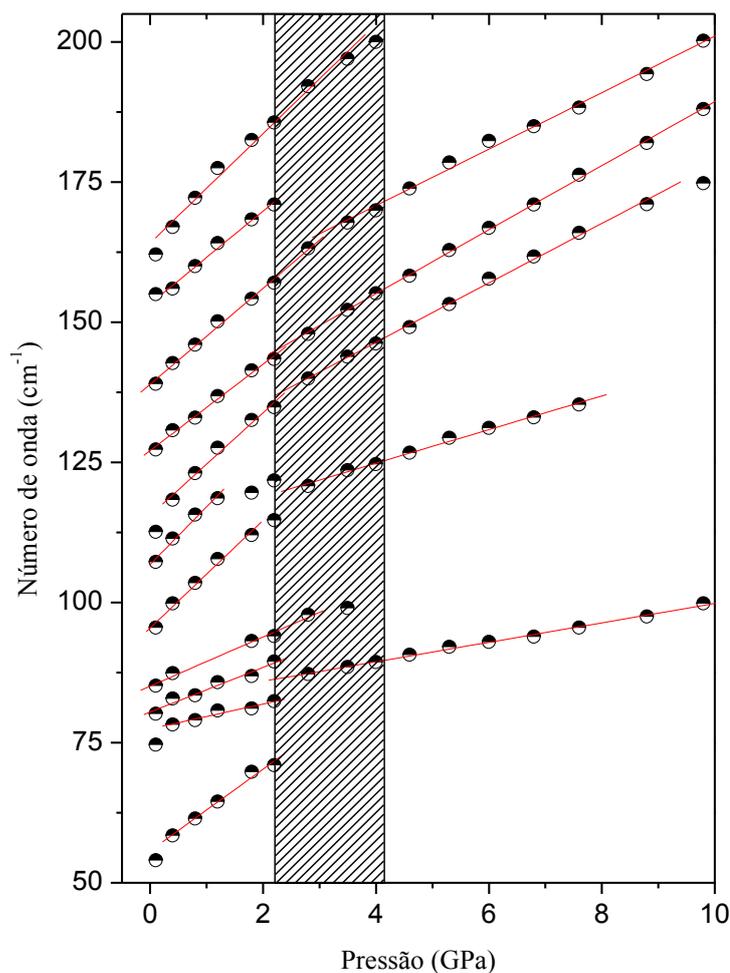


FIGURA 68: Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman *versus* pressão da região entre 40 e 225  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

## 6.2 Região entre 200 e 600 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros Raman da DL-lisina.HCl obtido sob variação da pressão desde 0,1 GPa até 9,8 GPa no intervalo de 200 até 600  $\text{cm}^{-1}$  estão mostrados na Figura 69. Como pode ser observado no gráfico entre 200 e 280  $\text{cm}^{-1}$ ; três modos vibracionais de baixa intensidade surgem no espectro Raman em torno de 4,6 GPa. Como estes modos são de baixa intensidade e também são visíveis em 0,1 GPa não podemos associar o comportamento desses três modos a uma transição de fase. No entanto, as bandas em 299 e em 347  $\text{cm}^{-1}$ , identificadas no gráfico com os números 14 e 15 e classificadas neste trabalho como modo de deformações do esqueleto da molécula,  $\delta(\text{esqueleto})$ , [50, 53] tiveram suas intensidades relativas alteradas com a compressão em 1,8 GPa; e em 2,8 GPa um novo modo centrado em 328  $\text{cm}^{-1}$  apareceu no espectro. Acreditamos que as mudanças nas intensidades dos modos de números 15 e 16 e

também o surgimento do modo de número 15a estão relacionadas com modificações conformacionais da molécula de DL-lisina.HCl que ocorre em decorrência da transição de fase estrutural.

Faz-se interessante continuar a comparar os presentes resultados com os dados de outros cristais de aminoácidos já estudados. Por exemplo, na transição de fase sofrida pela L-cisteína, sob a forma ortorrômbica, as mudanças de bandas de baixo número de onda em que as intensidades relativas das bandas associadas com o modo vibracional de alongamento das ligações CS; esta modificação foi interpretada como consequência da conformação molecular [88]. Além disso, (i) uma ligeira alteração na intensidade de uma banda na região de baixo número de onda do espectro de Raman de DL-serina foi interpretada como consequência de reorientação molecular na célula unitária do cristal [90]; bem como (ii) uma série de modificações observadas nos espectros de Raman de L-asparagina monohidratada durante a compressão até 30 GPa, sugerindo uma reorientação contínua das moléculas [89]. Todos esses detalhes sugerem a modificação conformacional das moléculas de lisina durante a compressão.

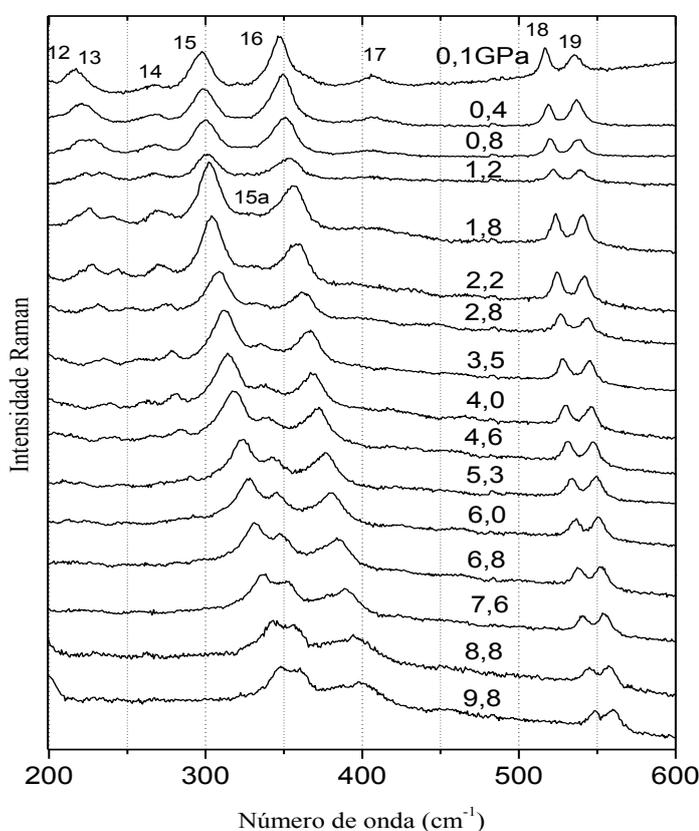


FIGURA 69: Espectro Raman obtido em função de altas pressões para cristal de DL-lisina.HCl entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Os dois modos com números de onda 515 e 535  $\text{cm}^{-1}$  indicados no gráfico pelos números 18 e 19 e classificados como *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\rho(\text{CO}_2^-)$ , a partir das referências [50, 53] são observados em todos os espectros registrados sob aumento da pressão com diminuição da intensidade até 1,2 GPa. Curiosamente, em 1,8 GPa a intensidade parece aumentar repentinamente e, em seguida, começa a diminuir novamente. Na maioria dos cristais de aminoácidos estudados, o modo associado com *rocking* do  $\text{CO}_2^-$  aparece como picos de intensidade média e, por este motivo, pode ser usado como um tipo de sensor que monitoriza o comportamento de ligação de hidrogênio. Um exemplo desse comportamento impressionante do modo *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ , ocorre com cristal de DL-alanina em baixas temperaturas em que esse grupo apresenta descontinuidade. Essas mudanças também foram observadas em pesquisas realizadas através de experimentos Raman polarizados e então interpretadas como sendo causadas por modificações das ligações de hidrogênio, segundo Kolesov *et al.* [90]. Outro comportamento apresentado por modos  $\rho(\text{CO}_2^-)$  foi observado para L-metionina pelos pesquisadores Lima Jr. *et al.* [87] e para a D-metionina por Melo *et al.* [91]; ambos à pressão atmosférica, em que se observou somente uma banda associada com  $\rho(\text{CO}_2^-)$ , apresentando um desdobramento que ocorre acima de uma transição de fase induzida por pressão. Esse desdobramento foi interpretado como indicação de duas configurações distintas permitidas para os grupos de  $\text{CO}_2^-$  sob alta pressão, em contraste com apenas uma das fases de pressão atmosférica de ambos enantiômeros, L e D, da metionina [87, 91]. Para a DL-lisina.HCl investigada no presente trabalho, observa-se duas bandas associadas ao modo *rocking*,  $\rho(\text{CO}_2^-)$ , em todo o intervalo de pressão (de 1 atm para 9,8 GPa). A Figura 70 mostra o gráfico  $d\omega/dp$  de todos os modos que aparecem nos espectros de Raman de DL-lisina.HCl desde 1 atm até 9,8 GPa entre 200 e 550  $\text{cm}^{-1}$ .

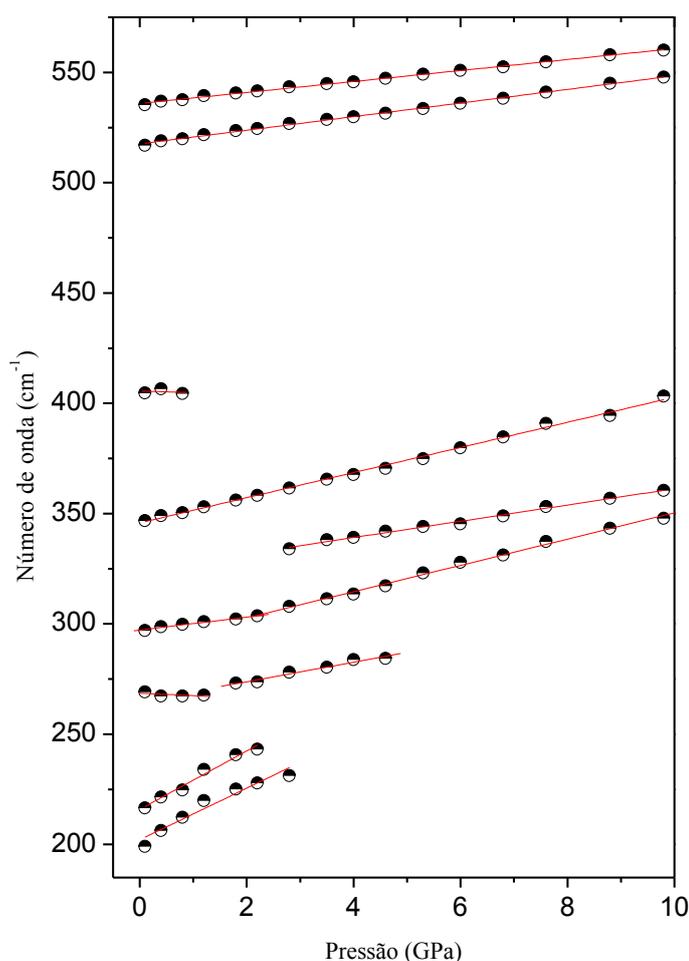


FIGURA 70: Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman *versus* pressão da região entre 200 e 550  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

Uma vez que experimentos realizados com difração de raios-X mostraram que os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos formam pontes de hidrogênio com átomos de hidrogênio de grupos  $\text{NH}_3^+$  de moléculas diferentes com distâncias médias de 2,89 Å [71]. A evolução contínua do número de onda do grupo  $\nu(\text{CO}_2^-)$  pode ser interpretado como uma evolução contínua dessas ligações de hidrogênio envolvendo átomos de oxigênio do grupo carboxilo, sem qualquer modificação abrupta, mesmo na faixa de pressão, onde ocorre a transição de fase.

### 6.3 Região entre 750 e 1150 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros obtidos por experimentos de espectroscopia Raman em função de altas pressões no intervalo de 0,1 até 9,8 GPa para região espectral de 750 a 1150  $\text{cm}^{-1}$  da DL-

lisina.HCl estão mostrados na Figura 71. A maioria das bandas observadas nesta região do espectro sofreram consideráveis deslocamentos para maiores números de onda continuamente. Algumas delas apresentaram descontinuidades dos seus números de onda entre 2,8 e 3,5 GPa. A Figura 72 mostra o comportamento  $d\omega/dP$  para esse intervalo de 750 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

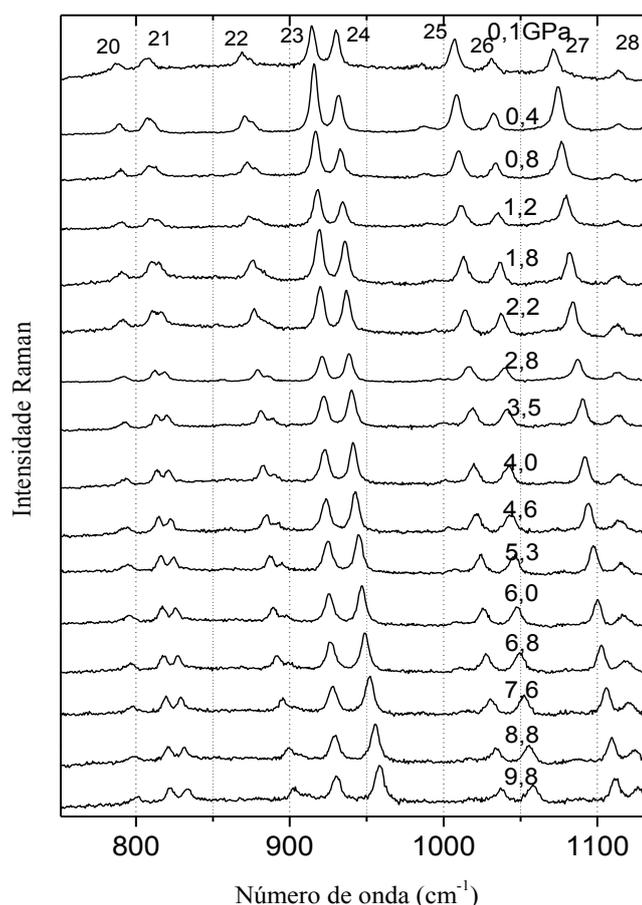


FIGURA 71: Espectro Raman em função de altas pressões do DL-lisina.HCl na região de 750 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

Os modos indicados com números 20 e 21, classificados como deformações do  $\text{CO}_2^-$ , e o modo indicado com o número 22 classificado como estiramento do CC foram observados até 9,8 GPa em que um desdobramento do modo 21 foi observado. As bandas observadas no intervalo espectral de 900 até 1000  $\text{cm}^{-1}$  e marcadas pelos números 23 e 24, ambas modos vibracionais de estiramentos das ligações CC,  $\nu(\text{CC})$ , apresentaram uma inversão de intensidades em 3,5 GPa; essa inversão também foi observada pelas bandas indicadas pelos números 25 e 26, identificadas como estiramentos das ligações CN,  $\nu(\text{CN})$  no mesmo valor da pressão. As bandas marcadas como 27 e 28, classificados como *rocking* de  $\text{NH}_3^+$ ,  $\rho(\text{NH}_3^+)$  [53] apenas perderam intensidade com o aumento da pressão.

A evolução de intensidade das bandas ao longo da compressão indica que uma ligeira conformação molecular ocorre durante o aumento da pressão. Esse fato foi observado anteriormente em uma investigação realizada em cristais DL-leucina submetidos a elevada pressão pelos pesquisadores Abagaro *et al.* [32]. A partir daí pode-se entender a transição de fase se estabeleça entre 2,8 e 4,0 GPa, como já discutimos no parágrafo, em relação ao número de onda de modos de baixa energia vibracional, a conformação molecular da molécula de lisina é verificado em todo o intervalo de pressão. Sob alta pressão outros aminoácidos recentemente foram estudados em que foram investigados a recristalização desses materiais. Para cristais de L-alanina, os pesquisadores Tumanov *et al.* [92] observaram a recuperação sob descompressão, retornando a seu tamanho original. Neste presente trabalho, nós observamos cuidadosamente a ocorrência de um fenômeno semelhante com o cristal de DL-lisina.HCl, porém nenhuma evidência dessa natureza foi encontrada. É provável que o tempo total que a amostra de DL-lisina.HCl permaneceu sob pressão justifique o fenômeno, assim como sugerido por esses pesquisadores. Por outro lado, os experimentos realizados sobre a L-alanina em cada ponto de pressão foi mantida durante cerca de 6 horas [92], enquanto no experimento com DL-lisina.HCl o tempo entre dois valores de pressões diferentes não excedeu mais que duas horas. Assim, serão necessários trabalhos mais aprofundados sobre este assunto. Os coeficientes dos  *fittings*  para os elementos dos experimentos e dos números de onda dos modos em condições ambiente discutidos nesta seção, e assim como as atribuições dos modos encontrados no intervalo de 0,1 a 9,8 GPa estão apresentados na Tabela 23.

Trabalhos publicados anteriormente a este trabalho mostraram que a transição de fase apresentada por cristais de aminoácidos podem ser reversíveis, como ocorre por exemplo com a L-metionina [87], ou irreversível, como é bem representado pela forma ortorrômbica de L-cisteína [93]. O cristal de DL-lisina.HCl, depois de atingir a pressão de 9,8 GPa, foi completamente descomprimida e um espectro foi adquirido à pressão ambiente. Como pode ser visto na Figura 73, o perfil do espectro foi recuperado, incluindo o número e a intensidade relativa dos modos permitindo se afirmar que a transição de fase pode ser considerada como reversível. Porém, nenhum espectro foi registrado em cima de descompressão e não é possível mencionar se alguma histerese ocorreu. Investigações futuras por difração de raios-X sob pressão irá ser necessária para confirmar a nossa hipótese e determinar a estrutura da fase de alta pressão.

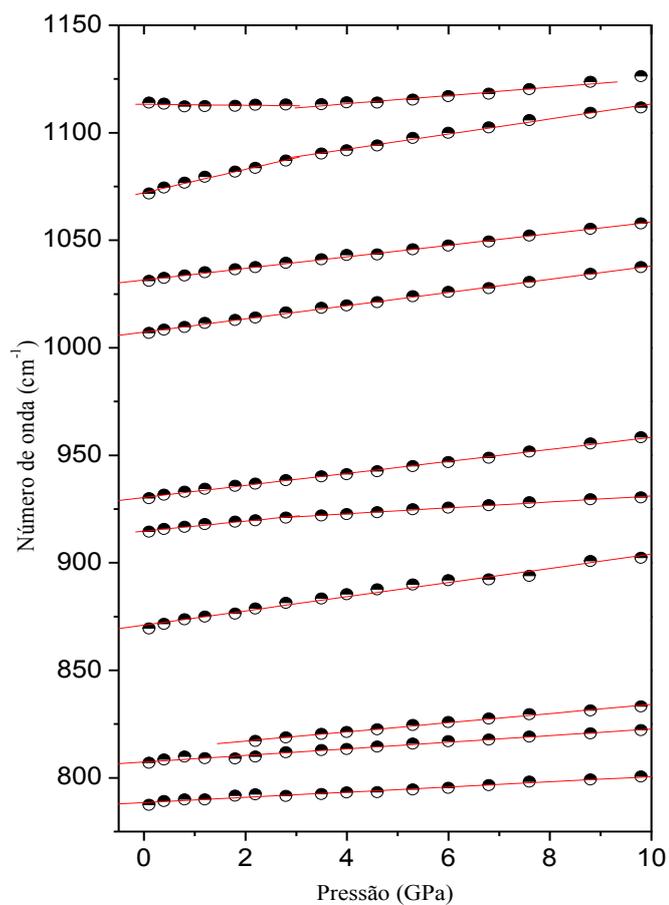


FIGURA 72: Gráfico do número de onda obtidos no espectro Raman versus pressão da região de 750 a 1150  $\text{cm}^{-1}$  para o cristal DL-lisina.HCl.

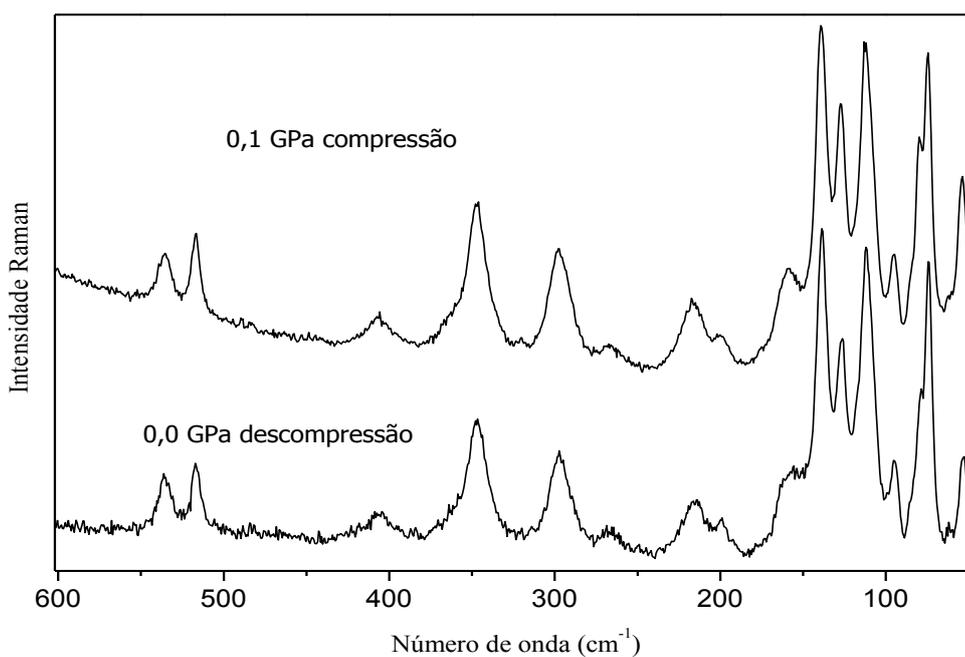


FIGURA 73: Espectro Raman obtido em 0,1 GPa e em 0,0 após a descompressão para o cristal de DL-lisina.HCl de 40 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELA 23: Número de onda experimental a 0,1 GPa ( $\omega_{\text{exp}}$ ) e coeficientes de pressão do monoclórato de DL-lisina à pressão ambiente ( $\omega_{\text{exp}}$ ) e os parâmetros obtidos a partir da regressão linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os pontos experimentais. Os valores de pressão (P) estão em GPa. Valores  $\omega_{\text{exp}}$  e  $\omega_0$  são expressas em  $\text{cm}^{-1}$ .

Modo	Atribuição	$\omega_{\text{exp}}$	$\omega_0$		$\alpha$	$\omega_0$	A
			0,1 ≤ P ≤ 2,8 GPa				
1	Rede	53	55,7	7,20	-	-	
2	Rede	73	77,5	2,20	-	-	
3	Rede	78	80,5	4,00	82,5	1,70	
4	Rede	84	85,1	4,40	-	-	
5	Rede	94	95,5	9,60	-	-	
6	Rede	105	106,8	10,30	112,8	3,00	
7	Rede	112	115,5	9,2	125,2	5,30	
8	Rede	126	127,1	7,70	132,3	5,70	
9	Rede	140	138,9	8,60	150,7	5,00	
10	Rede	147	153,3	8,30	-	-	
11	Rede	162	164,1	9,70	-	-	
12	$\tau(\text{CO}_2^-)$	215	215,9	13,2	-	-	
13	$\delta(\text{esq.})$	266	268,5	-1,1	264,9	4,4	
14	$\delta(\text{esq.})$	299	297,2	2,9	290,8	6,0	
15a	-	-	-	-	324,4	3,7	
15	$\delta(\text{esq.})$	347	345,8	5,7	-	-	
16	$\delta(\text{esq.})$	404	405,6	-0,8	-	-	
17	$\rho(\text{CO}_2^-)$	515	517,6	3,1	517,6	3,1	
18	$\rho(\text{CO}_2^-)$	535	535,9	2,5	535,9	2,5	
19	$\rho(\text{CH}_2^-)$	786	788,5	1,2	788,5	1,2	
20	$\delta(\text{CO}_2^-)$	805	807,4	1,5	807,4	1,5	
21	$\delta(\text{CO}_2^-)$	812	812,8	2,1	812,8	2,1	
22	$\nu(\text{CC})$	872	871,1	3,3	871,1	3,3	
23	$\nu(\text{CC})$	913	914,7	2,3	917,3	1,4	
24	$\nu(\text{CC})$	929	930,4	2,8	930,4	2,8	
25	$\nu(\text{CC})$	1005	1007,3	3,1	1007,3	3,1	
26	$\nu(\text{CN})$	1028	1031,5	2,7	1031,5	2,7	
27	$\nu(\text{CN})$	1069	1072,1	5,4	1078,3	3,5	
28	$\rho(\text{NH}_3^+)$	1113	1113,2	-0,2	1105,8	1,9	

v- estiramento;  $\delta$ -deformação;  $\tau$ - torção;  $\rho$ -rocking

## 7 CONCLUSÕES

Cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl foram crescidos pelo método difusão de vapor e suas estruturas foram confirmadas a partir dos refinamentos dos difratogramas obtidos por experimentos de difração de raios-X usando o método de Rietveld. Os cristais também tiveram seus espectros vibracionais obtidos por espectroscopia Raman no intervalo espectral de 20 até 3600 cm<sup>-1</sup> e por espectroscopia infravermelho no intervalo de 380 até 4000 cm<sup>-1</sup> e posteriormente os modos vibracionais de cada amostra foram identificados e classificados. A presença de bandas dos grupos CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NH<sub>3</sub><sup>+</sup> nos espectros inferiram a forma zwitteriônica dos dois cristais.

Através de estudos realizados por espectroscopia Raman em função da temperatura desde 25 até 115 °C sobre o cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O observou-se que através de anomalias ocorridas na região dos modos externos e na região dos modos internos para os espectros Raman em torno de 55 °C que esse cristal sofre uma transição de fase. Esta transição foi observada também neste estudo através de análises térmicas complementares realizadas por experimentos de difração de raios-X, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria. A transição de fase foi identificada nos modos externos dos espectros Raman pelos desaparecimentos e pelos surgimentos de bandas. A região dos modos vibracionais internos a transição foi caracterizada no espectro Raman pelos desaparecimentos das bandas dos grupos H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e surgimentos de modos vibracionais destes dois últimos grupos. A transição de fase no espectro infravermelho não foi observada, uma vez que o experimento de infravermelho foi realizado no cristal desidratado. A estrutura desta amostra mostrou-se estável no intervalo de -153 a 127 °C.

Os experimentos de espectroscopia infravermelho sob baixas temperaturas revelaram a estabilidade do cristal L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O até -193 °C, com os espectros apresentando-se mais definidos, com maiores intensidades e deslocados em direção a frequências mais elevadas principalmente para os grupos CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Esses deslocamentos foram interpretados como resultados dos fortalecimentos das ligações de hidrogênio desses grupos. Porém a estabilidade térmica sob baixa temperatura deste cristal não foi investigado por difração de raios-X para sua confirmação.

O cristal de DL-lisina.HCl foi estudado por espectroscopia infravermelho no intervalo de 350 até 4000 cm<sup>-1</sup> sob pressão ambiente e em função da variação de temperatura no intervalo de -193 até 127 °C e não apresentou quaisquer indícios de transições de fase. A estabilidade térmica desse cristal foi confirmada por experimentos de difração de raios-X no

intervalo de temperatura de -80 até 180 °C, por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria desde condições ambiente até sob temperaturas de 245 °C, sendo a temperatura de decomposição desse material observada em 325 °C. Diferentemente, estudos realizados por espectroscopia Raman desde 0,1 até 9,8 GPa, o cristal de DL-lisina.HCl revelou uma transição de fase reversível entre 2,8 e 4,0 GPa. A faixa do espectro estudado sobre seu comportamento vibracional em função da pressão foi entre 40 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  e as principais mudanças que caracterizaram a transição de fase ocorreu na região dos modos externos. Para a região dos modos internos, a principal alteração que indicou a transição de fase foi o aparecimento de um novo modo centrado em 328  $\text{cm}^{-1}$ .

## PERSPECTIVAS

Fazer experimentos de espectroscopia infravermelho distante (*far*) para observar o comportamento dos espectros dos modos externos dos dois cristais L-lisina.HCl.2 H<sub>2</sub>O e DL-lisina.HCl.

Fazer experimentos de pressão pra observar o comportamento dos espectros da L-lisina.HCl.2 H<sub>2</sub>O.

Fazer experimentos de DRX, Raman e infravermelho distante pra observar o comportamento da estrutura da L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O sob baixa temperatura.

Repetir o experimento de pressão da DL-lisina.HCl usando outro fluido compressor tentando passar de 10 GPa e ainda observar os modos de estiramentos da água.

## REFERÊNCIAS

1. CURTIS, Helena. *Biologia*. Editora Guanabara Koogan . 2<sup>a</sup> Edição. 1977.
2. FLECK, Michel., PETROSYAN, Aram.M., *Salts of amino acids: crystallization, structure and properties*. Editora Springer. 2014.
3. BAYNES, JohnW., DOMINICZAK, Marek H. *Bioquímica médica*. Editora Eslevier. 3<sup>a</sup> Edição. 2011.
4. MAHLER, Henry R., CORDES, Eugene. H., *Basic Biological chemistry*. Editora Harper & Row. 1<sup>a</sup> Edição. 1968.
5. SHUKLA, S.C., *et al.*, Review on production and medical applications of polylysine. **Biochemical Engineering Journal**. V.65, p.70-81. 2012.
6. SOUSA, G.P.D., *et al.* Low-Temperature Raman Spectra of L-Histidine Crystals. **Braz. J. Phys.**, V.43: p. 137–144. 2013.
7. SILVA, B.L., *et al.*, High-pressure Raman spectra of L-threonine Crystal. **J. Raman Spectrosc**, V.31, p.519-522, 2000.
8. SHARMA, U., SHARMA S.K., RAN, U. Determination of stability constants and thermodynamic functions of L-lysine monohydrochloride with Sm(III), Bi(III) and Gd(III) metal ions. **Thermochimica Acta**, V.147, p.401-403, 1989.
9. CAMPBELL, Mary K. *Biochemistry*. Editora 2<sup>a</sup> Edição. 1995.
10. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Amino%C3%A1cido#/media/File:AminoAcidball.svg> (data de acesso 02/09/2016).
11. EMERY, F.D.S., SANTOS, G.B.D., BIANCHI, R.D.C. Sociedade brasileira de química, 2010.
12. VOET, Donald., Judith.G. VOET., *Bioquímica*. 4<sup>a</sup> Edição. Editora Porto Alegre: Artmed. 2013.
13. FLAIG, R. *et al.* Intra- and Intermolecular Topological Properties of Amino Acids: A Comparative Study of Experimental and Theoretical Results. **J. Am. Chem. Soc**, Vol. 124, p. 3407-3417, 2002.
14. BRANDALIZE, Vitor Hugo. Teste Comparativo entre os Diferentes Níveis de Lisina para Fêmeas de Frango de Corte. ( Mestrado em Ciências Veterinárias). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 1992.
15. KUMAR, Mahendra, KHAN, Moonis Ali e OTHMAN, Zeid Al. Electro-membrane reactor for the conversion of lysinemonohydrochloride to lysine by *in situ* ion substitution and separation. **J Chem Technol Biotechnol**, V.88, p.910-918, 2013.

16. MURLI *et al.* Raman spectroscopic investigation of  $\alpha$ -glycine at different temperatures. **Physica B**, Vol. 364, p.233-238. 2005.
17. MURLI *et al.*  $\alpha$ -Glycine under high pressures: a Raman scattering study. **Physica B**, Vol.339, p.23-30. 2003.
18. GORYAINOV, S.V., BOLDYREVA, E.V., KOLESNIK, E.N. Raman observation of a new ( $\zeta$ ) polymorph of glycine? **Chemical Physics Letters**, Vol. 419, p.496-500. 2006.
19. CHERNOBAI *et al.*, Temperature Effects on the IR Spectra of Crystalline Amino Acids, Dipeptides, and Polyamino Acids. I. Glycine. **Journal of Structural Chemistry**, Vol. 48, p. 332-339, 2007.
20. SHANMUGAM, P., Pari, S., Selvarajan P. Growth, spectral, mechanical, thermal and dielectric studies of undoped and rhodamine-B doped L-alanine acetate crystals. **Optik**. V. 127, p.2764–2770. 2016.
21. MINKOV, V. S., CHESALOV, Yu. A., and BOLDYREVA, E. V. A Study of the Temperature Effect on the IR Spectra of Crystalline Amino Acids, Dipeptides, and Polyamino Acids. VI. L-alanine and DL-alanine. **Journal of Structural Chemistry**. Vol.51, p.1052-1063. 2010.
22. STEPANIAN Stepan G., Ivanov, Alexander Yu., Adamowicz, Ludwik. FTIR Spectra and Conformational Structure of Deutero- $\beta$ -alanine Isolated in Argon Matrices. **Journal of Molecular Spectroscopy**. Vol.320, p. 13–24. 2016.
23. TUMANOV, N. A and BOLDYREVA, E. X-ray diffraction and Raman study of DL-alanine at high pressure: revision of phase transitions. **Acta Cryst.** (2012). B68, 412–423.
24. ZAKHAROV, B. A., TUMANOV, N. A., BOLDYREVA, E. V.  $\beta$ -Alanine under pressure: towards understanding the nature of phase transitions. **Cryst. Eng. Comm.** Vol. 17, p.2074–2079. 2015.
25. LIMA *et al.*, Temperature-dependent Raman study of L-arginine hydrochloride monohydrate single crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**. Vol. 33(8):p.625 – 630. 2002.
26. MUKERJI, S. and TANUSREE, K. Thermal and spectroscopic studies of as-grown L-arginine hydrochloride monohydrate crystals *et al.* **Materials Chemistry and Physics**. Vol. 57, p.72-76. 1998.
27. GONÇALVES, R.O. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2012.
28. SILVA, F. R. e DEUS, E.P. Análise vibracional de policristais de L-prolina em condições de baixas temperaturas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**. Vol.24, N<sup>o</sup> ½. 2012.

29. FAÇANHA FILHO *et al.* High Temperature Raman Spectra of L-Leucine Crystals. **Brazilian Journal of Physics**. Vol. 38. p. 131-137. 2008.
30. SILVA, J.G.D., Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2011.
31. FAÇANHA FILHO *et al.* Pressuer-induced phase transitions in L-leucine Crystal. **J. Raman Spectrosc.** Vol. 40, p.46-51. 2009.
32. ABAGARO *et al.* High pressure Raman scattering of DL-leucine crystals. **Vib. Spectrosc.** Vol.66. p.119-122. 2013.
33. HOLANDA *et al.* New pressure-induced phase transitions of L-threonine crystal: A Raman spectroscopic study. **Journal of Molecular Structure** 1092 (2015) 160–165.
34. FAÇANHA FILHO *et al.*, High pressure Raman spectra of L-glutamic acid hydrochloride crystal. **Vibrational Spectroscopy**. Vol. 72. p. 15–19. 2014.
35. LUZ-LIMA *et al.*, High pressure Raman spectra of  $\beta$ -form of L-glutamic acid. **Vibrational Spectroscopy**. Vol.58, p.181-187. 2012.
36. MINKOV, V. S., CHESALOV, Yu. A. and BOLDYREVA, E. V., Study of the temperature effect on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptids, and polyamino acids. VI. L-cysteine and DL-cysteine. **Journal of Structural Chemistry**. Vol. 49, No. 6, p. 1022-1034, 2008.
37. MINKOV *et al.*, Pressure-Induced Phase Transitions in Crystalline L- and DL-Cysteine. **J Phys Chem B**. Vol.112(30), p. 8851-4.2008.
38. CHESALOV, Yu. A., CHERNOBAY, G. B. and BOLDYREVA. E. V. Temperature effects on the ir spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids.II. L- and DL-Serines. **Journal of Structural Chemistry**. Vol. 49, p.627-38. 2008.
39. MURLI, C., VASANTHI, R. and SHARMA, S. M., Raman spectroscopic investigations of DL-serine and DL-valine under pressure. **Chemical Physics**. Vol.331, p.77-84. 2006.
40. SILVA *et al.*, Stability of the crystal structure of L-valine under high pressure. **Phys. Status Solidi B**. Vol. 246, No. 3,p.553-557. 2009.
41. REGO *et al.*, Raman spectroscopic study of DL valine under pressure up to 20 GPa. **Journal of Molecular Structure**. Vol. 1109, p. 220-225, 2016.
42. LIMA Jr. *et al.*, Raman scattering of L-valine crystals. **J. Raman Spectrosc.** Vol. 36, p. 1076–1081. 2005.
43. JACKSON, J.D., *Classical eletrodynamicis*. Editora Wiley. 3<sup>a</sup> Edition. 2001.
44. SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2<sup>a</sup> edição. Editora Edgard Blucher. 2008.

45. CHERVIN *et al.*, A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. **Rev. Sci. Instrum.** Vol. 66, p. 2595-2598. 1995.
46. JAYARAMAN, A., *Diamond Anvil Cell and High-Pressure Physical Investigations. Reviews of Modern Physics.* Vol. 55, p.65, 1983.
47. SRINIVASAN. Unit cell and space group of some amino acids. **Acta Cryst.** Vol. 9, p.1039. 1956.
48. WRIGHT *et al.*, The crystal structure of L-lysine monohydrochloride dihydrate. **Acta Cryst.** Vol. 15, p. 54. 1962.
49. KALAISELVI *et al.*, Crystal growth, thermal and optical studies of semiorganic nonlinear optical material: L-lysine hydrochloride dihydrate. **Materials Research Bulletin.** Vol.43, p. 1829–1835. 2008.
50. KRISHNAKUMAR *et al.*, Probes on L-lysine monohydrochloride dihydrate: A semiorganic nonlinear optical crystal. **Spectrochim Acta Part A.** Vol. 71 (2), p. 471-479. 2008.
51. KOETZLE *et al.*, Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. VII. The crystal and molecular structure of the amino acid L-lysine monohydrochloride dihydrate. **Acta Crystallogr.,Sect.B.** Vol.28, p. 3207. 1972.
52. ZHOU, Y., NELSON, W. H., EPR, ENDOR and DFT study of L-lysine.HCl.2H<sub>2</sub>O single crystals X-irradiated at 66K. **Radiation Physics and Chemistry.** Vol. 79. P. 479-489. 2010.
53. PETROSYAN, A. M., GHAZARYAN, V. V., Vibrational spectra of L-lysine monohydrochloride dihydrate and its two anhydrous forms. **Journal of Molecular Structure.** Vol. 917. p.56-62. 2009.
54. BABU *et al.*, Growth and characterization of L-lysine monohydrochloride dihydrate (L-LMHCl) single crystal. **Cryst. Res. Technol.** Vol.41, p. 405 – 410. 2006.
55. BABU *et al.*, Etching and dielectric studies on L-lysine monohydrochloride dihydrate single crystal. **Cryst. Res. Technol.** Vol. 41, p. 906 – 910. 2006.
56. RANI *et al.*, Growth and characterization analyses of pure and p-nitroaniline doped L-lysine monohydrochloride single crystal for nonlinear optical applications. **Optik.** Vol.124, p.1550-1554. 2013.
57. ROBERT, R., JUSTIN, R. C., JEROME, S. Das., Growth and characterization of pure and doped L-Lysine monohydrochloride dihydrate (L-LMHCl) nonlinear optical single crystals. **Current Applied Physics.** Vol.10, p.670-675. 2010.
58. VASUDEVAN *et al.*, Effect of metal and amino acid dopants on the growth and properties of l-lysine monohydrochloride dihydrate single crystal. **Materials Chemistry and Physics.** Vol.124, p. 681–688. 2010.

59. RANI, N., *et al.*, Studies on the effect of polymer coating on solution grown hygroscopic non-linear optical single crystal of L-lysine monohydrochloride. **Spectrochim Acta A Mol. Biomol Spectrosc.** Vol. 97, p. 871-875. 2012.
60. SUN *et al.*, Growth and characterization of the nonlinear optical single crystal: L-lysine acetate. **Journal of Crystal Growth.** Vol.310, p. 2842-2847. 2008.
61. MARY, M. B., UMADEVI, M., RAMAKRISHNAN, V., Vibrational spectral analysis of l-lysine l-lysinium dichloride nitrate. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.** Vol. 61, p. 3124-3130. 2005.
62. MATHIVANAN *et al.*, Synthesis and characterization of a new nonlinear optical single crystal: L-Lysinium trifluoroacetate. **Cryst. Res. Technol.** Vol.43, p. 248-252. 2008.
63. BORTOLOTTI, M., LUTTEROTTI, L. and LONARDELLI, I., ReX: A computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of applied crystallography.** Vol. 42: p. 538-539. 2009.
64. ROUSSEAU, D. L., BAUMAN, R. P., PORTO, S. P. S., Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy.** Vol. 10: p. 253-290. 1981.
65. COLTHUP, N.B.,L.H. DALY, **Introduction to infrared and Raman spectroscopy.** 3<sup>a</sup> Edition. 1990.
66. DAVID HERMANN LUCENA MATOS, Dissertação de mestrado. **Propriedades vibracionais e estruturais do ácido oxálico em função da temperatura.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.( a ser defendida em 2017).
67. AYDIN *et al.*, EPR and FT-IR Spectroscopic Studies of L-lysine Monohydrochloride and L-glutamic Acid Hydrochloride Powders. **Journal of Molecular Structure.** Vol. 994, p. 150–154. 2011.
68. MORAES, L.B.O.A., **Crescimento de Cristais Orgânicos e a Avaliação de suas Qualidades para Aplicação em Óptica Não-linear.** Dissertação ( mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos. 1998.
69. LIMA Jr. *et al.*, Using Raman spectroscopy to understand the origin of the phase transition observed in the crystalline sulfur based amino acid L-methionine.**Vibrational Spectroscopy** . Vol. 65, p. 132– 141. 2013.
70. ZHOU, Y. and NELSON, W. H., EPR, ENDOR, and DFT study of free radicals in L-lysine·HCl·2H<sub>2</sub>O single crystals X-irradiated at 298 K. **J. Phys. Chem A**, 115(42): p. 11566-11578. 2011.
71. BHADURI, D. and SAHA, N. N. Crystal and molecular structure of DL-lysine hydrochloride, **J.Cryst. Mol. Struct.**, Vol. 9, p. 311-316. 1979.
72. SHARMA *et al.*, X-ray studies of crystalline complexes involving amino acids and peptides. XLIII. Adipic acid complexes of L- and DL-lysine. **Acta Cryst.**, Vol. 62, p. 148-152. 2006.

73. JANCZAK J and LUGER P., L-Proline monohydrate at 100 K. **Acta Cryst C53**, p.1954–1956. 1997.
74. PADMANABHAN, S., SURESH, S., VIJAYAN, M. DL-Proline monohydrate. **Acta Cryst C51**:2098–2100. 1995.
75. WILLIAMS, P. A., HUGHES, C. E., BUANZ, A. B.M, GAISFORD, S., HARRIS, K. D. M.. Expanding the solid-state landscape of L-phenylalanine: discovery of polymorphism and new hydrate phases, with rationalization of hydration/dehydration processes. **J. Phys. Chem. C117**. p.12136–12145. 2013.
76. FREY, M. N, LEHMANN, M. S, KOETZLE, T. F, HAMILTON, W. C. Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. XI. Molecular configuration and hydrogen bonding of serine in the crystalline amino acids L-serine monohydrate and DL-serine. **Acta Cryst B29**. p.876–884. 1973a.
77. RAMANADHAM, M., SIKKA S. K, CHIDAMBARAM R. Structure of L-asparagine monohydrate by neutron diffraction. **Acta Cryst B28**. p.3000–3005. 1972.
78. UMADEVI K., ANITHA K., SRIDHAR B., SRINIVASAN, N., RAJARAM, R. K. L-Aspartic acid monohydrate. **Acta Cryst E59**. p.1073–1075. 2003.
79. CIUNIK, Z., GLOWIAK, T. DL-Glutamic acid monohydrate,  $C_5H_9NO_4 \cdot H_2O$ . **Acta Cryst. C39**. p.1271–1273. 1983.
80. KARLE, I. L. and KARLE, J. An application of the symbolic addition method to the structure of L-arginine dihydrate. **Acta Cryst 17**. p.835–841. 1964.
81. PAIVA, F. M. **Tese de doutorado**. Propriedades vibracionais de cristais de valina e ácido glutâmico monohidratado na forma DL. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza ( a ser defendida em 2017).
82. BENTO, I. C. V. *et al.* High temperature phase transition in monohydrated L-asparagine crystal. **Solid State Communications**. Vol. 141, p. 29–32, 2007.
83. BENTO, I. C. V. *et al.* High-temperature Raman spectroscopy of monohydrated L-asparagine:Cr<sup>3+</sup>. **Journal of Raman Spectroscopy**. Vol.37, p. 1393-1397.
84. MENEZES *et al.* Characterization of the time-dependent L-asparagine monohydrate crystal phase transition. **J. Appl. Cryst.** V. 44, p. 954–957. 2011.
85. FERREIRA JR. *et al.* Time and temperature induced phase transformation in L-isoleucine hydrochloride monohydrated crystal. **Cryst. Res. Technol.**, p.1–4. 2016.
86. MAIA, J. R. **Tese de doutorado**. Estudo do L- histidinato de níquel (II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia Raman. Fortaleza. 2014.

87. LIMA Jr. *et al.*, High pressure Raman spectra of L-methionine crystal. **J.Raman Spectrosc.**, Vol. 39, p. 1356-1363. 2008.
88. MINKOV *et al.*, Raman study of pressure-induced phase transitions in crystals of orthorhombic and monoclinic polymorphs of L-cysteine: dynamics of the side chain. **J. Raman Spectrosc.**, Vol. 41p. 1748-1758. 2010.
89. SILVA *et al.*, Raman spectroscopy of monohydrated L-asparagine up to 30 GPa. **Vib. Spectrosc.** Vol. 77: p. 35-39. 2015.
90. KOLESOV , B. A. and BOLDYREVA, E. V., Difference in the Dynamic Properties of Chiral and Racemic Crystals of Serine Studied by Raman Spectroscopy at 3–295 K. **J.Phys. Chem.** Vol. 111(51), p. 14387-14397. 2007.
91. MELO *et al.*, Raman spectroscopy of D-methionine under high pressure. **Vib. Spectrosc.** Vol. 72. p. 57-61. 2014.
92. TUMANOV *et al.*, Pressure-induced phase transitions in L-alanine, revisited. **Acta Crystallogr.** Vol. 66: p. 458-471. 2010.
93. PAWLUKOJC *et al.*, The IINS spectroscopy of amino acids: L- and DL-valine **Spectrochim. Acta A** Vol. 51: p. 303-308. 1995.