



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

FERNANDO MARTINS DE PAIVA

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE CRISTAIS DE VALINA E ÁCIDO
GLUTÂMICO MONOHIDRATADO NA FORMA DL**

FORTALEZA

2017

FERNANDO MARTINS DE PAIVA

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE CRISTAIS DE VALINA E ÁCIDO GLUTÂMICO
MONOHIDRATADO NA FORMA DL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior

FORTALEZA - CE

2017

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)

- P168p Paiva, Fernando Martins de.
Propriedades vibracionais de cristais de valina e ácido glutâmico monohidratado na forma dl / Fernando Martins de Paiva. – 2017.
172 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
1. Aminoácidos. 2. Ácido DL-glutâmico. 3. Transições de Fase. 4. Espectroscopia Raman. I. Título.
CDD 530
-

FERNANDO MARTINS PAIVA

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE CRISTAIS DE VALINA E ÁCIDO GLUTÂMICO
MONOHIDRATADO NA FORMA DL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 23/02/2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Dr^a. Gardênia de Sousa Pinheiro
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Dr. Bruno Tavares de Oliveira Abagaro
Universidade Estadual do Ceará (UECE / FAFIDAM)

Aos meus pais Antônio e Francisca, irmãos,
minha esposa Maria Márcia e ao meu filho
Daniel.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, que mesmo tendo frequentado a escola somente nas séries iniciais, sempre priorizaram a importância dos estudos, empenhando-se, sem medir esforços, para que os filhos pudessem ter acesso a um ensino de qualidade.

À minha amada esposa Márcia, pelo carinho e companheirismo incondicional em todos os momentos, dentre eles o da elaboração desta tese, motivando e fazendo-me sempre acreditar ser possível a realização deste sonho.

Ao meu filho Daniel, que em seus dez anos de idade tem se mostrado uma criança maravilhosa, muito embora tenha sido necessário eu me ausentar de sua companhia no empenho de concluir esse trabalho.

Aos membros da banca de qualificação, pelas valiosas observações e contribuições norteadoras desse trabalho de tese.

Ao meu orientador, professor Dr. José Alves de Lima Júnior, por sua paciência, humildade, muitos ensinamentos e amizade. Agradeço, Zé Alves, pela oportunidade de ter conhecido uma pessoa tão especial quanto você, pela acolhida ao Departamento de Física, por ter sempre me apoiado nesta caminhada e por ser um grande colaborador desta tese.

Ao professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pelas valiosas contribuições ao longo da construção desse trabalho, bem como nas disciplinas nas quais tive a oportunidade e o privilégio de ser seu aluno.

Aos membros da banca pelas importantes colaborações que certamente contribuíram para a melhoria do trabalho.

Ao professor Alejandro Pedro Ayala, pelo grande apoio na parte experimental, tanto no auxílio à interpretação de resultados, quanto no ajuste dos equipamentos.

Aos professores Gardênia de Sousa Pinheiro e Alan Silva de Menezes, pelo auxílio no refinamento das medidas de difração de raios-X das amostras.

A todos os professores do Departamento de Física que colaboraram para a minha formação acadêmica e que me motivaram para que conseguisse chegar até aqui.

Aos bolsistas do Laboratório de Análises Térmicas, pelo apoio nos experimentos de TG/DSC e infravermelho.

Ao meu amigo Fellipe Campêlo, pelo amadurecimento das discussões e pelas numerosas vezes que precisei de sua ajuda. Muito obrigado, Fellipe!

Aos amigos Eduardo, Robson, Rocicler, Djalma, Tiago, Bruno, Márcio, Francisco Holanda, Joel, Gadelha, Cardoso, David Hermann, Memória, Raul, Mairton e Múcio, com quem aprendi bastante e também compartilhei momentos de alegria.

Ao Departamento de Física, pelo excelente apoio dado a todos os seus estudantes.

À excelente estrutura disponibilizada pela Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, na pessoa do professor Antônio Gomes de Souza Filho e, mais recentemente, do professor Alejandro Pedro Ayala.

À Escola de Aprendizes Marinheiros do Ceará, pela compreensão nos momentos em que precisei me ausentar do ambiente de trabalho para dedicar-me às atividades do Doutorado.

Aos colegas de trabalho, pelas palavras de ânimo e pelos momentos de alegria.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse sonho!

Obrigado!!

RESUMO

Este trabalho visa a caracterização estrutural e vibracional dos aminoácidos valina ($C_5H_{11}NO_2$) e ácido glutâmico monohidratado ($C_5H_9NO_4 \cdot H_2O$), ambos na forma DL. Cristais destes aminoácidos foram crescidos pelo método de evaporação lenta usando água como solvente. Para a comprovação da estrutura dos mesmos procedeu-se a realização de experimentos de difração de raios-X, em condições ambiente, e refinamento Rietveld. Experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho foram realizadas em condições ambientes e a classificação dos modos vibracionais para ambos os cristais foi proposta. A fim de estudar a estabilidade da estrutura destes dois aminoácidos foram realizados experimentos de difração de raios-X, espectroscopia Raman e infravermelho, e análises térmicas de DSC e TG em função da temperatura. Resultados de espectroscopia Raman e infravermelho mostraram que a estrutura da DL-valina é estável em altas temperaturas até a ocorrência da decomposição em 473 K verificada também nos experimentos de TG/DSC. O ácido DL-glutâmico monohidratado apresentou mudança no padrão dos picos de difração entre 248 e 313 K e, a partir de 373 K, teve início a desidratação da estrutura, em concordância com os experimentos de TG/DSC. Em 398 K os resultados indicam que a estrutura esteja completamente desidratada. Em baixas temperaturas a estabilidade da estrutura da DL-valina foi verificada por meio de experimentos de espectroscopia Raman desde a temperatura de 300 até 42 K. No infravermelho, de 300 até 80 K. Verificaram-se modificações nos modos correspondentes ao *rocking* da unidade CO_2 , $r(CO_2)$, o que nos leva a crer que este cristal sofra uma transição de fase conformacional em baixas temperaturas. Quanto aos cristais de ácido DL-glutâmico monohidratado, realizou-se experimentos de espectroscopia Raman, em baixas temperaturas, em duas orientações, na primeira a partir de 300 até 13 K e, na segunda, de 295 até 12 K e no infravermelho o aminoácido foi submetido a variações de temperaturas entre 300 e 80 K. Também foram feitas medidas de difração de raios-x entre a temperatura ambiente e 83 K. Mudanças contínuas no padrão de difração, bem como no número de modos de vibração indicam que a estrutura deste aminoácido sofra uma transição estrutural entre 248 e 203 K.

Palavras Chave: Aminoácidos, ácido DL-glutâmico, Transições de fase, Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

This work aims at vibrational and structural characterization of amino acids valine ($C_5H_{11}NO_2$) and glutamic acid monohydrate ($C_5H_9NO_4 \cdot H_2O$), both in DL-form. Crystals of these amino acids were grown by the slow evaporation method using water as solvent. For the verification of the structure of both samples we proceeded the realization of X-ray diffraction experiments, at ambient conditions, and Rietveld refinement. Raman and infrared spectroscopy experiments were realized at ambient conditions and the classification of vibrational modes for both crystals was proposed. In order to study the stability of the structure of these two amino acids were realized X-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy, and thermal analysis of DSC and TG in function of the temperature. Results of Raman and infrared spectroscopy were realized showed that the structure of the DL-valine is stable at high temperature until the occurrence of its decomposition at 473 K also verified in the TG/DSC experiments. The diffraction pattern of DL-glutamic acid monohydrate crystals presented changes in peaks between 248 and 313 K and, from 373 K, began the dehydration of the structure, in concordance with the TG/DSC experiments. At 398 K the structure is completely dehydrated. At low temperatures the stability of the structure of DL-valine was verified by experiments of Raman spectroscopy since the temperature of 300 down to 42 K, and infrared, of 300 down to 80 K. Modifications in the modes corresponding to the *rocking* of the unit, $r(CO_2)$, what drives us to believe that this crystal suffers a conformational phase transition at low temperatures. As for the crystals of DL-glutamic acid monohydrate, were performed Raman spectroscopy experiments, at low temperatures, in two orientations, in the first from 300 to 13 K and, in the second, from 295 to 12 K and in the infrared the amino acid was subjected to temperature variations between 300 and 80 K. Also were made measures of X-ray diffraction between ambient temperature and 83 K. Continuous changes in the diffraction pattern, as well as in the number of vibration modes indicate that the structure of this amino acid suffer a structural transition between 284 e 203 K.

Keywords: Amino acids, DL-glutamic acid, Phase transitions, Raman spectroscopy.

PREFÁCIO

Os compostos orgânicos têm como elemento formador essencial o carbono, constituindo-se assim como fundamental à existência da vida, seja ela animal ou vegetal. Vale ressaltar também a presença desse elemento em compostos minerais (diamante e grafite, por exemplo). Alguns elementos se associam formando grupos específicos com propriedades particulares (ponto de fusão, solubilidade, reatividade, entre outros) chamados grupos funcionais. Dentre os grupos funcionais podemos destacar: hidroxila, aldeído, cetona, carboxila, amina, fosfato e sulfidril.

Os aminoácidos são moléculas muito importantes, formadas pela associação dos grupos funcionais amina e carboxila, ligados a um mesmo átomo de carbono. Além dos dois grupos funcionais citados, ligam-se também ao carbono um átomo de hidrogênio e uma cadeia lateral.

Neste trabalho utilizou-se as técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho para analisar duas amostras de aminoácidos: DL-valina e ácido DL-glutâmico monohidratado. Além dos resultados obtidos pelas espectroscopias, foram realizadas, previamente, experimentos de difração de raios-X para confirmação das estruturas a serem estudadas. A análise térmica das amostras foi executada mediante as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG).

A espectroscopia Raman é uma técnica bastante utilizada na análise de cristais de aminoácidos por apresentar uma série de vantagens: técnica não destrutiva; a análise pode ser feita diretamente com a amostra em contato com o ambiente; sem necessidade de um isolamento especial; geralmente não destrói a amostra; o processo pode ser realizado em materiais dos mais diversos formatos e tamanhos; a medição pode ser realizada diretamente sobre o material sem que seja preciso uma preparação inicial da amostra.

A espectroscopia no infravermelho, utilizada como recurso complementar à identificação dos modos vibracionais Raman das amostras no estudo dos aminoácidos, foi a espectroscopia com transformada de Fourier (FT-IR). A absorção da radiação infravermelha pela estrutura dos compostos provoca alterações nos modos vibracionais e rotacionais região compreendida entre 375 e 4000 cm^{-1} , também chamada de infravermelho médio correspondeu ao intervalo utilizado no estudo das amostras.

Recentemente vários trabalhos têm sido publicados sobre a forma DL dos aminoácidos, mas estes ainda não têm sido bastante estudados como a forma L, servindo assim como uma motivação à realização desse trabalho de tese, de forma que o estudo das forma DL dos

aminoácidos valina e ácido glutâmico contribuirá para um melhor entendimento das propriedades das formas racêmicas dos aminoácidos.

O capítulo 1 desse trabalho traz uma introdução ao estudo dos aminoácidos apresentando uma descrição sobre essas moléculas, sua estrutura, classificação e alguns resultados de pesquisas já realizadas. A seguir, descrevendo a relevância da quiralidade no estudo dos aminoácidos. E ainda expõe um breve histórico e algumas pesquisas desenvolvidas com esses aminoácidos.

O capítulo 2 trata do procedimento experimental. Descreve o método de obtenção e identificação das amostras, o detalhamento do aparato experimental e a forma como foram realizados os experimentos.

O capítulo 3 inicia fazendo uma descrição das estruturas da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado, descreve a Teoria de Grupos para as duas amostras bem como os resultados obtidos a partir de experimentos de espectroscopias Raman e infravermelho, à temperatura ambiente, com o intuito de identificar e classificar as modos vibracionais das amostras.

Os capítulos 4 e 5 apresentam os experimentos realizados a partir dos métodos de espectroscopia Raman e no infravermelho sobre a amostra de DL-valina submetido a variações de temperatura com o objetivo de identificar possíveis transições sofridas pela amostra.

Os capítulos 6 e 7 descrevem os experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho sobre a amostra do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado, mediante variações de temperatura, com o objetivo de descrever a evolução dos modos vibracionais, bem como identificar possíveis transições sofridas pela estrutura do aminoácido.

Por fim, no capítulo 8 apresentamos as conclusões e perspectivas desta tese.

Nos apêndices apresentamos a fórmula molecular, radical, formas estrutural e espacial dos vinte aminoácidos protéicos bem como a referência do artigo publicado a partir da pesquisa realizada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmulas estruturais dos aminoácidos.....	22
Figura 2 - Fórmula estrutural da valina.	25
Figura 3- Fórmula estrutural do ácido glutâmico.	25
Figura 4 - Cristais de DL-valina obtidos. Fonte: ref. [38].....	29
Figura 5- Cristais de ácido DL-glutâmico monohidratado obtidos.	29
Figura 6 - Analisador térmico simultâneo - Netzsch STA 449 F3 utilizado nos experimentos de análise termogravimétrica (TG).....	30
Figura 7- Calorímetro exploratório diferencial - Netzsch DSC 204 F1 utilizado nos experimentos de DSC.	31
Figura 8 - Fonte emissora de laser de comprimento de onda 532 nm.	31
Figura 9 - Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.	32
Figura 10 - Equipamentos utilizados na realização de experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas: (a) - Criostato modelo DE202S da <i>Air Products and Chemicals Inc</i> ; (b) - Sistema de alto vácuo E2M8 da <i>Edwards Vacuum Ltda</i> ; (c) - Sistema de ciclo fechado a hélio modelo 0-10000 HR da <i>Air Products and Chemicals Inc.</i> ;(d) - Controlador de temperatura, modelo <i>Lakeshore 330</i>	33
Figura 11- Equipamentos utilizados nas medições de espectroscopia Raman sob baixas temperaturas interconectados.	33
Figura 12- Equipamentos utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman sob altas temperaturas.....	34
Figura 13- Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) operando a vácuo.....	35
Figura 14- Modelo de pastilha utilizada nos experimentos de espectroscopia infravermelho.	36
Figura 15 - Sistema utilizado em experimentos de espectroscopia infravermelho com variação de temperatura.	36
Figura 16- Difratoograma do pó de cristais de DL-valina.....	37
Figura 17- Fórmula estrutural da valina.	38
Figura 18- Célula unitária da DL-valina na forma triclínica.	38
Figura 19- Organização das moléculas na conformação da DL-valina triclínica.....	39
Figura 20- Ligações de hidrogênio na estrutura da DL-valina.	40
Figura 21- Molécula de DL-valina com os átomos enumerados.....	40

Figura 22 - Difratoograma do pó do ácido DL-glutâmico monohidratado.	42
Figura 23- Fórmula estrutural do ácido glutâmico monohidratado.	43
Figura 24- Célula unitária do ácido DL-glutâmico monohidratado.	43
Figura 25- Molécula de água (ao centro) interagindo por meio ligações de hidrogênio com três moléculas distintas do ácido glutâmico.	44
Figura 26- Molécula de ácido glutâmico monohidratado com os átomos enumerados.	45
Figura 27- Espectros Raman, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado entre 25 e 350 cm ⁻¹	49
Figura 28- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 350 e 660 cm ⁻¹	50
Figura 29- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 660 e 1205 cm ⁻¹	52
Figura 30- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 1205 e 1740 cm ⁻¹	54
Figura 31- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 2850 e 3050 cm ⁻¹	56
Figura 32- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 3400 e 3650 cm ⁻¹	57
Figura 33 - (a) Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 20 e 350 cm ⁻¹ (a) e o respectivo gráfico (b) do número de onda <i>versus</i> temperatura.	63
Figura 34 - Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm ⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	64
Figura 35 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 550 cm ⁻¹	65
Figura 36 - Intensidade relativa I ₂ /(I ₁ +I ₂) em função da temperatura. [I ₁ = I _r (CO ₂) e I ₂ = I _{lib} (N-H...O)].	66
Figura 37 - Propriedades vibracionais do cristal de L-histidina hidrocloreto monohidratada. Fonte [76].	67
Figura 38 - Estudo de transições de fase por espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina monohidratada. Fonte [80].	67

Figura 39 - Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral (a) e o respectivo gráfico do número do onda <i>versus</i> temperatura entre 660 e 1250 cm^{-1} (b).	69
Figura 40 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1205 cm^{-1}	70
Figura 41- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1205 e 1740 cm^{-1}	72
Figura 42- Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 1250 e 1740 cm^{-1}	73
Figura 43- Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1740 cm^{-1}	74
Figura 44- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1}	75
Figura 45- Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1}	76
Figura 46- Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1}	77
Figura 47 - TG/DSC para a DL-valina.	80
Figura 48 - Difratoograma para as temperaturas no intervalo entre 303 e 513 K para a DL-valina.	82
Figura 49- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 20 e 350 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número <i>versus</i> temperatura (b).	84
Figura 50- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	85
Figura 51 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 550 cm^{-1}	86
Figura 52- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1200 cm^{-1}	88
Figura 53- Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 660 e 1200 cm^{-1}	89
Figura 54 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1200 cm^{-1}	90

Figura 55- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1200 e 1700 cm^{-1} .	92
Figura 56 - Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 1200 e 1700 cm^{-1} .	93
Figura 57 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1200 e 1700 cm^{-1} .	94
Figura 58 - Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura (a). Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1} (b).	95
Figura 59 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1} .	96
Figura 60 – Espectro Raman do modo de <i>rocking</i> do CO_2 (a) e ajuste linear do número de onda deste modo em função da temperatura (b).	98
Figura 61 - Conformações para a L-valina: <i>gauche</i> (a) e <i>trans</i> (b). Fonte [31].	99
Figura 62 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 20 e 175 cm^{-1} em (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura em (b).	102
Figura 63 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 175 e 600 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	103
Figura 64 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 20 e 175 cm^{-1} .em (a) e (b). Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (c).	104
Figura 65 - Gráfico comparativo entre o resultado experimental e os respectivos ajustes para o DL-glut(2).	105
Figura 66 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatur na região espectral compreendida entre 125 e 610 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	106
Figura 67 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} .	108
Figura 68- Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1200 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	110

Figura 69 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1200 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	111
Figura 70 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1200 cm^{-1}	112
Figura 71- Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1050 e 1500 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número <i>versus</i> temperatura (b).	113
Figura 72 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1050 e 1500 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	114
Figura 73 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1050 e 1500 cm^{-1}	115
Figura 74 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da na região espectral compreendida entre 1500 e 1800 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	116
Figura 75- Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1500 e 1800 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	117
Figura 76- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1500 e 1800 cm^{-1}	118
Figura 77 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	119
Figura 78- Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	120
Figura 79- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1}	121
Figura 80- Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	123

Figura 81 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	124
Figura 82- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm^{-1}	125
Figura 83 - Difratoograma para as temperaturas no intervalo entre 83 e 293 K para o ácido DL-glutâmico monohidratado.....	130
Figura 84 - Difratoograma do ácido DL-glutâmico monohidratado para o intervalo de temperatura compreendido entre 298 e 418 K.	133
Figura 85 - Refinamento dos parâmetros de rede do DL-ácido monohidratado.....	134
Figura 86 - Ácido L-glutâmico correspondente à fase isoestrutural do refinamento do ácido DL-glutâmico monohidratado sob altas temperaturas.....	135
Figura 87 - Gráfico relacionando os percentuais entre as fases hidratadas e desidratadas do ácido DL-glutâmico.....	136
Figura 88 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 298 K.	136
Figura 89 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 303 K. ...	137
Figura 90 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 313 K. ...	137
Figura 91 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 323 K. ...	138
Figura 92 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 333 K. ...	138
Figura 93 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 343 K. ...	139
Figura 94 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 353 K.	139
Figura 95 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 363 K. ...	140
Figura 96 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 373 K. ...	140
Figura 97 - TG/DSC para o ácido DL-glutâmico.....	141
Figura 98 - DSC das fases α e β do ácido L-glutâmico. Fonte: [39].	142
Figura 99- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 20 e 350 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	143
Figura 100- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado da temperaturas na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	145
Figura 101- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1}	146

Figura 102- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1205 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	147
Figura 103 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1205 cm^{-1}	148
Figura 104- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1205 e 1750 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	150
Figura 105 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1205e 1750 cm^{-1}	150
Figura 106 - Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b).	151
Figura 107 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3100 cm^{-1}	152
Figura 108- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura (b)......	153
Figura 109- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm^{-1}	154
Figura 110 - Difratoograma comparativo em o ácido DL-glutâmico anidro e o desidratado. .	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comprimento das ligações de hidrogênio (Å) para a DL-valina.....	41
Tabela 2 - Tabela de caracteres para o grupo <i>Ci</i>	41
Tabela 3 - Comprimento das ligações de hidrogênio (Å) para o ácido DL-glutâmico monohidratado.....	46
Tabela 4 - Tabela de caracteres para o grupo <i>D2h</i>	47
Tabela 5 - Número de onda experimental (em cm^{-1}) dos espectros Raman e Infravermelho (IR) para DL-valina (DL-val) e ácido DL-glutâmico monohidratado (DL-glut) à temperatura ambiente e tentativa de classificação.....	58
Tabela 6- Número de onda experimental obtido dos modos vibracionais da DL-valina à temperatura ambiente $\omega(297\text{ K})$, à temperatura de 42 K, $\omega(42\text{K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_o + \alpha.T$) cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_o(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$	78
Tabela 7- Frequência experimental obtida dos modos vibracionais da DL-valina à temperatura ambiente $\omega(298\text{ K})$, à temperatura de 478 K, $\omega(478\text{ K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_o + \alpha.T$) cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_o(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$. 97	
Tabela 8 - Comprimentos das ligações de hidrogênio na estrutura da L-valina.....	99
Tabela 9 - Frequência experimental obtida dos modos vibracionais do DL-glut(1) à temperatura ambiente $\omega(300\text{ K})$, à temperatura de 13 K, $\omega(13\text{ K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_o + \alpha.T$) e exponenciais $\omega_o + \alpha[1 + 2/(e^x - 1) + \beta[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2]$ cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_o(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$, $\beta(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$	126
Tabela 10 - Frequência experimental obtida dos modos vibracionais do DL-glut(2) à temperatura ambiente $\omega(295\text{ K})$, à temperatura de 12 K, $\omega(12\text{ K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_o + \alpha.T$) e exponenciais $\omega = \omega_o + \alpha[1 + 2/(e^x - 1) + \beta[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2]$ cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_o(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$, $\beta(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$	128
Tabela 11 - Comprimento das ligações de hidrogênio (Å) para o ácido L-glutâmico correspondente à fase isoestrutural do ácido DL-glutâmico obtido a partir do refinamento deste em altas temperaturas.....	135
Tabela 12 - Frequência experimental obtida dos modos vibracionais da DL-valina à temperatura ambiente $\omega(298\text{ K})$, à temperatura de 393 K, $\omega(393\text{ K})$ e os respectivos ajustes	

lineares dados pela equação ($\omega = \omega_o + \alpha.T$) cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_o(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$	154
Tabela 13 - Relação dos vinte aminoácidos protéicos ilustrando os nomes, siglas, símbolos, fórmula molecular, radical e estrutura tridimensional.....	161

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Aminoácidos	22
1.2 Quiralidade.....	23
1.3 Valina e o Ácido Glutâmico	25
1.4 Histórico.....	26
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
2.1 Obtenção das amostras.....	28
2.1.1 Cristais de DL-valina	28
2.1.2 Cristais de ácido DL-glutâmico monohidratado	29
2.2 Experimentos de Análise Termogravimétrica (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	30
2.3 Experimentos de Espectroscopia Raman	31
2.3.1 Espectroscopia Raman à temperatura ambiente.....	31
2.3.2 Medidas de espectroscopia Raman sob baixas temperaturas	32
2.3.3 Espectroscopia Raman sob altas temperaturas	34
2.4 Experimentos de Espectroscopia Infravermelho	35
2.4.1 Espectroscopia infravermelho à temperatura ambiente.....	35
2.4.2 Espectroscopia infravermelho sob baixas e altas temperaturas.....	36
3. CARACTERIZAÇÃO DA DL-VALINA E DO ÁCIDO DL-GLUTÂMICO MONOHIDRATADO EM CONDIÇÕES AMBIENTES	37
3.1 Difração de raios-X na amostra de DL-valina	37
3.2 Propriedades estruturais da DL-valina.....	38
3.3 Teoria de grupos para a DL-valina	41
3.4 Difração de raios-X na amostra de ácido DL-glutâmico monohidratado	42
3.5 Propriedades estruturais do ácido DL-glutâmico monohidratado	43
3.6 Teoria de grupos para o ácido DL-glutâmico monohidratado	46
3.7 Classificação dos modos Raman e infravermelho à temperatura ambiente.....	47
3.7.1 Região espectral entre 25 e 350 cm ⁻¹	48
3.7.2 Região espectral entre 350 e 660 cm ⁻¹	50
3.7.3 Região espectral entre 660 e 1205 cm ⁻¹	51
3.7.4 Região espectral entre 1205 e 1740 cm ⁻¹	53
3.7.5 Região espectral entre 2850 e 3050 cm ⁻¹	55
3.7.6 Região espectral entre 3400 e 3650 cm ⁻¹	57

3.8 Tabela de classificação dos modos vibracionais.....	58
3.9 Conclusões	60
4. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-VALINA SOB BAIXAS TEMPERATURAS	61
4.1 Espectroscopia Raman e infravermelho	61
4.1.1 Região espectral entre 20 e 660 cm^{-1}	62
4.1.2 Região espectral entre 660 e 1205 cm^{-1}	67
4.1.3 Região espectral entre 1205 e 1740 cm^{-1}	70
4.1.4 Região espectral entre 2850 e 3050 cm^{-1}	74
4.2 Conclusões	79
5. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DA DL-VALINA SOB ALTAS TEMPERATURAS.....	80
5.1 Análise Térmica TG/DSC.....	80
5.2 Difração de raios-X.....	81
5.3 Espectroscopia Raman e infravermelho	83
5.3.1 Região espectral entre 20 e 660 cm^{-1}	83
5.3.2 Região espectral entre 660 e 1200 cm^{-1}	87
5.3.3 Região espectral entre 1200 e 1700 cm^{-1}	91
5.3.4 Região espectral entre 2850 e 3050 cm^{-1}	95
5.4 Comparação com o comportamento da L-valina.....	98
5.5 Conclusões	100
6. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO ÁCIDO DL-GLUTÂMICO MONOHIDRATADO SOB BAIXAS TEMPERATURAS.....	101
6.1 Espectroscopia Raman e infravermelho	101
6.1.1 Região espectral entre 20 e 600 cm^{-1}	101
6.1.3 Região espectral entre 600 e 1050 cm^{-1}	108
6.1.4 Região espectral entre 1050 a 1800 cm^{-1}	112
6.1.5 Região espectral entre 2800 e 3050 cm^{-1}	119
6.1.6 Região espectral entre 3400 e 3650 cm^{-1}	122
6.2 Experimentos de difração de raios-X em baixas temperaturas.....	129
6.3 Sobre a transição e comparação com resultados em outros aminoácidos.....	130
6.4 Conclusões	131
7. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DO ÁCIDO DL- GLUTÂMICO MONOHIDRATADO A ALTAS TEMPERATURAS.....	132
7.1 Difração de raios-X.....	132

7.2 Análise de térmica TG/DSC	141
7.3 Espectroscopia Raman e infravermelho	142
7.3.1 Região espectral entre 20 e 350 cm ⁻¹	143
7.3.2 Região espectral entre 350 e 600 cm ⁻¹	144
7.3.3 Região espectral entre 600 e 1205 cm ⁻¹	146
7.3.4 Região espectral entre 1205 e 1750 cm ⁻¹	148
7.3.5 Região espectral entre 2800 e 3050 cm ⁻¹	151
7.3.6 Região espectral entre 3400 e 3650 cm ⁻¹	152
7.4 Sobre a estrutura do ácido DL-glutâmico desidratado.....	155
7.5 Sobre a transição e comparação com outros aminoácidos.....	156
7.6 Conclusões	157
8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	159
8.1 Conclusões	159
8.2 Perspectivas	159
APÊNDICE A	161
APÊNDICE B.....	165
REFERÊNCIAS	166

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas fundamentais. As proteínas, por exemplo, são macromoléculas formadas a partir do agrupamento de aminoácidos específicos. Na constituição das proteínas, os aminoácidos se ligam através de uma ligação peptídica caracterizada pela interação do grupo amina de um aminoácido com o grupo carboxila do outro.

Os aminoácidos protéicos constituem um grupo de 20 componentes, em que a asparagina foi o primeiro aminoácido identificado em 1806, e a treonina, o último, em 1938 [1]. As células de alguns seres vivos, dentre elas as dos humanos, não conseguem sintetizar os 20 aminoácidos que entram na constituição das proteínas. Dessa forma, os aminoácidos não sintetizáveis (também chamados de essenciais) pelas nossas células, precisam ser adquiridos por meio da alimentação. Os aminoácidos essenciais constituem um grupo de 8 componentes: leucina, valina, isoleucina, fenilalanina, metionina, triptofano, lisina e treonina. São chamamos de aminoácidos não-essenciais aqueles que o nosso organismo é capaz de produzir. Esses aminoácidos formam um conjunto de 12 componentes: ácido glutâmico, ácido aspártico, arginina, alanina, asparagina, glutamina, cisteína, glicina, prolina, tirosina, serina e histidina.

Cada aminoácido é constituído por um grupo amino (NH_2) e por um grupo carboxílico (COOH), ligados a um átomo de carbono (C_α) que também está ligado a um átomo de hidrogênio (H) e a uma cadeia lateral (R) que irá diferenciar cada aminoácido e determinar suas características. A forma neutra de um aminoácido é $\text{RHC}(\text{NH}_2)(\text{COOH})$. Já no estado sólido os aminoácidos podem assumir a forma *zwitteriônica*, do tipo $\text{RHC}(\text{NH}_3^+)(\text{COO}^-)$, de maneira que as ligações de hidrogênio do tipo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ocorrem entre os grupamentos amino e carboxílico de moléculas diferentes e são as principais responsáveis pela estabilidade da estrutura do cristal [2]. A figura 1 ilustra as possíveis configurações dos aminoácidos.

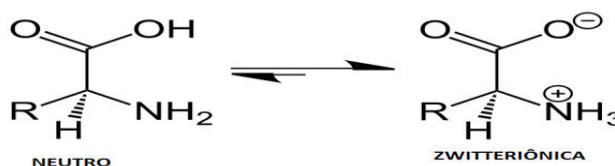


Figura 1 - Fórmulas estruturais dos aminoácidos.

Os aminoácidos constituem um campo de estudo interessante para físicos, químicos e biólogos, entre outros cientistas. A maioria dessas moléculas cristaliza-se em sistemas cristalinos de centros não-simétricos. Muitos aminoácidos e seus compostos semi-orgânicos exibem propriedades de óptica não-linear (como geração de segundo harmônico), o que inclui um apelo tecnológico a estes materiais [3-5].

Dentre as diversas técnicas utilizadas para o estudo de aminoácidos, pode-se destacar as espectroscopias Raman e infravermelho, que foram as principais técnicas utilizadas na execução deste trabalho. Uma vez que os aminoácidos são formados, predominantemente, por ligações de hidrogênio, a técnica de espectroscopia Raman, a partir do espalhamento inelástico da luz nas estruturas analisadas, pode fornecer informações a respeito do comprimento das ligações, além de ser sensível a alterações oriundas de deuteração [6-8] ou dopagem [9,10] e transições de fase frente aos parâmetros termodinâmicos temperatura e pressão [11-14].

Nos cristais de aminoácidos, as ligações de hidrogênio são as principais responsáveis pela estabilidade da estrutura cristalina, de forma que o estudo sistemático de amostras cristalinas de aminoácidos é essencial para um melhor entendimento dos mecanismos de tais ligações. Dessa forma, estudar a estabilidade das amostras em função dos parâmetros termodinâmicos pressão e temperatura, é de fundamental importância.

O polimorfismo é outro ponto a ser considerado no estudo dos aminoácidos. A glicina (aminoácido mais simples, onde seu radical é formado apenas pelo átomo de hidrogênio) apresenta, pelo que se conhece até agora, o maior número de polimorfos (formas α , β e γ , em condições normais de pressão e temperatura) [15]. Experimentos de espectroscopia Raman mostram que a forma α é estável até 23 GPa [16]. A fase β , por sua vez, sofre uma transição de fase em 0,76 GPa [17]. A da forma δ é obtida em 1,9 GPa a partir da compressão da fase γ , e a fase ξ é obtida por meio da descompressão da fase γ [18].

1.2 Quiralidade

Uma característica bastante importante dos aminoácidos trata-se da quiralidade. É relevante destacar que, com exceção da glicina, cuja estrutura não apresenta atividade óptica, que cada aminoácido pode apresentar duas formas quirais (L ou D), dependendo se a polarização da luz é girada à esquerda ou à direita, respectivamente, quando a radiação passa por uma solução de um dado aminoácido. Essa quiralidade ocorre porque o carbono C_α está ligado a quatro grupos diferentes. Também é possível obter cristais racêmicos (DL). Nestes,

metade das moléculas têm a conformação L e a outra metade têm a conformação D. Os resultados obtidos nas formas L ou D podem ser bem diferentes dos resultados do aminoácido racêmico. O aminoácido metionina é um exemplo bem interessante de como as três formas podem se comportar de maneira bem distinta. Estudos de espectroscopia Raman na L-metionina em função da pressão mostraram uma transição de fase estrutural em 2,3 GPa, relacionada ao enxofre presente na estrutura, uma vez que os modos de estiramento da ligação CS são muito afetados neste valor de pressão [19]. O confômero D já se apresenta diferente, mesmo em condições normais de pressão e temperatura. Embora as duas formas pertençam ao mesmo grupo espacial (sistema monoclinico - C_2^2), a L-metionina tem quatro moléculas por célula unitária, enquanto a D-metionina possui oito. O mesmo estudo realizado na forma D da metionina [20] também identificou uma transição de fase relacionada com o enxofre da estrutura, mas apenas em 2,6 GPa. E além disso, uma transição anterior, em 1,6 GPa, que não foi verificada na forma L. Já a forma racêmica apresenta uma transição em 1,5 GPa, mas não foram observadas modificações nos modos de estiramento CS, indicando que neste material a fase de alta pressão tem uma conformação molecular bem diferente das duas primeiras [21].

A forma DL da cisteína foi o primeiro aminoácido racêmico a ser estudado em função da pressão [22]. Neste trabalho, foram reportadas transições de fase em 0,1; 1,5; 2,0 e 5,0 GPa. Experimentos de difração de raios-X foram realizadas em cristais de L-cisteína, e uma transição de fase foi observada em 1,8 GPa quando a pressão foi aumentada. Já na descompressão foi observada que a fase de alta pressão passa para uma fase diferente da fase ambiente em $\sim 1,7$ GPa [23]. Resultados de experimentos de espalhamento Raman neste aminoácido confirmaram a transição de fase observada na compressão, mas com uma coexistência entre as fase no intervalo de 1,1 a 3,0 GPa [22].

A DL-alanina foi investigada e os resultados mostraram que sua estrutura permanece estável, desde a temperatura ambiente até 15 K, e em compressão, até 8,3 GPa [24]. Análise da transição de fase sofrida pela DL-leucina revela a ocorrência do evento em 2,4 GPa [25]. Experimentos de difração de raios-X revelaram que a DL-norvalina é submetida a duas transições de fase por arrefecimento. A primeira ocorre a -80 °C e, a segunda, em -100 °C [26]. Para a DL-norleucina, uma transição de fase reversível foi relatada quando aquecida a 391 K, com uma histerese muito estreita (390 - 391K) [27].

1.3 Valina e o Ácido Glutâmico

A valina trata-se de um aminoácido apolar, hidrofóbico e essencial, ou seja, não pode ser produzido pelo nosso organismo. As principais fontes de valina são as carnes, ovos, leite e derivados. Apresenta funções biológicas muito importantes, dentre elas podemos destacar a produção do tônus muscular e a contribuição na regeneração de tecidos.

A valina foi descoberta em 1856 por Von Gorup-Besanez e sintetizada em 1878 por Shimidt e Sachiaben. A estrutura química da valina foi descrita por Emil Fischer, que também foi responsável pela descoberta da forma racêmica do aminoácido [23]. A figura 2 ilustra a fórmula estrutural da valina.

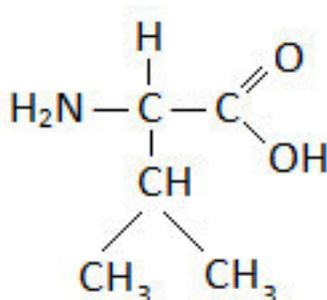


Figura 2 - Fórmula estrutural da valina.

A primeira descrição dos parâmetros estruturais da DL-valina, objeto de estudo deste trabalho, trata-se de um artigo de Mallekarjunan e Rao em 1969 [28].

O ácido glutâmico, aminoácido não-essencial, pertence à classe especial dos aminoácidos com característica ácida, juntamente ao ácido aspártico. O ácido glutâmico está presente, por exemplo, no glúten contido no trigo. A descoberta desse aminoácido ocorreu em 1866, por Karl Heinrich Rittausen, sendo posteriormente sintetizado em 1890 por Ludwig Wolff, que também estabeleceu a sua estrutura química. A figura 3 representa a fórmula estrutural do ácido glutâmico.

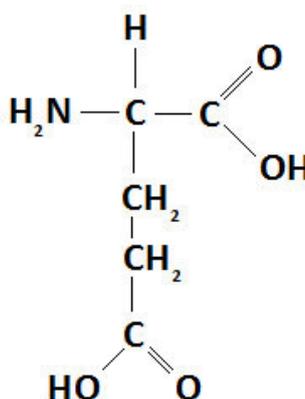


Figura 3- Fórmula estrutural do ácido glutâmico.

Nesta tese foi realizado um estudo de cristais de DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado. Os parâmetros estruturais destes aminoácidos, respectivamente, foram descritos por Dallus e Görbitz em 1996, [29] e por Ciunik e Glowiak em 1983, [30].

1.4 Histórico

Experimentos de espectroscopia Raman em cristais de L-valina submetidos a condições extremas de temperatura e pressão apresentaram alguns resultados importantes. Em experimentos em baixas temperaturas, o cristal apresenta transição de fase entre 100 e 120 K [14]. Essa mudança também foi verificada em experimentos envolvendo análise do calor específico no intervalo de temperatura entre 50 e 150 K [31]. Nos experimentos em que se considerou o aumento de temperatura não foi observada nenhuma transição de fase, levando-se em conta que a amostra sofreu aquecimento até o seu ponto de fusão [32]. Em se tratando de experimentos em que a amostra foi submetida a altas pressões, indica-se que o material tenha sofrido transição de fase entre 3 e 5,3 GPa, verificando-se aparecimento de bandas e aumento de intensidade dos modos de estiramento do CH [32]. Em experimentos de infravermelho em L-valina, submetida a condições extremas de temperatura, foi detectada uma transição de fase estrutural em 120 K, na região do infravermelho distante (FAR-IR) [33].

Experimentos de difração de raios-X na amostra de D-valina mostraram que para as temperaturas de 293, 270, 223 e 173 K ocorreram mudanças nos comprimentos das ligações, bem como mudanças na geometria da estrutura [34]. A análise térmica da D-valina mostrou uma mudança no calor específico da amostra na temperatura de 272 K, fato que não foi observado na amostra de L-valina onde também se atribui a possibilidade de uma transição D-L [35].

Em experimentos de espectroscopia Raman em cristais de DL-valina em função da pressão mostrou-se uma redução da intensidade do modo libracional N-H...O em 3 GPa, possivelmente associado à mudança da interação das ligações de hidrogênio nesta pressão [36]. Em outro trabalho, utilizando experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão em cristais de DL-valina, chegou-se até a pressão de 19,4 GPa. Observou-se transição de fase entre 1,4 e 1,8 GPa a partir do desaparecimento de dois modos associados ao *rocking* do NH_3^+ , $\nu(NH_3^+)$. Entre as pressões de 7,8 e 8,8 GPa, também observou-se transições ocasionadas pelo desdobramento de modos de rede, pelo desaparecimento de um modo

associado à deformação do esqueleto e um desdobramento relacionado à vibração de estiramento do CH_2 , $\nu(\text{CH}_2)$ [23].

No caso do L-ácido glutâmico, a estrutura apresentou-se estável para a forma α e β durante resfriamento da amostra [33]. Experimentos de espectroscopia Raman e de infravermelho em L-ácido glutâmico foram utilizadas para descrever as características dos modos vibracionais desse aminoácido [37].

A forma DL ainda não tem sido bastante estudada como a forma L e, pelo exposto, percebemos que a forma racêmica dos aminoácidos compõe sistemas individuais onde, a princípio, não deve ter todas as características associadas às das formas D e L. Nesse sentido, a realização desta investigação visou colaborar no entendimento de tais sistemas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método experimental representa uma etapa primordial para a realização da pesquisa. Neste capítulo descreveremos o aparato experimental utilizado nos experimentos de difração de raios-X, de TG/DSC e de espectroscopias Raman e infravermelho.

2.1 Obtenção das amostras

O método utilizado para a obtenção dos cristais das duas amostras foi o da evaporação lenta, o qual consiste em preparar uma solução composta pelo pó do material e água destilada como solvente. Essa solução é obtida obedecendo criteriosamente à curva de solubilidade dos materiais, para que assim se possa ter a certeza de estar trabalhando com uma solução supersaturada. O pó é dissolvido na água destilada mediante o uso de agitadores de frequência regulável. O pó das duas amostras foram obtidos a partir do fabricante Sigma-Aldrich, apresentando um grau de pureza >98%.

A solução obtida é colocada num béquero e, a seguir, o mesmo é tampado com filme de PVC. Faz-se pequenos furos neste invólucro para que a evaporação ocorra espontaneamente. Após a obtenção e acondicionamento da solução, a mesma é posta em um ambiente com temperatura controlada para que haja a estabilização do material e posterior formação dos primeiros cristais.

Para a confirmação de tratar-se realmente do material a ser estudado, fez-se um experimento de difração de raios-X com o pó obtido da maceração de parte da amostra dos cristais. O difratograma obtido servirá de base para comparar os resultados obtidos com os da literatura e assim comprovar a estrutura da amostra. Os experimentos de difração de raios-X foram realizados no difratômetro D8 Advanced, da marca Bruker, utilizando radiação de cobre de comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, mediante a configuração $\theta - 2\theta$, em que o 2θ sofre variação 5° até 50° , em passos $0,02^\circ$, com tempo de 2s por passo.

2.1.1 Cristais de DL-valina

As amostras de DL-valina foram preparadas utilizando-se água destilada como solvente. A solução foi obtida após, aproximadamente 1 h de agitação, à temperatura ambiente de 298K, apresentando um caráter límpido e $\text{Ph} = 6$. A seguir, essa solução foi posta a evaporar em dois béquers, contendo o volume de 20 mL da solução em cada, submetida a

uma temperatura controlada de 298 K, conforme o método descrito no início deste capítulo. Após, aproximadamente 6 semanas, começaram a aparecer os primeiros cristais que possuíam formato de plaquetas incolores, alongadas e sobrepostas em camadas, conforme a figura 4.



Figura 4 - Cristais de DL-valina obtidos. Fonte: ref. [38].

2.1.2 Cristais de ácido DL-glutâmico monohidratado

As amostras de ácido DL-glutâmico monohidratado foram preparadas utilizando-se água destilada como solvente utilizando o método da evaporação lenta, conforme já descrito neste capítulo. A solução obtida apresentou $\text{Ph} = 2$ e caráter límpido após, aproximadamente, 40 min de agitação. Essa solução foi posta a evaporar em dois béquers contendo 10 mL da solução em cada um. Os cristais formaram-se após aproximadamente 6 semanas. Os cristais apresentaram formato de prismas alongados e transparentes, conforme a imagem representada na figura 5.



Figura 5- Cristais de ácido DL-glutâmico monohidratado obtidos.

2.2 Experimentos de Análise Termogravimétrica (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA - do inglês *thermogravimetric analysis*) é um método instrumental que permite avaliar a perda percentual de massa de uma amostra, mediante variação de temperatura e de tempo, previamente estabelecidos. O experimento em TG foi realizado utilizando-se o analisador térmico simultâneo STA 449 F3 (Figura 6), da marca Netzsch.



Figura 6 - Analisador térmico simultâneo - Netzsch STA 449 F3 utilizado nos experimentos de análise termogravimétrica (TG).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC - do inglês *differential scanning calorimetry*) analisa como ocorre a transferência de calor mediante a análise da variação da temperatura. O experimento é realizado de forma comparada com dois cadinhos idênticos. Em um deles, coloca-se a amostra, enquanto o outro permanece vazio, funcionando assim como referência. A partir de então, o fluxo de energia vai sendo monitorada pelo equipamento. Qualquer variação de temperatura entre os cadinhos é detectada por termopares para uma posterior investigação dos resultados [39]. Para a realização do experimento utilizou-se um

calorímetro exploratório diferencial DSC 204 F1 da marca Netzsch. A figura 7 ilustra o equipamento descrito.



Figura 7- Calorímetro exploratório diferencial - Netzsch DSC 204 F1 utilizado nos experimentos de DSC.

2.3 Experimentos de Espectroscopia Raman

2.3.1 Espectroscopia Raman à temperatura ambiente

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos em um intervalo espectral de 20 a 3600 cm^{-1} . Os mesmos são oriundos de um sistema micro-Raman disposto na geometria de retroespalhamento, composto por um espectrômetro triplo T64000 da Jobin Yvon, com resolução de 2 cm^{-1} , equipado com um detector CCD (*Charge Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido. A visualização da superfície da amostra deu-se mediante uso de um microscópio da marca Olympus, com câmera de vídeo acoplada. A lente usada no microscópio tem distância focal 20,5 mm, com abertura numérica 0,35. Um laser de argônio do fabricante Coherent, modelo Verdi-V5 (figura 8), emitindo na linha de 532 nm foi utilizado como fonte de excitação.



Figura 8 - Fonte emissora de laser de comprimento de onda 532 nm.

O espectrômetro T64000, a CCD e o microscópio utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente são mostrados na figura 9.



Figura 9 - Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.

2.3.2 Medidas de espectroscopia Raman sob baixas temperaturas

Os espectros Raman sob baixas temperaturas foram obtidos a partir do espectrômetro descrito na seção anterior. Para variar a temperatura foi utilizado um criostato modelo DE202S da *Air Products and Chemicals Inc.*, acoplado a um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da *Edwards Vacuum Ltda*, conforme ilustrados nas figuras 10a e 10b, respectivamente. O criostato foi refrigerado utilizando um sistema de ciclo fechado a hélio, da *Air Products and Chemicals Inc.* modelo 0-10000 HR (fig. 10c), que bombeia este gás para a ponta do dedo frio onde é colocada a amostra. O controle da temperatura foi feito por um controlador da *Lakeshore 330* (fig. 10d), com precisão de $\pm 0,1$ K. A figura 11 representa o sistema montado para a realização do experimento de espectroscopia Raman sob baixas temperaturas. Para os cristais de DL-valina partiu-se da temperatura ambiente de 297 até 42 K. Para os cristais de ácido DL-glutâmico monohidratado, a variação ocorreu entre 300 e 12 K.

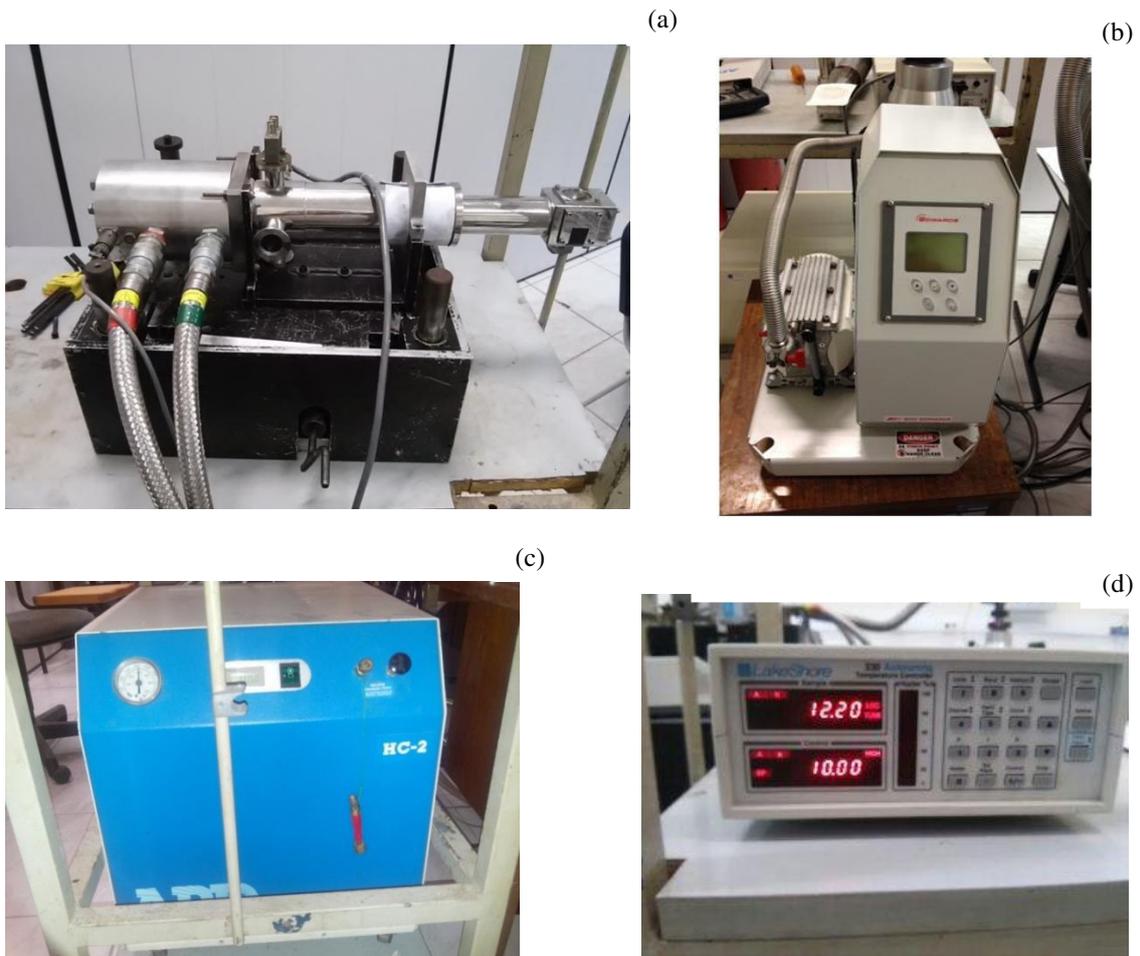


Figura 10 - Equipamentos utilizados na realização de experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas: (a) - Criostato modelo DE202S da *Air Products and Chemicals Inc*; (b) - Sistema de alto vácuo E2M8 da *Edwards Vacuum Ltda*; (c) - Sistema de ciclo fechado a hélio modelo 0-10000 HR da *Air Products and Chemicals Inc*; (d) - Controlador de temperatura, modelo *Lakeshore 330*.



Figura 11- Equipamentos utilizados nas medições de espectroscopia Raman sob baixas temperaturas interconectados.

2.3.3 Espectroscopia Raman sob altas temperaturas

Quando submetida a variações de temperaturas, a matéria pode apresentar mudanças em sua estrutura, podendo ser utilizada como uma importante ferramenta de estudo na estabilidade de materiais.

Os experimentos de espectroscopia Raman sob altas temperaturas foram realizados utilizando o mesmo aparato experimental descrito na seção 2.3.1. Porém, para aumentar a temperatura, foi necessário acoplar ao sistema um forno resistivo (*home made*) resfriado a água, com um controlador de temperatura do tipo termopar S (Platina/Ródio-Platina) e um controlador modelo HW4200 da *Coel Controles Elétricos Ltda.* A figura 12 representa o forno utilizado para variar a temperatura nos experimentos de espectroscopia Raman.



Figura 12- Equipamentos utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman sob altas temperaturas.

Nos cristais de DL-valina foram realizadas experimentos de espectroscopia Raman partindo da temperatura ambiente de 25 até 205°C. Para os cristais de ácido DL-glutâmico monohidratado, a variação ocorreu entre 25 e 135°C.

2.4 Experimentos de Espectroscopia Infravermelho

2.4.1 Espectroscopia infravermelho à temperatura ambiente

Os experimentos de espectroscopia infravermelho foram realizados no espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), operando a vácuo, denominado VERTEX 70v, da marca *Bruker Optics* (fig.13), operando na potência nominal de 1mW, equipado com laser de HeNe de comprimento de onda de 633 nm, utilizando um detector de DLaTGS (L-alanina deuterada dopada com sulfato de triglicina) com janelas de brometo de potássio (KBr) e *beamsplitter* de KBr. A função do vácuo é reduzir a possibilidades do surgimento de modos resultantes da absorção causada pela presença de vapor de água e CO₂ do ambiente.

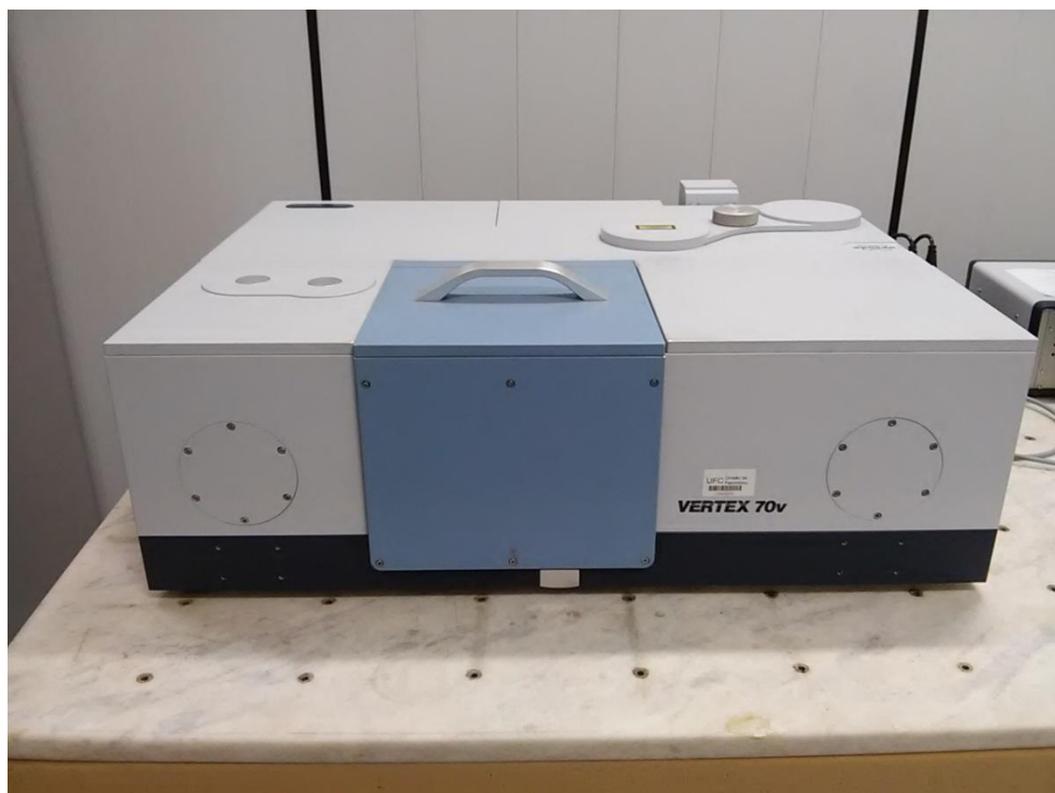


Figura 13- Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) operando a vácuo.

Nos experimentos de espectroscopia infravermelho realizados, diferentemente da espectroscopia Raman, não utiliza-se o cristal ou seu pó puro, mas uma mistura composta de KBr e do pó obtido da maceração do cristal. Essa mistura foi posta num pastilhador da marca Pike, e prensada a $2,5 \cdot 10^3$ kg sobre uma região circular de 13 mm de diâmetro. Após a

retirada da pressão aplicada obtém-se uma pastilha circular de coloração esbranquiçada conforme mostrado a figura 14.

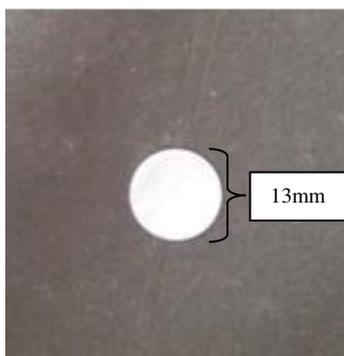


Figura 14- Modelo de pastilha utilizada nos experimentos de espectroscopia infravermelho.

Essa pastilha foi submetida a 128 varreduras numa região compreendida entre 350 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . A emissão da radiação infravermelha se dá a partir de uma fonte de carboneto de silício em formato de "U". Os espectros foram obtidos por transmitância.

2.4.2 Espectroscopia infravermelho sob baixas e altas temperaturas

Nos experimentos de espectroscopia de infravermelho envolvendo variações de temperaturas, foi utilizado um criostato produzido pelo fabricante Janis Research, modelo VPF-100, com resfriamento à base de nitrogênio (N_2) líquido. A temperatura neste equipamento pode variar no intervalo compreendido entre 80 e 500 K. O controle da temperatura é realizado por um controlador da marca LakeShore, modelo 331. A figura 15 ilustra o sistema utilizado na realização dos experimentos.

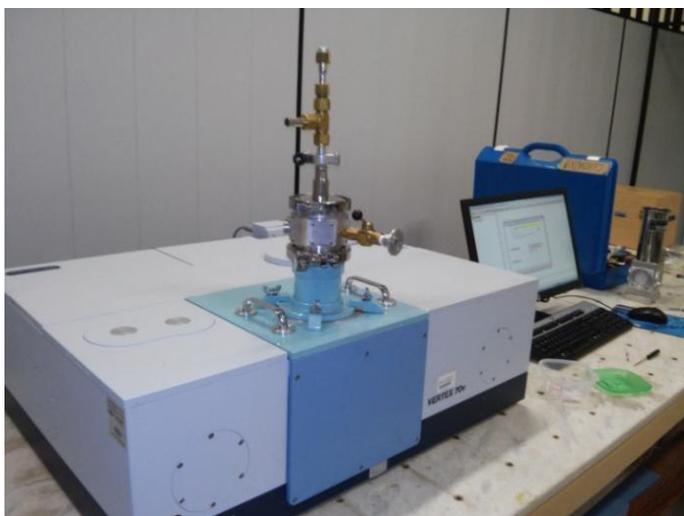


Figura 15 - Sistema utilizado em experimentos de espectroscopia infravermelho com variação de temperatura.

3. CARACTERIZAÇÃO DA DL-VALINA E DO ÁCIDO DL-GLUTÂMICO MONOHIDRATADO EM CONDIÇÕES AMBIENTES

Neste capítulo será realizada a análise estrutural dos aminoácidos estudados mediante o refinamento obtido a partir dos experimentos de difração de raios-X, do detalhamento das características estruturais dos aminoácidos em questão, bem como do estudo descritivo baseado nas propriedades da teoria de grupos. O capítulo será finalizado com uma tentativa de classificação dos modos vibracionais das duas amostras, submetidas a experimentos de espectroscopia Raman e no infravermelho médio (MID-IR), em condições ambientes de temperatura e pressão.

3.1 Difração de raios-X na amostra de DL-valina

Como recurso utilizado na confirmação das estruturas das amostras obtidas, realizaram-se experimentos de difração de raios-X a partir do pó obtido de parte dos cristais crescidos, mediante os métodos já descritos. O resultado do refinamento apresentado no difratograma da DL-valina, mostrado na figura 16, confirma tratar-se da estrutura determinada pela diferença entre as intensidades de experimental e a calculada.

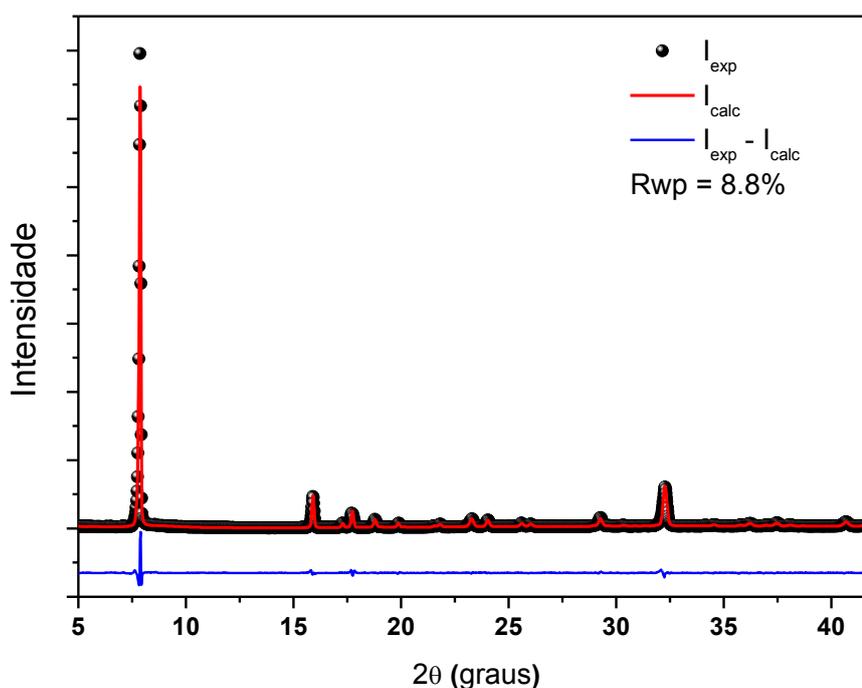


Figura 16- Difratograma do pó de cristais de DL-valina.

3.2 Propriedades estruturais da DL-valina

A estrutura cristalina da DL-valina estudada neste trabalho, $C_5H_{11}NO_2$, possui massa molar 117,15 g/mol, densidade 1,355 g/cm³, pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ com simetria triclínica. Os parâmetros estruturais da forma triclínica no grupo espacial $P\bar{1}$ foram anteriormente descritos por Dawson e Mathieson [40]. A figura 17 representa a fórmula estrutural da valina. Como se pode observar, o grupo carboxílico e a amina são ionizados, apresentando assim um caráter zwitteriônico [41].

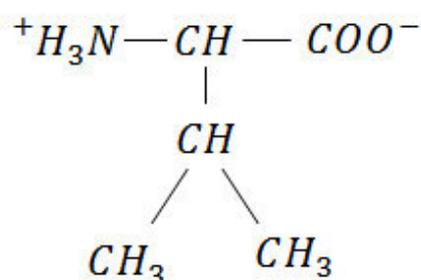


Figura 17- Fórmula estrutural da valina.

A célula unitária da DL-valina triclínica possui duas moléculas ($Z = 2$, com 38 átomos) e apresenta as seguintes dimensões: $a = 5,222(1) \text{ \AA}$, $b = 5,406(1) \text{ \AA}$, $c = 10,538(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,89(1)^\circ$, $\beta = 92,34(1)^\circ$ e $\gamma = 110,02(1)^\circ$ [29]. A partir do refinamento Rietveld, os valores obtidos para esses parâmetros foram: $a = 5.2915(6)\text{\AA}$, $b = 5.4228(6) \text{ \AA}$, $c = 11.0785(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.100(11)^\circ$, $\beta = 92.554(11)^\circ$ e $\gamma = 109.943(15)^\circ$, que estão em boa concordância com os resultados da ref. 29. A figura 18 ilustra a célula unitária descrita neste parágrafo. Essa célula contém uma molécula de L-valina e uma de D-valina.

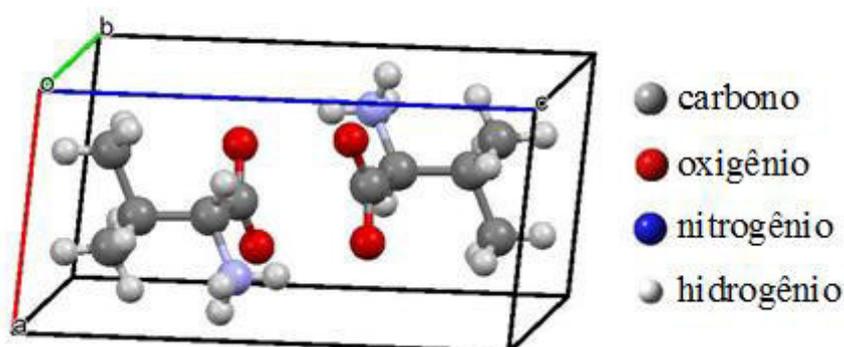


Figura 18- Célula unitária da DL-valina na forma triclínica.

Mallikarjunan e Thyagaraja Rao descreveram a estrutura da DL-valina, com a simetria monoclínica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$ e com quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$, com 76 átomos) [28]. Dessa forma, verifica-se que a DL-valina apresenta duas formas polimórficas: monoclínica e triclínica, diferentemente da forma L que só tem reportada na literatura a forma monoclínica. Os grupos carboxilatos da DL-valina, dentro de um erro experimental, são simétricos. As medidas dos valores para as distâncias C - O são 1,257 Å e 1,249 Å, para a forma triclínica e monoclínica, respectivamente. Cada átomo H do grupo amino está envolvido em uma única ligação de hidrogênio. Para a L-valina pode-se verificar que os grupos carboxilatos são notadamente antissimétricos [29].

O diagrama apresentado na figura 19 ilustra o empacotamento molecular da DL-valina triclínica visto ao longo do eixo a . Esse cristal é formado por uma alternância de camadas hidrofílicas (contendo os grupos amino e carboxílico ionizados) e hidrofóbicas (contendo cadeias apolares). Essas camadas são paralelas à face (0,0,1) do cristal [41].

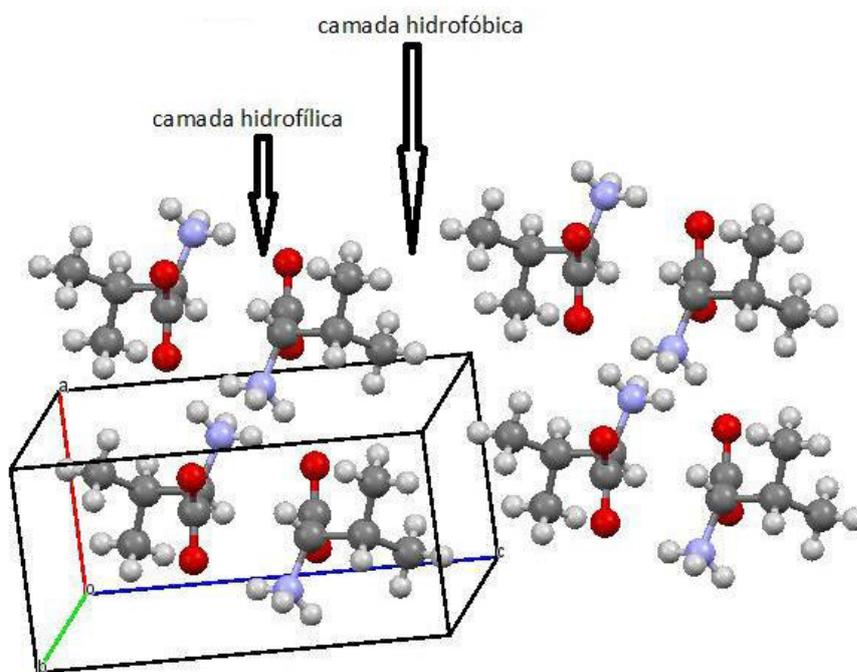


Figura 19- Organização das moléculas na conformação da DL-valina triclínica.

As ligações de hidrogênio entre as moléculas da DL-valina ocorrem a partir do grupo amina e dos átomos de oxigênio. Cada um dos três átomos de hidrogênio do grupo amina se liga a um átomo de oxigênio pertencente a três moléculas distintas. O átomo de nitrogênio interage com oxigênio da molécula vizinha e cada um dos dois átomos de oxigênio liga-se a dois hidrogênios de grupos aminas também distintos. Assim, temos a presença de oito

ligações de hidrogênio no aminoácido. A figura 20 ilustra as ligações de hidrogênio presentes na DL-valina e descritas neste parágrafo.

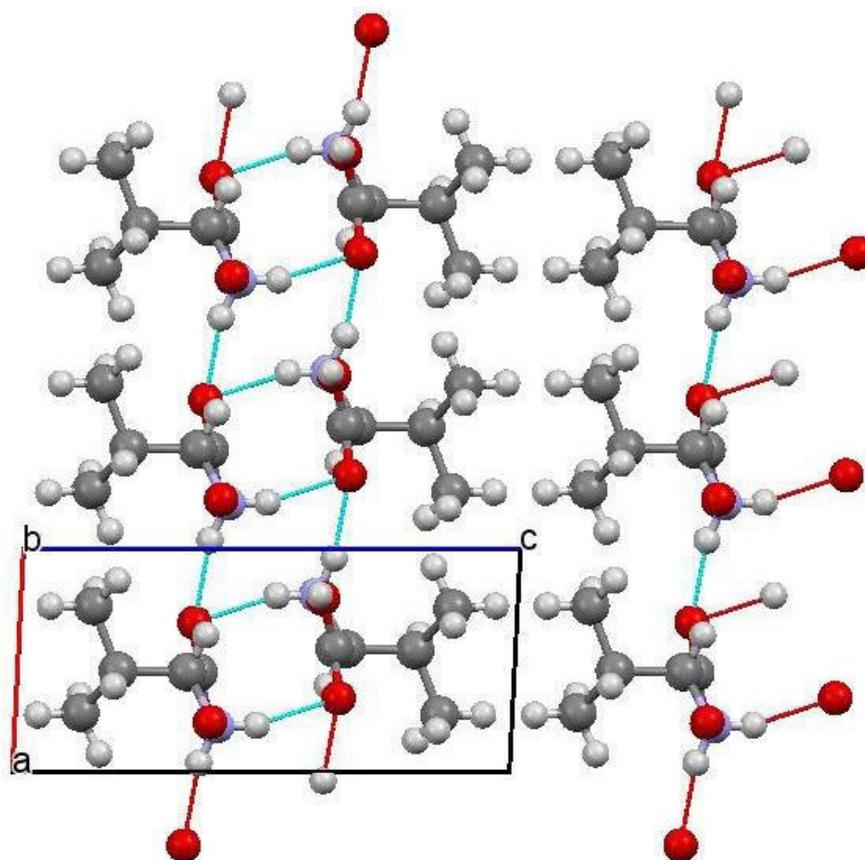


Figura 20- Ligações de hidrogênio na estrutura da DL-valina.

Para complementar a descrição estrutural da DL-valina, a tabela 1 ilustra os comprimentos das ligações de hidrogênio de acordo com os átomos enumerados na figura 21.

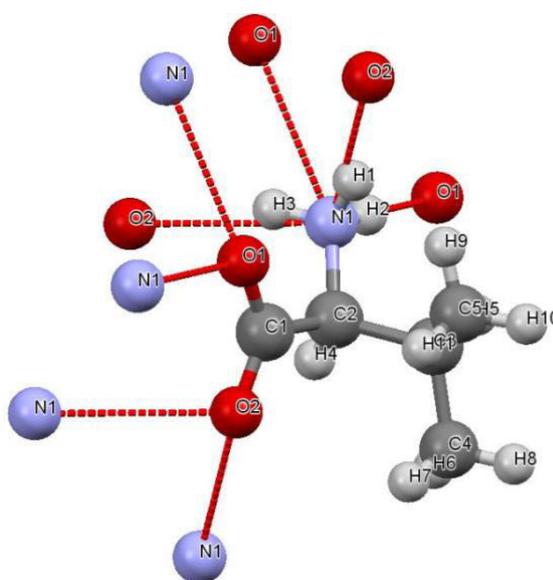


Figura 21- Molécula de DL-valina com os átomos enumerados

Tabela 1 - Comprimento das ligações de hidrogênio (Å) para a DL-valina.

N1 – O2 (N1 – H1 – O2)	2,875
O1 – N1	2,747
N1 – O1 (N1 – H2 – O1)	2,747
O2 – N1	2,875
O1 – N1	2,998
N1 – O1	2,998
O2 – N1	2,945
N1 – O2 (N1 – H3 – O2)	2,945

Fonte: ref. 29.

3.3 Teoria de grupos para a DL-valina

A estrutura molecular da DL-valina é formada por 19 átomos, com duas moléculas por célula unitária (38 átomos), com simetria triclínica e pertencente ao grupo espacial C_i^1 . Conforme a tabela 2A da referência [42], pode-se observar que os sítios de simetria C_1 são ocupados por dois átomos.

Analisando a tabela 2B da mesma referência, pode-se concluir que os dois átomos presentes no sítio C_1 colaboram com seis modos de vibração ($3A_g + 3A_u$), para as representações irredutíveis do grupo C_i . Os modos com simetria A_g são ativos no Raman enquanto que os A_u apresentam-se ativos no infravermelho.

Assim, dos 38 átomos da célula unitária da DL-valina, os mesmos se distribuem em 19 sítios $C_1(2)$, cuja distribuição total dos modos vibracionais nas representações irredutíveis do grupo C_i , Γ , é descrita a seguir.

$$\Gamma = 19(3A_g + 3A_u) = 57A_g + 57A_u$$

A tabela de caracteres do grupo C_i está representada na tabela 2, conforme a tabela 2E da referência [42].

Tabela 2 - Tabela de caracteres para o grupo C_i .

C_i	E	I	Regra de Seleção	
A_g	1	1	R	α
A_u	1	-1	T	

Fonte: ref. 42

A translação da célula unitária nas orientações x, y e z, caracteriza-se como a contribuição dos modos acústicos, $\Gamma_{\text{acústico}}$, também observado na tabela 2B da referência [42].

$$\Gamma_{\text{acústico}} = 3A_u$$

A quantidade de modos ópticos, $\Gamma_{\text{ópticos}}$, é obtida a partir da diferença entre o total de modos (Γ) e a quantidade de modos acústicos ($\Gamma_{\text{acústico}}$).

$$\Gamma_{\text{ópticos}} = \Gamma - \Gamma_{\text{acústico}} = 57A_g + 57A_u - 3A_u$$

$$\Gamma_{\text{ópticos}} = 57A_g + 54A_u$$

Assim, a partir da teoria de grupos, são esperados 57 modos ativos no Raman e 54 modos ativos no infravermelho para a DL-valina.

3.4 Difração de raios-X na amostra de ácido DL-glutâmico monohidratado

Como recurso utilizado na confirmação das estruturas estudadas, realizou-se um experimento de difração de raios-X com o pó obtido de parte dos cristais crescidos pelos métodos já descritos. A figura 22 ilustra o difratograma desse aminoácido confirmando assim a estrutura do mesmo, cujo refinamento Rietveld foi realizado utilizando-se o programa Expo 2013 [43].

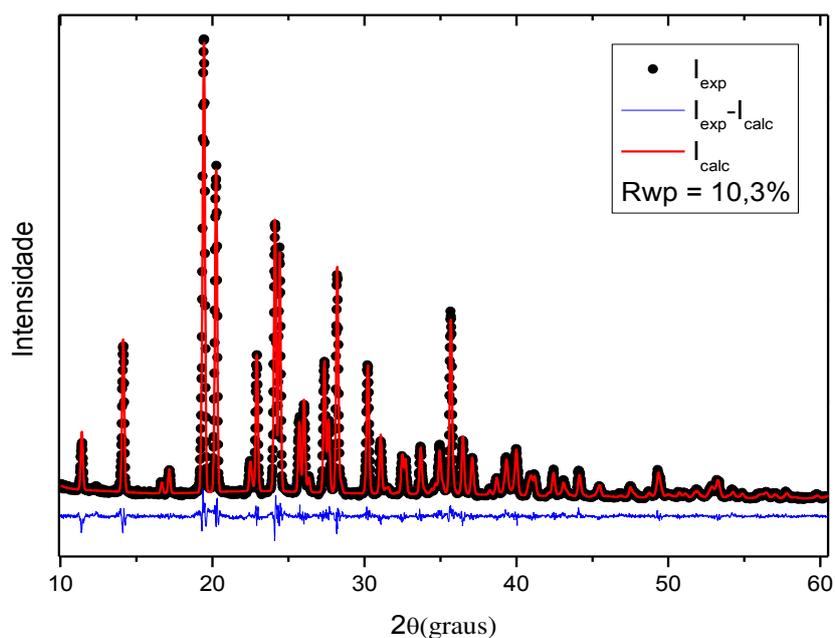


Figura 22 - Difratograma do pó do ácido DL-glutâmico monohidratado.

3.5 Propriedades estruturais do ácido DL-glutâmico monohidratado

A estrutura cristalina do ácido DL-glutâmico monohidratado, $C_5H_9NO_4 \cdot H_2O$, possui massa molar de 165,15 g/mol e densidade de 1,46 g/cm³, pertencente ao grupo espacial Pbc1 (D_{2h}) com simetria ortorrômbica. O ácido DL-glutâmico está inserido na classe dos aminoácidos ácidos cuja molécula apresenta dois grupos carboxílicos. A figura 23 ilustra a fórmula estrutural do aminoácido monohidratado.

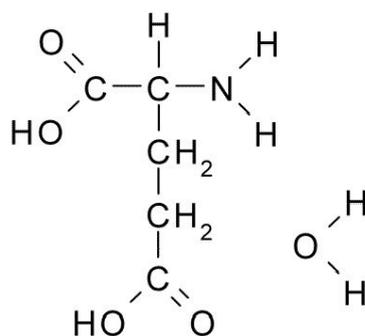


Figura 23- Fórmula estrutural do ácido glutâmico monohidratado.

A célula unitária do ácido DL-glutâmico monohidratado possui oito moléculas ($Z = 8$, com 176 átomos no total) apresentando as seguintes dimensões: $a = 9,119(3)$ Å, $b = 15,480(7)$ Å e $c = 10,627(3)$ Å [30]. A partir do refinamento Rietveld, os valores obtidos para esses parâmetros foram: $a = 9,1249(8)$ Å, $b = 15,5084(3)$ Å e $c = 10,6295(2)$ Å, que estão em boa concordância com a ref. 30. A figura 24 ilustra a célula unitária descrita.

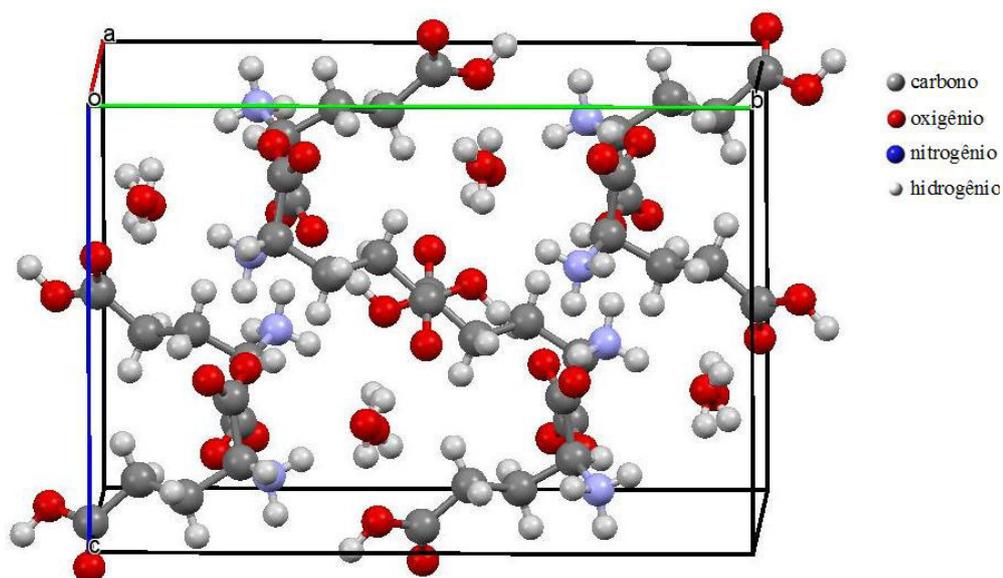


Figura 24- Célula unitária do ácido DL-glutâmico monohidratado.

Na conformação do ácido DL-glutâmico monohidratado há 11 átomos de hidrogênio, dos quais, 6 estão envolvidos em ligações de hidrogênio. Esses 6 átomos estão distribuídos nos grupos carboxílicos, na amina e na água. Ocorre uma pequena ligação de hidrogênio entre os grupos carboxílicos com o comprimento da ligação O – O, 2,574(2) Å [30].

A estrutura é fortemente interligada por ligações de hidrogênio. Cada molécula do ácido glutâmico está ligada com o ácido glutâmico adjacente e a água por nove ligações de hidrogênio [30]. A molécula de água participa de três ligações de hidrogênio. Os dois hidrogênios da água ligam-se ao oxigênio de duas moléculas distintas do ácido glutâmico e o oxigênio da água interage com o hidrogênio do grupo amina de uma terceira molécula do ácido glutâmico. Assim, pode-se dizer que: cada molécula do ácido glutâmico está ligada por meio de ligações de hidrogênio com três moléculas de água. Os demais hidrogênios da molécula do aminoácido que formam ligações de hidrogênio, os fazem com o oxigênio de uma outra molécula. A figura 25 ilustra as ligações de hidrogênio descritas neste parágrafo.

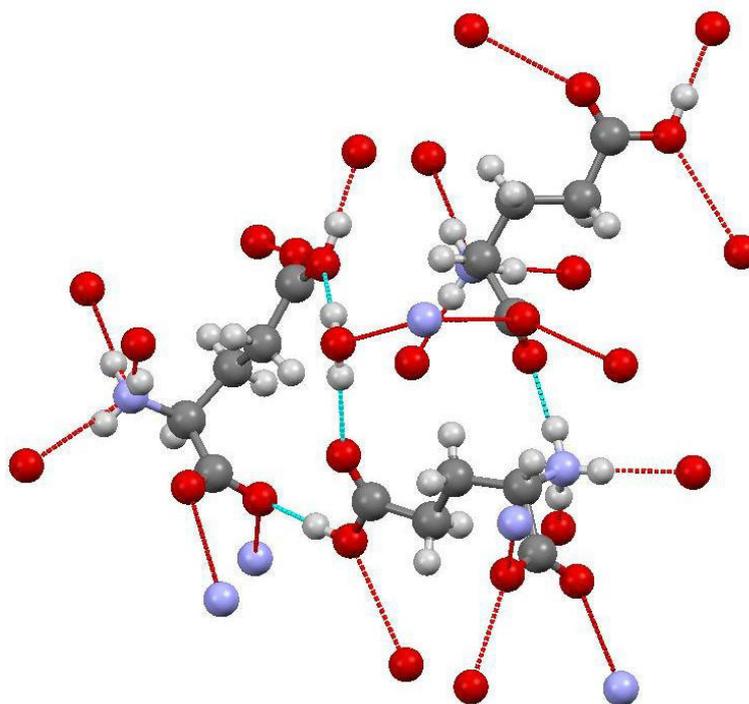


Figura 25- Molécula de água (ao centro) interagindo por meio ligações de hidrogênio com três moléculas distintas do ácido glutâmico.

Os comprimentos das ligações de hidrogênio são informações importantes para a compreensão da estabilidade da estrutura e da análise de possíveis transições sofridas pela molécula. A figura 26 representa a numeração dada aos átomos presentes na estrutura do aminoácido.

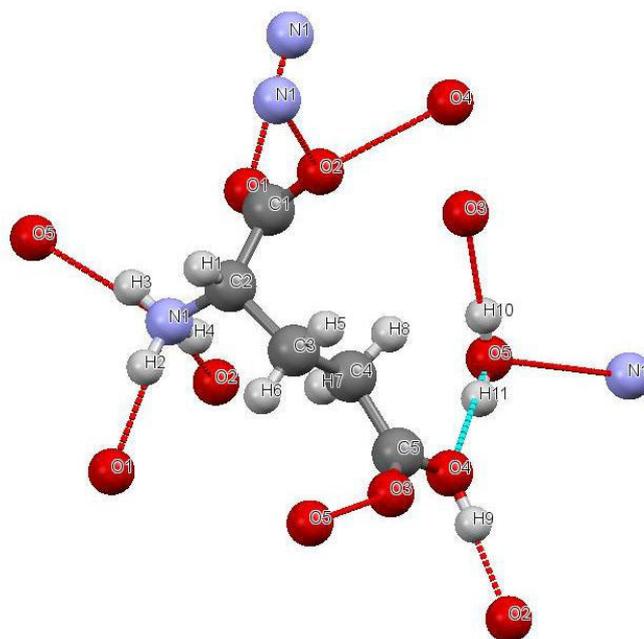


Figura 26- Molécula de ácido glutâmico monohidratado com os átomos enumerados.

O grupo carboxílico associado a C1 (grupo α -carboxílico) está ionizado, com o H^+ transferido para o grupo amino, enquanto o outro grupo carboxílico associado ao carbono C5 (grupo γ -carboxílico) está não ionizado. Um lado da cadeia é praticamente plano ao grupo γ -carboxílico uma vez que as carbonilas são bastante planas. O comprimento da ligação do C1 – C2 (1,528 Å) é maior que a ligação C4 – C5 (1,502 Å) [30]. Essa diferença entre os comprimentos das referidas ligações tendem a ocorrer no L-ácido glutâmico, no ácido DL-aspártico e na DL-asparagina, conforme a referência anterior [44]. Nas estruturas do L-ácido aspártico e L-asparagina também foi verificada a referida diferença [45]. A molécula de água é receptor de uma e doador em duas fracas ligações de hidrogênio. O comprimento da ligação O4 – H9 \cdots O2 (2,574 Å) é maior que as outras. Esta ligação de hidrogênio intermolecular aparece também nas formas α e β do L-ácido glutâmico, na L-asparagina e na DL-asparagina [30], descrita mais detalhadamente em [46].

Como forma complementar à descrição estrutural do ácido DL-glutâmico monohidratado, a tabela 3 apresenta os comprimentos das ligações de hidrogênio presentes na molécula da ácido DL-glutâmico monohidratado mostrada na figura 26.

Tabela 3 - Comprimento das ligações de hidrogênio (Å) para o ácido DL-glutâmico monohidratado.

O1 – N1	2,761
O2 – N1	2,809
O2 – O4	2,573
N1 – O1 (N1 – H2 – O1)	2,761
N1 – O5 (N1 – H3 – O5)	2,814
N1 – O2 (N1 – H4 – O2)	2,809
O3 – O5	2,828
O4 – O2 (O4 – H9 – O2)	2,573
O4 – O5* (O4 – H11 – O5)	2,975
O5 – N1*	2,814
O5 – O3* (O5 – H10 – O3)	2,828

Fonte: ref. 30.

*ligações de hidrogênio associadas à molécula de água.

3.6 Teoria de grupos para o ácido DL-glutâmico monohidratado

A estrutura molecular do ácido DL-glutâmico monohidratado possui 22 átomos, com 8 moléculas por célula unitária (176 átomos no total) e pertencente ao grupo fator D_{2h} . Conforme a tabela 8A da referência [42], pode-se observar que os sítios de simetria C_1 são ocupados por 8 átomos.

Analisando a tabela 8B na mesma referência, pode-se concluir que os oito átomos presentes no sítio C_1 colaboram com 24 modos vibracionais ($3A_g + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$), para as representações irredutíveis do grupo fator D_{2h} .

Assim, os 176 átomos da célula unitária do ácido DL-glutâmico monohidratado se distribuem em 22 sítios $C_1(8)$, cuja representação total dos modos vibracionais nas representações irredutíveis do D_{2h} é descrita a seguir.

$$\Gamma = 22(3A_g + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u})$$

$$\Gamma = 66A_g + 66B_{1g} + 66B_{1u} + 66B_{2g} + 66B_{2u} + 66B_{3g} + 66B_{3u}$$

A tabela de caracteres do grupo D_{2h} está representada na tabela 4, conforme a tabela 8E da referência [42].

Tabela 4 - Tabela de caracteres para o grupo D_{2h} .

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{xy}	σ^{xz}	σ^{yz}	Regra de Seleção	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	α_{xz}
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	α_{yz}
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		

Fonte: Ref. 42.

A tabela 4 permite identificar a presença de modos no Raman e no infravermelho. A translação da célula unitária nas orientações x, y e z, caracteriza-se como a contribuição dos modos acústicos, $\Gamma_{\text{acústico}}$, também observado na tabela 8B da referência [42].

$$\Gamma_{\text{acústico}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

A quantidade de modos ópticos, $\Gamma_{\text{ópticos}}$, é obtida a partir da diferença entre o total de modos (Γ) e a quantidade de modos acústicos ($\Gamma_{\text{acústico}}$).

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{ópticos}} &= (66A_g + 66B_{1g} + 66B_{1u} + 66B_{2g} + 66B_{2u} + 66B_{3g} + 66B_{3u}) \\ &\quad - (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) \end{aligned}$$

$$\Gamma_{\text{ópticos}} = 66A_g + 66B_{1g} + 65B_{1u} + 66B_{2g} + 65B_{2u} + 66B_{3g} + 65B_{3u}$$

Assim, a partir da teoria de grupos, são esperados 264 modos ativos no Raman ($66A_g + 66B_{1g} + 66B_{2g} + 66B_{3g}$) e 195 modos ativos no infravermelho ($65B_{1u} + 65B_{2u} + 65B_{3u}$), por célula unitária.

3.7 Classificação dos modos Raman e infravermelho à temperatura ambiente

Nesta seção foi realizada uma análise com o objetivo de tentar classificar os modos vibracionais da valina e do ácido glutâmico monohidratado, ambos na forma racêmica, a partir dos espectros obtidos dos experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho, realizados em condições ambientes de temperatura e pressão. Para uma melhor descrição dos modos, os espectros foram divididos em regiões. Cada região considerada é formada por três espectros Raman e dois espectros no infravermelho.

No Raman, um dos espectros pertence à DL-valina e os outros dois ao ácido DL-glutâmico monohidratado. Para este último aminoácido, o cristal foi posicionado no espectrômetro em duas direções, perpendiculares entre si, em relação ao campo elétrico da luz incidente: uma com o lado de maior dimensão da face do cristal paralela ao campo elétrico da luz incidente, cujos espectros foram identificados como DL-glut(1), e outra, com o lado de maior dimensão da face do cristal perpendicular ao campo elétrico da luz incidente, com os espectros denominados DL-glut(2). O propósito de se colocar o cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em duas orientações diferentes, consiste em fazer com que bandas de baixa intensidade, ou até mesmo imperceptíveis numa dada direção, sejam visíveis em outra.

No infravermelho, um dos espectros pertence à DL-valina e o outro ao ácido DL-glutâmico monohidratado. As amostras utilizadas na realização das medidas foram constituídas por uma pastilha formada a partir da mistura entre o pó do cristal do aminoácido estudado e KBr.

Com exceção da primeira região considerada, que apresenta apenas modos Raman, em virtude desta englobar os números de onda inferiores ao infravermelho médio, os experimentos, tanto no Raman quanto no infravermelho, foram realizados nas mesmas regiões. Para o ácido DL-glutâmico monohidratado, por apresentar água em sua célula unitária, também foram realizados experimentos nas regiões compreendidas entre 3400 e 3650 cm^{-1} .

A partir da próxima seção, para efeito de praticidade na descrição dos modos vibracionais, convencionaremos utilizar as seguintes denominações para os espectros Raman dos dois aminoácidos: DL-valina de DL-val, e ambos, DL-glut(1) e DL-glut(2) nas respectivas orientações já descritas do ácido DL-glutâmico monohidratado. Para os espectros no infravermelho utilizaremos as denominações DL-val e DL-glut. Após a tentativa de classificação dos modos vibracionais, esses serão agrupados numa tabela no final do capítulo.

3.7.1 Região espectral entre 25 e 350 cm^{-1}

A figura 27 ilustra os espectros Raman, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado obtidos da região compreendida entre 25 e 350 cm^{-1} .

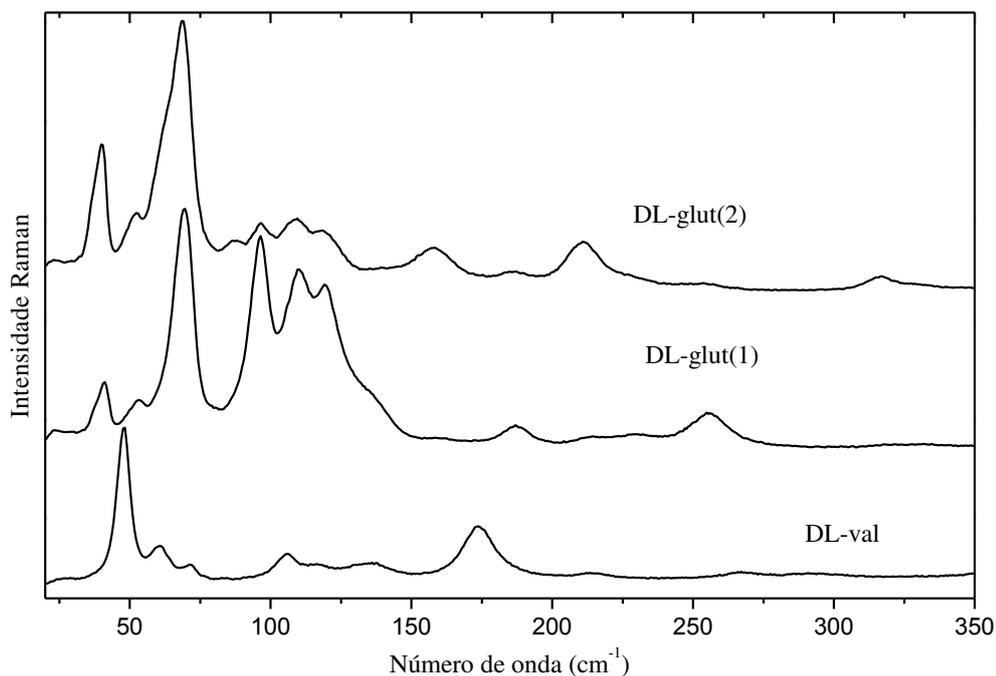


Figura 27- Espectros Raman, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado entre 25 e 350 cm^{-1} .

Essa região caracteriza-se principalmente pela presença dos modos associados à vibração da rede. Quanto ao limite no valor do números de onda para se encontrar esses modos, pode-se afirmar que é um trabalho difícil, mas, geralmente, eles são alocados abaixo de 200 cm^{-1} . Foram designados como modos de vibração da rede seis modos no espectro Raman da DL-val (48, 61, 71, 106, 117 e 134 cm^{-1}), sete modos nos espectros Raman do DL-glut(1) (41, 55, 70, 96, 110, 120 e 131 cm^{-1}) e dez modos no DL-glut(2) (38, 40, 52, 63, 69, 88, 96, 108, 119 e 158 cm^{-1}). Os modos Raman observados em 174 cm^{-1} (DL-val) e 186 cm^{-1} [DL-glut(1) e DL-glut(2)], embora encontrem-se abaixo de 200 cm^{-1} , foram designados como modos de torção do CO_2 , $\tau(\text{CO}_2)$. Estes valores estão em concordância com os valores observados na forma quiral L das respectivas espécies [47 - 49].

No espectro Raman da valina racêmica encontramos modos em 212 e 291 cm^{-1} , assim como em 216 cm^{-1} no DL-glut(1) e 211 cm^{-1} no DL-glut(2). Lima *et al.*[14] classificaram dois modos Raman em 212 e 297 cm^{-1} , na L-val, como uma torção das unidades CH, $\tau(\text{CH})$ e CH_3 , $\tau(\text{CH}_3)$, respectivamente. No número de onda 230 cm^{-1} , no DL-glut(1), tem-se um modo classificado como uma torção da ligação C - C, $\tau(\text{CC})$. Esta classificação está em concordância com um trabalho anterior [50].

Na DL-val, o modo Raman localizados em 268 cm^{-1} foi classificado como uma deformação do esqueleto da molécula, $\delta(\text{esq})$ [47]. Tal classificação também foi atribuída ao modo em 255 cm^{-1} no espectro Raman do DL-glut(1).

3.7.2 Região espectral entre 350 e 660 cm^{-1}

A figura 28 ilustra os espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, obtidos da região compreendida entre 350 e 660 cm^{-1} para os dois aminoácidos estudados.

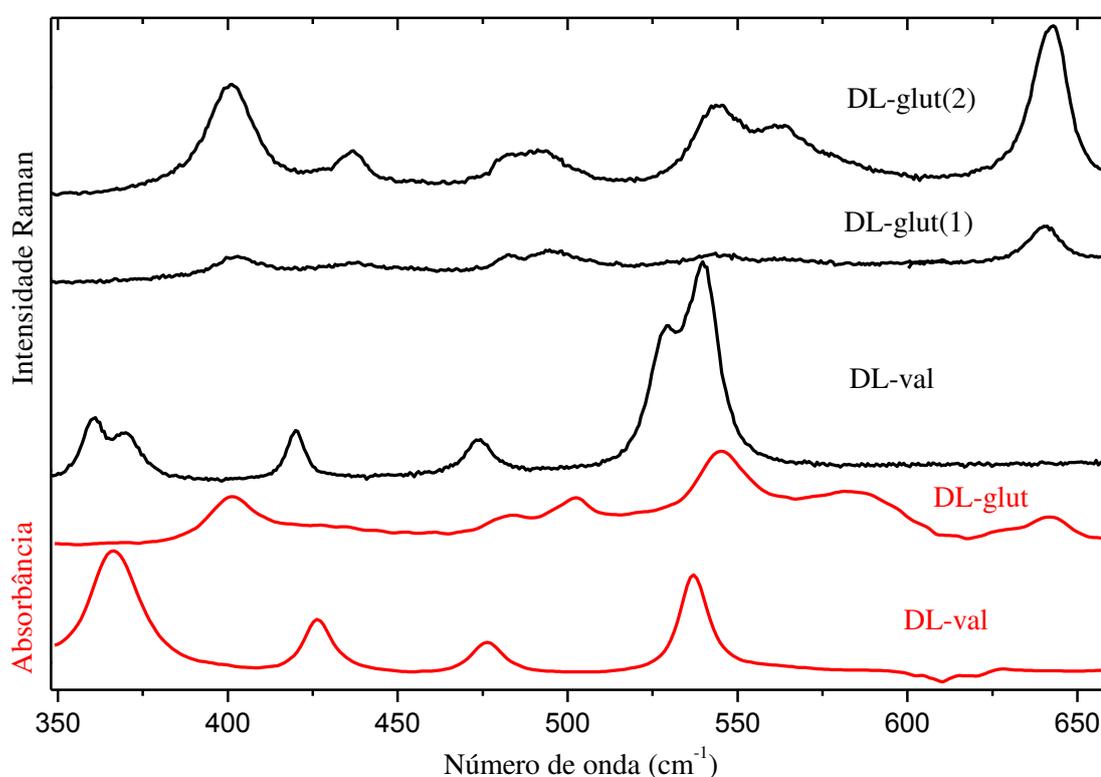


Figura 28- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 350 e 660 cm^{-1} .

O início do espectro no infravermelho ocorrer em 350 cm^{-1} deve-se ao fato de o experimento ter sido realizado na região do infravermelho médio (~ 350 e 4000 cm^{-1}). Vale ressaltar que não existe um limite definido para o final de uma dada região do infravermelho e o início de outra, e sim apenas valores estimados. No acessório de ATR presente no laboratório do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará os experimentos podem ser realizados a partir de 100 cm^{-1} .

Na DL-val, os modos Raman localizados em 361, 370 e 420 cm^{-1} e infravermelho em 426 cm^{-1} correspondem a uma deformação do esqueleto da molécula, $\delta(\text{esq})$ [47]. Tal classificação também foi atribuída aos modos Raman do DL-glut(1) (319 e 404 cm^{-1}), do DL-glut(2) (317 e 401 cm^{-1}). No infravermelho do DL-glut tal modo é verificado em 401 cm^{-1} . Para a forma quiral L nos cristais, a vibração associada à deformação do esqueleto foi encontrada no intervalo entre 234 e 410 cm^{-1} .

O modo Raman em 436 cm^{-1} no DL-glut(2) bem como o modo no infravermelho em 502 cm^{-1} estão associados à deformação da unidade COOH, $\delta(\text{COOH})$ [63].

Um importante modo Raman, embora apareça geralmente como uma banda de baixa intensidade, classifica-se como a torção da unidade NH_3 , $\tau(\text{NH}_3)$ [14, 51, 52]. Para a DL-val, este modo foi encontrado em 474 cm^{-1} (Raman) e em 476 cm^{-1} (infravermelho). No DL-glut(1), uma banda também de pequena intensidade, em 482 cm^{-1} (Raman), no DL-glut(2) em 482 e 489 cm^{-1} (Raman) e uma banda no infravermelho, em 481 cm^{-1} , foram classificadas como torção do NH_3 , $\tau(\text{NH}_3)$ [14, 49,53].

Na região entre 500 e 660 cm^{-1} verificou-se duas bandas Raman na DL-val (529 e 540 cm^{-1}). O modo Raman em 529 cm^{-1} foi atribuído ao *rocking* do CO_2 , $r(\text{CO}_2)$. Já o modo Raman em 540 e, 536 cm^{-1} , no infravermelho, classificam-se como uma libração do modo $\text{NH}\cdots\text{O}$ [47,36]. No ácido glutâmico, o modo Raman em 548 cm^{-1} [(DL-glut(1))] e em 544, 548, 562, 577 e 643 cm^{-1} [DL-glut(2)] assim como os modos em 544, 582 e 642 cm^{-1} , no infravermelho, foram todos atribuídos à vibração de deformação do CO_2 , $\delta(\text{CO}_2)$ [49].

3.7.3 Região espectral entre 660 e 1205 cm^{-1}

A figura 29 ilustra os espectros Raman e infravermelho, à temperatura ambiente, para os dois aminoácidos estudados obtidos da região compreendida entre 660 e 1205 cm^{-1} .

No intervalo espectral de 660 a 860 cm^{-1} foi possível observar deformações associadas às unidades CO_2 e CH_2 . No espectros Raman da DL-val, os modos em 685(686 cm^{-1} no infravermelho), 774 (777 cm^{-1} no infravermelho) e 828 (820 cm^{-1} no infravermelho) foram atribuídos ao CO_2 e classificados como *wagging*, $\omega(\text{CO}_2)$, e uma deformação fora do plano, $\gamma(\text{CO}_2)$, respectivamente. Esses resultados estão em concordância com os resultados para a L-valina[14].

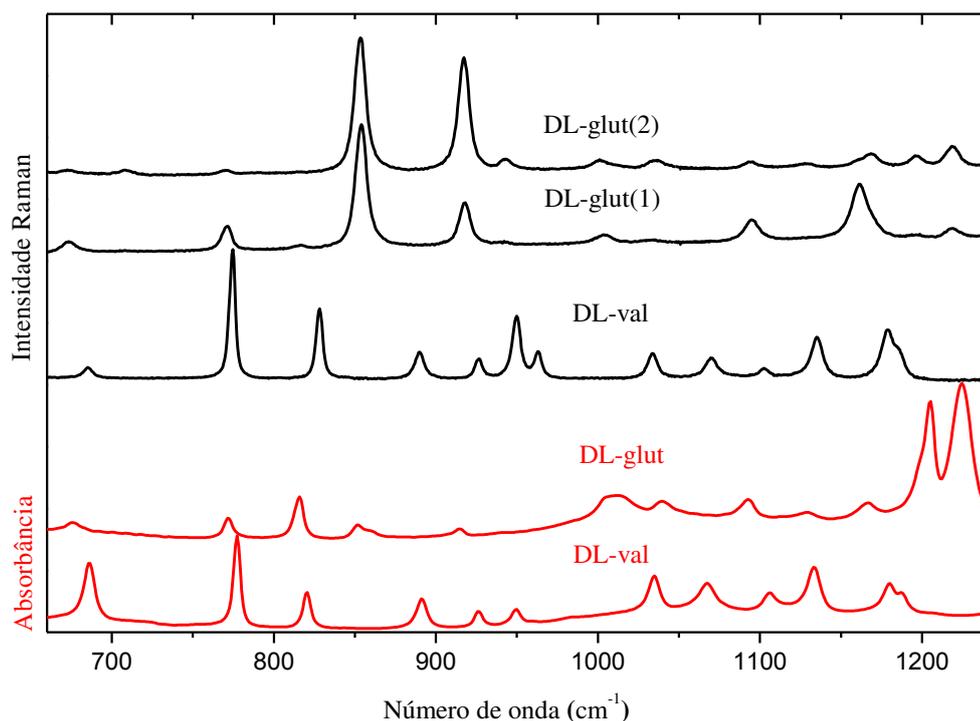


Figura 29- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 660 e 1205 cm^{-1} .

Para o DL-glut(1), o modo Raman situado em 817 cm^{-1} , bem como o modo no infravermelho em 815 cm^{-1} , são atribuídos à deformação fora do plano para o CO_2 , $\gamma(\text{CO}_2)$ em conformidade aos resultados obtidos para o L-ácido glutâmico [54]. No espectro Raman do DL-glut(1), uma banda em 673 cm^{-1} e outra em 675 cm^{-1} (no infravermelho), foram classificadas como uma deformação do CO_2 , $\delta(\text{CO}_2)$. Os modos Raman seguintes, em 772 cm^{-1} no DL-glut(1) e 708 cm^{-1} no DL-glut(2) e, no infravermelho em 708 e 771 cm^{-1} , respectivamente, foram atribuídos à vibração de *rocking* do CH_2 , $r(\text{CH}_2)$, uma vez que os modos em 708 e 768 cm^{-1} foram atribuídos ao $r(\text{CH}_2)$ no L-ácido glutâmico [49]. Uma banda mais intensa no espectro Raman, em 854 cm^{-1} do DL-glut(1), em 851 e 854 cm^{-1} no DL-glut(2) e em 851 cm^{-1} no infravermelho foram também classificadas como $\delta(\text{CO}_2)$ [49].

Entre 860 e 1100 cm^{-1} são esperadas vibrações de estiramento das unidades CC, CN e CO. No espectro da DL-val os modos localizados em 890 , 926 , 950 e 963 cm^{-1} para o Raman e os 891 , 926 e 949 cm^{-1} no infravermelho foram atribuídos ao estiramento do CC, $\nu(\text{CC})$ e quatro estiramentos do CN, $\nu(\text{CN})$, centrados em 1034 cm^{-1} (Raman), 1035 cm^{-1} (infravermelho), 1070 cm^{-1} (Raman) e 1068 cm^{-1} (infravermelho) corroborado por outras referências [36, 14]. No espectro do DL-glut(1), as bandas Raman localizadas em 918 , 1004 e 1034 cm^{-1} e no DL-glut(2) em 915 , 918 , 1001 e 1036 cm^{-1} juntamente às bandas

infravermelho centradas em 914, 1008, 1012 e 1039 cm^{-1} foram identificadas como estiramentos do CC, $\nu(\text{CC})$. No DL-glut(1) e DL-glut(2), o modo Raman em 1094 cm^{-1} e um modo no infravermelho (1092 cm^{-1}) classificam-se como estiramentos da unidade CO, $\nu(\text{CO})$ [14, 49].

Um modo em 943 cm^{-1} no espectro Raman do DL-glut(2) e 940 cm^{-1} no espectro no infravermelho podem ser classificados como uma deformação fora do plano do OH, $\gamma(\text{OH})$. Essa vibração também foi observada no L-ácido glutâmico em 940 cm^{-1} [49].

As vibrações associadas ao *rocking* do NH_3 , $r(\text{NH}_3)$, foram atribuídas aos modos vibracionais situados em 1103, 1135, 1179 e 1186 cm^{-1} no espectro Raman da DL-val, bem como os modos 1106, 1133, 1180 e 1188 cm^{-1} no espectro infravermelho deste aminoácido. Uma banda Raman no DL-glut(1) em 1160 cm^{-1} e três no DL-glut(2) (1128, 1161 e 1168 cm^{-1}) e duas no infravermelho (1129 e 1166 cm^{-1}) também são atribuídas ao *rocking* do NH_3 , $r(\text{NH}_3)$. Esses resultados estão em concordância com as referências. [14, 49, 55].

Uma última banda verificada no espectro Raman do DL-glut(1), localizada em 1196 cm^{-1} , e no DL-glut(2) em 1197 cm^{-1} foi atribuída a uma torção da unidade CH_2 , $\tau(\text{CH}_2)$, em concordância com trabalho anterior [50].

3.7.4 Região espectral entre 1205 e 1740 cm^{-1}

A figura 30 apresenta os espectros Raman e infravermelho, à temperatura ambiente, obtidos da região compreendida entre 1205 e 1740 cm^{-1} , para os dois aminoácidos.

Na região inicial da fig. 30 para os números de onda inferiores a 1460 cm^{-1} nos espectros Raman e no infravermelho foram encontradas bandas que podem ser associadas às deformações das unidades CH, CH_2 , CH_3 e CO_2 . Em se tratando dos modos relacionados ao CH, oito são ligados à deformação dessa unidade, $\delta(\text{CH})$, que ocorreram para a DL-val em 1266, 1314 e 1322 cm^{-1} no espectro Raman assim como os modos 1272, 1318 e 1326 cm^{-1} no infravermelho e, no DL-glut(2), em 1345 cm^{-1} (Raman) e 1340 cm^{-1} (infravermelho) relacionam-se ao modo vibracional citado neste parágrafo [54].

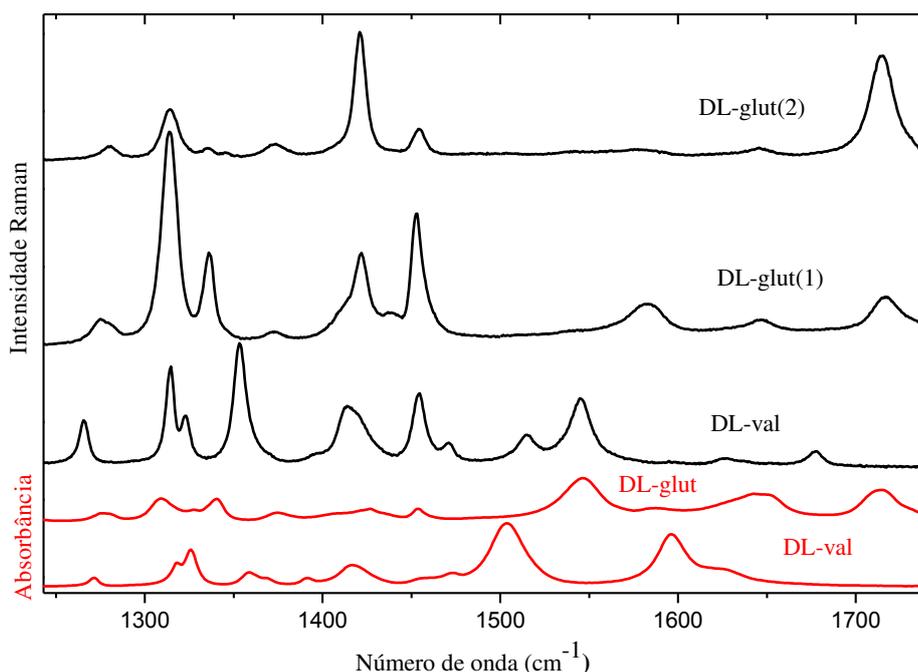


Figura 30- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 1205 e 1740 cm^{-1} .

Quanto aos modos vibracionais associados à unidade CH_2 , na região compreendida entre 1205 e 1460 cm^{-1} , pode-se destacar modos de torção, $\tau(\text{CH}_2)$, em 1274 cm^{-1} no DL-glut(1), 1219 e 1280 cm^{-1} no DL-glut(2) no espectro Raman e em 1204, 1224 e 1276 cm^{-1} no espectro no infravermelho do mesmo aminoácido. Os modos de *wagging*, $\omega(\text{CH}_2)$ foram identificados para o DL-glut(1) em 1314, 1336 e 1436 cm^{-1} , no DL-glut(2) em 1314, 1336 e 1373 cm^{-1} no espectro Raman e em 1309, 1327 e 1374 cm^{-1} no infravermelho. As bandas 1454 cm^{-1} (Raman e infravermelho), no ácido glutâmico, caracterizam-se como vibrações de deformação simétrica do CH_2 , $\delta_s(\text{CH}_2)$ [14, 48, 49].

A DL-val apresentou, no intervalo espectral considerado no parágrafo anterior, vibrações de deformações simétricas do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$, no espectro Raman (1353 e 1396 cm^{-1}) e no infravermelho (1359, 1368 e 1390 cm^{-1}) bem como deformações antissimétricas, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, no espectro Raman (1454 e 1471 cm^{-1}) e no infravermelho (1459 e 1470 cm^{-1}) [14, 48, 49].

Na região espectral já citada anteriormente até o final da região considerada nessa seção (1740 cm^{-1}) também são esperadas bandas associadas aos modos de vibração de estiramento de CO_2 , $\nu(\text{CO}_2)$, e deformações, " δ ", do NH_3 e da H_2O . O estiramento simétrico do CO_2 , $\nu_s(\text{CO}_2)$, foi atribuído aos modos Raman na DL-val em 1413 e 1420 cm^{-1} , no DL-glut(1) em 1411 e 1421 cm^{-1} e no DL-glut(2) em 1421 cm^{-1} assim como nas bandas no

infravermelho em 1417 cm^{-1} (DL-val), e 1409 e 1426 cm^{-1} (DL-glut) [49]. Lima *et al.* [14] classificaram um modo em 1428 cm^{-1} em $\delta(\text{CH}_3)$, mas como foi observado o $\nu_s(\text{CO}_2)$ no intervalo espectral de 1408 até 1432 cm^{-1} na DL-serina [55], L-treonina [56], L-asparagina monohidratada [52] e DL-fenilalanina [57]. É possível que uma melhor atribuição para estes dois modos seja o $\nu_s(\text{CO}_2)$. O estiramento antissimétrico do CO_2 , $\nu_{as}(\text{CO}_2)$, está presente na DL-val nas bandas em 1627 (Raman), 1596 e 1625 cm^{-1} (infravermelho). No DL-glut(1) em 1646 (Raman), no DL-glut(2) em 1645 (Raman) e em 1644 (infravermelho) foram atribuídas à referida vibração do CO_2 [54].

Deformações do NH_3 , $\delta(\text{NH}_3)$, foram associados com os modos Raman em 1515 , 1545 , 1678 cm^{-1} (DL-val), em 1541 cm^{-1} [DL-glut(2)] e em 1581 cm^{-1} [DL-glut(2)]. No infravermelho esse modo vibracional foi verificado em 1503 cm^{-1} (DL-val) e, em 1546 e 1586 cm^{-1} (DL-glut) [50].

No DL-glut(1), o modo em 1576 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de estiramento da unidade CO_2 , $\nu(\text{CO}_2)$ [50].

Finalmente, observamos no DL-glut (1) uma banda Raman em 1715 cm^{-1} , no DL-glut(2) em 1714 cm^{-1} . No espectro infravermelho esse modo também é observado em 1714 cm^{-1} . Tal modo é bem intenso no espectro Raman e não foi observada a presença de modos com comprimento de onda superior a 1700 cm^{-1} no espectro da DL-val. Pensa-se que, devido à ligação de hidrogênio entre o DL-glut e as moléculas de água, este modo pode estar associado à vibração de deformação do H_2O , $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [59].

3.7.5 Região espectral entre 2850 e 3050 cm^{-1}

Na figura 31 constam os espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, obtidos na região compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1} , para os dois aminoácidos estudados.

A região formada pelo intervalo espectral acima de 2850 e abaixo de, aproximadamente, 3600 cm^{-1} é caracterizada por bandas de grande intensidade no espectro no infravermelho dos dois cristais. Nesta região são esperadas vibrações de estiramento das unidades CH , CH_2 , CH_3 , NH_3 e OH . No espectro Raman da DL-val três modos são observados em 2882 , 2893 e 2923 cm^{-1} , enquanto que no espectro no infravermelho apresenta um modo em 2880 cm^{-1} e que foram classificados como um modo de vibração de estiramento simétrico da unidade CH_3 , $\nu_s(\text{CH}_3)$, porque tal vibração foi encontrada em cristais de L-valina e L-leucina no intervalo espectral entre 2871 e 2932 cm^{-1} [14, 58].

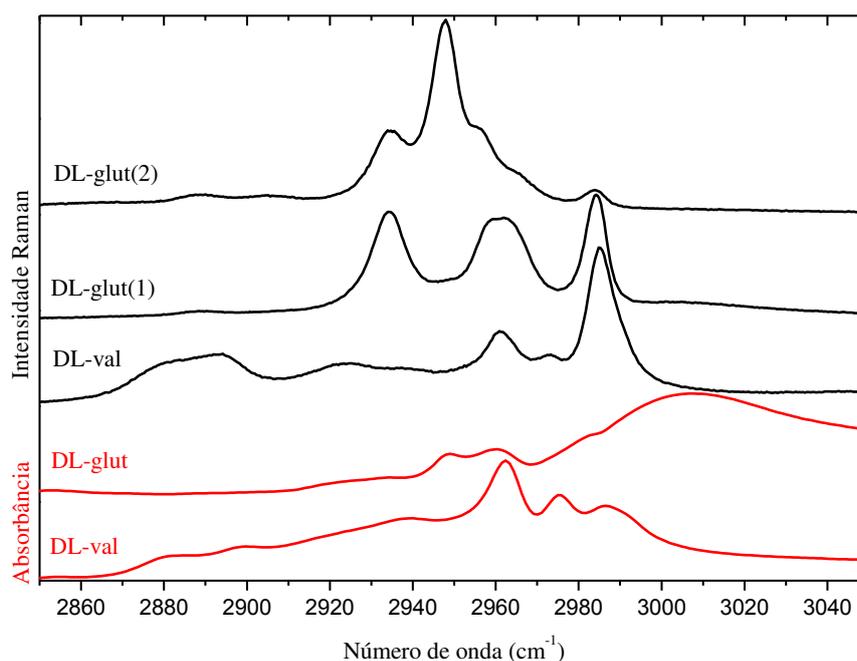


Figura 31- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente, da DL-valina e do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 2850 e 3050 cm^{-1} .

Na DL-val o modo mais intenso no espectro Raman centrado em 2985 cm^{-1} e no espectro no infravermelho em 2986 cm^{-1} (DL-val) foram classificados como modos de estiramento antissimétrico do CH_3 , $\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$ [14, 36, 58].

Vibrações de estiramento do CH, $\nu(\text{CH})$, foram atribuídos na DL-val aos modos Raman em 2938, 2961 e 2973 cm^{-1} , bem como aos modos no infravermelho em 2940, 2963 e 2975 cm^{-1} [14, 58]. Estas mesmas vibrações localizam-se no espectro Raman em 2948 e 2958 cm^{-1} nas duas orientações consideradas para o ácido DL-glutâmico monohidratado, assim como no infravermelho em 2950 e 2960 cm^{-1} [49].

No espectro Raman do DL-glut(2) cinco modos foram classificados como vibrações de estiramento do CH_2 (os simétricos, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, em: 2888, 2903 e 2934 cm^{-1} e os antissimétricos, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, em: 2964 e 2984 cm^{-1}). No espectro infravermelho do DL-glut os $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ localizam-se em 2900 e 2930 cm^{-1} e o $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ está centrado em 2982 cm^{-1} [14, 48].

Os modos no infravermelho observados em 2998, 3044 e 3134 cm^{-1} assim como o modo Raman em 2990 cm^{-1} (DL-val) foram classificados como vibrações de estiramento antissimétrico do CH_3 , $\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$ [14, 36].

Uma comparação pode mostrar que o estiramento simétrico no DL-glut é um pouco mais energético que na DL-val indicando que a ligação covalente C – O é mais intensa e as ligações de hidrogênio são mais fracas para o primeiro cristal.

3.7.6 Região espectral entre 3400 e 3650 cm^{-1}

Os espectros Raman e infravermelho à temperatura ambiente, obtidos na região compreendida entre 3400 e 3650 cm^{-1} para o ácido DL-glutâmico monohidratado estão presentes na figura 32.

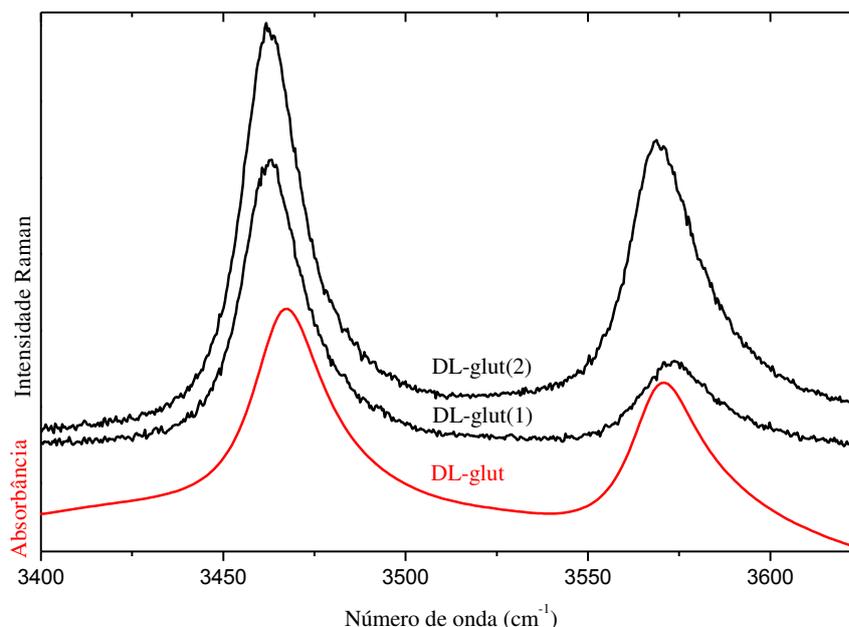


Figura 32- Espectros Raman e no infravermelho, à temperatura ambiente do ácido DL-glutâmico monohidratado na região entre 3400 e 3650 cm^{-1} .

Dois modos Raman são observados em 3463 e 3572 cm^{-1} do DL-glut(1), e no DL-glut(2) em 3463 e 3570 cm^{-1} estando relacionados ao modo de estiramento do OH, $\nu(\text{H}_2\text{O})$. Também é interessante observar a correspondência dos picos em 3468 e 3573 cm^{-1} no espectro no infravermelho aparecendo as bandas bem definidas como uma consequência da água na estrutura. É importante mencionar que esses modos também podem ser observados dois modos para a L-asparagina monohidratada (3401 e 3461 cm^{-1}) [52] e dois para L-lisina hidrocloreídrica dihidratada (3358 e 3497 cm^{-1}) [48].

3.8 Tabela de classificação dos modos vibracionais

Todos os modos Raman e infravermelho descritos neste capítulo foram agrupados na tabela 5.

Tabela 5 - Número de onda experimental (em cm^{-1}) dos espectros Raman e Infravermelho (IR) para DL-valina (DL-val) e ácido DL-glutâmico monohidratado (DL-glut) à temperatura ambiente e tentativa de classificação.

DL-val		DL- glut		classificação
Raman	IR	Raman	IR	
		DL-glut(1)	DL-glut(2)	
48, 61, 71,106, 117, 134		41, 55, 70, 96, 110, 120,131	38, 40, 52, 63, 69, 88, 96, 108, 119,158	rede
174		186	186	$\tau(\text{CO}_2)$
212		216	211	$\tau(\text{CH})$
		230		$\tau(\text{CC})$
268		255		$\delta(\text{esq.})$
291				$\tau(\text{CH}_3)$
361, 370, 420	426	319, 404	317, 401	$\delta(\text{esq.})$
			436	$\delta(\text{COOH})$
474	476		482, 489	$\tau(\text{NH}_3)$
		494		
				502
				$\delta(\text{COOH})$
529				$r(\text{CO}_2)$
540	536			$\text{lib}(\text{NHO})$
685	686	548, 673	544, 562, 577, 640, 643	$\delta(\text{CO}_2)$
				642, 675
774	777			$\omega(\text{CO}_2)$
		772	708, 771	$r(\text{CH}_2)$
828	820	817		815
		854	851,854	851
				859
890, 926	891, 926	918	915, 918	$v(\text{CC})$
			943	$\gamma(\text{OH})$
950, 963	949	1004, 1034	1001, 1036	$v(\text{CC})$
				1008, 1012, 1039
1034, 1070	1035, 1068			$v(\text{CN})$

Tabela 5 - Continuação.

DL-val		DL-glut		classificação	
Raman	IR	Raman			
		DL-glut(1)	DL-glut(2)		
1103, 1135, 1179, 1186	1106, 1133, 1180, 1188	1160	1128, 1161, 1168	1129, 1166	r(NH ₃)
		1196, 1275	1197, 1219, 1280	1204, 1224, 1276	τ(CH ₂)
1266, 1314, 1322	1272, 1318, 1326				δ(CH)
		1314, 1336	1314, 1336	1309, 1327	ω(CH ₂)
			1345	1340	δ(CH)
			1373	1374	ω(CH ₂) δ _s (CH ₃)
1353, 1396	1359, 1368, 1390				
1413, 1420	1417		1421	1409, 1426	v _s (CO ₂)
		1411, 1421			ω(CH ₂)
		1436			
1454, 1471	1459, 1470				δ _{as} (CH ₃)
		1454	1454	1454	δ _s (CH ₂)
1515, 1545	1503		1541	1546	δ _s (NH ₃)
		1576			v(CO ₂)
				1586	δ _{as} (NH ₃)
		1581			
1627 1678	1596, 1625	1646	1645	1644	v _a (CO ₂)
					δ _{as} (NH ₃)
		1716	1714	1714	δ(H ₂ O)
2882, 2893, 2923	2880				v _s (CH ₃)
		2934	2888, 2903, 2934,	2900, 2930	v _s (CH ₂)
2938, 2961, 2973 2985	2940, 2963, 2975 2986	2948, 2958	2948, 2958	2950, 2960	v(CH)
		2964, 2984	2964, 2984	2982	v _a (CH ₃) v _a (CH ₂) v _a (CH ₃)
2990	2998, 3044, 3134				
		3463	3463	3468	v _s (H ₂ O)
		3572	3570	3573	v _a (H ₂ O)

Fonte: dados da pesquisa.

3.9 Conclusões

Os dois monocristais dos DL-aminoácidos foram crescidos e suas estruturas foram identificadas a partir de experimentos de difração de raios-X e confirmadas mediante refinamento Rietveld. Foram elaborados espectros Raman e infravermelho à temperatura ambiente. Fez-se uma tentativa de classificação dos modos vibracionais. Em resumo, o trabalho vem tentar contribuir para uma melhor compreensão das propriedades vibracionais desses dois aminoácidos, valina e ácido glutâmico, bem como permitir uma correlação entre as vibrações particulares.

4. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-VALINA SOB BAIXAS TEMPERATURAS

A valina é um aminoácido já estudado por meio de diversas técnicas com a verificação de resultados importantes. Em experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas, a L-valina apresentou o desaparecimento de um modo em torno 51 cm^{-1} no intervalo de temperatura entre 120 e 100 K, bem como a separação de modos na região próxima de 300 cm^{-1} [14]. Na D-valina com simetria monoclinica foram observadas mudanças significativas nos comprimentos e na geometria das ligações de hidrogênio a partir de experimentos de difração de raios-X sob baixas temperaturas [34]. Estudos com a D-valina trataram da análise de possível transição de fase, identificada por meio do estudo da dependência do calor específico com a temperatura entre 223 e 123 K [35]. Experimentos de análise da dependência do calor específico com baixas temperaturas, por meio de DSC, no intervalo compreendido entre 300 e 77 K, em D e L-valina, mostraram que a D-valina sofreu um salto no valor do calor específico em torno de 272 K, caracterizando-se como uma possível transição nessa temperatura [60].

Tendo em vista a baixa quantidade de trabalhos com DL-valina em relação às formas D e L deste aminoácido, buscamos colaborar parcialmente com as pesquisas já realizadas. Para tanto, neste capítulo, serão analisados resultados de experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho em baixas temperaturas com o objetivo de compreender o comportamento das bandas e suas possíveis alterações. Apresentaremos também os coeficientes dos ajustes dos números de onda em função da temperatura.

4.1 Espectroscopia Raman e infravermelho

Nos experimentos de espalhamento Raman, a temperatura variou no intervalo compreendido entre 297 e 42 K, com intervalos de 20 K entre cada experimento. Para a obtenção dos espectros utilizou-se o espectrômetro T64000, com laser de argônio de 532 nm de comprimento de onda ajustado numa potência de 150 mW. A amostra foi focalizada com o uso de uma lente de ampliação de 20X.

Quanto aos resultados obtidos dos experimentos infravermelho, a temperatura variou entre 300 e 80 K, com intervalos de 10 K entre cada experimento. Os espectros foram obtidos por meio de transmitância, a partir do equipamento descrito no capítulo 2. Procuramos comparar os resultados obtidos no Raman e infravermelho com o objetivo de ratificar a

presença de modos comuns aos dois experimentos, bem como identificar possíveis bandas vistas em apenas uma das técnicas, ampliando assim as informações sobre os modos vibracionais do aminoácido.

4.1.1 Região espectral entre 20 e 660 cm^{-1}

A figura 33 representa os espectros Raman da DL-valina (a) e o gráfico dos ajustes lineares (b) no intervalo compreendido entre 20 e 350 cm^{-1} . Os primeiros quatro modos, em 297 K, pertencem às vibrações da rede [14]. Em 49 cm^{-1} podemos observar, em relação à temperatura ambiente, estreitamento e diminuição da intensidade da banda a 42 K. Esse comportamento foi também observado nas bandas em 62, 107 e 138 cm^{-1} . A diminuição da largura de uma determinada banda pode estar associado a diversos fatores tais como efeitos de rotação, vibração e anarmonicidade. Ainda se tratando dos modos vibracionais da rede, destacam-se os modos percebidos em 78 cm^{-1} na temperatura de 160 K e em 123 cm^{-1} a 200 K que se trata do modo observado em 71 cm^{-1} à temperatura ambiente fora da câmara de temperatura, mas que devido sua baixa intensidade só passaram a ser ajustados em 160 K.

Um modo em 175 cm^{-1} apresenta-se bem destacado e trata-se de uma vibração de torção da unidade CO_2 , $\tau(\text{CO}_2)$ [47]. Observa-se um estreitamento desse modo seguido por um aumento de intensidade conforme a amostra foi sendo submetida à diminuição da temperatura. Em 216 cm^{-1} localiza-se um modo de vibração de torção do CH de baixa intensidade em 297 K, cujo formato dessa banda começa a ficar bem definida por volta de 180 K.

No intervalo entre 200 e 350 cm^{-1} verificam-se modos de baixa intensidade. As bandas em 246 e 268 cm^{-1} foram classificadas como a deformação do esqueleto da molécula, $\delta(\text{esq.})$ [47]. O primeiro modo destacou-se melhor por volta de 120 K que, por se tratar de um modo de pequena intensidade, é possível a sua existência desde a temperatura ambiente. O segundo foi observado desde a temperatura ambiente. Um modo de torção do CH_3 , $\tau(\text{CH}_3)$ em 294 cm^{-1} [14]. Essa banda passou a apresentar um formato mais definido por volta de 100 K mediante estreitamento seguido de um aumento de intensidade. No gráfico do número de onda *versus* temperatura destacamos que todos os modos apresentaram um comportamento linear e que o modo em aproximadamente 300 cm^{-1} relativo ao comportamento do CH_3 apresenta uma descontinuidade entre 240 e 260 K.

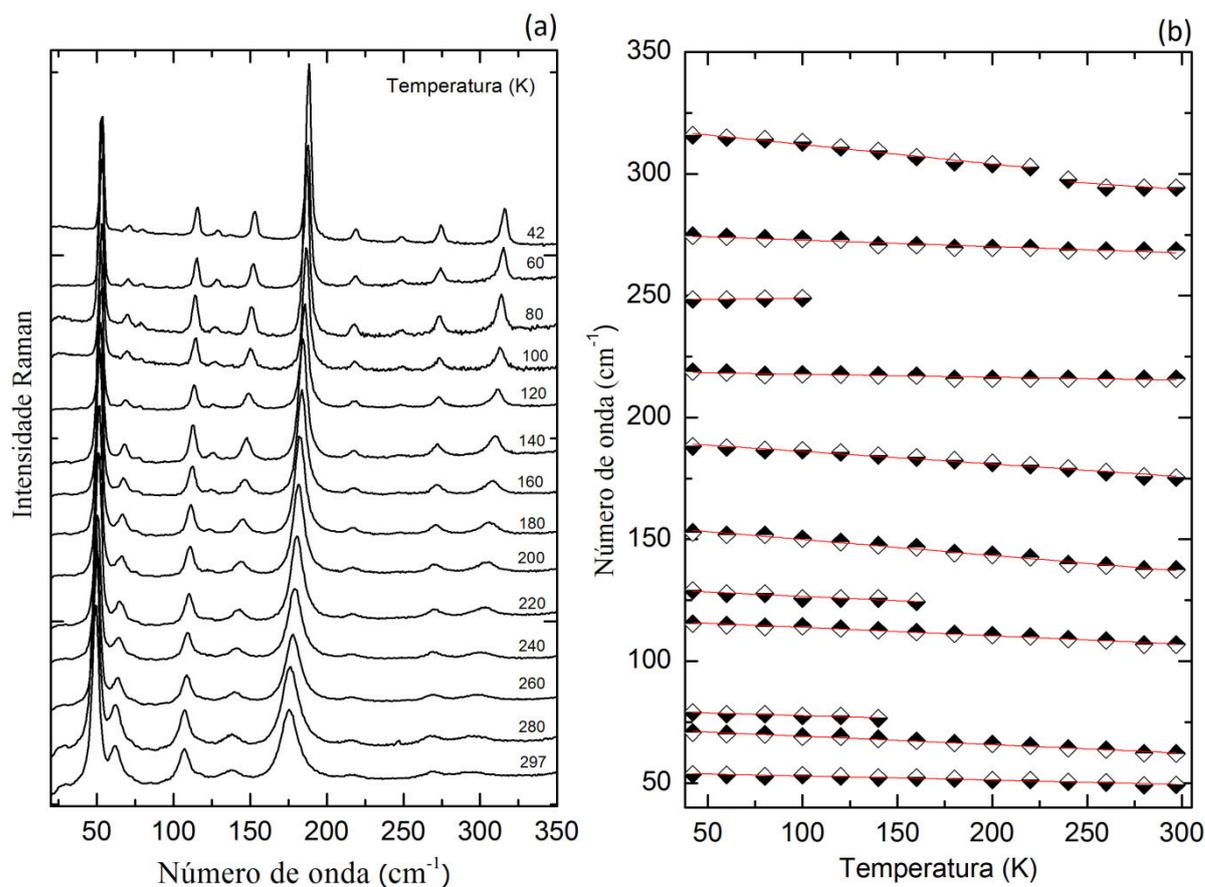


Figura 33 - (a) Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 20 e 350 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico (b) do número de onda *versus* temperatura.

A figura 34 apresenta os espectros Raman da DL-valina (a) e o gráfico dos ajustes lineares (b) no intervalo compreendido entre 350 e 600 cm^{-1} . A figura 35 mostra os espectros infravermelho na região considerada. Neste intervalo, à temperatura ambiente, as bandas Raman em 362, 372 e 421 cm^{-1} estão associadas à vibração de deformação do esqueleto, $\delta(\text{esq.})$ [47]. As duas primeiras, com a evolução do experimento, sofrem uma separação passando a ficar bem definidas e mais intensas. No terceiro modo também foi verificado um aumento de intensidade. No infravermelho observamos os modos em 365 e 427 cm^{-1} aumentando de intensidade com a diminuição da temperatura, corroborando com os resultados já obtidos no espalhamento Raman.

Uma banda Raman de baixa intensidade em 475 cm^{-1} e, no infravermelho em 476 cm^{-1} , referem-se ao modo vibracional de torção do NH_3 , $\tau(\text{NH}_3)$ [52]. A intensidade desse modo evolui lentamente não apresentando uma variação expressiva em seu valor, confirmando a equivalência nesse comportamento verificado nos dois experimentos.

Podemos observar que em torno 535 cm^{-1} ocorrem três picos: dois no Raman e um no infravermelho. Nos experimentos Raman, conforme se diminui a temperatura, observa-se uma intensificação destes picos (principalmente o primeiro) e um deslocamento do segundo pico. Estas bandas foram classificadas como um *rocking* do CO_2 (530 cm^{-1}), $r(\text{CO}_2)$ e uma libração do $\text{NH}\cdots\text{O}$ (542 cm^{-1}), segundo Rêgo *et al.* [23]. No infravermelho verifica-se o modo em 537 cm^{-1} correspondente à libração do $\text{NH}\cdots\text{O}$, cujo padrão se mantém estável ao longo do experimento sofrendo apenas pequenas variações de intensidade, comprovado pela figura 35.

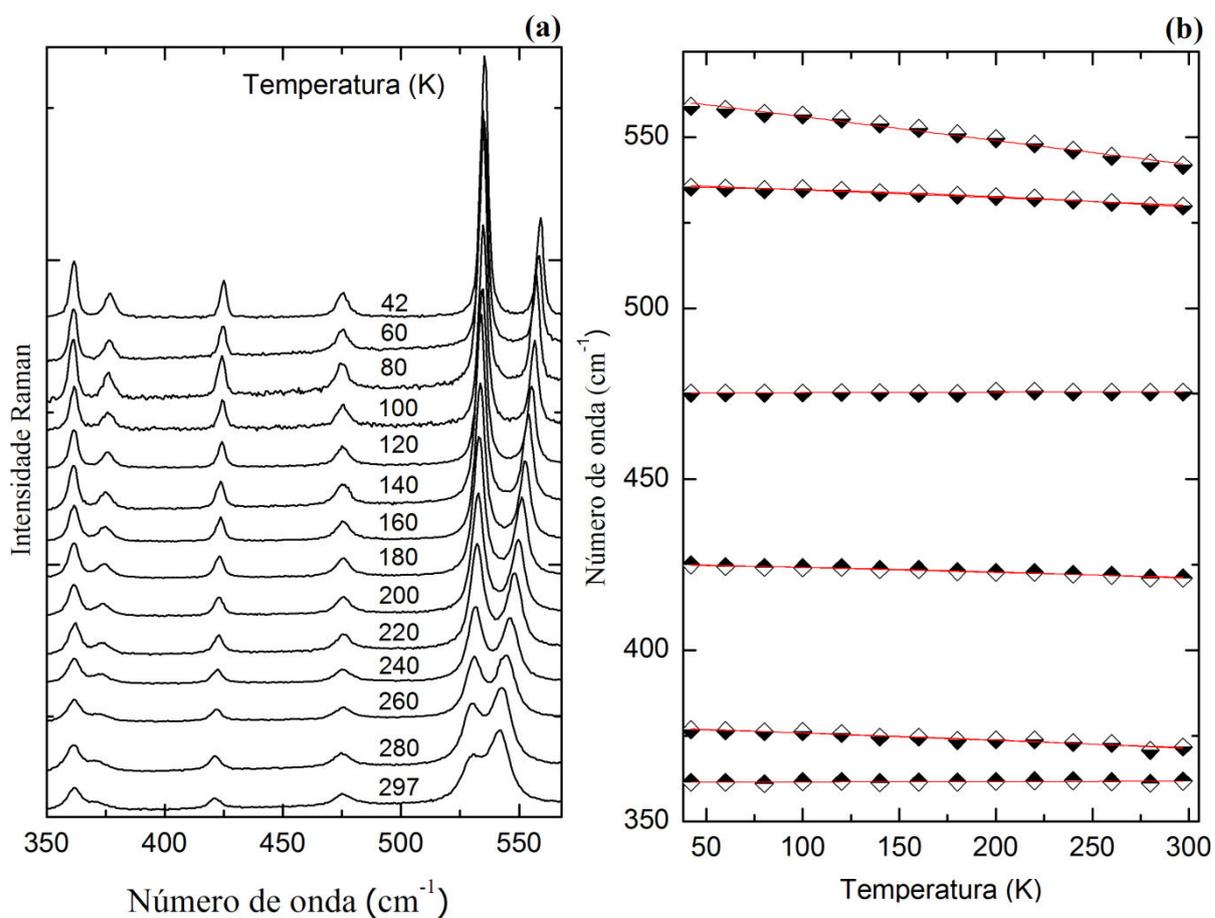


Figura 34 - Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

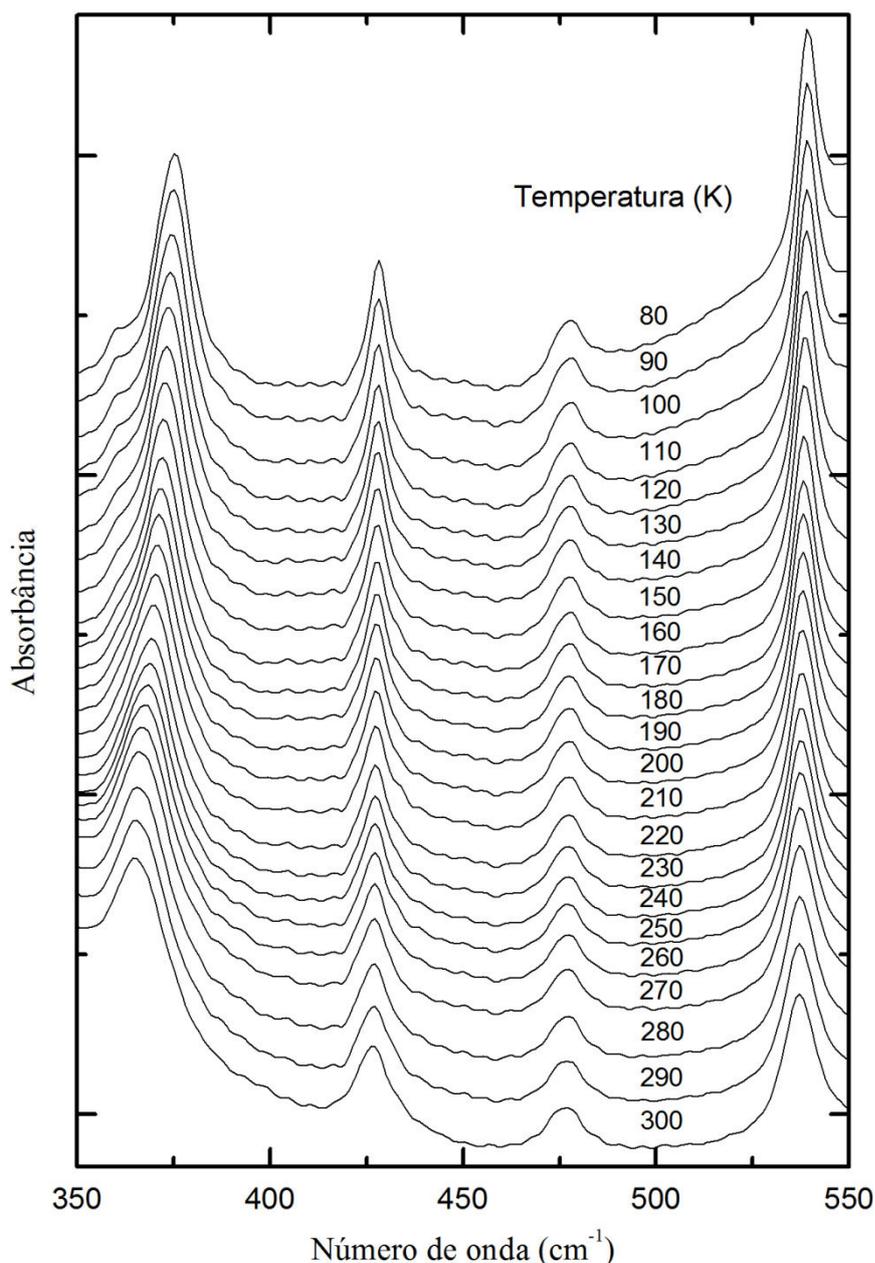


Figura 35 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 550 cm^{-1} .

Como uma tentativa de complementar a compreensão da separação dos dois modos vibracionais presentes na região entre 500 e 550 cm^{-1} no espectro Raman representa-se, por meio da fig. 36, o gráfico da intensidade relativa entre as bandas localizadas em 530 cm^{-1} , $\nu(\text{CO}_2)$ e, em 542 cm^{-1} , $\nu(\text{NH}\cdots\text{O})$. Tais intensidades são denominadas de I_1 e I_2 , respectivamente. Observa-se uma leve descontinuidade por volta de 180 K, temperatura a partir da qual I_1 passa a ser mais intenso que I_2 , conforme ilustrado na fig. 34a. As descontinuidades presentes nestes tipos de gráficos podem indicar alterações nas ligações de hidrogênio que poderão preceder possíveis mudanças na conformação da molécula.

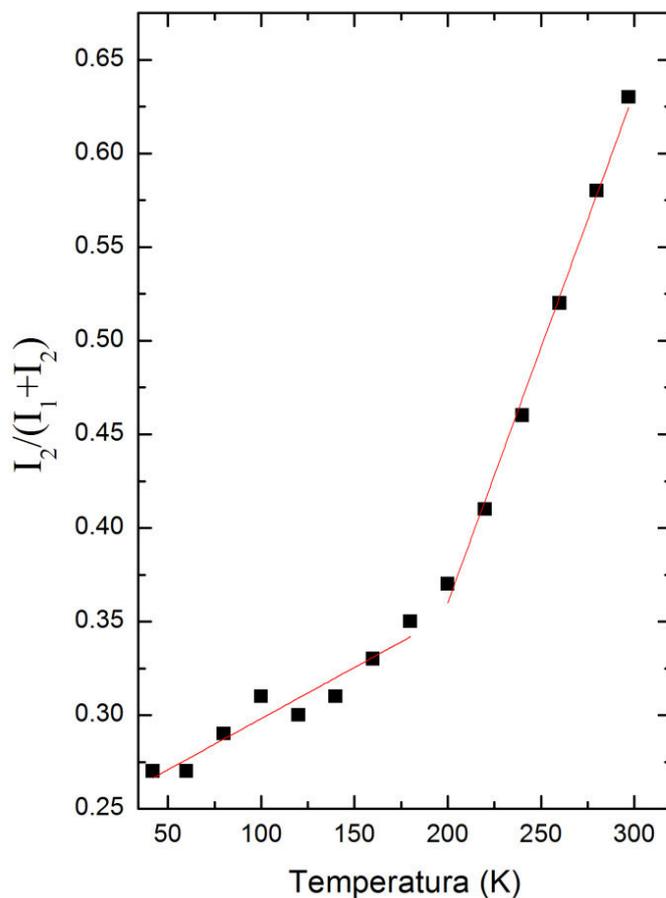


Figura 36 - Intensidade relativa $I_2/(I_1+I_2)$ em função da temperatura. [$I_1 = I_{\nu(\text{CO}_2)}$ e $I_2 = I_{\text{lib}(\text{N-H}\dots\text{O})}$].

Em estudos com a DL-valina, Murli *et al.* [36], também tratam da análise da evolução dos dois modos vibracionais mencionados no parágrafo anterior mediante variações de pressão. Neste trabalho os autores observaram uma descontinuidade no gráfico da frequência relativa em torno de 3GPa. Essa mudança foi decorrente de um rearranjo molecular devido às modificações inerentes às ligações de hidrogênio. Rêgo *et al.* [23], observaram descontinuidade nos gráficos da frequência relativa em função da pressão entre 6,6 e 7,4 GPa. Tais resultados mostraram uma prévia modificação nas ligações de hidrogênio precedendo a transição de fase ocorrida em 8 GPa. Em estudos com a L-valina essa transição também foi verificada em 6,9 GPa [32].

Em análise das propriedades vibracionais da L-histidina hidrocloreto monohidratada, Almeida [76] verificou-se a alteração na intensidade relativa em torno de 650 cm^{-1} a 200 K, conforme apresentado na figura 37.

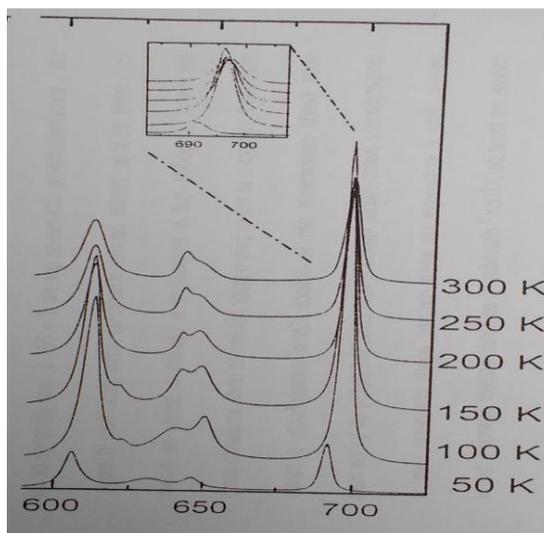


Figura 37 - Propriedades vibracionais do cristal de L-histidina hidrocloreida monohidratada. Fonte [76].

Em estudos das transições de fase em L-asparagina monohidratada Moreno [80] também verificou tal alteração para números de onda próximos a 840 cm^{-1} a 220 K, conforme ilustrado na figura 38.

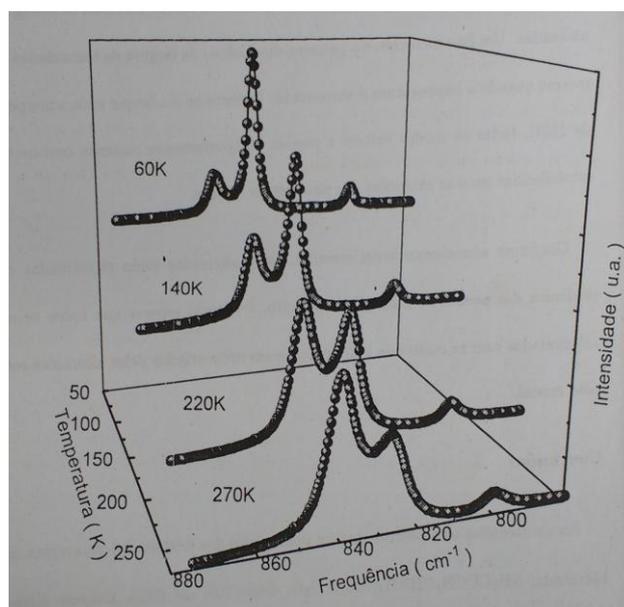


Figura 38 - Estudo de transições de fase por espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina monohidratada. Fonte [80].

4.1.2 Região espectral entre 660 e 1205 cm^{-1}

A figura 39a representa os espectros Raman da DL-valina no intervalo compreendido entre 660 e 1205 cm^{-1} para diversos valores de temperatura. Os ajustes dos modos vibracionais foram plotados no gráfico da figura 39. A figura 40 ilustra os espectros

infravermelho na região considerada. Nesta região temos a presença de diversos modos vibracionais. Um modo de baixa intensidade no espectro Raman em 685 cm^{-1} e, no infravermelho, em 686 cm^{-1} , referem-se à deformação do CO_2 , $\delta(\text{CO}_2)$, cuja intensidade não sofre variações significativas ao longo dos respectivos experimentos. Uma deformação de *wagging* do CO_2 , $\omega(\text{CO}_2)$, pode ser observada em 774 cm^{-1} no espectro Raman cuja intensidade aumenta conforme diminuição da temperatura. Tal modo foi verificado, no infravermelho, em 777 cm^{-1} . Ainda se tratando da unidade CO_2 , verifica-se o modo vibracional de deformação fora do plano, $\gamma(\text{CO}_2)$, em 828 cm^{-1} no Raman e, em 820 cm^{-1} no infravermelho. No espectro Raman não observamos mudanças significativas, mas no infravermelho ocorre um desdobramento entre 140 e 130 K.

Dois modos, 890 e 926 cm^{-1} , cujas posições coincidem em ambas espectroscopias, estão associados ao estiramento da unidade CC, $\nu(\text{CC})$ [36]. Verifica-se tratar de bandas de baixa intensidade cuja mudança mais significativa ocorre no infravermelho no intervalo de temperatura entre 130 e 80 K. Esse modo de estiramento do CC, $\nu(\text{CC})$, apresentou-se mais intenso no espectro Raman em 950 e 963 cm^{-1} cujas posições ficaram bem definidas em 42 K. Tal estiramento também foi verificado no infravermelho em 949 cm^{-1} , cuja intensidade e posição não sofreram alterações significantes.

A presença de um modo vibracional de estiramento da unidade CN, $\nu(\text{CN})$, foi verificado nas bandas em torno de 1035 e 1070 cm^{-1} [14]. No espectro Raman e no infravermelho essas bandas evoluíram apresentando um aumento de intensidade seguido de estreitamento da sua largura, à medida que a amostra do aminoácido foi submetida à redução da temperatura. Os últimos quatro modos, no Raman em 1102 , 1135 , 1179 e 1186 cm^{-1} e no infravermelho em 1106 , 1133 , 1180 e 1188 cm^{-1} , observados na região estudada tratam-se de vibrações de *rocking* da unidade NH_3 , $r(\text{NH}_3)$ [14]. Podemos verificar que o segundo e o terceiro modos, em ambas espectroscopias, aumentaram os valores de suas intensidades e tornaram-se mais definidos por conta do estreitamento da largura das respectivas bandas com a redução da temperatura. Alterações nos espectros em torno deste modo são observadas entre 130 e 120 K. Um modo de vibração de *rocking* do NH_3 , $r(\text{NH}_3)$, localizado em 1168 cm^{-1} , foi detectável quando a amostra encontrava-se à temperatura de 80 K. Essa banda tornou-se mais definida em 42 K. É possível que esse modo, por ser de baixa intensidade, já pertencesse ao espectro de forma ainda não detectável. Em estudos com a DL-valina, quando submetida a uma elevação de pressão, verificou-se o desaparecimento de um modo localizado em 1178 cm^{-1} também associado ao $r(\text{NH}_3)$ [38].

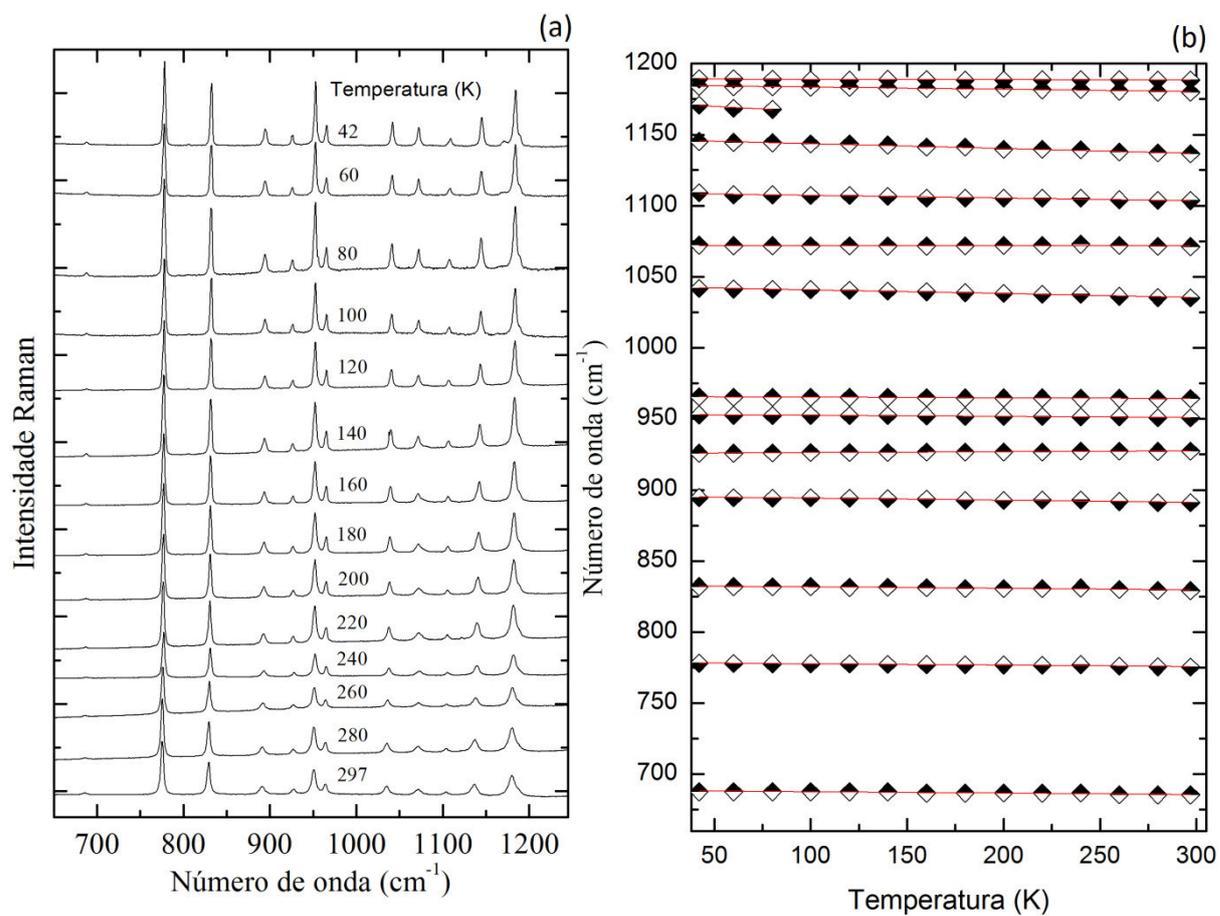


Figura 39 - Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral (a) e o respectivo gráfico do número do onda *versus* temperatura entre 660 e 1250 cm⁻¹ (b).

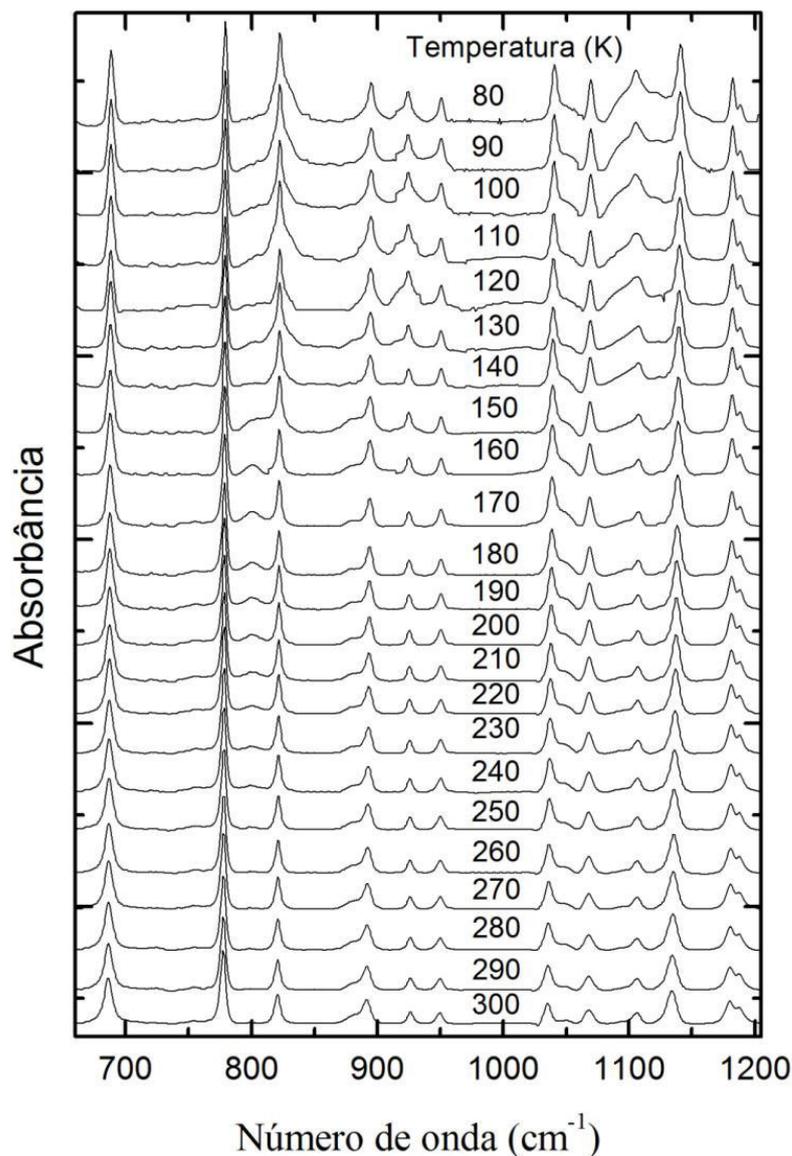


Figura 40 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1205 cm^{-1} .

4.1.3 Região espectral entre 1205 e 1740 cm^{-1}

A figura 41 representa os espectros Raman da DL-valina no intervalo compreendido entre 1205 e 1740 cm^{-1} . Os ajustes dos modos vibracionais foram plotados no gráfico da figura 42. A figura 43 ilustra os espectros infravermelho na região considerada. Na região entre 1200 e 1500 cm^{-1} encontramos modos vibracionais pertencentes às unidades CH e CH_3 . Três modos Raman (1266, 1314 e 1323 cm^{-1}) e seus correspondentes no infravermelho (1272, 1318 e 1326 cm^{-1}) estão associados à deformação do CH, $\delta(\text{CH})$ [54]. Podemos destacar o aumento da intensidade do segundo modo Raman seguido da separação deste do terceiro modo. Os respectivos modos infravermelho não sofreram alterações significativas. Quanto

aos modos vibracionais do CH_3 , percebemos deformações simétricas em 1355, 1368 e 1398 cm^{-1} (Raman) e em 1359, 1368 e 1390 cm^{-1} (infravermelho), onde o primeiro modo Raman sofre um aumento de intensidade significativo em relação aos outros dois. Os modos antissimétricos ocorrem no Raman em 1456 e 1474 cm^{-1} , enquanto que no infravermelho em 1459 e 1470 cm^{-1} [14, 48, 49]. Verifica-se também a presença de um modo Raman de $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ em 1453 cm^{-1} à temperatura 140 K cuja assimetria do pico equivalente no espectro sinaliza a sua possível presença desde o início do experimento.

Dois modos importantes no Raman em 1414 e 1421 cm^{-1} e no infravermelho em 1417 cm^{-1} estão indicados como uma vibração de estiramento do CO_2 , $\nu(\text{CO}_2)$. Observamos um aumento da intensidade do segundo modo Raman desse modo vibracional, enquanto o primeiro apresenta-se apenas como um ombro [55-57].

No intervalo compreendido entre 1500 e 1740 cm^{-1} destacamos modos associados à deformações do NH_3 , $\delta(\text{NH}_3)$, sendo as simétricas em 1517 e 1547 cm^{-1} no Raman e, 1503 cm^{-1} no infravermelho [50]. Vale ressaltar que a segunda banda Raman apresenta um estreitamento de sua largura acompanhada de um aumento de intensidade. Uma única banda Raman em 1679 cm^{-1} pode ser descrita como um modo vibracional de deformação antissimétrica do NH_3 , $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ [50]. Esse modo sofre um aumento de intensidade menos expressivo em relação ao modo vibracional de deformação simétrica.

O último modo verificado na região estudada trata-se de uma vibração de estiramento antissimétrico do CO_2 , $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, localizado no espectro Raman em 1627 cm^{-1} e, no infravermelho, em 1596 e 1625 cm^{-1} . Essas bandas não sofreram variações expressivas ao longo da realização dos experimentos [54]. Novamente destacamos que todos os modos apresentaram uma dependência linear do número de onda em função da temperatura como pode ser observado no gráfico 42.

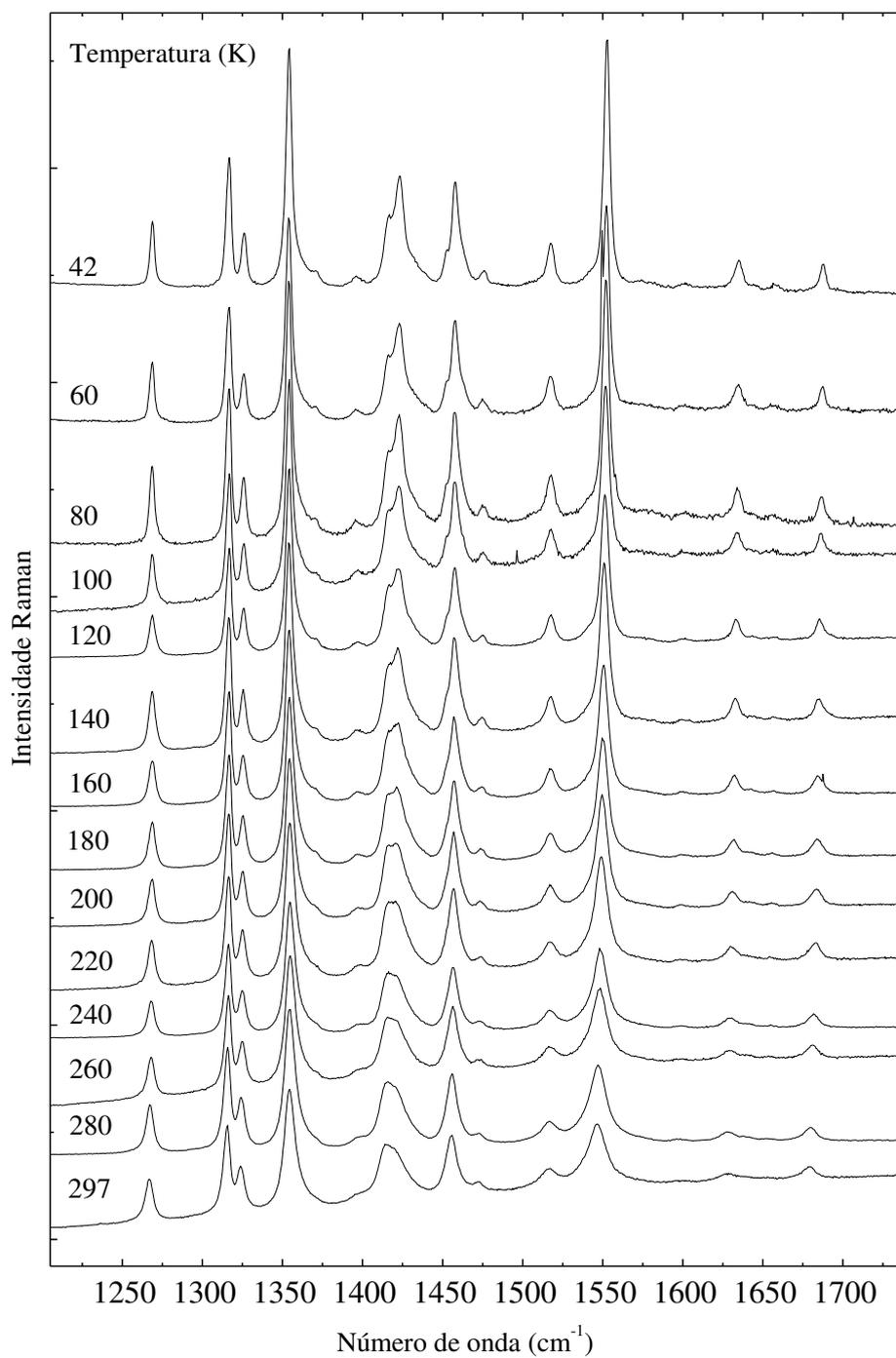


Figura 41- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1205 e 1740 cm^{-1} .

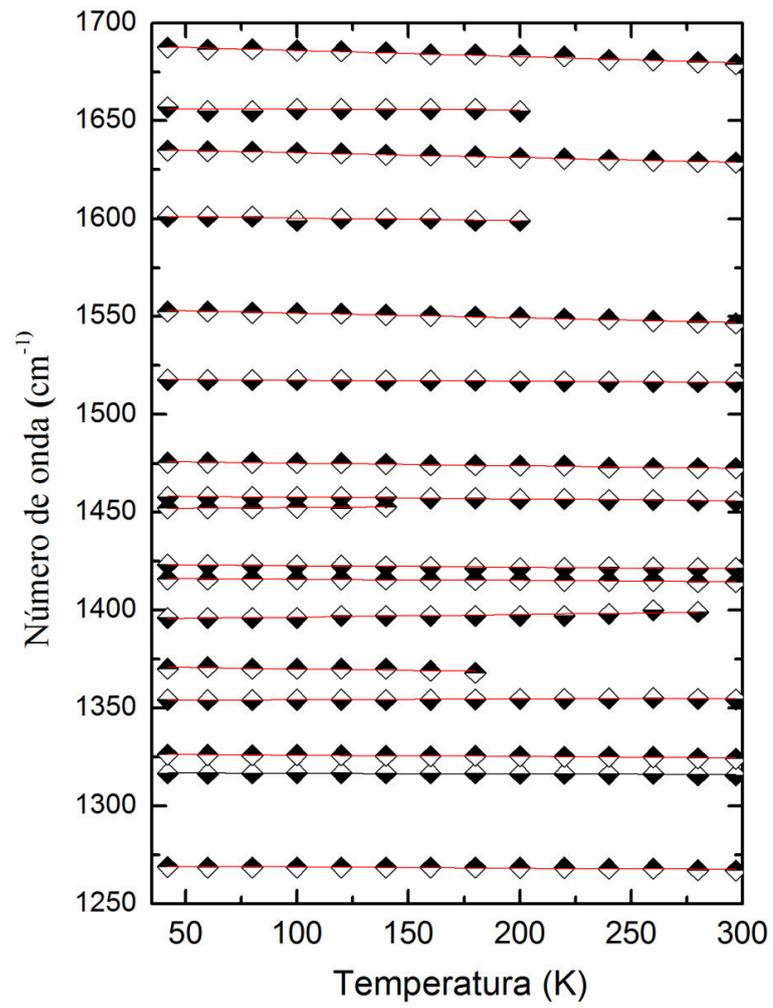


Figura 42- Gráfico do número de onda *versus* temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 1250 e 1740 cm^{-1} .

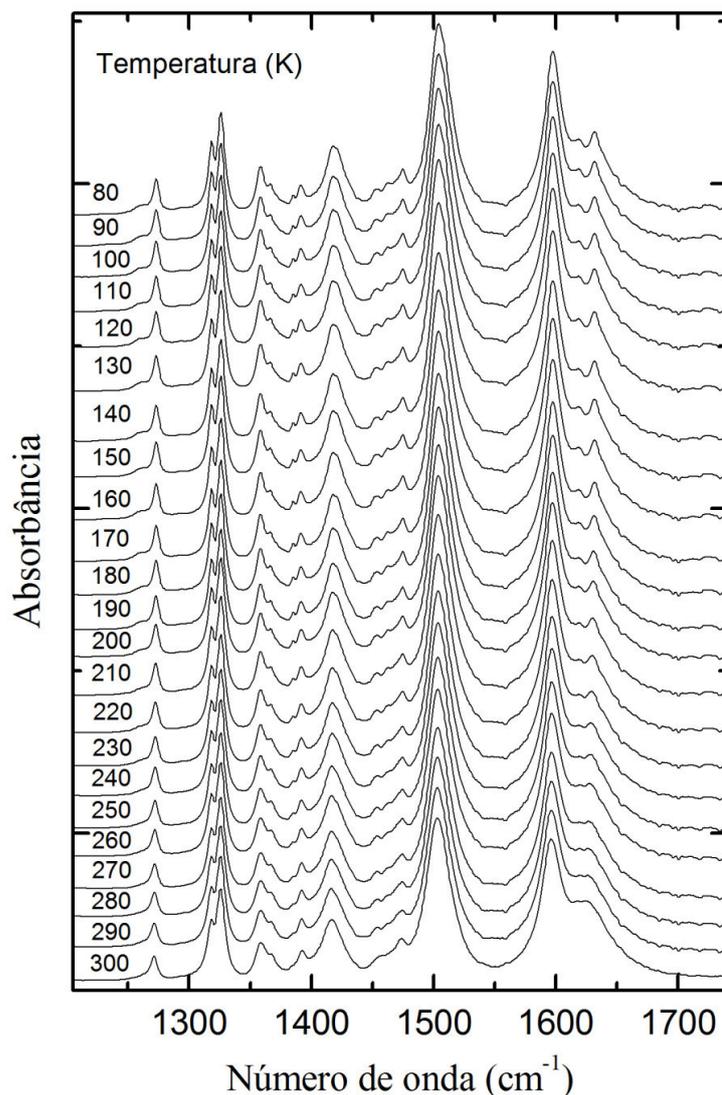


Figura 43- Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1740 cm^{-1} .

4.1.4 Região espectral entre 2850 e 3050 cm^{-1}

Os espectros Raman da DL-valina no intervalo compreendido entre 2850 e 3050 cm^{-1} estão representados na figura 44. Os ajustes dos modos vibracionais foram plotados no gráfico da figura 45. A figura 46 ilustra os espectros infravermelho na região considerada. A última região estudada para a DL-valina em baixas temperaturas é composta por modos de estiramento CH, CH₂, CH₃ e NH₃. As duas primeiras bandas desta região são bem largas, de baixa intensidade e foram ajustadas com dois picos cada, mas o gráfico do número de onda *versus* temperatura pode apresentar erros significativos.

Nesta região percebemos uma mudança na posição dos modos Raman localizados em 2889 e 2940 cm^{-1} , classificados como $\nu_s(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{CH})$, respectivamente [14,58]. Verificou-se o aumento da intensidade da banda Raman de $\nu_a(\text{CH}_3)$ situada em 2986 cm^{-1} e a separação da banda Raman situada, à temperatura ambiente, em 2989 cm^{-1} , inicialmente em forma de "ombro", passando a assumir a posição de um pico em 2996 cm^{-1} em 42 K.

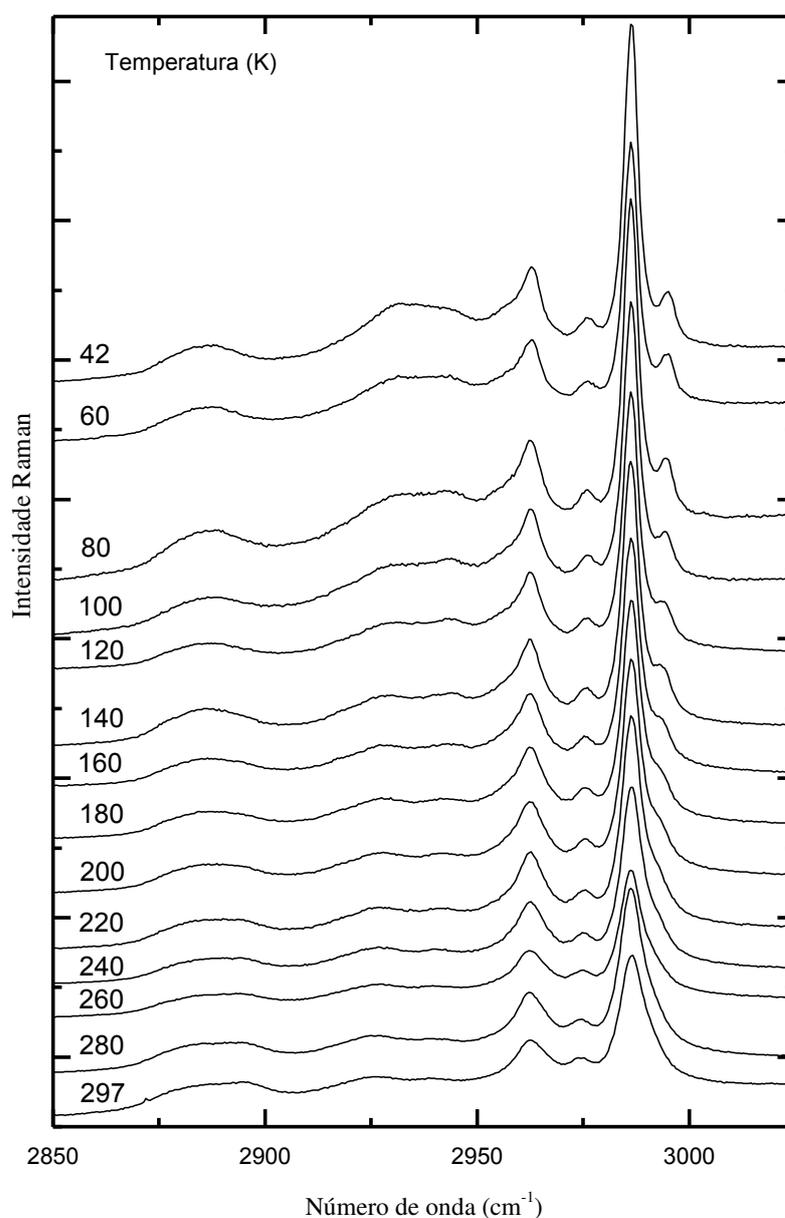


Figura 44- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1} .

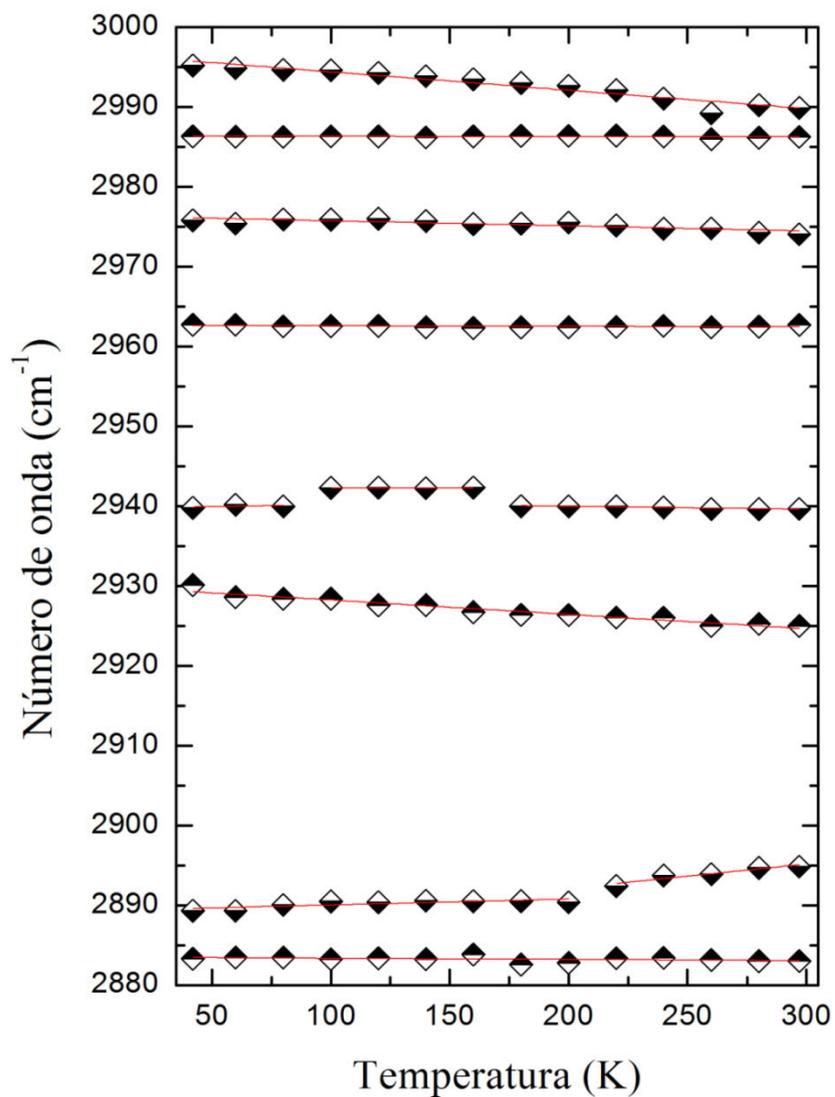


Figura 45- Gráfico do número de onda *versus* temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1} .

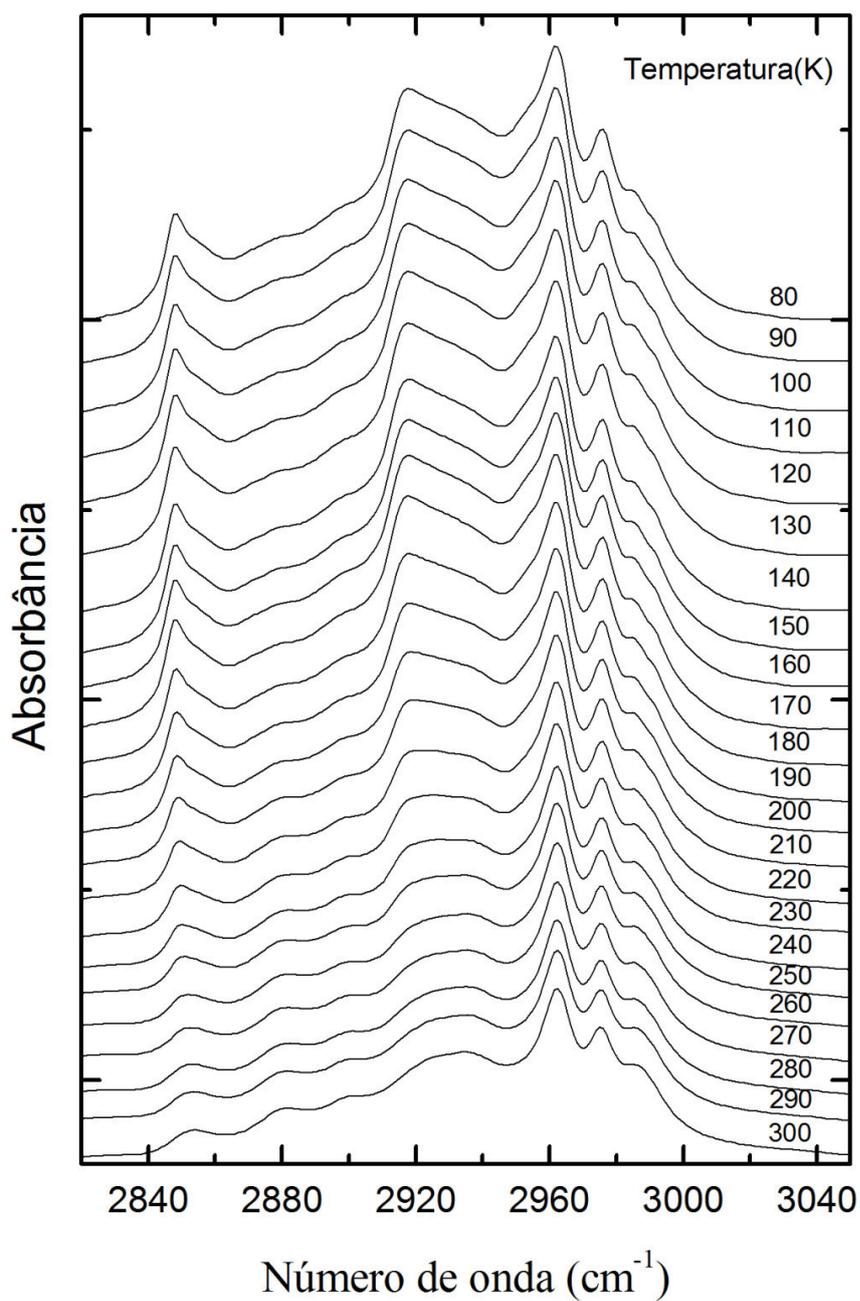


Figura 46- Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} .

A tabela 6 apresenta os coeficientes dos ajustes das bandas descritas neste capítulo. Nesta tabela observa-se o comportamento linear com a variação de temperatura.

Tabela 6- Número de onda experimental obtido dos modos vibracionais da DL-valina à temperatura ambiente $\omega(297\text{ K})$, à temperatura de 42 K, $\omega(42\text{K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_0 + \alpha \cdot T$) cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_0(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$.

$\omega(297\text{K})$	$\omega(42\text{K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
49	54	54,55	-0,01716
62	70	72,65	-0,03462
	79	79,81	-0,02216
107	115	117,28	-0,03432
	129	130,12	-0,03566
138	153	156,45	-0,06514
175	188	191,25	-0,05174
216	219	218,93	-0,01216
	248	247,98	0,00901
269	275	275,42	-0,02643
294	316	321,49	-0,09416
362	361	361,32	0,00116
372	377	377,92	-0,0215
421	425	425,62	-0,01446
475	475	475,09	0,0015
530	535	536,80	-0,02243
542	559	563,02	-0,06994
685	688	688,52	-0,00117
775	778	778,53	-0,00929
829	832	833,86	-0,01101
891	895	895,59	-0,01437
927	926	925,70	0,00579
951	953	953,17	-0,00764
964	965	965,70	-0,00471
1035	1042	1043,42	-0,0266
1071	1072	1071,98	-0,00036
1104	1109	1109,09	-0,01864
1137	1145	1147,05	-0,03428
	1171	1173,69	-0,07658
1180	1184	1185,07	-0,01595
1187	1189	1189,05	-0,00235
1267	1269	1269,29	-0,00594
1316	1317	1316,95	-0,00339
1324	1326	1326,49	-0,00661
1355	1354	1353,81	0,00327
	1370	1371	-0,01449
	1396	1385	0,01352
1414	1416	1416,24	-0,00579
1421	1423	1423,35	-0,00747
	1452	1451,58	0,00547
1458	1458	1458,51	-0,0089
1473	1475	1476,34	-0,0132
1516	1516	1517,95	-0,00523
1547	1553	1554,11	-0,02406

Tabela 6 - Continuação.

$\omega(297K)$	$\omega(42K)$	ω_0	α
	1601	1602	0,00368
1628	1635	1636,18	-0,02503
	1657	1656	-0,00243
1679	1687	1689,07	-0,03134
2883	2883	2883,49	-0,00136
2895	2889	2886	0,03046
		2889,29	0,00743
2925	2930	2930,05	-0,01803
2940	2940	2939,67	0,00499
		2441	-0,00363
		2442,29	0,0001
2963	2963	2962,62	-0,00051
2974	2976	2973,37	-0,00638
2986	2986	2986,37	-0,00042
2990	2995	2996,71	-0,02306

Fonte: dados da pesquisa.

4.2 Conclusões

Neste capítulo descrevemos os resultados obtidos dos experimentos de espalhamento Raman e de espectroscopia infravermelho sobre a amostra de DL-valina sob baixas temperaturas. Observamos o aumento de intensidade de alguns modos, seguidos do estreitamento da largura de algumas bandas, fatos bem característico de experimentos de baixas altas temperaturas e que estão ligados à anarmonicidade do sistema. Destacamos também a separação de bandas de classificações distintas e de bandas de mesma caracterização vibracional. Observamos que os números de onda dos modos variaram linearmente com a temperatura apresentando algumas discontinuidades, sobretudo nas regiões de altas frequências. Algumas bandas de baixa intensidade foram detectadas no decorrer do experimento em temperatura inferiores à ambiente. Esse fato não é um argumento suficiente para dizermos tratar-se de transição de fase pois, dentre outros motivos, pelo fato dos modos serem de pequena intensidade, há a possibilidade deles já existirem desde a temperatura ambiente. Pode-se concluir que a estrutura da DL-valina mostrou-se estável para experimentos sob baixas temperaturas podendo ter sofrido apenas uma mudança conformacional de suas moléculas em torno de 180 K.

5. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DA DL-VALINA SOB ALTAS TEMPERATURAS

Neste capítulo será investigado o comportamento da DL-valina frente a análise dos resultados de experimentos em altas temperaturas. As amostras foram submetidas às seguintes técnicas: DSC, TG, difração de raios-X, espectroscopias Raman e infravermelho.

Em estudos envolvendo experimentos de espectroscopia Raman com a L-valina no intervalo de temperatura entre 297 e 423 K, concluiu-se que essa forma quiral apresentou-se estável em toda a região estudada [32]. Outros aminoácidos também já foram estudados mediante aumento de temperatura. Para a L-leucina verificou-se uma transição de fase estrutural com desaparecimento de um modo em 110 cm^{-1} [64]. A L-glutamina apresentou, para diferentes geometrias de espalhamento, grande estabilidade frente aos experimentos de espectroscopia Raman entre 293 e 413 K [65].

5.1 Análise Térmica TG/DSC

Os experimentos de TG/DSC foram realizados simultaneamente para a amostra de DL-valina. Esses experimentos objetivam auxiliar na compreensão das medidas de espectroscopia Raman e infravermelho. Tais experimentos de análise térmica permitem compreender o comportamento físico, químico e a estabilidade de um determinado material a partir de uma temperatura controlada.

A figura 47 ilustra o gráfico das medidas de TG/DSC da DL-valina.

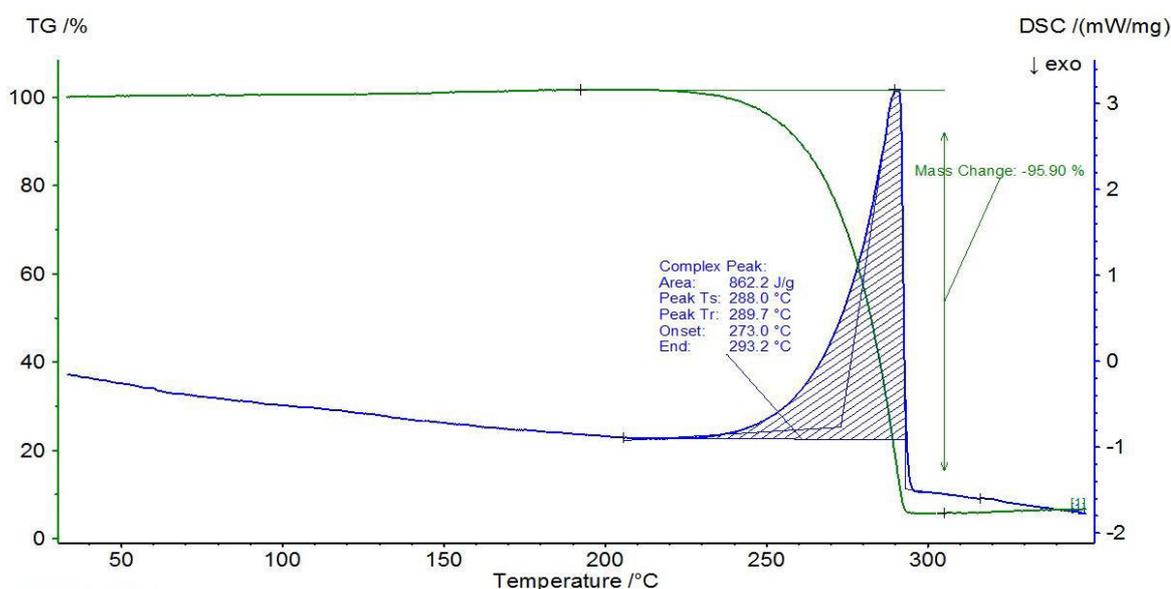


Figura 47 - TG/DSC para a DL-valina.

Para a DL-valina, a temperatura variou no intervalo de 313 a 623 K, numa taxa de aquecimento controlada de 5 K/min, com a amostra imersa numa atmosfera de nitrogênio. Utilizou-se uma massa 5,1 mg depositada em um cadinho de alumínio.

No gráfico da figura 47 é possível perceber uma perda percentual (95,90%) da massa da amostra, conforme representada na curva de TG, caracterizando-se como uma decomposição do material. Esse evento endotérmico pode ser confirmado mediante a análise de DSC iniciado na temperatura 273°C (546K). A amostra não apresentou transição de fase através da técnica utilizada.

A área do pico é numericamente igual à variação da entalpia e corresponde a $\Delta H = 862,2 \text{ J/g}$. A partir do resultado da variação da entalpia pode-se calcular a variação de entropia, ΔS .

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{862,2 \text{ J}}{546 \text{ K}} \frac{117,1 \text{ g}}{\text{mol}} \cong 184,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Quando a amostra apresenta algum tipo de transição de fase, torna-se possível caracterizar tal evento mediante resultados da variação da entropia, ΔS [61,62].

5.2 Difração de raios-X

Nos experimentos de difração de raios-X a radiação interage com os planos atômicos do cristal conforme a Lei de Bragg. O comprimento de onda é da ordem de grandeza do espaçamento entre os átomos da estrutura. O fenômeno da difração é facilitado pela periodicidade da estrutura dos cristais.

Os experimentos de difração de raios-X em altas temperaturas foram realizados no intervalo compreendido entre 303 e 513 K. Tendo em vista que o primeiro pico apresentou-se bem mais intenso que os demais, fizemos a divisão da intensidade deste pico por 10. Essa divisão da referida intensidade foi aplicada no intervalo de temperatura compreendido entre 303 e 473 K. Neste intervalo de temperatura, pode-se perceber que a DL-valina mostrou-se estável, uma vez que o padrão de difração não sofreu alteração. Observa-se o desaparecimento da maioria dos picos a partir da temperatura de 473 K. Esta ausência dos picos é uma consequência da perda de simetria do cristal devido ao início da decomposição do aminoácido e, posteriormente, em temperaturas mais elevadas, apresentará perda de massa conforme observado na seção anterior com os experimentos de análise térmica de TG/DSC.

A figura 48 ilustra a evolução do difratograma em diversas temperaturas para a DL-valina.

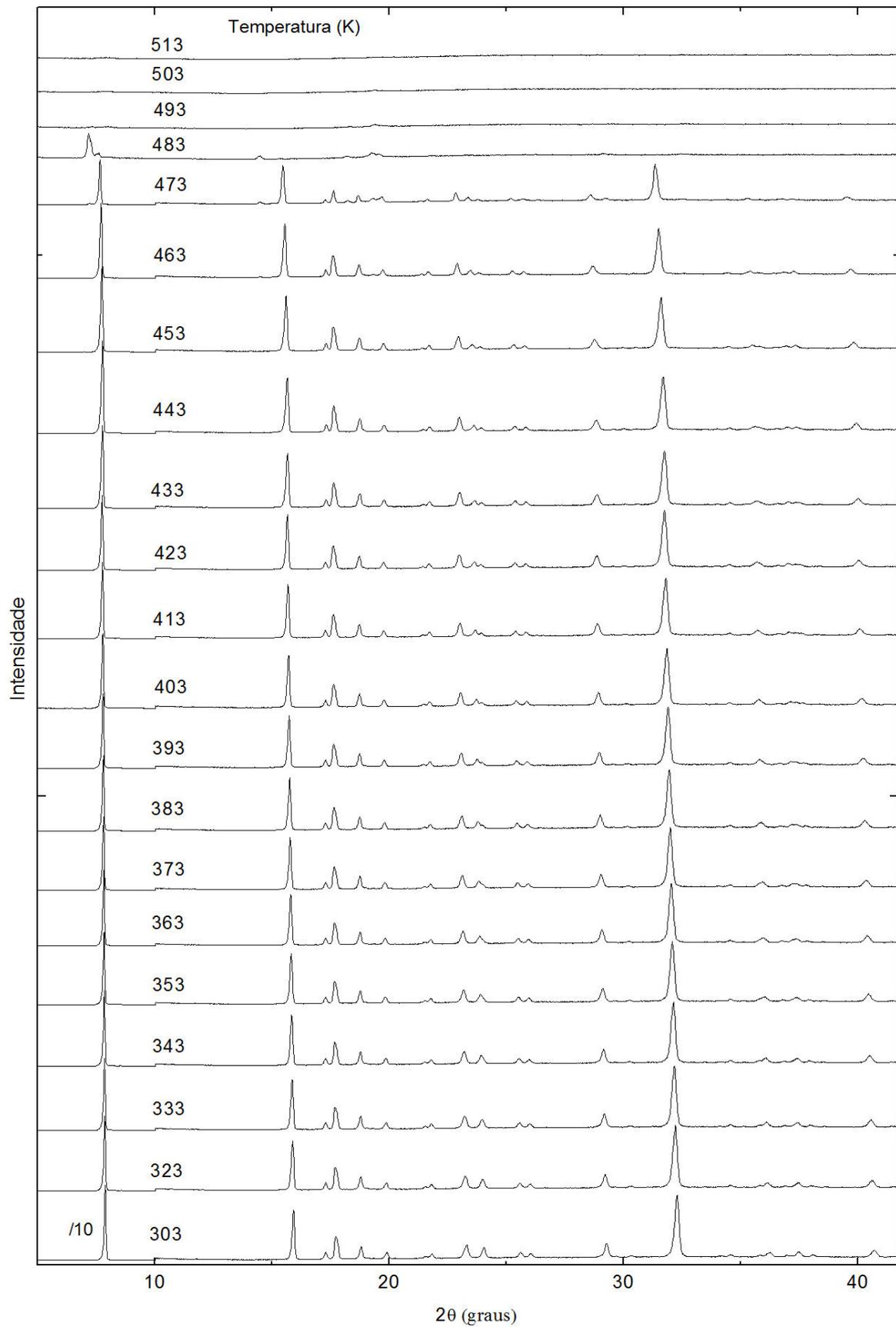


Figura 48 - Difratoograma para as temperaturas no intervalo entre 303 e 513 K para a DL-valina.

5.3 Espectroscopia Raman e infravermelho

Os experimentos de espalhamento Raman foram realizados num intervalo de 298 a 478 K, com intervalos de 10 K, na região espectral de 35 a 3100 cm^{-1} e divididos em quatro regiões. Os experimentos de espectroscopia infravermelho foram realizados no intervalo de temperatura entre 300 e 475 K, com intervalos de 10 K, no intervalo espectral entre 350 e 4000 cm^{-1} , também chamado de infravermelho médio.

5.3.1 Região espectral entre 20 e 660 cm^{-1}

Os espectros Raman da DL-valina (a) e o gráfico dos ajustes lineares (b) no intervalo compreendido entre 20 e 350 cm^{-1} estão apresentados na figura 49. Na região até 200 cm^{-1} , tipicamente se encontram os modos de vibração da rede [14], exceto por um modo em 169 cm^{-1} , associado a uma torção do CO_2 , $\tau(\text{CO}_2)$ [47]. Nos experimentos envolvendo aumento de temperatura tipicamente verifica-se, principalmente, a diminuição da intensidade das bandas seguidas do aumento da largura das mesmas, bem como o deslocamento da posição dos modos para regiões de menor número de onda. Esses eventos podem estar associados ao aumento da anarmonicidade em experimentos a altas temperaturas. Nesta primeira região pode-se observar a estabilidade das bandas podendo-se destacar um recuo da posição de duas bandas (101 e 169 cm^{-1}).

Duas bandas Raman de baixa intensidade, em 207 e 264 cm^{-1} , se mantiveram estáveis ao longo do experimento. A primeira banda foi classificada com uma torção do CH, $\tau(\text{CH})$ [66]. Quanto ao segundo modo vibracional, em estudos com a L-Alanina, um modo em 261 cm^{-1} foi classificado como uma deformação do NCC, $\delta(\text{NCC})$ [6].

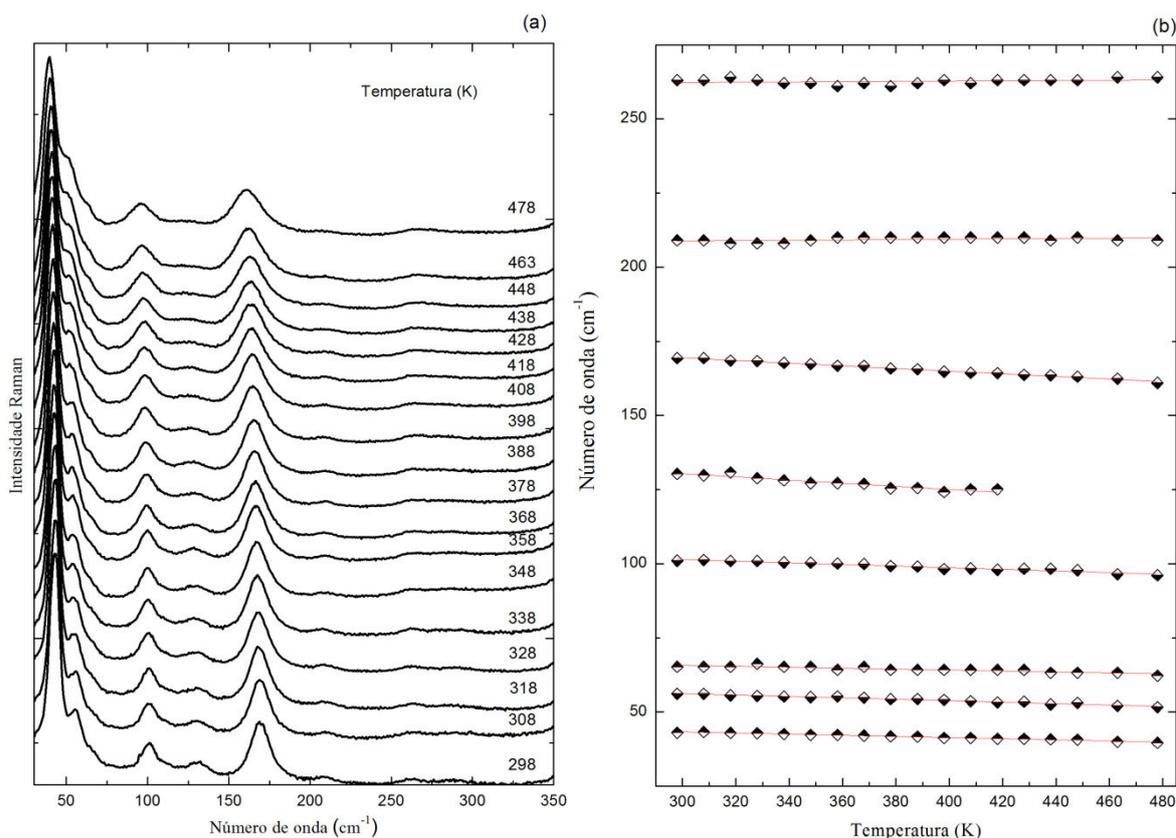


Figura 49- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 20 e 350 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número *versus* temperatura (b).

Na região espectral entre 350 e 600 cm^{-1} observa-se a presença de seis modos vibracionais. Os espectros Raman da DL-valina (a) e o gráfico dos ajustes lineares (b) no intervalo compreendido entre 350 e 600 cm^{-1} estão apresentados na figura 50. Os espectros infravermelho na referida região são ilustrados na figura 51.

Os modos vibracionais ligados à deformação no esqueleto, $\delta(\text{esq.})$, situam-se em 356, 366 e 415 cm^{-1} [14,47]. O primeiro e o terceiro modos apresentam-se bem estáveis ao longo do experimento e podem ser observados tanto no Raman quanto no infravermelho. O segundo modo, sendo visualizado somente no espalhamento Raman, sofre uma redução significativa na intensidade, sobretudo a partir da temperatura de 398 K.

Uma banda Raman importante, embora de baixa intensidade, em 470 cm^{-1} e no infravermelho, 475 cm^{-1} , refere-se ao modo vibracional de torção do NH_3 , $\tau(\text{NH}_3)$ [52]. A intensidade desse modo evolui lentamente não apresentando uma variação expressiva em seu valor, semelhante ao que foi observado com os resultados dos experimentos com a DL-valina em baixas temperaturas.

No intervalo espectral compreendido entre 500 e 550 cm^{-1} observamos a presença de dois modos bem característicos da valina e já verificados nas outras formas quirais desses aminoácidos. O primeiro modo (Raman) trata-se da vibração do *rocking* da unidade CO_2 , $\nu(\text{CO}_2)$ em 524 cm^{-1} . O segundo modo pode estar ligado à libração de N-H...O, $\text{lib}(\text{N-H}\dots\text{O})$ e foi detectado tanto nos experimentos de espalhamento Raman (536 cm^{-1}) quanto infravermelho (537 cm^{-1}) [14, 23, 32, 36]. Para a DL-valina em altas temperaturas, diferentemente do que foi observado nos experimentos em baixas temperaturas, a primeira banda reduz de intensidade tornando-se mais larga. Essas alterações dificultam a determinação precisa do seu número de onda com a evolução do experimento.

Dessa forma não temos indícios de que houve mudanças na conformação ou nas pontes de hidrogênio do cristal.

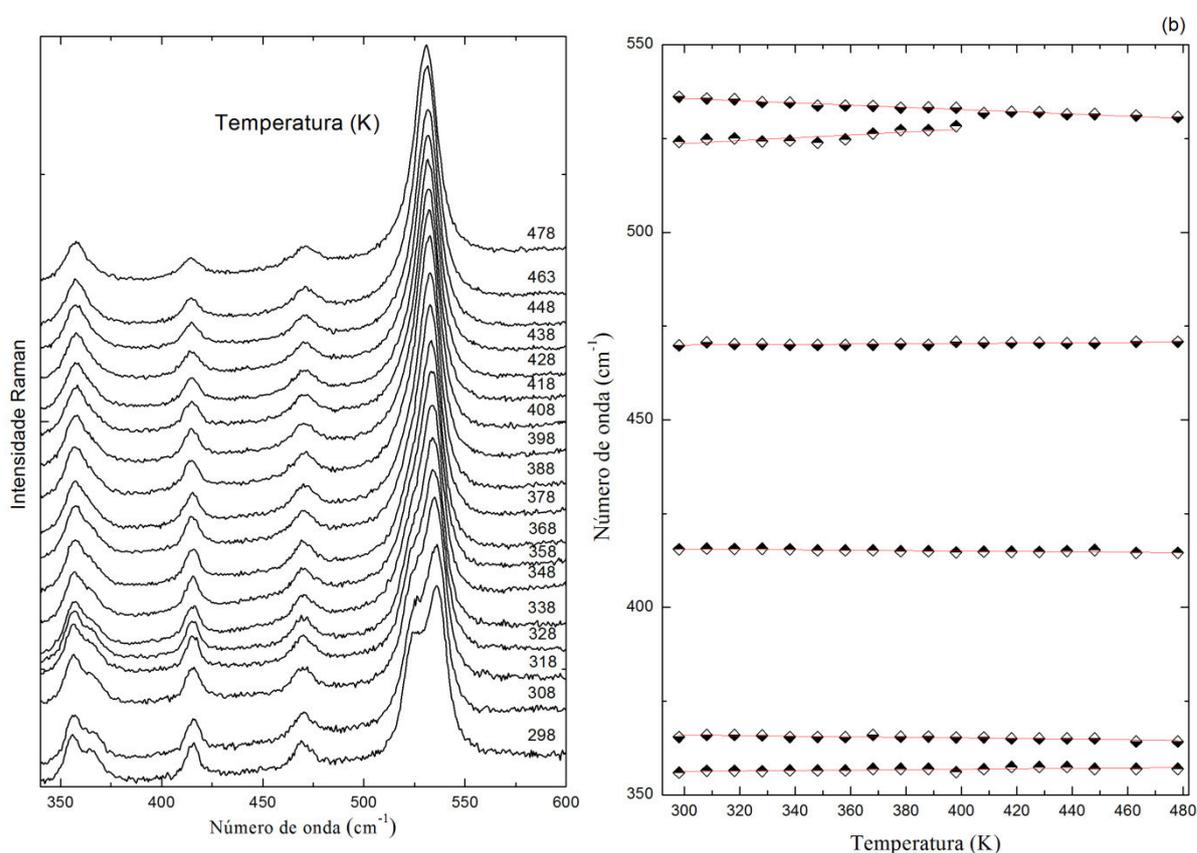


Figura 50- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

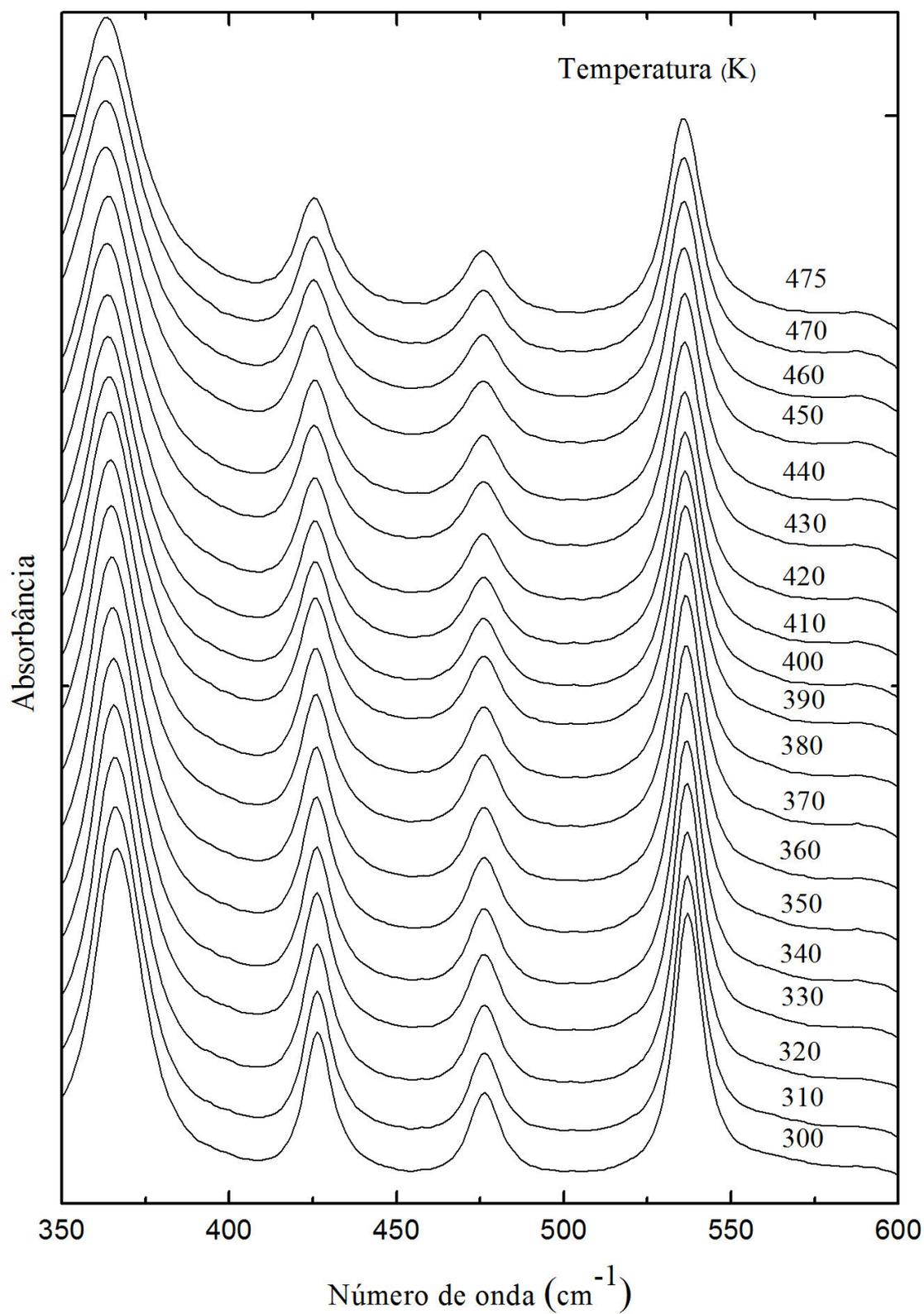


Figura 51 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 550 cm^{-1} .

5.3.2 Região espectral entre 660 e 1200 cm^{-1}

A figura 52 representa os espectros Raman da DL-valina no intervalo compreendido entre 660 e 1200 cm^{-1} seguidos dos respectivos ajustes dos modos vibracionais apresentados na figura 53. Os espectros infravermelho na região considerada foram ilustrados na figura 54.

Na região espectral entre 660 e 1000 cm^{-1} encontramos sete modos Raman e seis infravermelho com uma boa correspondência quanto à posição dessas bandas nos dois experimentos. Vale ressaltar que a proximidade entre os valores das bandas Raman e infravermelho deve-se à simetria de inversão da estrutura.

Os modos em 681 cm^{-1} (Raman) e em 686 cm^{-1} (infravermelho) referem-se à vibração de deformação da unidade CO_2 , $\delta(\text{CO}_2)$. Esses modos não sofrem mudanças em suas posições, somente diminuição da intensidade, característica bem típica de experimentos em altas temperaturas. A seguir verifica-se a presença de duas bandas bem intensas ainda associadas às vibrações da unidade CO_2 . Em 771 cm^{-1} (Raman) e 778 cm^{-1} (infravermelho) tratam-se de modos vibracionais de *wagging*, $\omega(\text{CO}_2)$. Em 824 cm^{-1} (Raman) e 821 cm^{-1} (infravermelho) são relacionados a modos de deformação fora do plano, $\gamma(\text{CO}_2)$, cujo padrão se mantém estável ao longo experimento [14].

Três modos Raman em 922, 946 e 960 cm^{-1} e dois infravermelho em 925 e 950 cm^{-1} podem ser caracterizados como vibrações de estiramento do CC, $\nu(\text{CC})$ [36]. O segundo modo Raman é mais intenso que os demais. Com o desenvolvimento do experimento verifica-se a diminuição da intensidade das bandas.

Na região entre 1000 e 1200 cm^{-1} verificamos uma correspondência entre a quantidade e a posição dos modos no espalhamento Raman e infravermelho. Os modos 1031 e 1067 cm^{-1} (Raman), 1035 e 1068 cm^{-1} (infravermelho) classificam-se como estiramento da unidade CN, $\nu(\text{CN})$ [14]. Os últimos quatro modos, no Raman em 1099, 1133, 1177 e 1184 cm^{-1} e no infravermelho em 1106, 1133, 1180 e 1188 cm^{-1} , observados na região estudada tratam-se de vibrações de *rocking* da unidade NH_3 , $r(\text{NH}_3)$ [14]. Assim como a maioria dos modos já descritos neste capítulos, verifica-se a estabilidade da estrutura. Destacamos apenas que o modo Raman centrado em 1184 cm^{-1} na temperatura ambiente sofre um aumento de intensidade considerável entre 388 e 389 K. Como este modo foi classificado como um *rocking* do NH_3 , unidade esta que faz parte das ligações de hidrogênio esta alteração corrobora com nossa hipótese de que haja uma mudança conformacional das moléculas dentro da célula unitária. Essa estabilidade está representada na figura 53 a partir da regularidade da distribuição dos modos mediante ajuste linear para todas as bandas analisadas.

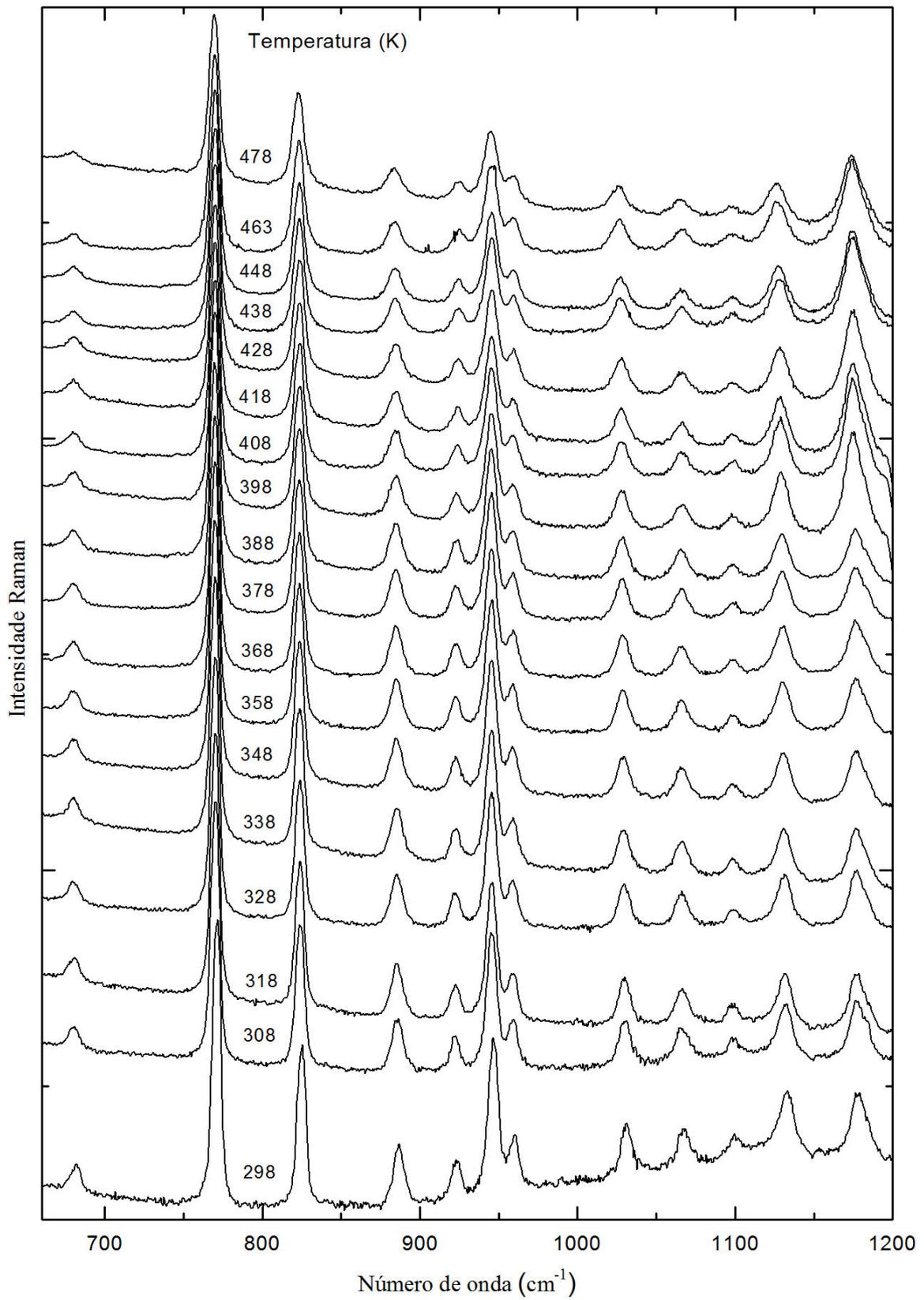


Figura 52- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1200 cm^{-1} .

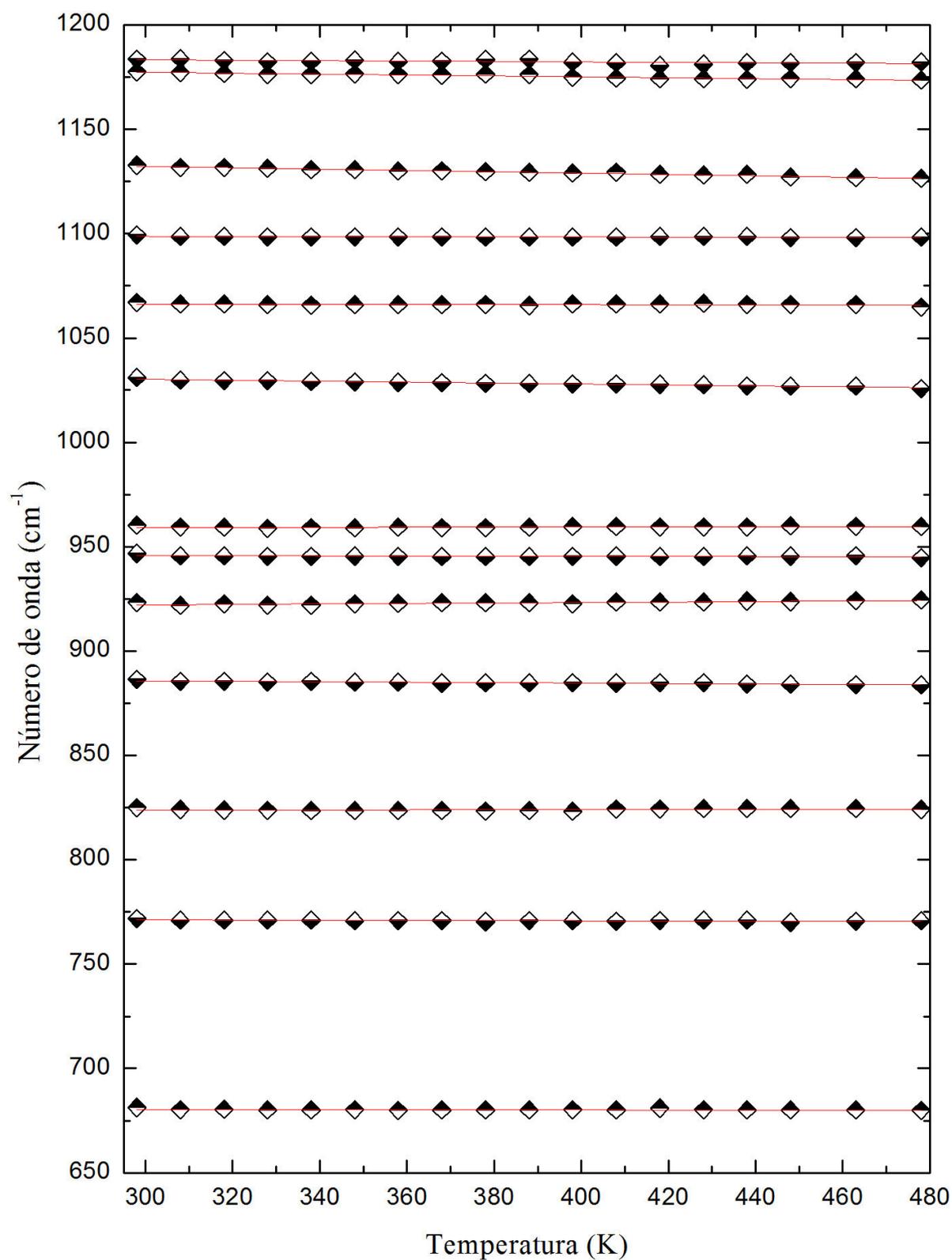


Figura 53- Gráfico do número de onda *versus* temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 660 e 1200 cm^{-1} .

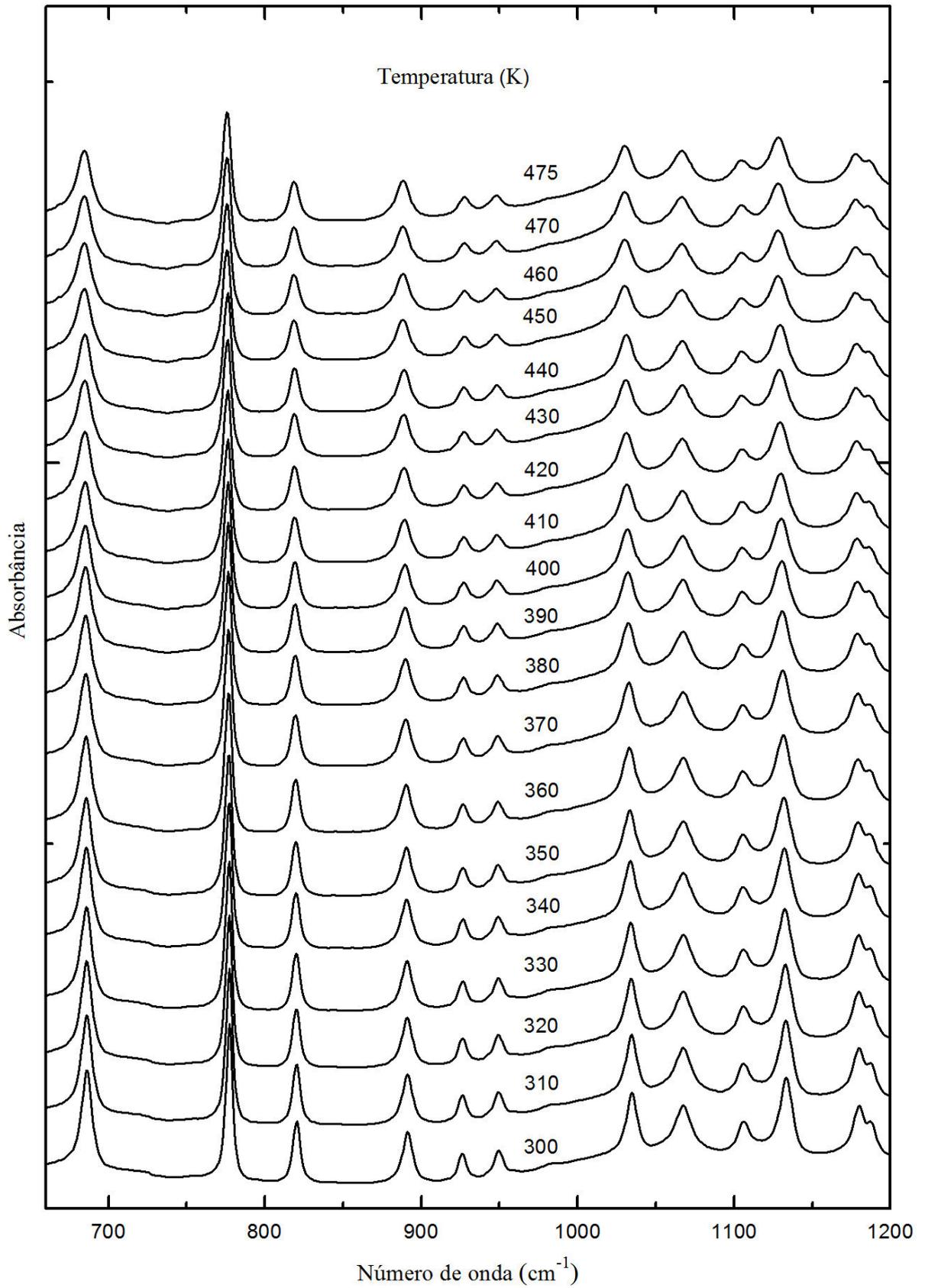


Figura 54 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 660 e 1200 cm^{-1} .

5.3.3 Região espectral entre 1200 e 1700 cm^{-1}

A figura 55 representa os espectros Raman da DL-valina no intervalo compreendido entre 1200 e 1700 cm^{-1} . Os ajustes do números de onda dos modos vibracionais foram representados no gráfico da figura 56. A figura 57 ilustra os espectros infravermelho na região considerada. Na região entre 1200 e 1500 cm^{-1} encontramos modos vibracionais pertencentes às unidades CH e CH_3 . Três modos Raman (1263, 1312 e 1321 cm^{-1}) três infravermelho (1271, 1318 e 1326 cm^{-1}) estão associados à deformação do CH, $\delta(\text{CH})$ [54].

Quanto aos modos vibracionais do CH_3 , percebemos deformações simétricas, $\delta_s(\text{CH}_3)$, em 1351 cm^{-1} (Raman) e em 1359, 1368 e 1390 cm^{-1} (infravermelho). Os modos antissimétricos, $\delta_a(\text{CH}_3)$, ocorrem no Raman em 1453 e 1469 cm^{-1} , enquanto que no infravermelho em 1456 e 1473 cm^{-1} [14, 49].

Dois modos no Raman em 1411 e 1419 cm^{-1} e no infravermelho em 1417 cm^{-1} estão indicados como uma vibração de estiramento do CO_2 , $\nu(\text{CO}_2)$ [55-57].

No intervalo compreendido entre 1500 e 1700 cm^{-1} destacamos modos associados à deformações do NH_3 , $\delta(\text{NH}_3)$, sendo as simétricas em 1513 e 1544 cm^{-1} no Raman e, 1504 cm^{-1} no infravermelho [50]. Uma única banda Raman em 1676 cm^{-1} pode ser classificada como um modo vibracional de deformação antissimétrica do NH_3 , $\delta_{as}(\text{NH}_3)$ [50].

No final da região estudada verificamos uma vibração de estiramento antissimétrico do CO_2 , $\nu_{as}(\text{CO}_2)$, localizado no espectro Raman em 1625 cm^{-1} e, no infravermelho, em 1596 e 1625 cm^{-1} . Essas bandas não sofreram variações expressivas ao longo da realização dos experimentos [54].

De um modo geral, não foi verificado nenhuma alteração significativa nos modos Raman e infravermelho na região espectral definida entre 1200 e 1700 cm^{-1} . Os modos sofreram apenas pequenas reduções nas intensidades, justificadas por se tratarem de experimentos envolvendo altas temperaturas. A estabilidade dos modos pode ser verificada no gráfico do número de onda *versus* temperatura conforme a figura 56, onde todas as bandas presentes na região citada apresentaram linhas contínuas e com ajustes lineares.

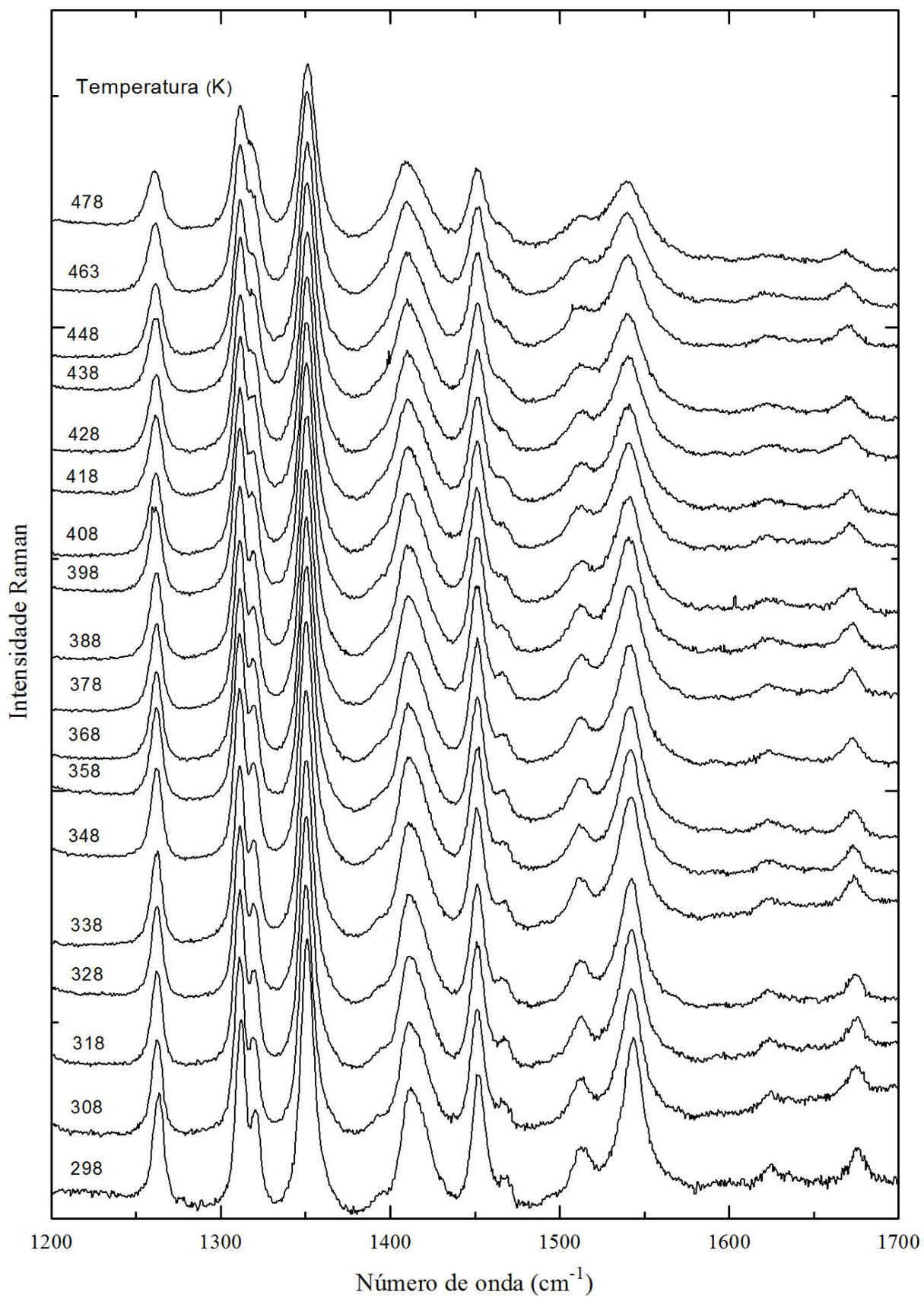


Figura 55- Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1200 e 1700 cm^{-1} .

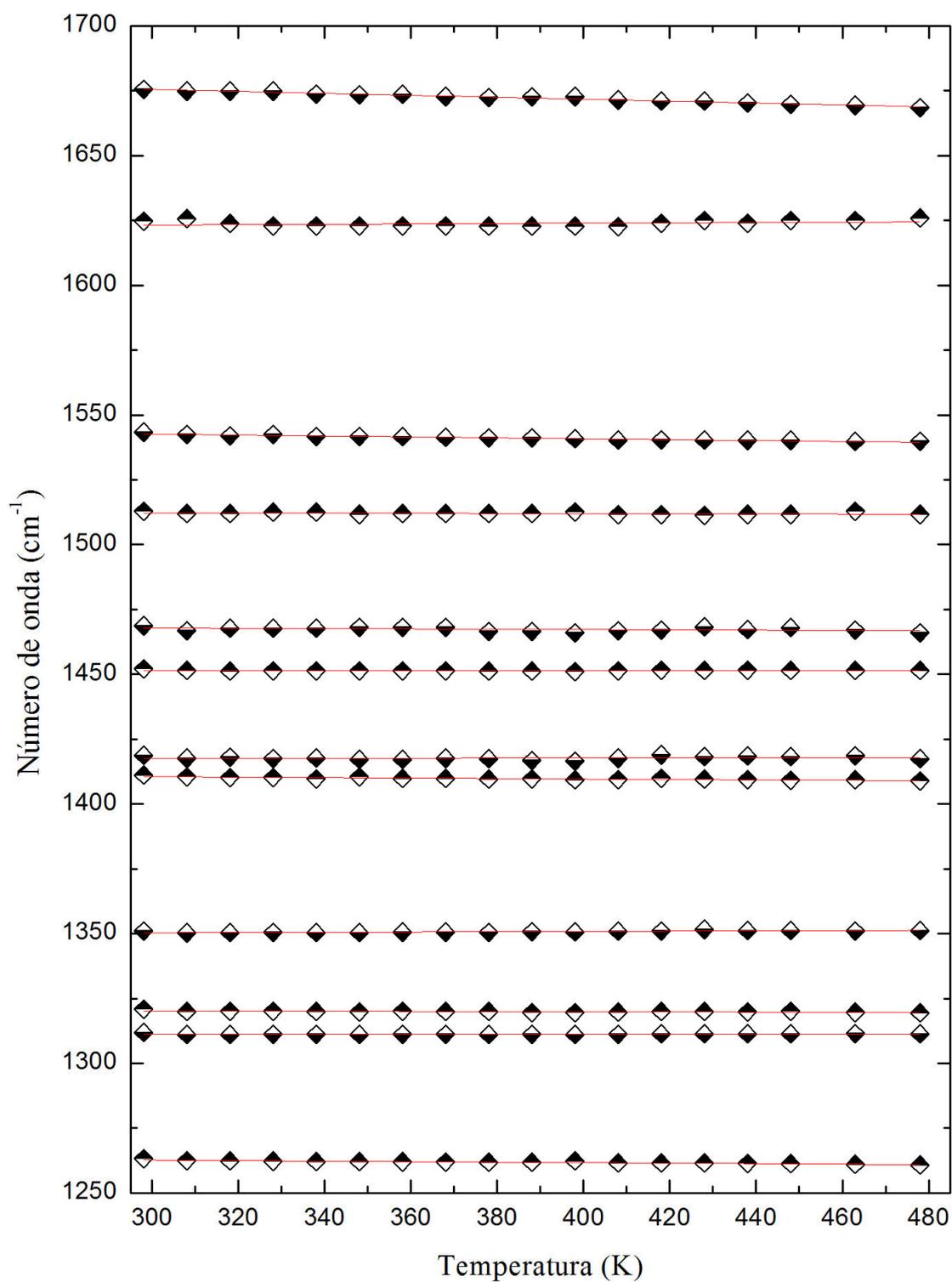


Figura 56 - Gráfico do número de onda *versus* temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 1200 e 1700 cm^{-1} .

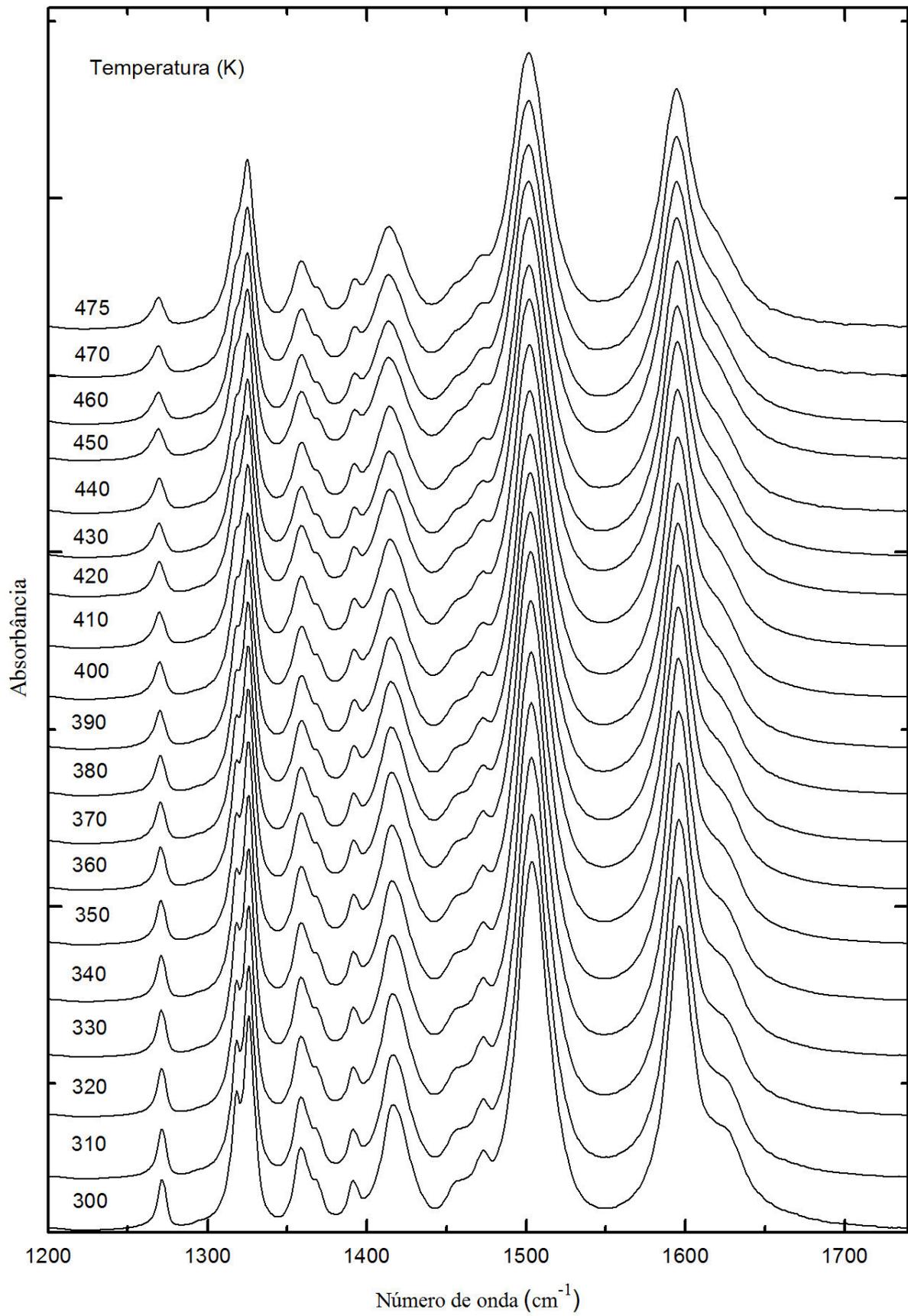


Figura 57 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1200 e 1700 cm^{-1} .

5.3.4 Região espectral entre 2850 e 3050 cm^{-1}

A última região estudada para a DL-valina submetida a altas temperaturas é composta por modos de estiramento CH, CH_2 e CH_3 . A figura 58 representa os espectros Raman da DL-valina no intervalo compreendido entre 2850 e 3050 cm^{-1} (a). Os ajustes dos modos vibracionais foram plotados no gráfico (b).

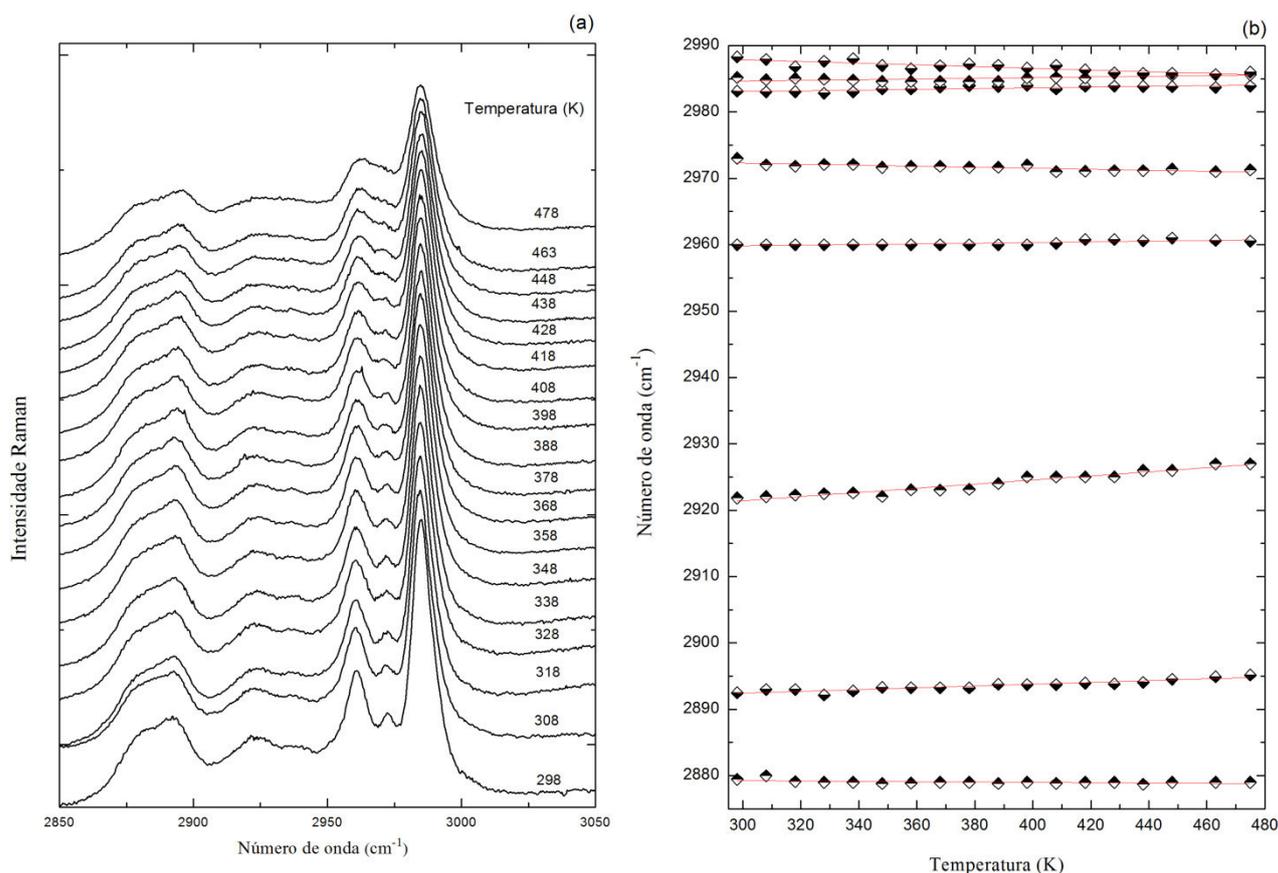


Figura 58 - Espectros Raman do cristal de DL-valina em função da temperatura (a). Gráfico do número de onda *versus* temperatura da DL-valina na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1} (b).

A figura 59 ilustra os espectros infravermelho na região considerada. Nesta região os modos Raman localizados em 2879, 2886, 2892 e 2922 cm^{-1} , assim como no infravermelho em 2880 cm^{-1} são classificados como $\nu_s(\text{CH}_3)$ [14]. A banda em 2892 cm^{-1} sofreu um pequeno deslocamento para uma posição ligeiramente maior, 2895 cm^{-1} , enquanto que a banda em 2988 cm^{-1} percebeu-se uma redução da posição para 2986 cm^{-1} . Quanto aos modos de estiramentos do CH, $\nu(\text{CH})$, esses foram localizados em 2961 e 2972 cm^{-1} (Raman) e em 2939, 2962 e 2976 cm^{-1} (infravermelho) [58]. Dois modos Raman (2983 e 2988 cm^{-1}) e um no infravermelho (2987 cm^{-1}) associam-se ao estiramento antissimétrico da unidade CH_3 , $\nu_a(\text{CH}_3)$. Os modos situados nessa região apresentaram-se estáveis.

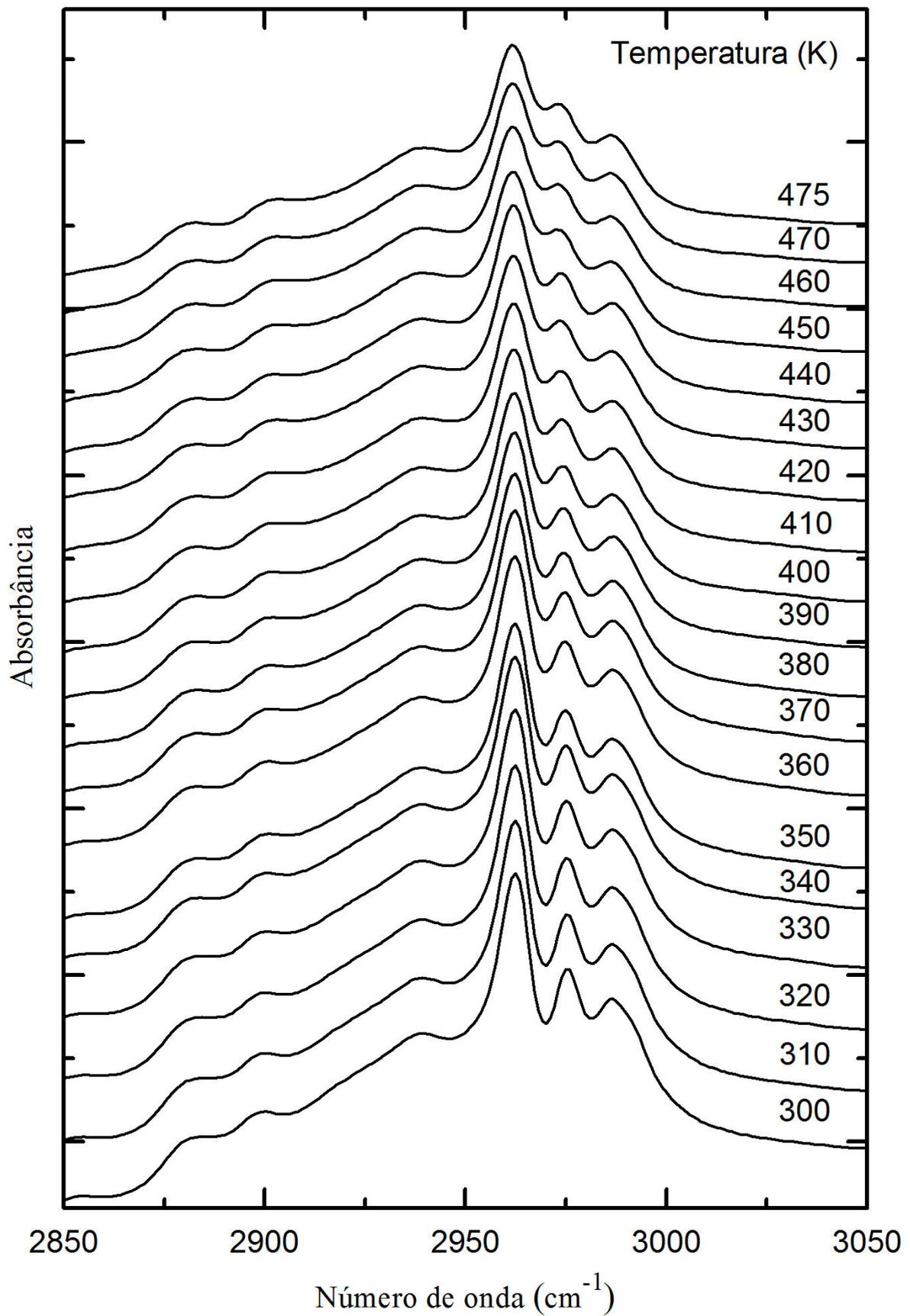


Figura 59 - Espectros infravermelho da DL-valina em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2850 e 3050 cm^{-1} .

Tabela 7- Frequência experimental obtida dos modos vibracionais da DL-valina à temperatura ambiente $\omega(298\text{ K})$, à temperatura de 478 K, $\omega(478\text{ K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_0 + \alpha \cdot T$) cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_0(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$.

$\omega(298\text{ K})$	$\omega(478\text{ K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
43	40	44	-0,01934
56	52	57	-0,02439
66	63	66	-0,01612
101	96	102	-0,0277
130		132	-0,05292
169	161	171	-0,04502
209	209	209	0,00598
263	264	262	0,0047
356	356	356	0,00577
365		366	-0,0032
415	415	416	-0,00542
470	470	470	0,00415
524		523	0,003798
536	530	536	-0,02946
681	680	681	-0,00256
772	771	771	-0,004
825	824	823	0,00245
923	924	921	0,01128
947	945	946	-0,00336
960	960	959	0,00225
1031	1026	1031	-0,02248
1067	1065	1066	-0,0032
1099	1098	1099	-0,00322
1133	1127	1133	-0,03195
1178	1174	1178	-0,02172
1184	1182	1184	-0,01017
1263	1260	1263	-0,00971
1312	1311	1311	0,000258
1321	1320	1320	-0,00356
1351	1351	1350	0,0049
1411	1410	1411	-0,00866
1419	1417	1417	0,00202
1452	1451	1451	-0,000165
1469	1466	1468	-0,00591
1513	1512	1512	-0,00326
1543	1540	1543	-0,01772
1625	1626	1623	0,00649
1676	1669	1677	-0,03736
2880	2879	2880	-0,00622
2893	2895	2892	0,01346
2922	2928	2921	0,00284
2961	2961	2961	0,00428
2973	2971	2973	-0,00762
2983	2984	2983	0,00555
2985	2986	2985	0,00514
2988		2988	-0,01278

Fonte: dados da pesquisa.

5.4 Comparação com o comportamento da L-valina

Numa comparação entre o comportamento da valina, podemos destacar que a forma quiral "L" apresenta-se como uma estrutura estável frente a experimentos de espectroscopia Raman envolvendo altas temperaturas [31]. Nenhuma alteração foi observada no comportamento do modo de *rocking* do CO₂, como pode ser visto na figura 60.

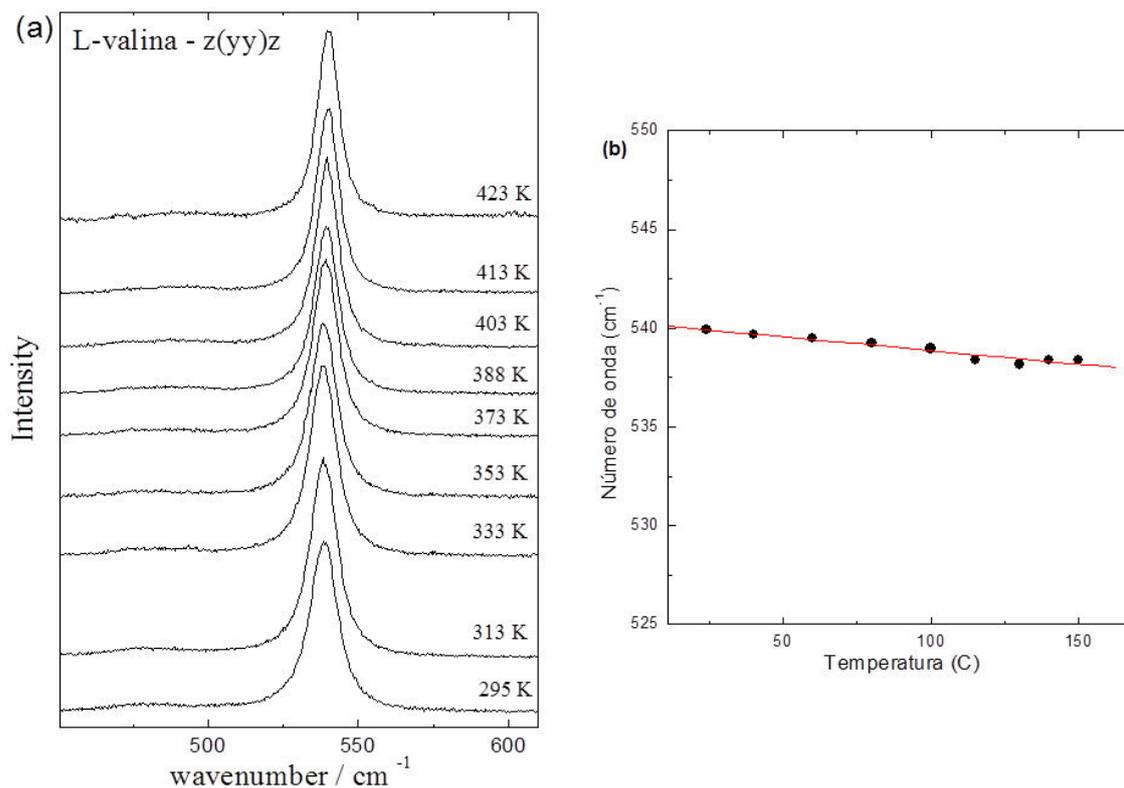


Figura 60 – Espectro Raman do modo de *rocking* do CO₂ (a) e ajuste linear do número de onda deste modo em função da temperatura (b).

A estrutura da L-valina ilustrada na figura 61 pode apresentar duas conformações: *gauche I* (a) e *trans* (b) [31, 32]. Nessa imagem podemos visualizar os valores dos comprimentos e os ângulos das ligações. É importante destacar que os referidos valores são bem próximos nas duas conformações.

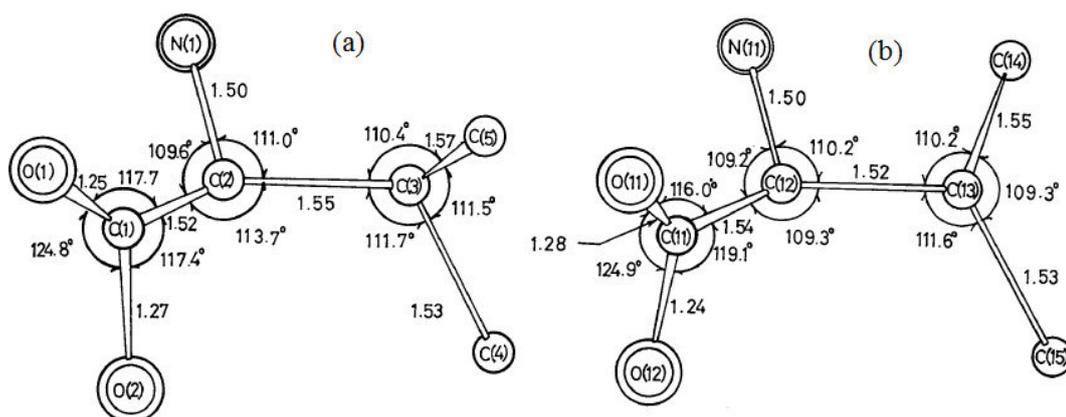


Figura 61 - Conformações para a L-valina: *gauche* (a) e *trans* (b). Fonte [31].

Na tabela 8 apresentam-se os valores dos comprimentos das ligações de hidrogênio na L-valina, corroborando com as medidas apresentadas na tabela 1. A concordância em algumas medidas pode justificar a estabilidade das estruturas mediante aumento de temperatura.

Tabela 8 - Comprimentos das ligações de hidrogênio na estrutura da L-valina.

Molécula A				
Ligação	N(1)··· O(2)[I(010)]	N(1)··· O(12)[II(010)]	N(1)··· O(11)[I(010)]	N(1)··· O(11)[II(010)]
Distância(Å)	2,870 ± 0,013	3,194 ± 0,013	2,795 ± 0,011	2,859 ± 0,013
Molécula B				
Ligação	N(11)··· O(12)[I(010)]	N(11)··· O(2)[I(-100)]	N(11)··· O(1)[I(-100)]	N(11)··· O(1)[II(-100)]
Distância(Å)	2,881 ± 0,014	2,917 ± 0,011	3,068 ± 0,011	2,780 ± 0,013

Fonte: [32].

Quanto à forma racêmica, a estrutura também apresentou-se estável se indícios de mudanças conformacionais ou nas pontes de hidrogênio do cristal. Há possibilidade de a classificação feita por Murli *et al.* [36] como libração em 529 cm^{-1} esteja errada. Há a possibilidade da classificação do modo não ser uma libração pois, se a banda desaparecesse, então seria provável verificar-se alterações nos modos externos. Tal evento não foi observado.

5.5 Conclusões

Neste capítulo descrevemos os resultados obtidos do espalhamento Raman e de espectroscopia infravermelho sobre a amostra de DL-valina submetida às condições de altas temperaturas, mostrando uma concordância de comportamento conforme já estudado na L-valina submetida também a altas temperaturas [32]. Observou-se que entre os modos 500 e 550 cm^{-1} uma redução da intensidade e alargamento da banda em torno de 529 cm^{-1} , impossibilitando a determinação de seu número de onda com precisão. Não há indícios suficientes para assegurarmos mudanças conformacionais ou na pontes de hidrogênio. Os demais eventos observados são típicos de experimentos em altas temperaturas.

6. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO ÁCIDO DL-GLUTÂMICO MONOHIDRATADO SOB BAIXAS TEMPERATURAS

Neste capítulo faremos uma análise do comportamento do ácido DL-glutâmico monohidratado, submetido a baixas temperaturas, mediante experimentos de espectroscopia Raman e infravermelho e difração de raios-X.

6.1 Espectroscopia Raman e infravermelho

Conforme já descrito anteriormente, os experimentos de espalhamento Raman em baixas temperaturas no cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado foram realizados em duas orientações: DL-glu(1) e DL-glu(2). No DL-glu(1) a temperatura variou entre 300 e 13 K em intervalos de 15 K e, no DL-glu(2), entre 295 e 12 K a cada 20 K entre as medições. Para a obtenção dos espectros utilizou-se o espectrômetro T64000, com laser de argônio de 532 nm de comprimento de onda. A amostra foi focalizada com o uso de uma lente de ampliação de 20X.

No infravermelho, a temperatura variou entre 300 e 80K, com redução de 10 K a cada medição. Os espectros foram obtidos pelo método da transmitância, a partir do espectrômetro denominado VERTEX 70v, operando na potência nominal de 1 mW, equipado com laser de HeNe de comprimento de onda de 633 nm, com aplicação de vácuo sobre a amostra, no intuito de reduzir a possibilidade do aparecimento de bandas associadas ao vapor de água e CO₂ do ambiente. Para o resfriamento utilizou-se nitrogênio líquido.

6.1.1 Região espectral entre 20 e 600 cm⁻¹

A maioria das bandas dessa região associam-se principalmente aos modos de vibração da rede, geralmente situados abaixo de 200 cm⁻¹. A figura 62 ilustra os modos de vibração da rede nos espectros Raman do DL-glu(1) em (a), seguido do respectivo gráfico do número de onda em função da temperatura em (b), na região espectral entre 20 e 175 cm⁻¹. Verificam-se, à temperatura ambiente, modos vibracionais em 39(1), 41(2), 53(3), 66(4), 70(5), 96(7), 110(8), 120(9) e 133(10), o modo numerado por 6 só foi observado em temperatura ambiente no espectro DL-glu(2).

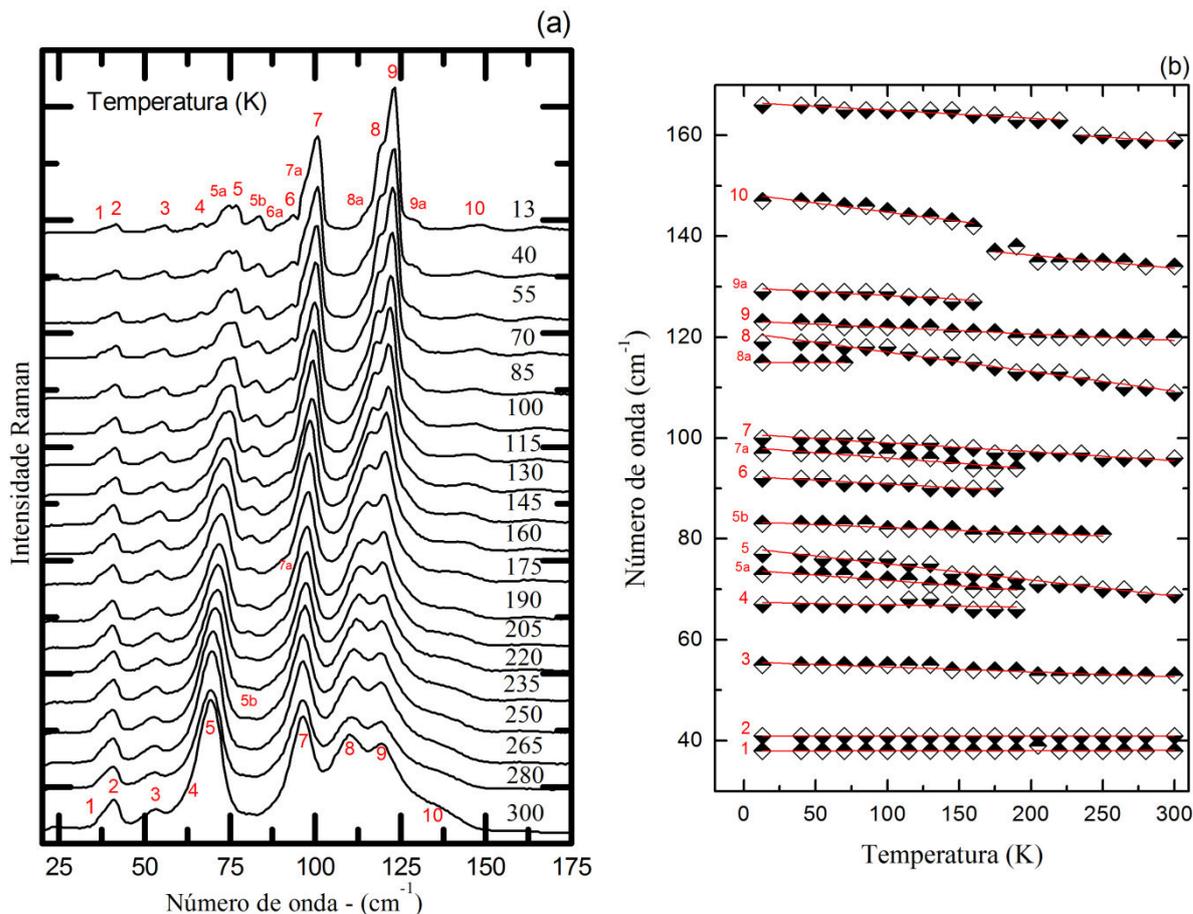


Figura 62 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 20 e 175 cm^{-1} em (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura em (b).

Com a diminuição da temperatura, os modos com posições inferiores a 75 cm^{-1} sofreram redução de intensidade enquanto que os demais modos da rede tiveram suas intensidades aumentadas ao longo do experimento, destacando-se o deslocamento daqueles situados em 109 e 134 cm^{-1} . Em 265 K o modo 5b torna-se evidente, mesmo que com baixa intensidade. Entre 220 e 205 K ocorre uma inversão de intensidade dos modos 8 e 9. No espectro de 13 K é possível ver dois pequenos modos nas vizinhanças destes modos (numerados de 8a e 9a). Estes modos de baixa intensidade começaram a ser ajustados em 70 e 100 K, respectivamente. Em 190 K observa-se o desdobramento dos modos 5 e 7. Ainda no espectro de 13 K observamos dois modos de baixa intensidade (6 e 6a) em torno de 90 cm^{-1} . O modo 6 não foi ajustado em temperatura ambiente pois certamente tinha uma intensidade bem menor que a do modo 7. Estas mudanças nos espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico nos dão fortes indícios de que sua estrutura sofra uma transição de fase estruturais entre 205 e 190 K.

A figura 63 representa os espectros Raman da segunda parte da região considerada ($150 - 610 \text{ cm}^{-1}$) nesta seção para o DL-glut(1) (a) e o gráfico do número de onda em função da temperatura (b).

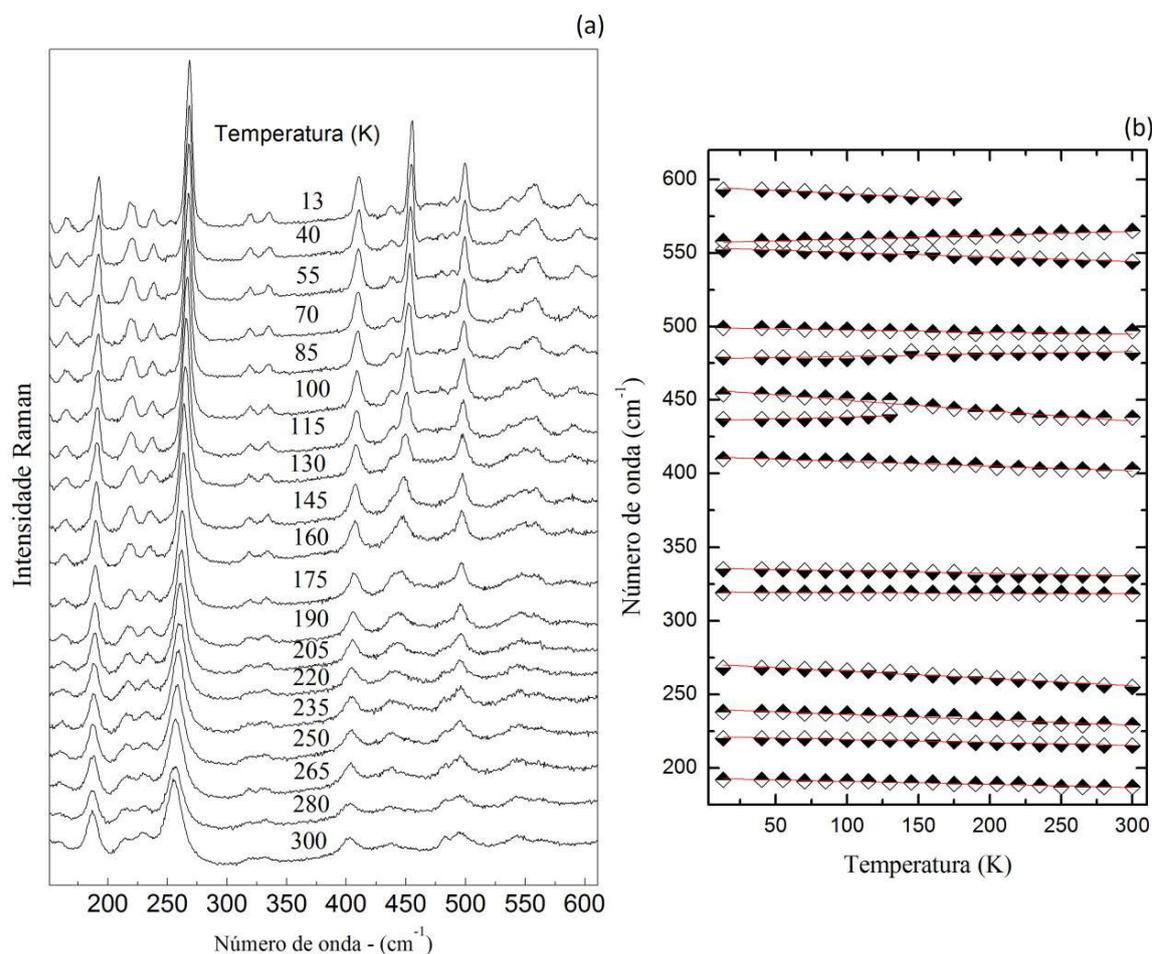


Figura 63 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 175 e 600 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

Entre 150 e 300 cm^{-1} observamos 5 bandas que ficam mais intensas e mais estreitas com a diminuição da temperatura. O primeiro modo desta região é observado em torno de 160 cm^{-1} no espectro de temperatura ambiente e também foi classificado como modo da rede. Entre 300 e 610 cm^{-1} temos 7 modos de baixa intensidade no espectro a temperatura ambiente que aumentam a intensidade com a redução da temperatura e como única modificação destacamos o desdobramento do modo em torno de 436 cm^{-1} . Como este modo já é de baixa intensidade mesmo em temperatura ambiente é possível que este desdobramento já tivesse ocorrido em uma temperatura mais alta. Este modo foi classificado tentativamente como uma deformação do grupo COOH e o seu desdobramento pode indicar uma transição de fase conformacional.

Os espectros Raman da segunda configuração do cristal de ácido DL-glutâmico, DL-glut(2), em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 20 e 175 cm^{-1} são mostrados nas figuras 64 (a e b) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura em 65 (c). Nesta região foram observados modos em 38(1), 40(2), 52(3), 63(4), 69(5), 88 (6), 96(7), 108(8), 119(9) e 158(11) cm^{-1} sendo todos atribuídos aos modos da rede.

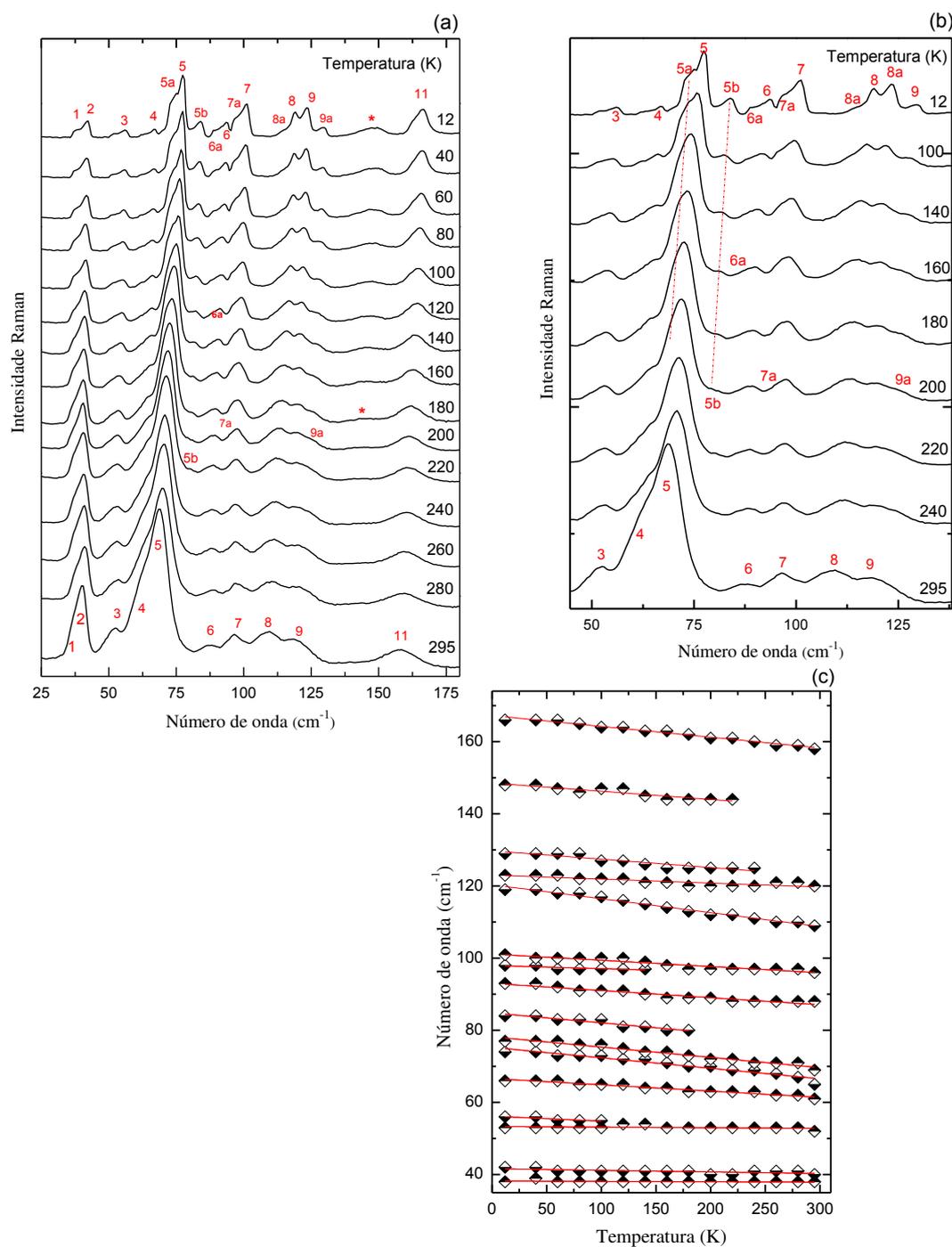


Figura 64 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 20 e 175 cm^{-1} . em (a) e (b). Gráfico do número de onda *versus* temperatura (c).

Nesta configuração fica mais evidente algumas alterações ocorridas nos espectros Raman com o abaixamento da temperatura. Os modos de 1 a 4 perdem intensidade, mas ainda são vistos no espectro de mais baixa temperatura. O modo 5, que é o mais intenso desta região, sofre um desdobramento em 200 K, bem como o modo 7. Um ombro do modo 5 em aproximadamente 80 cm^{-1} passa a ser visível em 220 K e em 12 K já está bem separado do modo 5. O modo 6 que só aparece nesta configuração tem baixa intensidade em todos os espectros, mas é possível ver que também sofre um desdobramento em 220 K. O comportamento dos modos 8 e 9 é semelhante ao reportado na geometria anterior e mesmo tendo baixa intensidade vemos claramente os modos 8a e 9a em 12 K. Em 220 K um modo, que foi nomeado com um asterisco aparece em torno de 135 cm^{-1} . O modo número 11 fica mais estreito e mais intenso com a redução da temperatura. Estas modificações são consistentes com as observadas na configuração DL-glu(1) e fortalecem nossa hipótese de que a amostra sofra uma transição de fase em baixas temperaturas.

As alterações descritas no parágrafo anterior podem ser poder ratificadas a partir da figura 65, na qual observa-se a sobreposição entre o gráfico obtido do procedimento experimental e o do ajuste matemático.

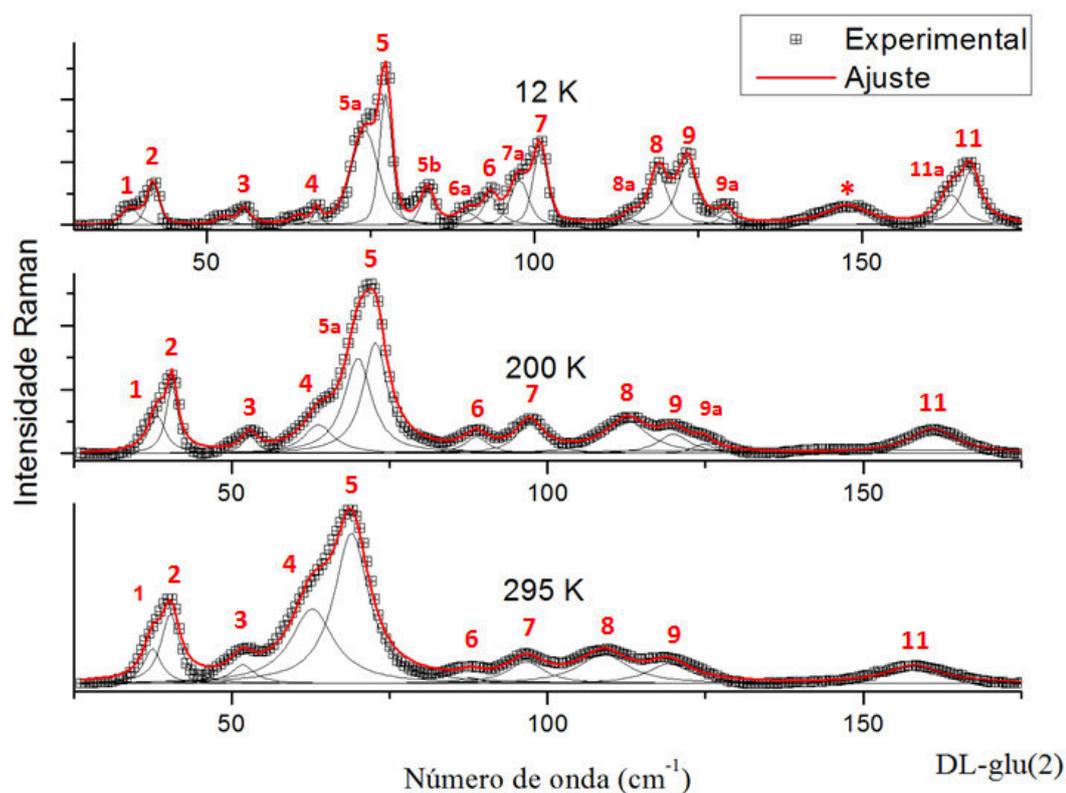


Figura 65 - Gráfico comparativo entre o resultado experimental e os respectivos ajustes para o DL-glu(2).

A figura 66 mostra os espectros Raman do cristal de DL-glut(2) na região entre 150 e 610 cm^{-1} em (a) e o gráfico do número de onda em função da temperatura em (b). Os dois primeiros aparecimento do primeiro modo em 180 K. Entre 175 e 425 cm^{-1} não acontecem mudanças significativas nos espectros. No espectro de temperatura ambiente são observados três modos entre 425 e 525 cm^{-1} (centrados em 436 cm^{-1} classificado como torção da unidade COOH e, em 482 e 489 cm^{-1} , classificados como torção do NH_3). Com a diminuição da temperatura estes modos ficam mais estreitos e em 200 K três novos modos são observados (na figura 66 estão marcados com três setas) assim como em 470 cm^{-1} no infravermelho. Uma banda bem larga em torno de 550 cm^{-1} foi ajustada com três picos e todos foram classificados como deformações do CO_2 . Com a redução da temperatura o modo mais intenso (540 cm^{-1}) perde intensidade e a partir de 180 K passa a ficar mais largo sendo que em 140 K já é visível outro modo com frequência um pouco menor. Estas modificações ocorridas entre 425 e 610 cm^{-1} indicam uma mudança conformacional da molécula de ácido DL-glutâmico.

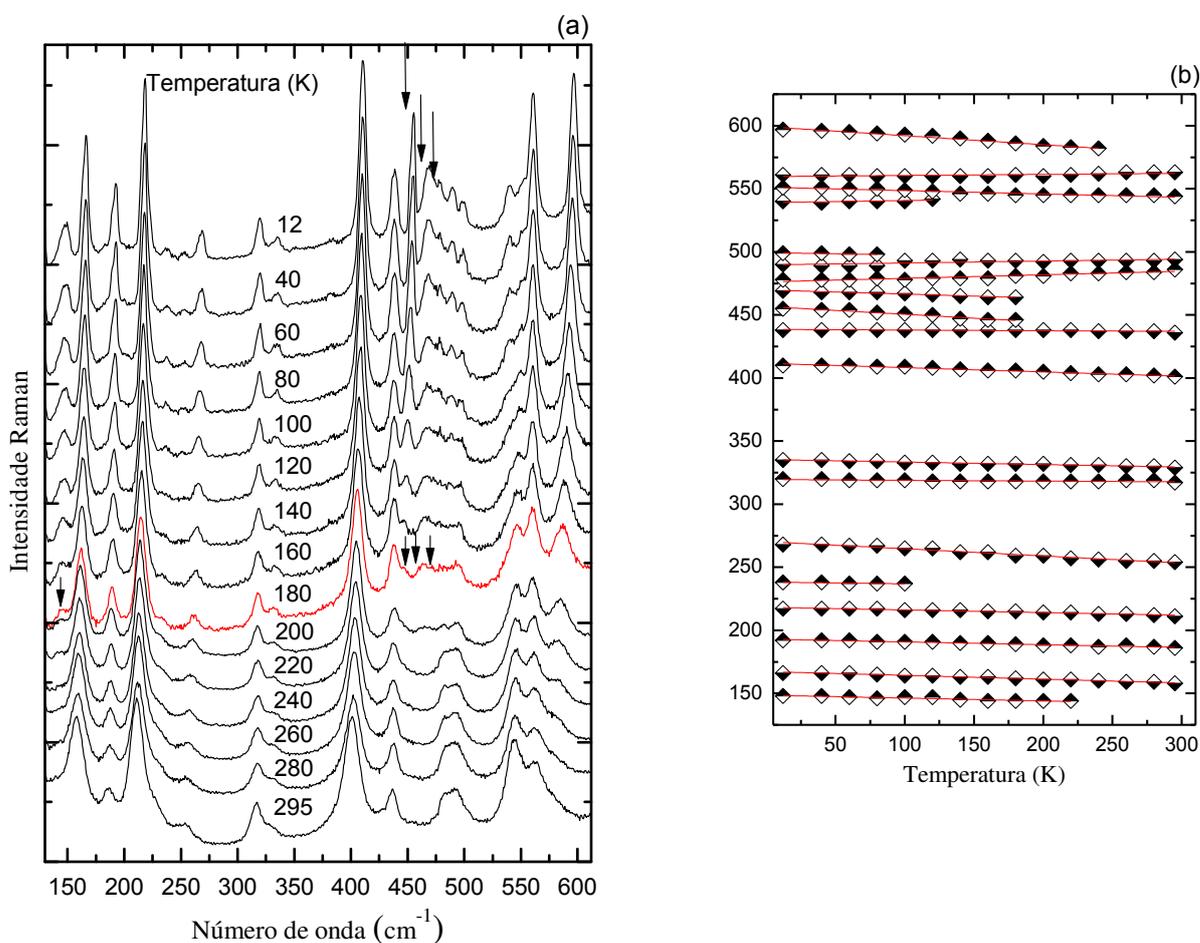


Figura 66 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 125 e 610 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

A figura 67 ilustra os espectros infravermelho para o aminoácido ácido DL–glutâmico na região entre 350 e 615 cm^{-1} .

O primeiro modo presente no intervalo espectral analisada trata-se de uma deformação do esqueleto da estrutura, $\delta(\text{esq})$ [37]. Esse modo situa-se em torno de 400 cm^{-1} e é bem definido já em temperatura ambiente. A evolução dessa banda segue ao padrão dos experimentos envolvendo baixas temperaturas, ou seja, aumento de intensidade seguido do estreitamento da largura da banda. O modo em 436 cm^{-1} , verificado nas duas orientações Raman e infravermelho, está relacionado à vibração de deformação da unidade COOH, $\delta(\text{COOH})$ [63]. No infravermelho observa-se a intensificação da referida banda.

As duas bandas observadas em 481 e 502 cm^{-1} ficam mais intensas, estreitas e em 120 K observamos uma mudança na intensidade relativa das mesmas. Nos modos correspondentes à deformações do CO_2 também são observadas mudanças significativas. O modo em 544 cm^{-1} desdobra-se em 3 e o modo em 582 cm^{-1} em 2 com a redução da temperatura. Estas modificações são consistentes com às observadas nos experimentos Raman e corroboram com nossa suposição de transição de fase.

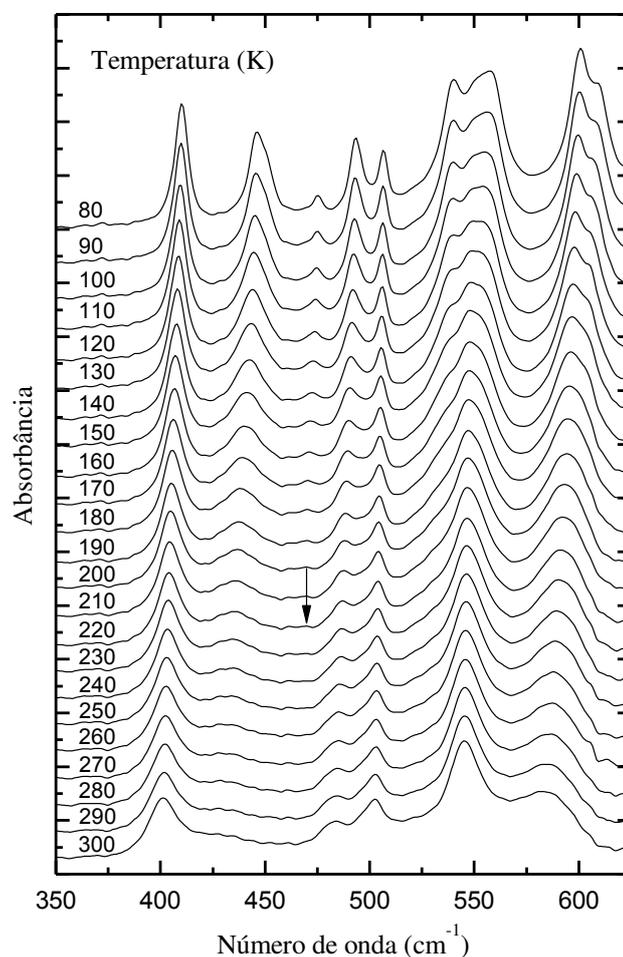


Figura 67 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} .

6.1.3 Região espectral entre 600 e 1050 cm^{-1}

Na região compreendida entre 600 e 860 cm^{-1} encontram-se modos vibracionais das unidades CO_2 e CH_2 .

As bandas em torno de 640 e 675 cm^{-1} , nas duas orientações Raman consideradas e no infravermelho, tratam-se de vibrações de deformação do CO_2 , $\delta(\text{CO}_2)$ [49], cuja intensidade apresentou-se maior no DL-glut(2).

Os outros dois modos vibracionais associados ao CO_2 foram a vibração fora do plano, $\gamma(\text{CO}_2)$ [54], em torno de 815 cm^{-1} e a deformação, $\delta(\text{CO}_2)$ [49], próximo a 854 cm^{-1} . O modo " γ " apresentou-se como um dos mais intensos no infravermelho enquanto que o modo " δ " foi

o mais intenso no Raman em relação aos demais do intervalo considerado nesta seção, conforme as figuras 77, 68 e 69, respectivamente.

Quanto ao CH₂, verifica-se um modo de vibracional de *rocking* do CH₂, $r(\text{CH}_2)$, em 708 cm⁻¹ (Raman) e 770 cm⁻¹ (Raman e infravermelho) [49]. Tratam-se de modos de pequenas intensidades e, embora o modo em 708 cm⁻¹ só tenha sido verificado no DL-glut(1) em torno de 175 K, não podemos garantir que o evento se trate de uma transição de fase uma vez que a referida banda encontra-se no DL-glut(2) desde a temperatura ambiente. Ainda se tratando do *rocking* do CH₂, $r(\text{CH}_2)$, uma banda em 787 cm⁻¹, passa a ser percebida, no DL-glut(2), a partir da temperatura de 180K [37].

A unidade CC manifesta-se por meio de uma vibração de estiramento, $\nu(\text{CC})$, por volta de 915 cm⁻¹ (Raman e infravermelho) [49]. Esse modo Raman é o segundo mais intenso da região 600-1050 cm⁻¹. Pode-se ainda considerar como $\nu(\text{CC})$ as bandas em 1005 cm⁻¹ (Raman e infravermelho), 1015 cm⁻¹ (DL-glut(2)) e em torno de 1035 cm⁻¹ (Raman e infravermelho).

Um modo de pequena intensidade, situado por volta 940 cm⁻¹ (Raman e infravermelho), refere-se a uma vibração fora do plano da unidade OH, $\gamma(\text{OH})$, verificada também em estudos com a forma quiral "L" do ácido glutâmico [49].

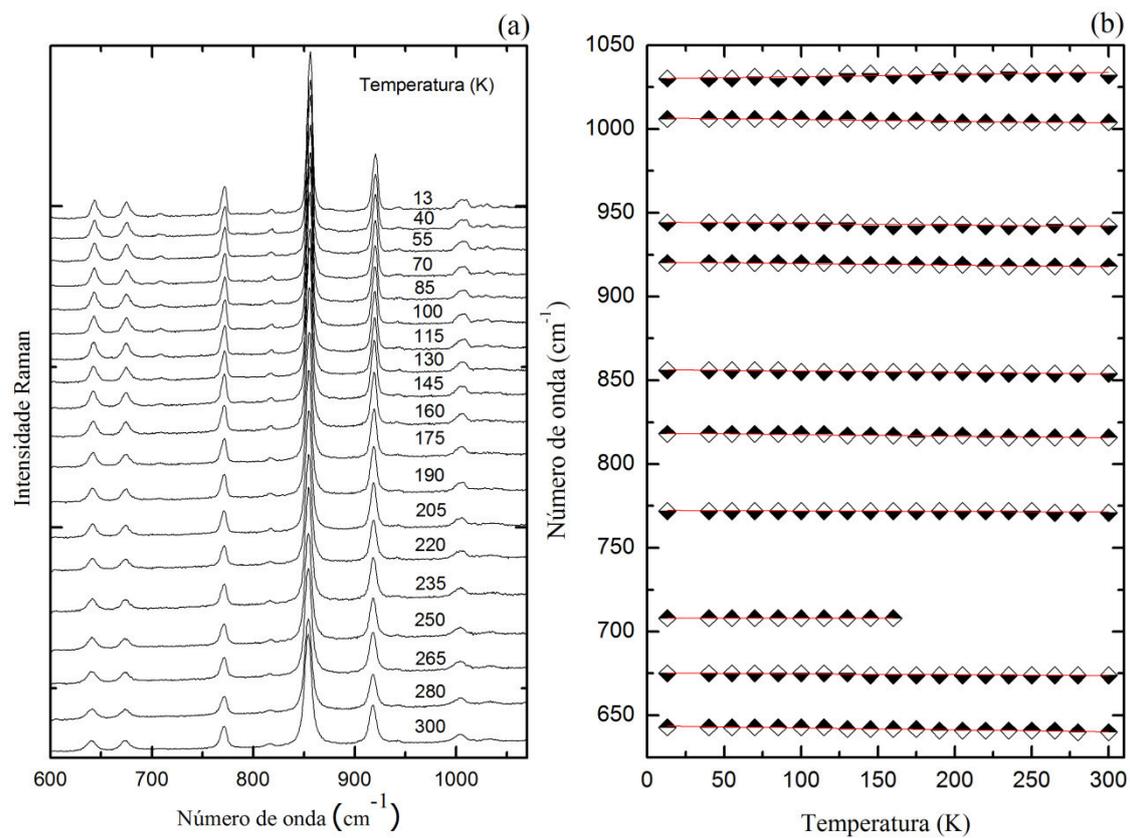


Figura 68- Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1200 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

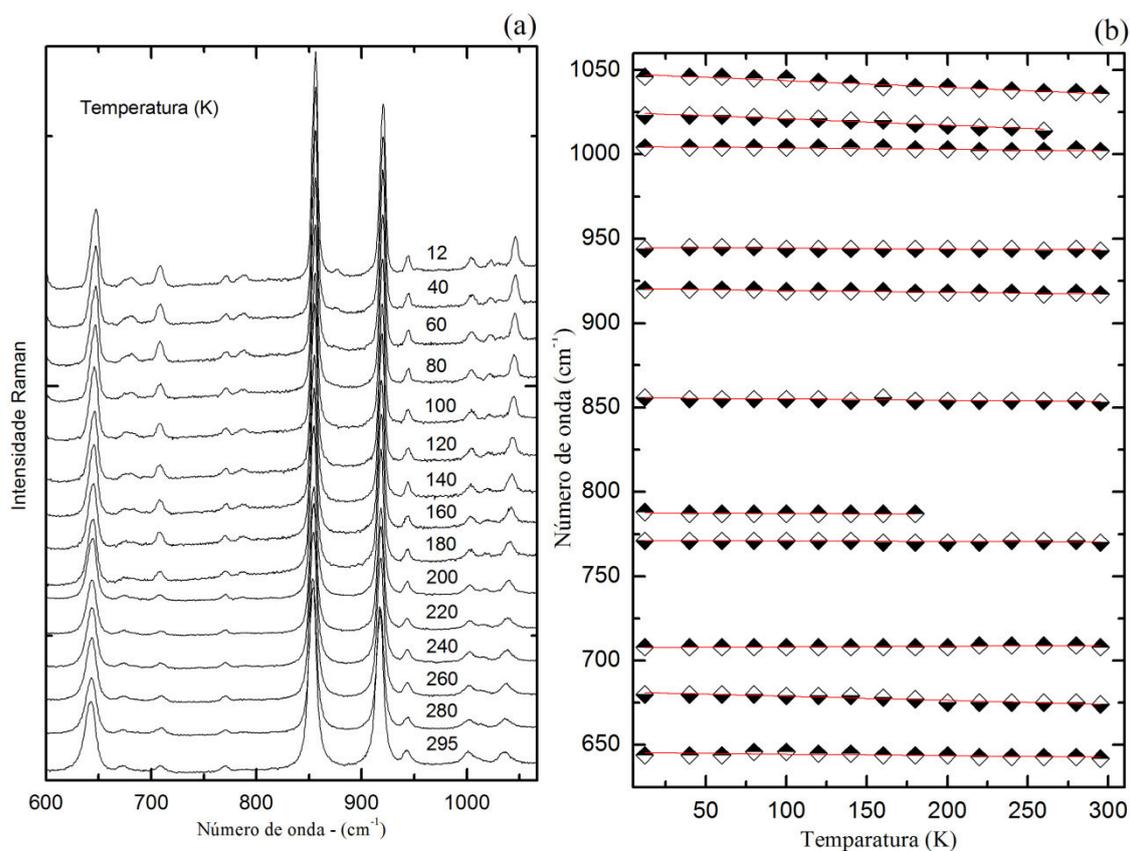


Figura 69 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1200 cm⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

No espectro infravermelho percebe-se uma mudança na linha de base do espectro na região entre 700 e 970 cm⁻¹ a partir da temperatura de 110 K até o final do experimento em 80 K. O experimento foi repetido algumas vezes e, no entanto, essa alteração sempre foi observada. Em alguns casos aqueceu-se a amostra antes de resfriá-la e, mesmo assim, a alteração voltava a aparecer. Tal evento, em regiões cujo modo vibracional associa-se à molécula de água, pode se associar a um "congelamento" de tais vibrações e que tem relação com o espectro roto-vibracional da molécula.

Embora ainda não tenha ficado totalmente esclarecido tal evento, considera-se que o mesmo não tenha alterado as propriedades vibracionais da molécula na região citada, uma vez que não houve alteração de quantidade, intensidade e posição das bandas com a ocorrência do evento.

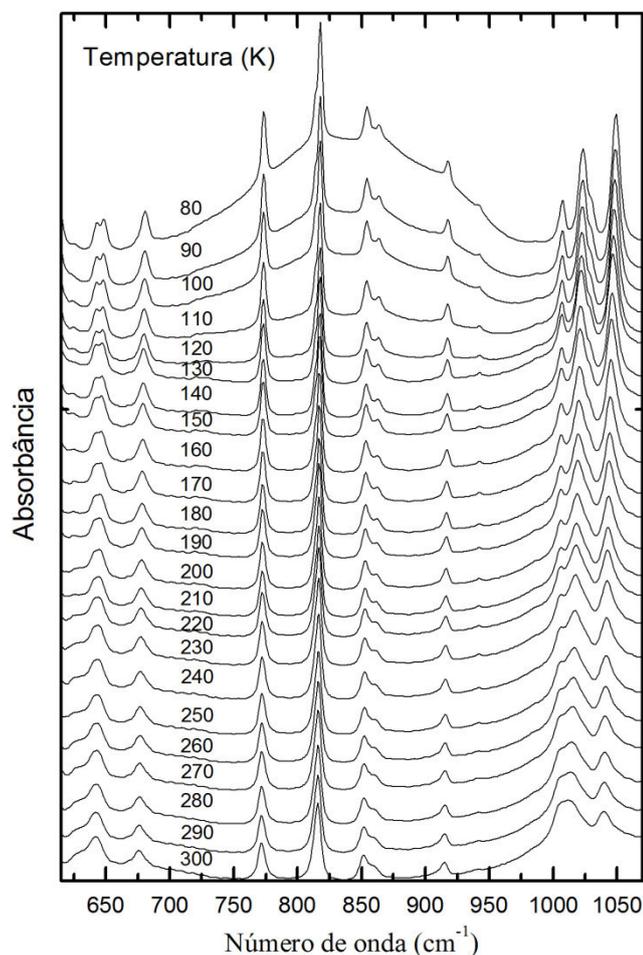


Figura 70 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1200 cm^{-1} .

6.1.4 Região espectral entre 1050 a 1800 cm^{-1}

A maioria dos modos vibracionais presentes nesta região estão associados a unidades que contém o hidrogênio em sua composição, tais como NH_3 , CH , CH_2 e CH_3 . Os outros modos relacionam-se ao CO , CO_2 e H_2O . O intervalo espectral considerado nesta seção foi subdividido em duas partes: 1050-1500 e 1500-1800 cm^{-1} .

A primeira banda, presente nas duas orientações Raman e no infravermelho, situa-se em torno 1095 cm^{-1} e está relacionada a uma vibração de estiramento da unidade CO , $\nu(\text{CO})$ [49]. Trata-se de um modo estável e de pequena intensidade, em ambas espectroscopias, conforme ilustrado nas figuras 71, 72 e 73.

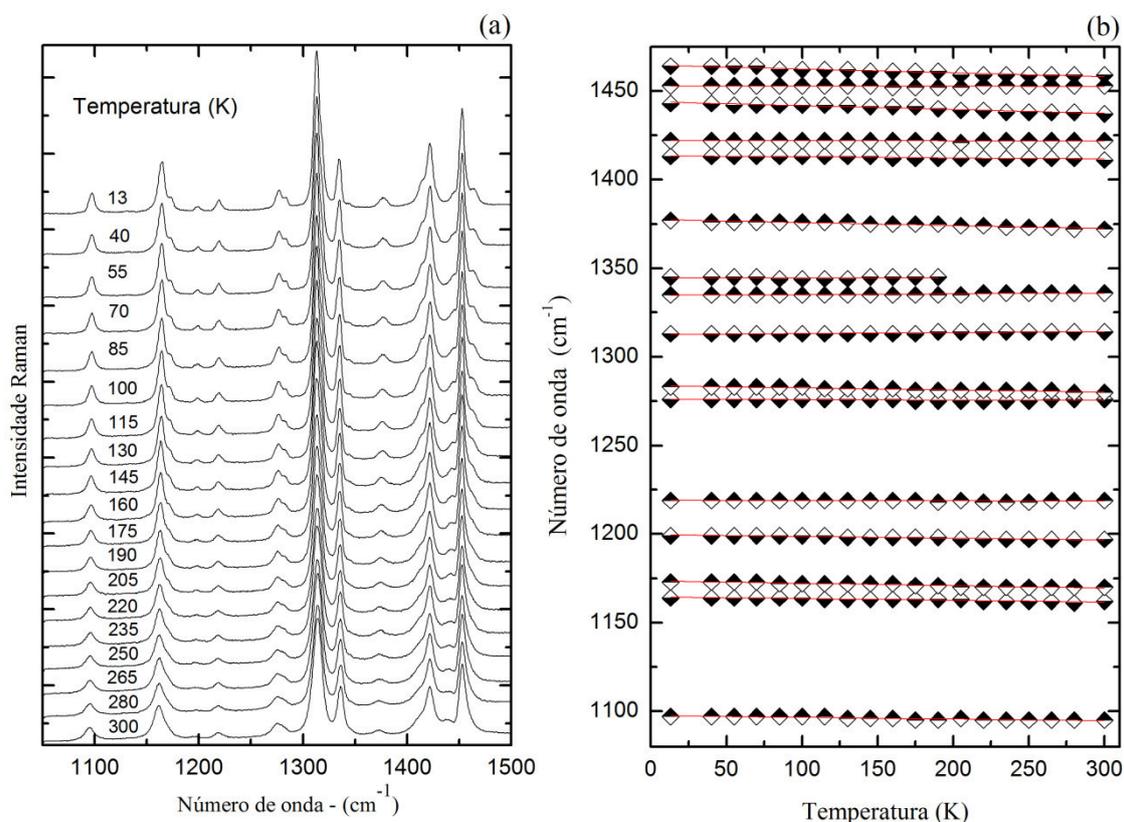


Figura 71- Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1050 e 1500 cm⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número *versus* temperatura (b).

No intervalo compreendido entre 1120 e 1170 cm⁻¹ manifestam-se os modos vibracionais de *rocking* do NH₃, r(NH₃) [49, 55]. Mais uma vez pode-se perceber a importância de considerar as duas orientações Raman, pois a banda em 1128 cm⁻¹, por exemplo, só foi verificada no DL-glut(2) e corroborada no experimento no infravermelho, fig. 67 e 68.

Com exceção dos modos de estiramento simétrico do CO₂ compreendidos entre 1400 e 1430 cm⁻¹, [$\nu_s(\text{CO}_2)$], [49], o restante dos modos vibracionais no intervalo de 1170 a 1500 cm⁻¹ classificam-se como vibrações das unidades CH, CH₂ e CH₃.

Quanto ao CH, verifica-se vibrações de deformação da unidade, $\delta(\text{CH})$, nas proximidades de 1345 cm⁻¹ no Raman e 1340 cm⁻¹ no infravermelho [54]. Esse modo no Raman, apresentou-se mais intenso no DL-glut(2), conforme verificado na figura 72.

Para a unidade CH₂ verificam-se modos vibracionais de torção (entre 1196 e 1280 cm⁻¹), *wagging* (entre 1300 e 1336, e em 1375 cm⁻¹) e deformação simétrica na região em torno de 1455 cm⁻¹ [49]. A banda em 1197 cm⁻¹ [$\tau(\text{CH}_2)$], no DL-glut(2), apresenta uma perda de simetria com o aparecimento de um "ombro" na temperatura em torno de 120 K.

Esse mesmo tipo de evento também foi verificado com o modo em 1317 cm^{-1} [$\omega(\text{CH}_2)$] a partir da temperatura de 180 K. Essa última temperatura é bem característica de outras alterações já descritas em regiões de números de ondas inferiores.

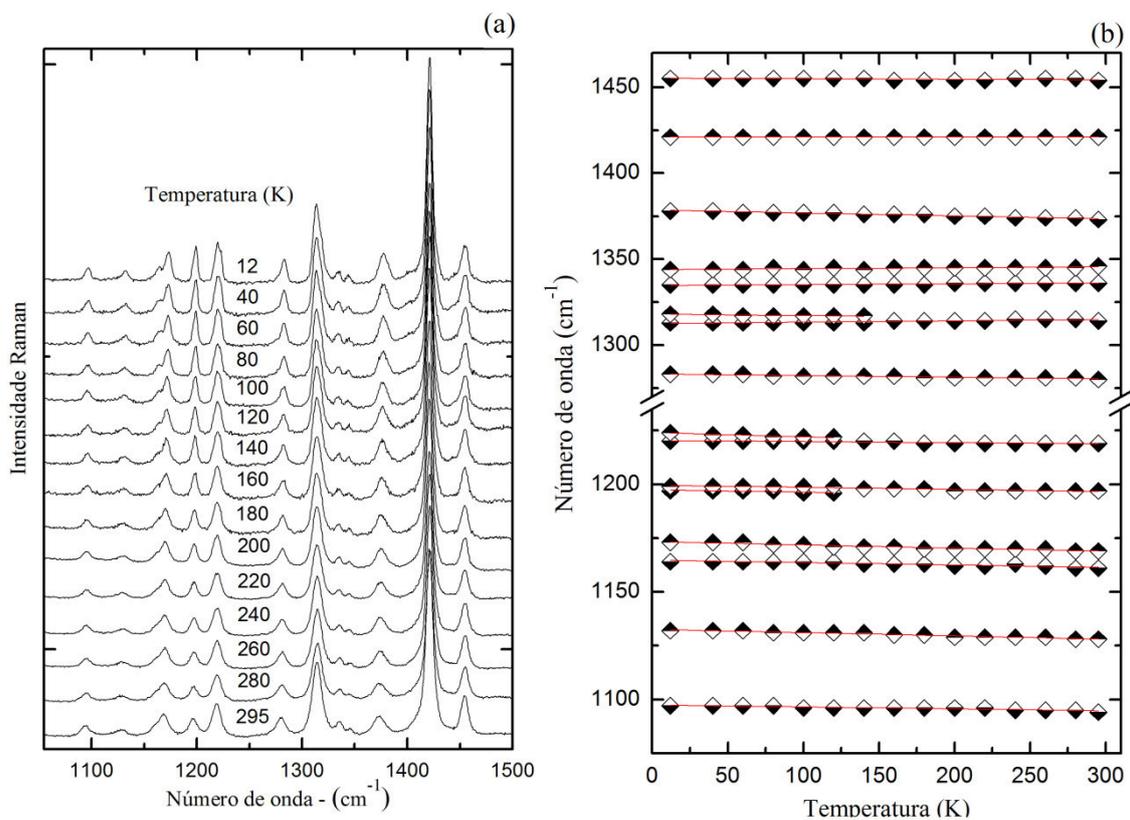


Figura 72 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1050 e 1500 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

Vale ressaltar também a presença de uma banda de $\tau(\text{CH}_2)$ em 1225 cm^{-1} , vista no infravermelho, cuja intensidade aumenta com o decorrer do experimento.

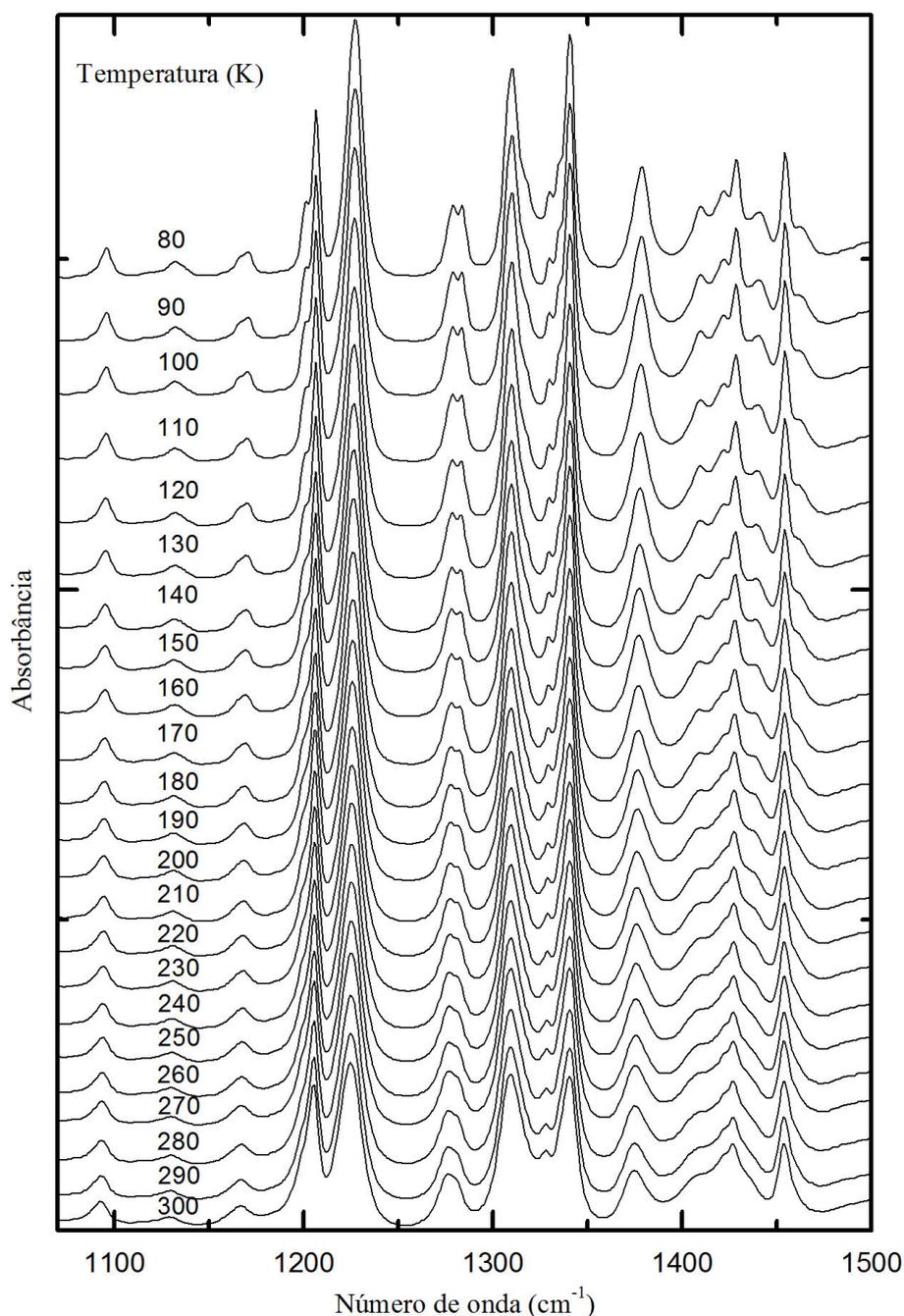


Figura 73 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1050 e 1500 cm^{-1} .

A segunda parte dos modos estudados nesta seção estão compreendidos entre 1500 e 1800 cm^{-1} . Podemos destacar a separação de modos já existentes por volta de 1580 cm^{-1} , associados à vibração de deformação do NH_3 [50] e, em torno 1650 cm^{-1} . O estiramento da unidade CO_2 [49]. No DL-glut(1) o primeiro um modo é de grande intensidade, o que não é verificado com o DL-glut(2). Para o segundo, trata-se de uma banda de pequena intensidade em ambas orientações (figuras 72 e 73).

No final da região estudada, próximo de 1715 cm^{-1} (Raman e infravermelho). Como descrevemos no capítulo o que o hidrogênio liga-se à molécula de água, este modo pode está associado à vibração de deformação do H_2O , $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [59]. Esta banda no Raman, é a mais intensa de todas dessa região, cujos modos próximos da referida região ficam melhores definidos com a desenvolvimento dos experimentos (figuras 74, 75 e 76).

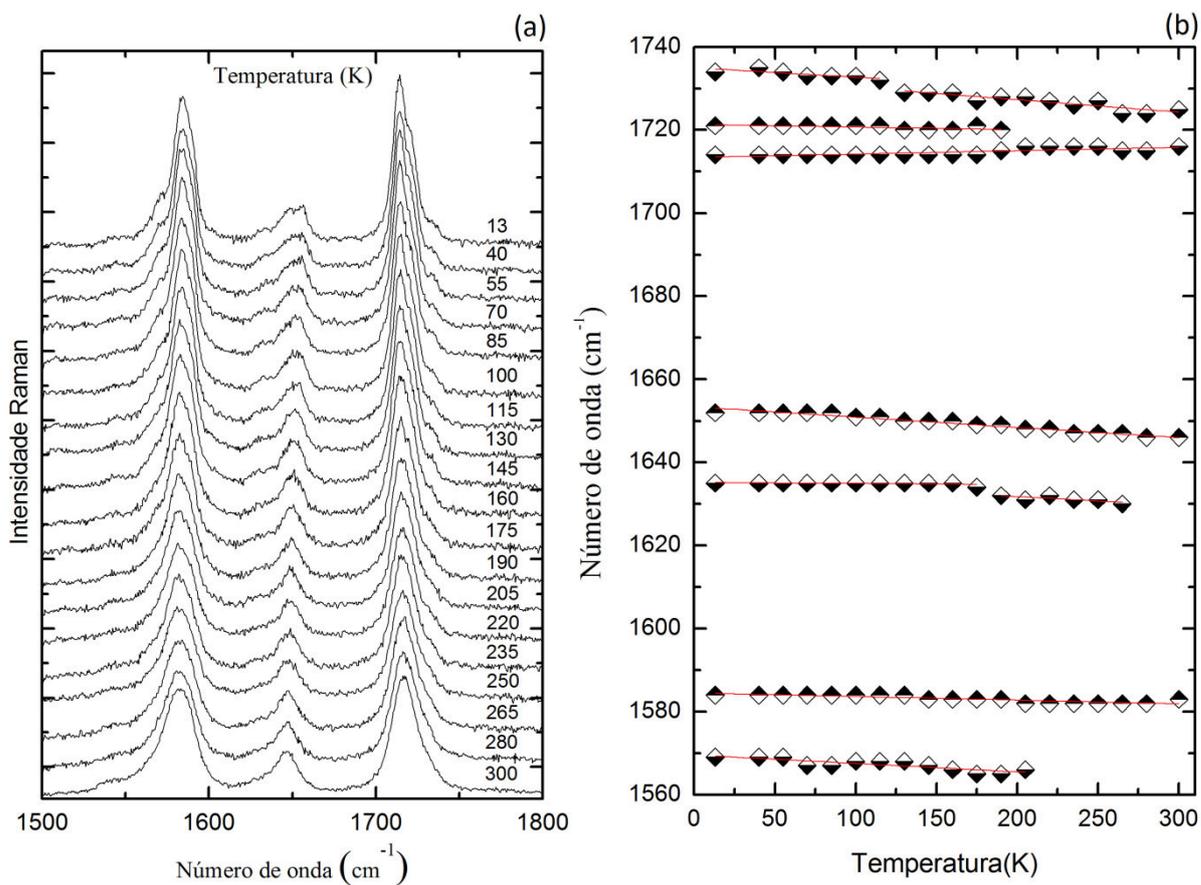


Figura 74 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da na região espectral compreendida entre 1500 e 1800 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

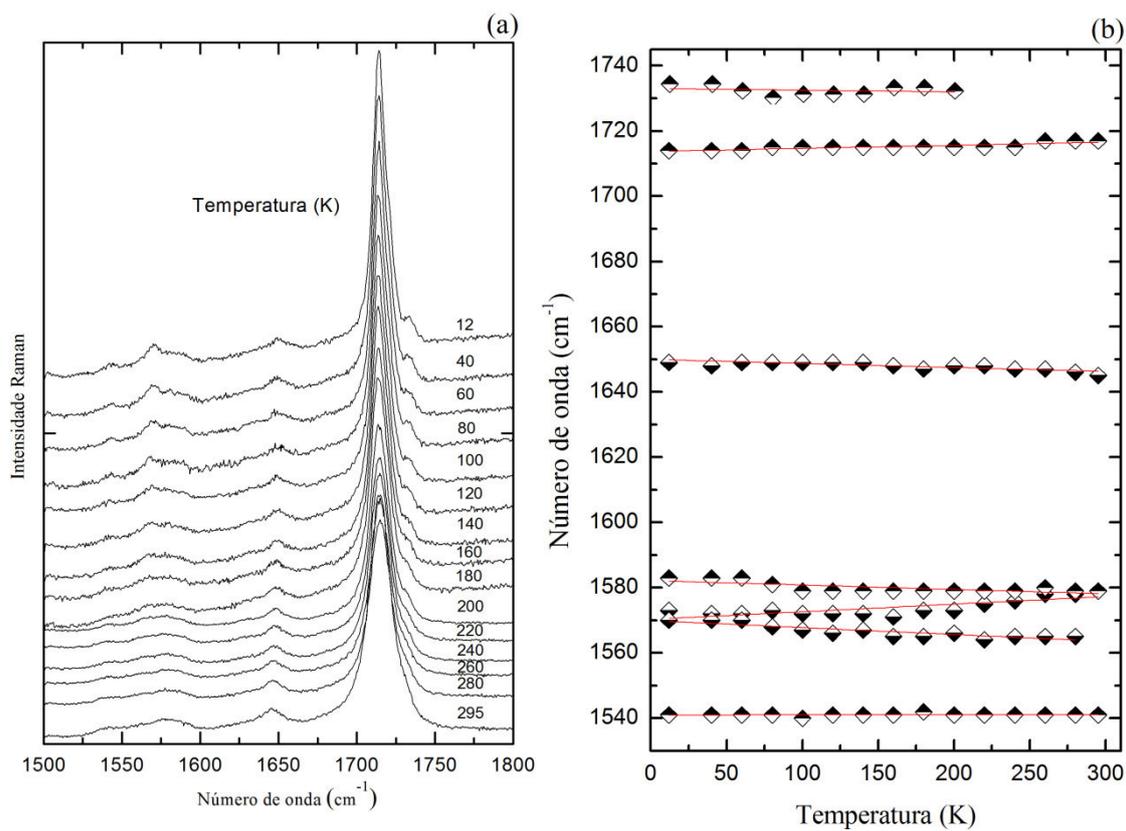


Figura 75- Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1500 e 1800 cm⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

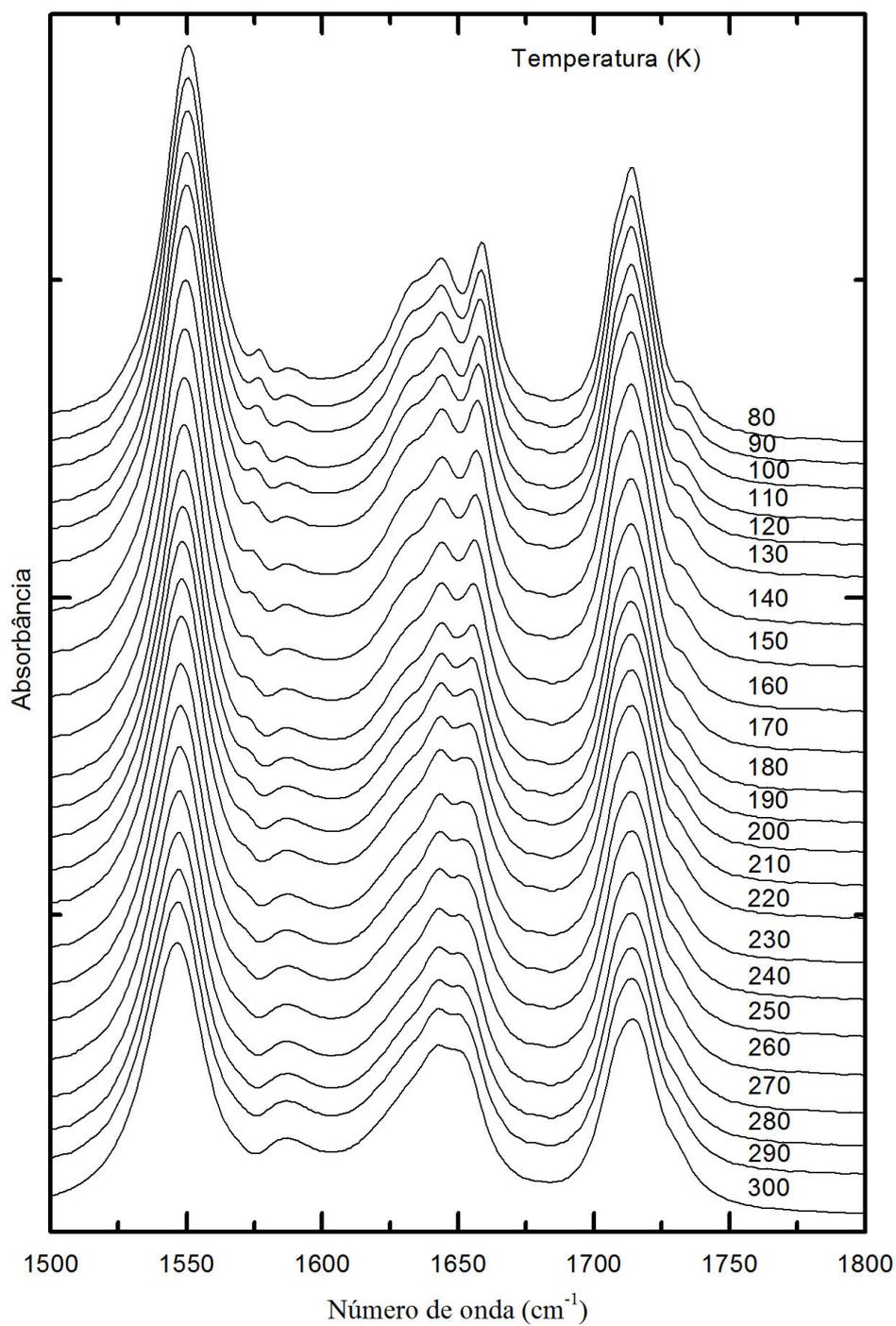


Figura 76- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1500 e 1800 cm^{-1} .

6.1.5 Região espectral entre 2800 e 3050 cm^{-1}

Nesta região situam-se modos de estiramento do CH e CH_2 , cujas intensidades no infravermelho mostrou-se mais intensa que nas demais regiões já analisadas.

Quanto ao CH_2 , as bandas em 2889 cm^{-1} (Raman e infravermelho), 2907 cm^{-1} (Raman) e 2934 cm^{-1} (Raman e infravermelho) são modos vibracionais de estiramento simétrico [37, 49, 67]. Os modos vibracionais antissimétricos, situados em 2965, 2984 e 3002 cm^{-1} [37, 67, 68], em ambas espectroscopias, apresentam-se estáveis a não ser pela redução da posição espectral da banda em 3002 cm^{-1} de acordo com as figuras 77, 78 e 79.

Os modos de estiramento do CH, $\nu(\text{CH})$, foram identificados em 2947 cm^{-1} (Raman e infravermelho) e em 2958 cm^{-1} (Raman). O primeiro modo, embora de pequena intensidade, apresentou essa grandeza ligeiramente ampliada.

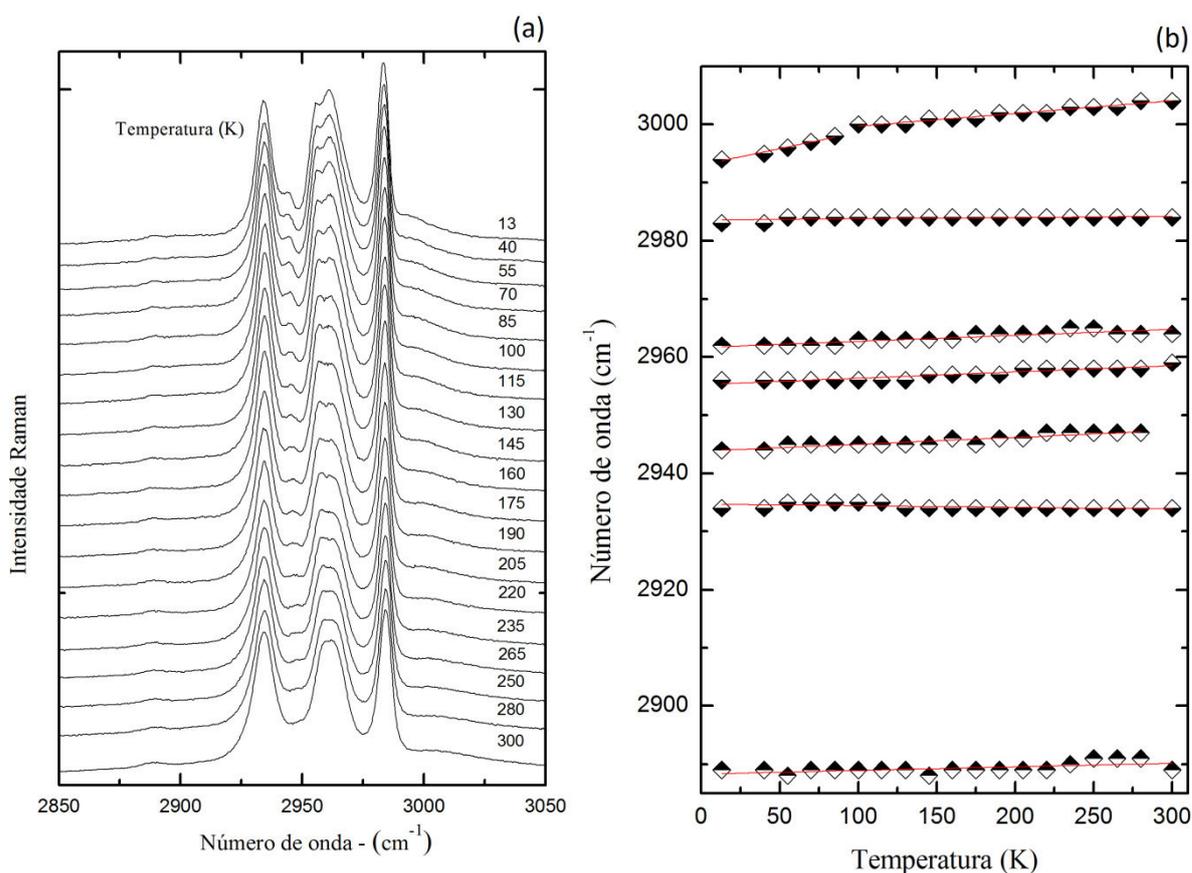


Figura 77 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

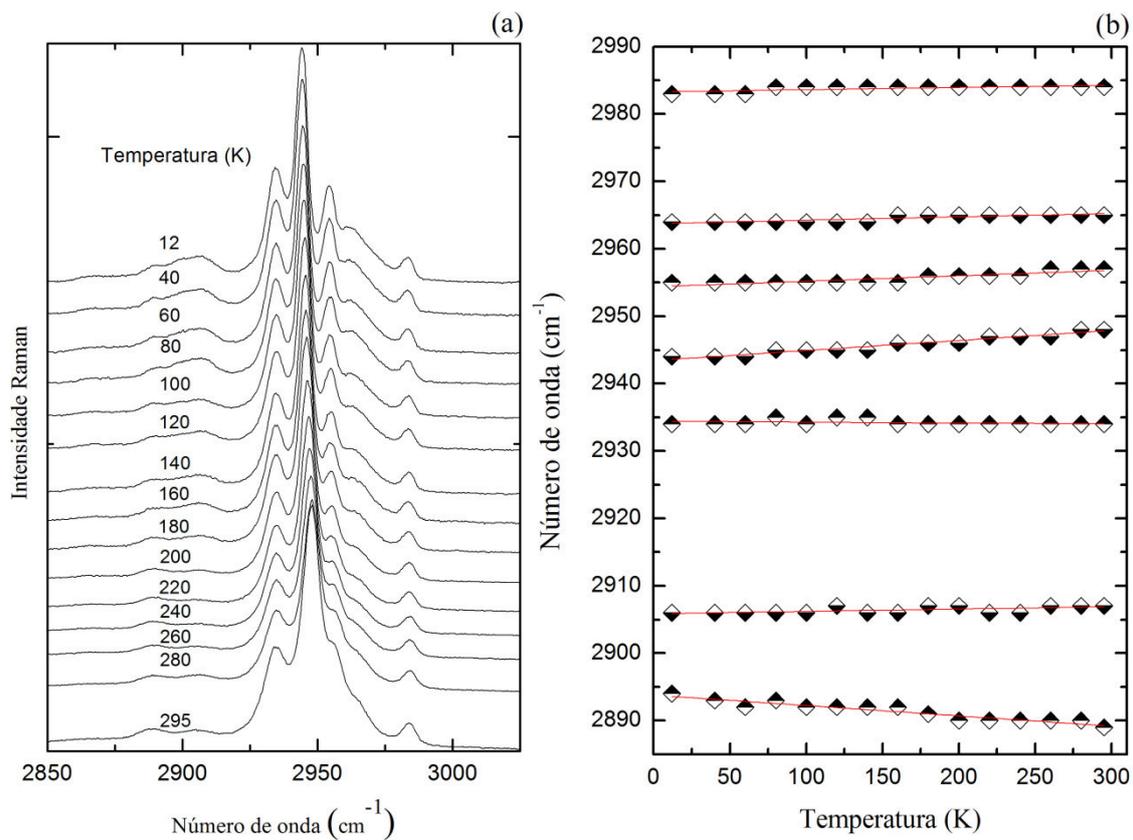


Figura 78- Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

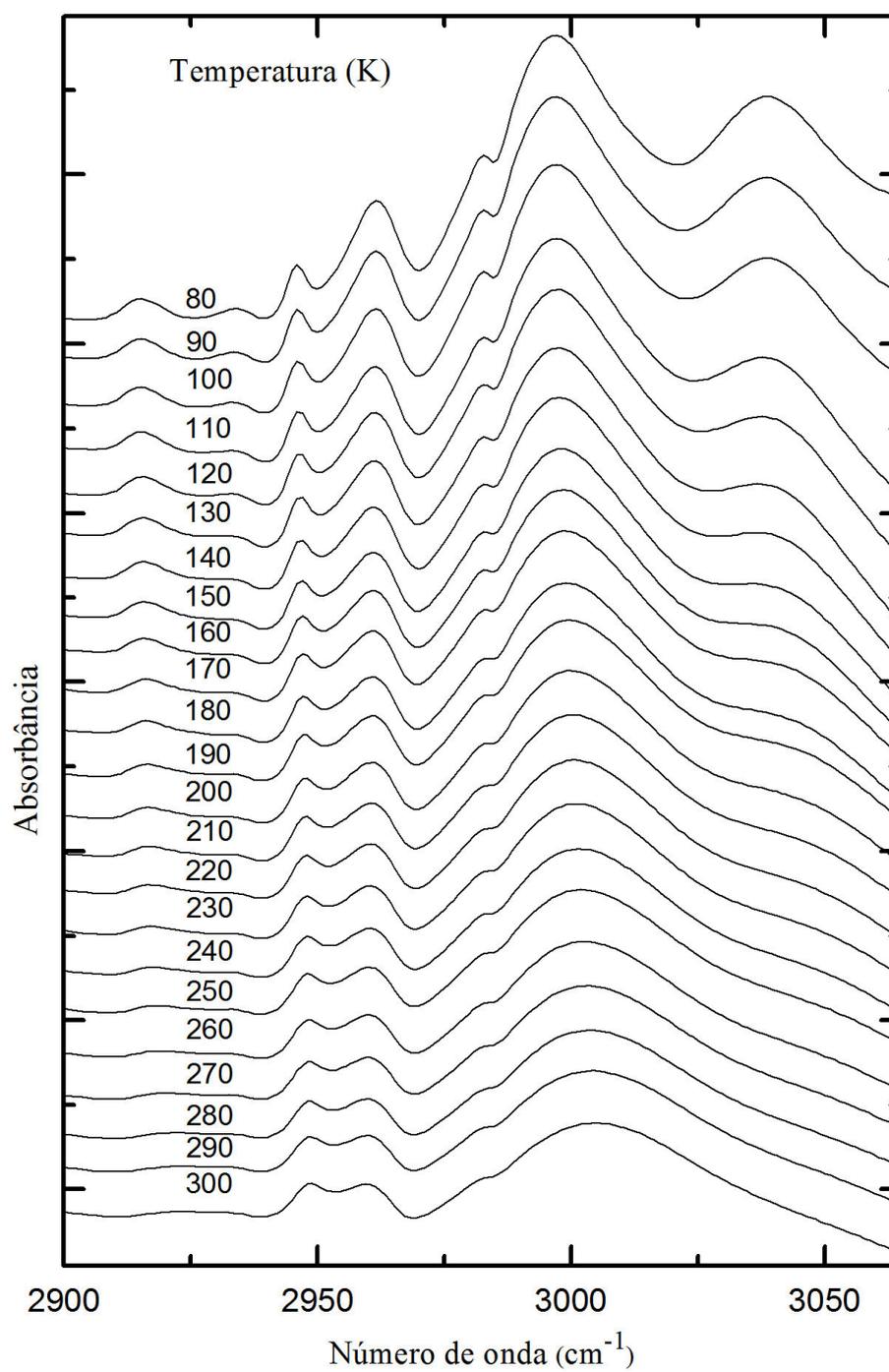


Figura 79- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} .

6.1.6 Região espectral entre 3400 e 3650 cm^{-1}

Nesta última região considerada temos, à temperatura ambiente, a presença de dois modos, próximos de 3463 e de 3470 cm^{-1} , no Raman e no infravermelho. Essas bandas referem-se às vibrações de estiramento do OH, $\nu(\text{H}_2\text{O})$ [49,68]. Esses modos são bem característicos de cristais monohidratados [48,52].

Em regiões de números de onda já analisados até aqui observamos eventos ocorridos em temperaturas em torno de 180 K. Esse valor de temperatura corrobora com o observado no segundo modo Raman das duas orientações consideradas, em que se trata de um desdobramento deste, classificado como uma mudança conformacional da estrutura, uma vez que cada molécula de água se liga, por meio de ligações de hidrogênio de comprimentos diferentes, a três moléculas do aminoácido vizinho. Essas interações de hidrogênio são afetadas por alterações provocadas na temperatura, podendo assim justificar a alteração descrita no parágrafo.

O primeiro modo Raman, assim como os dois modos infravermelho, sofreram redução de sua posição espectral com o decorrer dos experimentos. No espectro infravermelho não observamos divisão de nenhum dos modos da água (figuras 80, 81 e 82).

Nesta seção, diferentemente das demais regiões já analisadas até aqui, observa-se que a evolução dos modos apresentam um comportamento não linear consequente dos efeitos relacionados à anarmocidade na estrutura. Esses modos foram ajustados de acordo com a equação 1 [74]. Os modos de desdobramento originados da região de maior número de onda ($\sim 3740 \text{ cm}^{-1}$) apresentaram comportamento linear.

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

Onde $x = \frac{h\omega_0}{2T}$ e $y = \frac{h\omega_0}{3T}$.

Vale ressaltar que α e β representam os parâmetros anarmônicos.

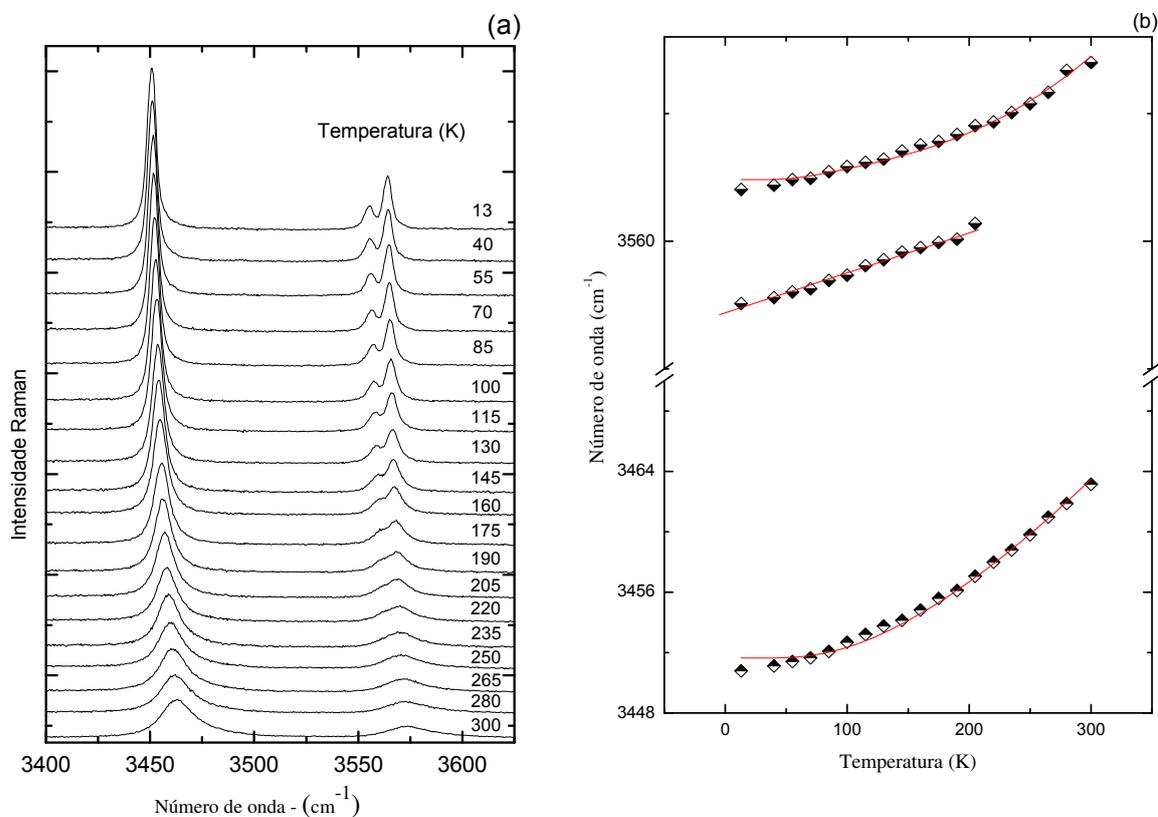


Figura 80- Espectros Raman do cristal de DL-glut(1) em função da temperatura na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

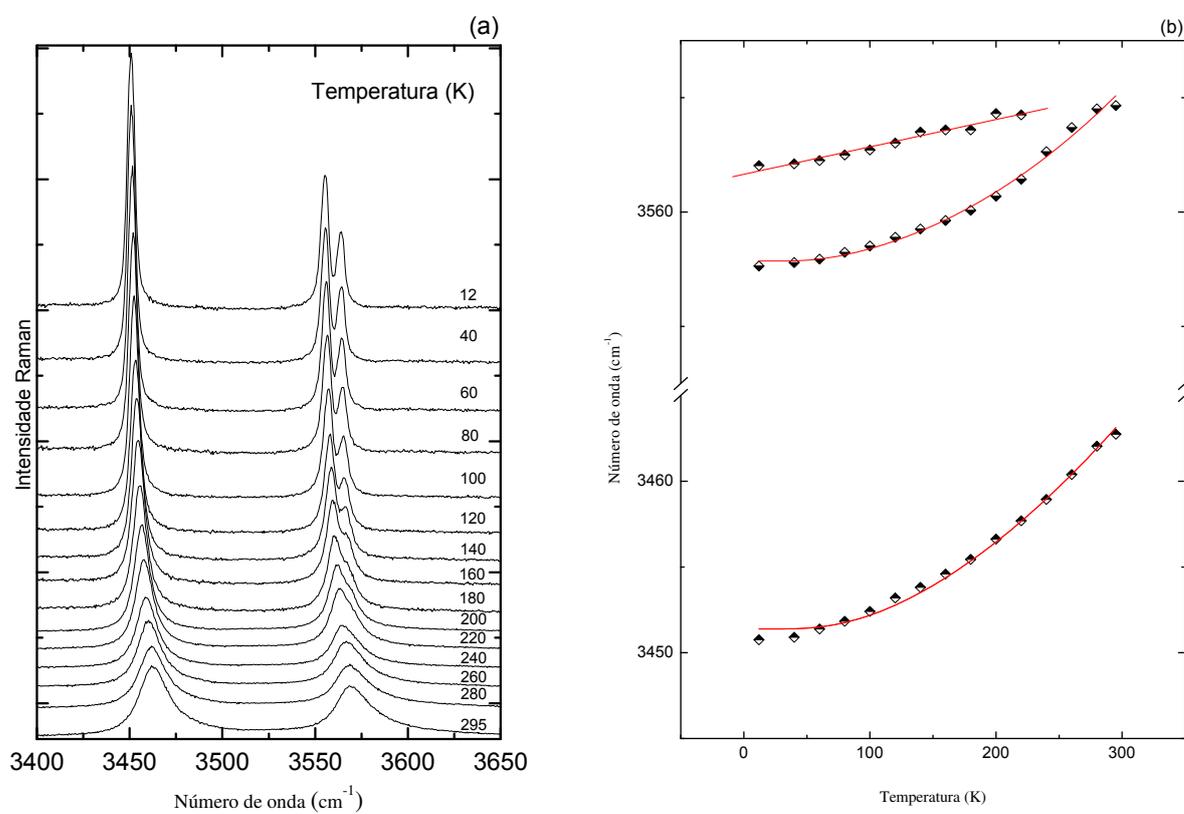


Figura 81 - Espectros Raman do cristal de DL-glut(2) em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

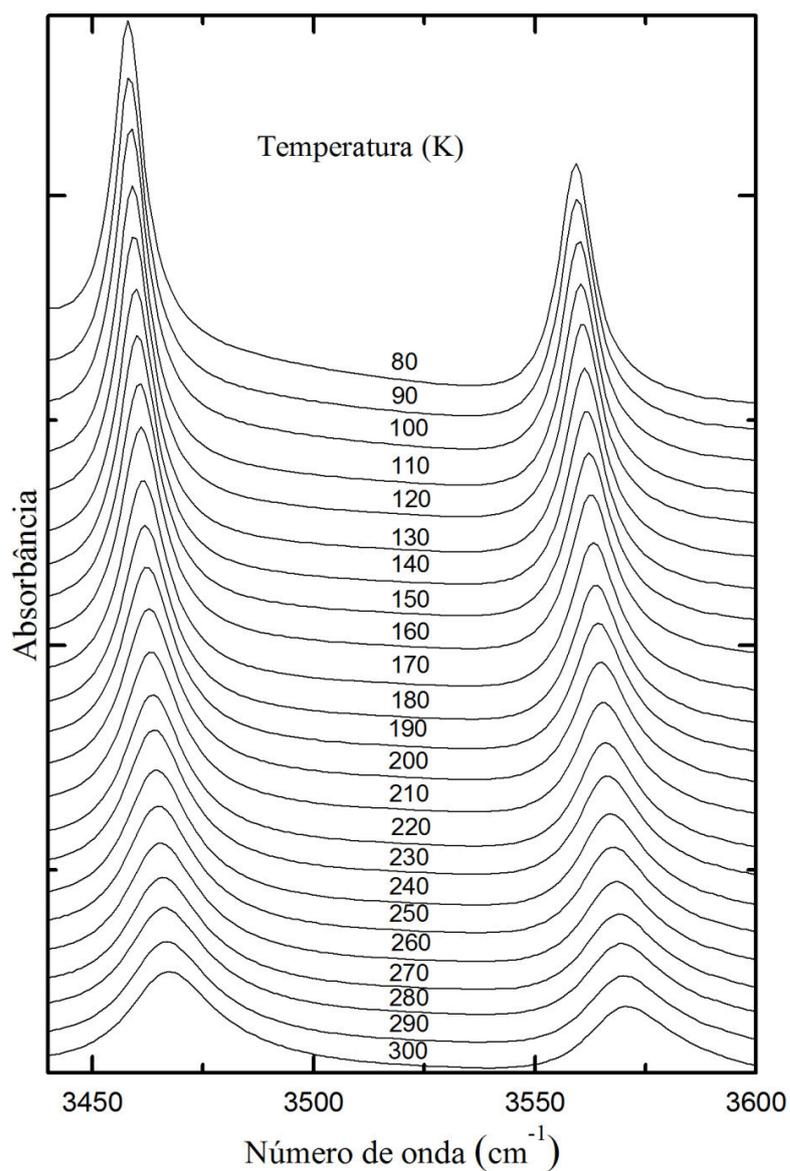


Figura 82- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm⁻¹.

As tabelas 9 e 10 apresentam os coeficientes dos ajustes das bandas do DL-glut(1) e DL-glut(2), respectivamente.

Tabela 9 - Frequência experimental obtida dos modos vibracionais do DL-glut(1) à temperatura ambiente $\omega(300\text{ K})$, à temperatura de 13 K, $\omega(13\text{ K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_0 + \alpha \cdot T$) e exponenciais $\{\omega = \omega_0 + \alpha[1 + 2/(e^x - 1)] + \beta[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2]\}$ cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_0(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$, $\beta(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$.

$\omega(300\text{ K})$	$\omega(13\text{ K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$	$\beta(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
38	38	38		
41	41	41		
53	55	55,62	-0,00982	
	67	67,46	-0,00506	
	73	73,91	-0,02103	
69	77	78,22	-0,03174	
	83	83,42	-0,01133	
	92	92,40	-0,01511	
	97	98,17	-0,02116	
96	100	100,81	-0,01762	
	115	115		
109	119	120,90	-0,03861	
120	123	123,21	-0,01284	
	129	129,78	-0,01512	
		141,45	-0,02596	
134	147	148,41	-0,0362	
		164,26	-0,01829	
159	166	166,57	-0,01582	
187	192	192,80	-0,02016	
215	220	221,22	-0,02014	
229	238	239,93	-0,03618	
255	268	270,62	-0,04937	
318	319	319,32	-0,00332	
331	335	335,67	-0,01797	
403	410	411,48	-0,03203	
	437	435,90	0,02436	
438	454	457,10	-0,07152	
482	479	478,02	0,01633	
497	499	499,05	-0,01452	
554	552	553,41	-0,03094	
565	558	556,85	0,02568	
	593	594,59	-0,04456	
640	643	643,72	-0,01179	
674	675	675,22	-0,00503	
	708	708		
771	772	772,28	-0,00275	
816	818	818,50	-0,00938	
854	856	856,30	-0,00848	
918	920	920,53	-0,00926	
942	944	944,39	-0,0087	
1004	1006	1006,60	-0,01005	
1032	1030	1029,99	0,01259	
1095	1097	1097,48	-0,0096	
1162	1164	1164,52	-0,00983	
1170	1173	1173,51	-0,01339	
1197	1199	1199,53	-0,0096	

Tabela 9 - Continuação.

$\omega(300\text{ K})$	$\omega(13\text{ K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$	$\beta(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
1219	1219	1219,1	-0,00193	
1276	1276	1276,06	-0,00238	
1280	1283	1283,58	-0,01157	
1314	1313	1312,62	0,00502	
1336	1335	1334,61	0,00445	
	1345	1344,87	-0,00012	
1372	1377	1377,43	-0,01689	
1411	1413	1413,41	-0,0062	
1422	1411	1422	-0,00034	
1437	1443	1443,92	-0,0219	
1453	1453	1452,9	-0,00069	
1459	1464	1464,54	-0,02154	
	1569	1569,54	-0,02026	
1583	1584	1584,50	-0,00877	
	1635	1635,19	-0,00285	
1646	1652	1636,67	-0,02138	
1716	1714	1653,37	-0,02472	
		1713,39	0,00812	
	1721	1721,28	-0,0058	
1728	1732	1733,31	-0,03004	
1732	1734	1735,71	-0,04006	
2889	2889	2888,27	0,00622	
2934	2934	2934,71	-0,00281	
2947	2944	2943,81	0,01187	
2959	2956	2955,26	0,01088	
2964	2962	2961,65	0,01041	
2984	2983	2983,58	0,002	
3004	2994	2994,98	0,03341	
		2997,55	0,02176	
3463	3450	3441,55	8,56944	1,51016
	3555	3554,39	0,03123	
3574	3564	3576,02	-1,75279	6,3219

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 10 - Frequência experimental obtida dos modos vibracionais do DL-glut(2) à temperatura ambiente $\omega(295\text{ K})$, à temperatura de 12 K, $\omega(12\text{ K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_o + \alpha.T$) e exponenciais $\{\omega = \omega_o + \alpha[1 + 2/(e^x - 1)] + \beta[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2]\}$ cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_o(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$, $\beta(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$.

$\omega(295\text{ K})$	$\omega(12\text{ K})$	ω_o	α	β
38	38	38,23	-0,00106	
40	42	41,64	-0,0446	
52	53	53,34	-0,00172	
	56	56,21	-0,01381	
61	66	66,63	-0,01738	
65	74	75,29	-0,02903	
69	77	78,21	-0,02855	
	84	84,83	-0,02743	
88	93	93,02	-0,0198	
	98	97,97	-0,00865	
96	101	101,15	-0,01726	
109	119	120,33	-0,03854	
120	120	123,02	-0,01105	
	129	129,75	-0,02318	
	148	148,53	-0,02272	
158	166	167,24	-0,02999	
186	192	192,97	-0,02199	
211	217	218,22	-0,02106	
	238	238,21	-0,01381	
254	268	270,28	-0,05666	
317	320	319,50	-0,00606	
329	335	335,37	-0,01989	
401	410	411,62	-0,03405	
436	438	438,48	-0,00509	
	455	456,64	-0,06139	
	469	469,76	-0,03235	
486	478	476,19	0,02811	
494	490	489,66	0,01512	
	499	499,34	-0,01741	
	540	539,02	0,01672	
544	541	551,22	-0,02654	
563	561	559,73	0,00842	
	597	599,24	-0,07144	
642	644	645,37	-0,00859	
674	644	681,32	-0,02465	
708	708	707,75	0,00322	
770	771	771,03	-0,0023	
	788	787,45	-0,00344	
853	856	855,69	-0,0073	
917	920	920,42	-0,011	
943	944	944,82	-0,00473	
1002	1004	1004,59	-0,00832	
	1023	1024,77	-0,03755	
1036	1046	1047,63	-0,03959	
1094	1097	1097,37	-0,00902	
1128	1132	1132,56	-0,01527	

Tabela 10 - Continuação.

$\omega(295\text{ K})$	$\omega(12\text{ K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$	$\beta(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
1161	1164	1164,71	-0,01115	
1169	1173	1173,31	-0,01494	
	1197	1197,39	-0,01053	
1197	1199	1199,53	-0,00959	
1219	1220	1220,32	-0,00497	
1280	1283	1283,16	-0,00941	
1314	1313	1312,51	0,00766	
	1318	1318		
1336	1335	1334,64	0,00478	
1346	1344	1343,93	0,00513	
1373	1378	1378,51	-0,01704	
1421	1421	1421		
1454	1455	1455,03	-0,0023	
1541	1541	1540,89	0,00071	
1579	1573	1570,24	0,02322	
1645	1649	1649,69	-0,01147	
1717	1714	1713,68	0,00957	
1565	1570	1569,94	-0,02208	
1579	1583	1582,14	-0,01345	
	1734	1732,69	-0,00537	
2889	2894	2893,77	-0,01532	
2907	2906	2905,86	0,00337	
2934	2934	2934,39	-0,00122	
2948	2944	2943,43	0,01491	
2957	2955	2954,37	0,00814	
2965	2964	2963,74	0,00498	
2984	2983	2983,29	0,00324	
3462	3451	3445,44	3,3105	2,3414
3569	3555	3556,1	-5,90149	5,51652
	3564	3563,31	0,02396	

Fonte: dados da pesquisa.

6.2 Experimentos de difração de raios-X em baixas temperaturas

A figura 83 ilustra os padrões de difração do pó do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em diversas temperaturas desde a ambiente até 83 K. Muitas mudanças são observadas em toda a região entre 263 e 203 K. Aparentemente, isso está relacionado com o aparecimento de novos planos, que provavelmente está relacionado com um novo plano de simetria no grupo espacial.

Entre 263 K e 248 K podemos destacar o aparecimento de três picos de baixa intensidade em $\sim 20^\circ$, 32° e 33° . Entre 248 e 233 K as mudanças observadas são o aparecimento de picos de baixa intensidade em aproximadamente 12° , 14° , $20,5^\circ$, 23° , 28° e 28° . Já entre 233 e 218 K observou-se o aparecimento de um pico em 19° . A última faixa

analisada compreende ao intervalo de temperaturas entre 218 e 203K foi observado o aparecimento de picos em 19°, 23,5° e o desaparecimento de um pico em 34,5°.

Estas modificações também nos indicam que a estrutura do cristal esteja sofrendo uma transição de fase em baixas temperaturas, contudo, as alterações ocorrem por uma faixa de temperatura muito ampla (60K) de modo que fica difícil inferir se trata de uma única transição ou mais.

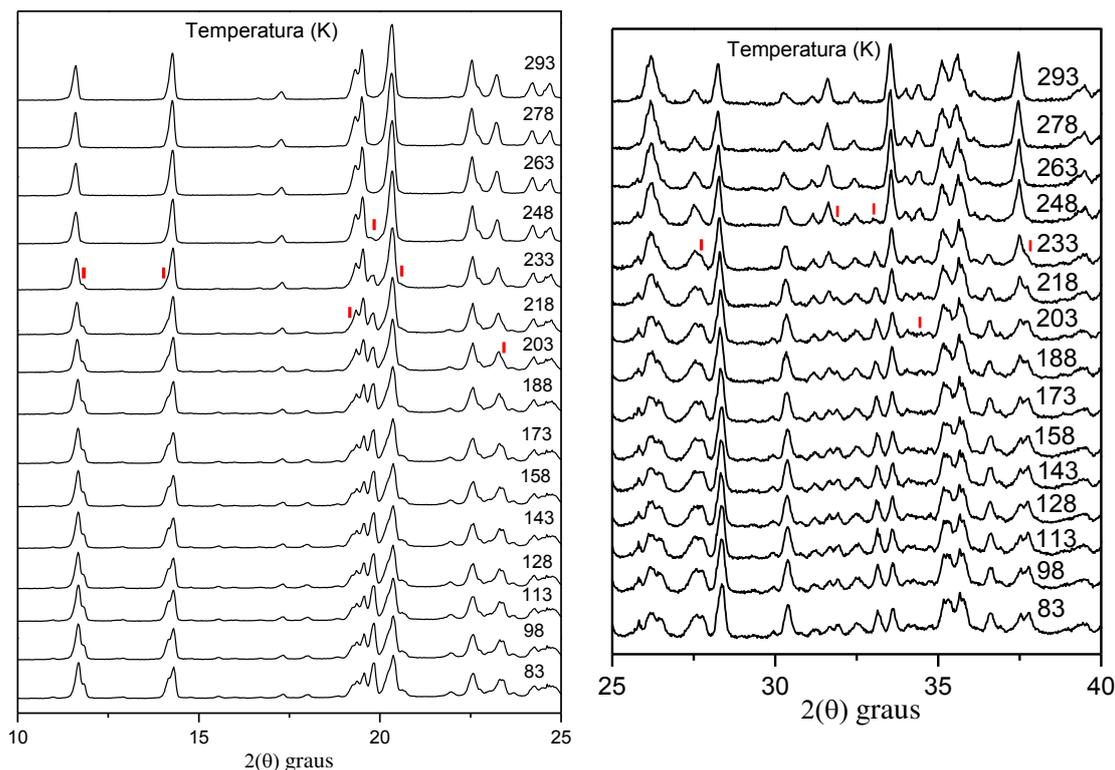


Figura 83 - Difratoograma para as temperaturas no intervalo entre 83 e 293 K para o ácido DL-glutâmico monohidratado.

6.3 Sobre a transição e comparação com resultados em outros aminoácidos

O resultado das medidas de difração de raio-X e de espectroscopia Raman indicam que o cristal de ácido DL-glutâmico sofra pelo menos uma transição de fase. Infelizmente, nas duas medidas usamos um intervalo de temperatura muito grande então fica bem difícil afirmar se ocorre apenas uma transição num intervalo bem grande (em torno de 65 K, onde coexistiriam as duas fases) ou se são duas transições. Transições de fase em intervalos extensos já foram reportadas em aminoácidos. Na L-cisteína uma transição de fase foi reportada no intervalo de 1,1 a 3,0 GPa [72]. Outros aminoácidos com água em suas estruturas já foram estudados em medidas de baixas temperaturas. A L-arginina hidrocloreto

monohidratada apresentou uma transição em temperaturas mais baixas, entre 100 e 110 K [73]. Além de modificações nos modos da rede e modos internos das unidades CN, CCC e CH também foi observado uma divisão de um dos modos de estiramento da água. A L-asparagina quando submetida a baixas temperaturas também sofreu uma transição de fase estrutural abaixo de 160 K, mas os autores nada comentaram sobre o comportamento dos modos relacionada à água [74].

É importante destacar que como em outros aminoácidos hidratados a água exerce um papel fundamental na estabilidade da amostra [9,13, 52]. O desdobramento de um dos modos de estiramento da água mostra que esta unidade é fortemente afetada com a diminuição da temperatura. Este fato pode indicar que as moléculas de água não ocupem mais sítios equivalentes.

6.4 Conclusões

Neste capítulo descrevemos os resultados obtidos do espalhamento Raman e de espectroscopia infravermelho sobre a amostra de ácido DL-glutâmico monohidratado submetido a condições de baixas temperaturas. Percebeu-se mudanças conformacionais quando em torno de 180 K, como mudanças de posição espectral, perda de simetria e variação na intensidade relativa dos modos. Uma transição de fase foi verificada mediante o surgimento de dois modos vibracionais de torção do NH_3 , $\tau(\text{NH}_3)$, em 463 e 474 cm^{-1} na temperatura de 180 K com o DL-glut(2) corroborando com as alterações conformacionais ocorridas nessa temperatura. Vale aqui ratificar a importância de se ter realizado os experimentos de espalhamento Raman em duas orientações, pois a transição foi observada em apenas uma delas.

7. PROPRIEDADES VIBRACIONAIS, TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DO ÁCIDO DL-GLUTÂMICO MONOHIDRATADO A ALTAS TEMPERATURAS

Neste capítulo serão analisados resultados de experimentos em altas temperaturas realizados no cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado mediante as técnicas de DSC, TG, difração de raios-X, espectroscopias Raman e infravermelho.

Como a temperatura relaciona-se ao grau de agitação do sistema, o aumento desta acarreta um maior distanciamento entre os átomos, devido às mudanças na amplitude de vibração. Além disso faz-se necessário levar em conta fatores harmônicos e anarmônicos.

Experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas com a L-glutamina mostraram grande estabilidade estrutural do aminoácido, não sendo percebidas transições de fase ou mudanças conformacionais na estrutura no intervalo compreendido entre 20 e 140°C [65]. Outro aminoácido bastante estável frente a elevação de temperatura é a L-valina [32]. Em estudos com L-leucina em altas temperaturas, verificou-se uma transição de fase causada pelo desaparecimento de um modo de rede [64].

7.1 Difração de raios-X

Os experimentos de difração de raios-X em altas temperaturas foram realizadas no intervalo compreendido entre 298 e 418 K. Os picos do difratograma mantêm o mesmo padrão até a temperatura de 273 K, a partir da qual percebem-se mudanças, possivelmente causadas pela saída da água da amostra e, em 403 K, o padrão de difração já é totalmente diferente do padrão da fase hidratada. Com a perda de água da molécula do aminoácido, ocorre uma reorganização de sua célula unitária. Estas alterações também podem ser percebidas a partir de experimentos de análise térmica de TG/DSC descritos na próxima seção.

A figura 84 ilustra a evolução do difratograma em diversas temperaturas para o ácido DL-glutâmico monohidratado.

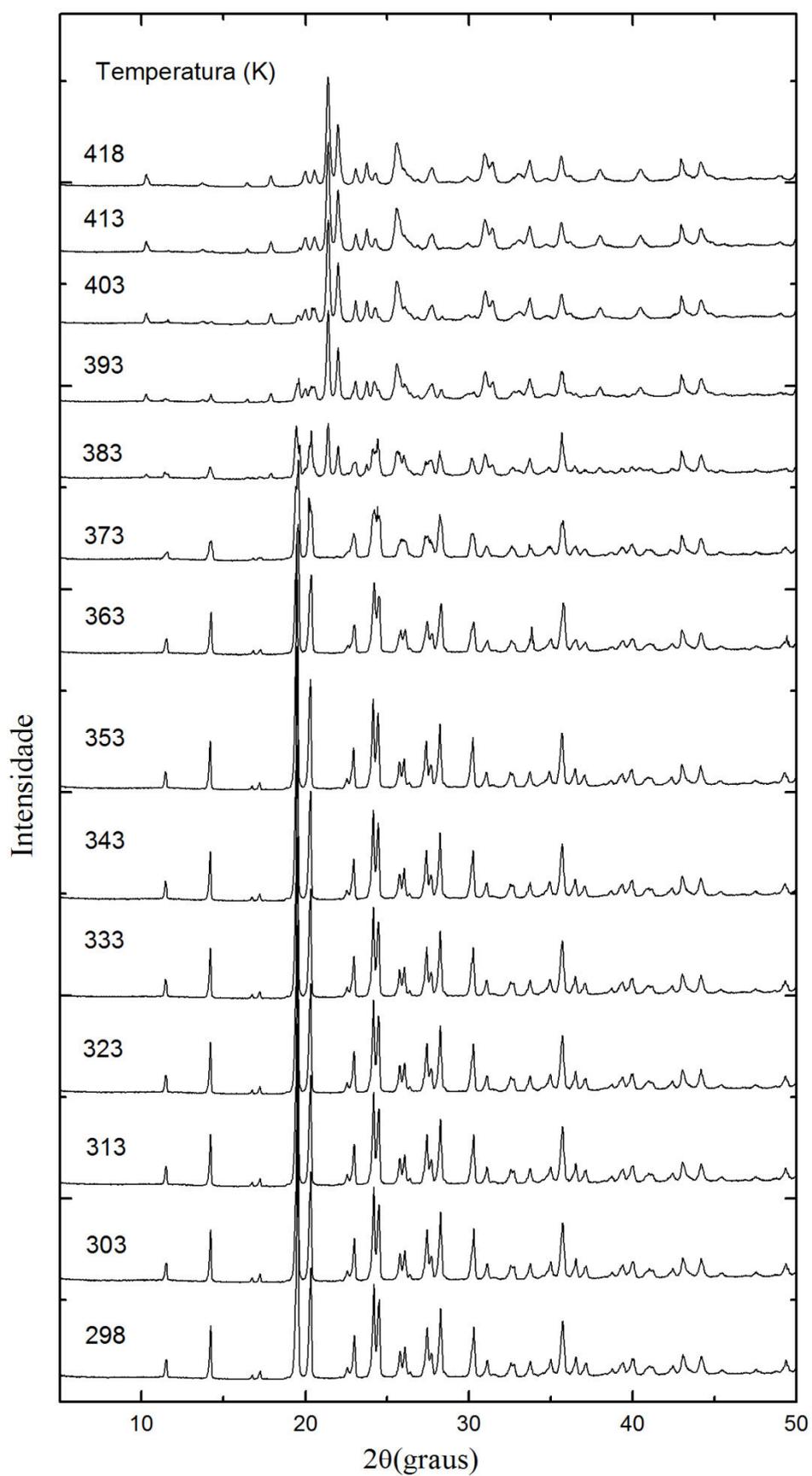


Figura 84 - Difratoograma do ácido DL-glutâmico monohidratado para o intervalo de temperatura compreendido entre 298 e 418 K.

As figuras 85 (a, b, c, d) ilustram os valores dos parâmetros de rede do refinamento do DL-ácido glutâmico monohidratado em diversas temperaturas. O refinamento foi realizado utilizando uma direção 2 0 0 como preferencial e as coordenadas atômicas foram refinadas permitindo apenas pequenas variações no comprimento de ligação e nos ângulos de ligação.

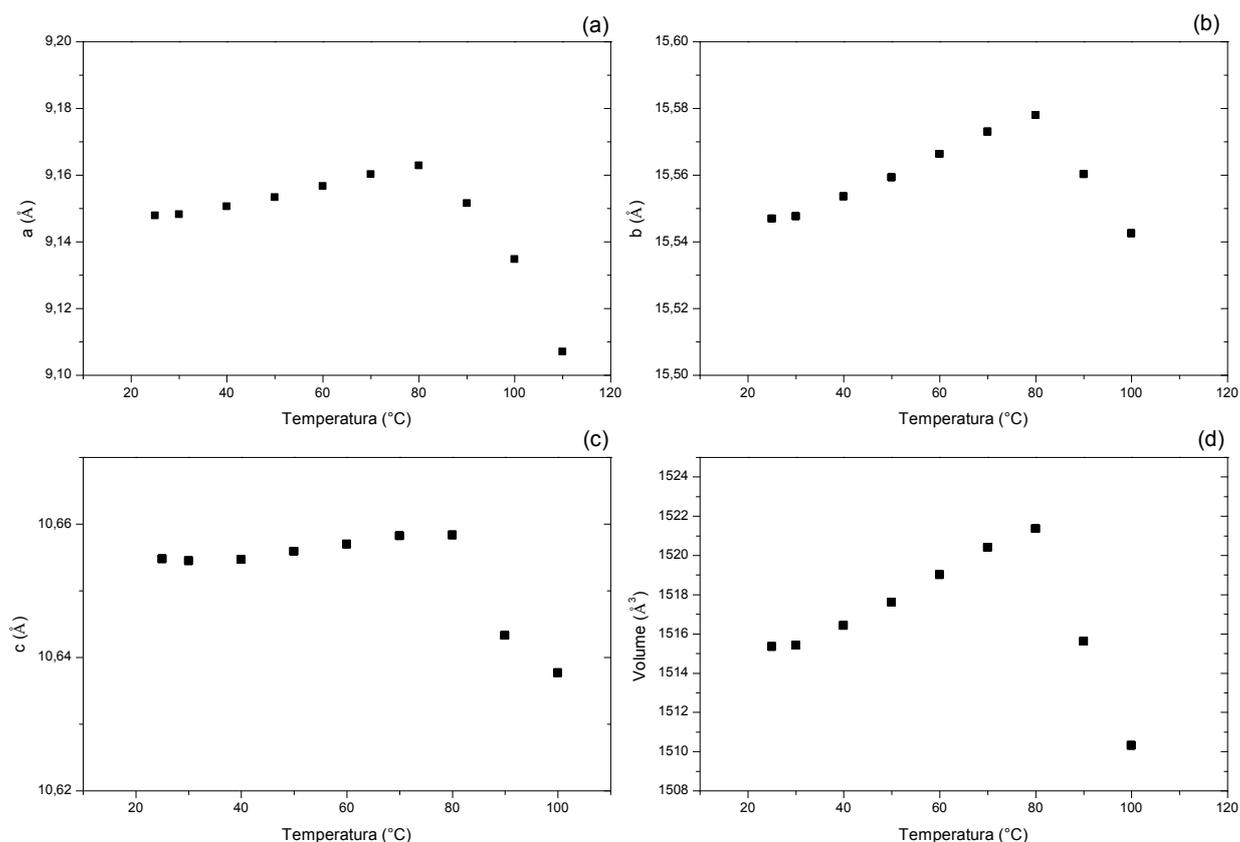


Figura 85 - Refinamento dos parâmetros de rede do DL-ácido monohidratado.

Os parâmetros de rede apresentam mudanças no seu comportamento a partir de 90°C (363 K), mas somente em 110°C (383 K) uma segunda fase aparece no difratograma. Essa fase é isoestrutural com uma fase do ácido L-glutâmico, cuja estrutura encontra-se representada na figura 86 seguido dos valores dos comprimentos das ligações de hidrogênio representados na tabela 11.

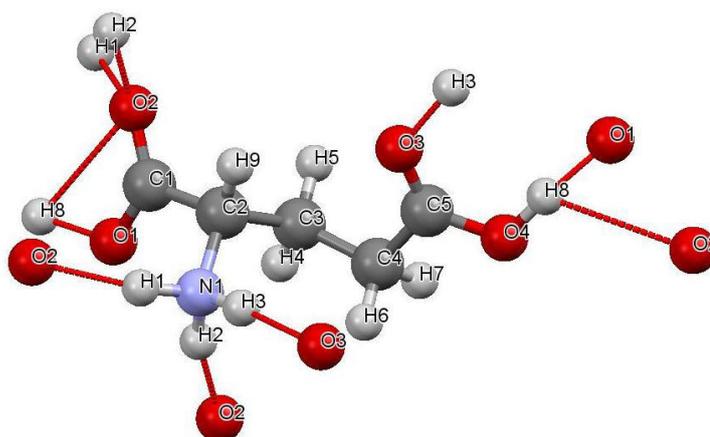


Figura 86 - Ácido L-glutâmico correspondente à fase isoestrutural do refinamento do ácido DL-glutâmico monohidratado sob altas temperaturas.

Tabela 11 - Comprimento das ligações de hidrogênio (Å) para o ácido L-glutâmico correspondente à fase isoestrutural do ácido DL-glutâmico obtido a partir do refinamento deste em altas temperaturas.

N1 – H1 – O2	2,868
N1 – H3 – O3	2,919
N1 – H2 – O2	2,888
O2 – H8	2,677
O1 – H8 – O4	2,519

Fonte: dados da pesquisa.

Para temperaturas maiores do que 100°C (373 K), foram quantificadas as fases em cada difratograma. A figura 87 representa uma análise do percentual da fase desidrata *versus* fase hidratada para determinadas temperaturas. Entre 110 °C (383 K) e 140 °C (413 K) temos uma coexistência de fases (hidratada e desidratada). Com o aumento da temperatura, o percentual da fase hidratada diminui se anulando apenas para temperaturas maiores do que 413 K. Dessa forma se forma, a água sai completamente da estrutura a partir de 413 K.

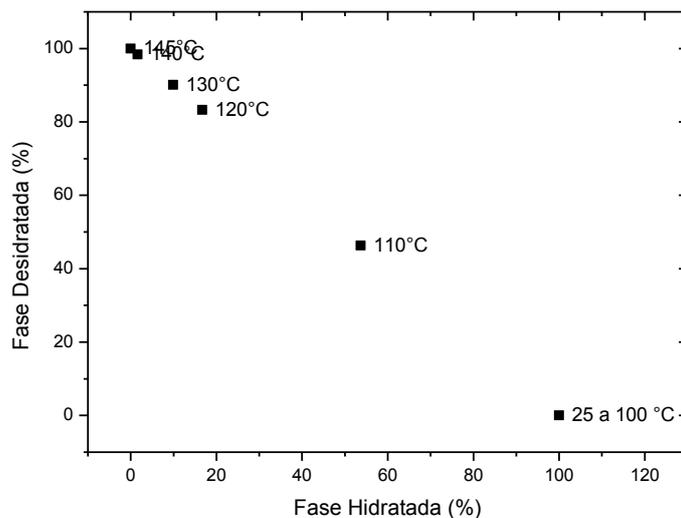


Figura 87 - Gráfico relacionando os percentuais entre as fases hidratadas e desidratadas do ácido DL-glutâmico.

Os difratogramas obtidos do refinamento do ácido DL-glutâmico monohidratado estão representados das figuras 88 à 96. Neles contam os espectros do resultado experimental, valor calculado, background e da diferença (entre experimental e calculado).

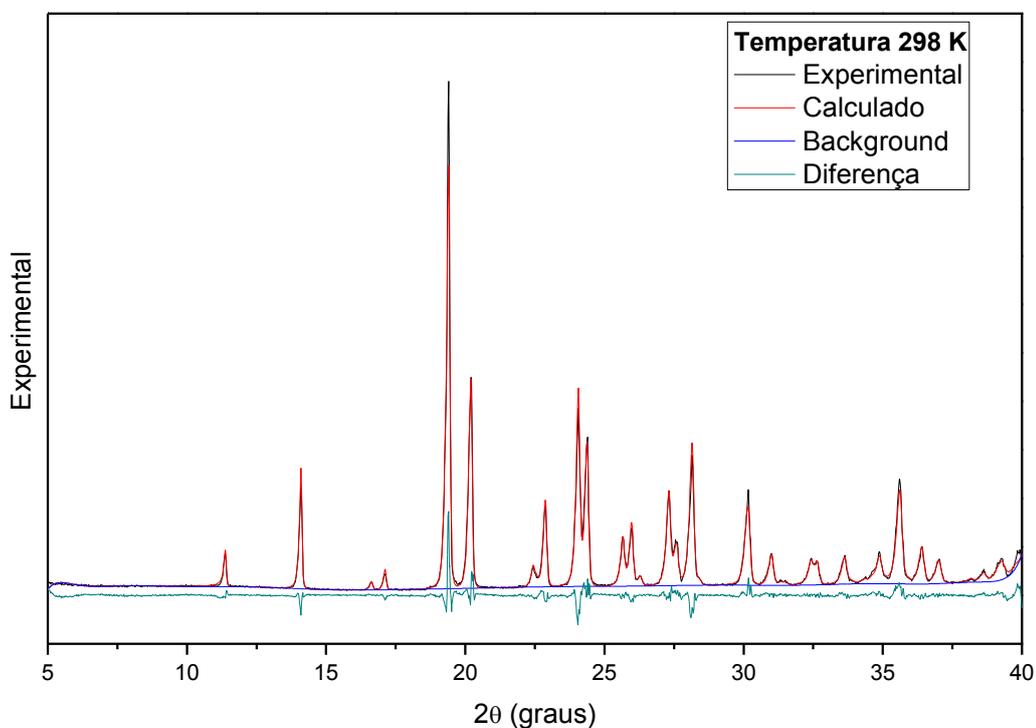


Figura 88 - Difratograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 298 K.

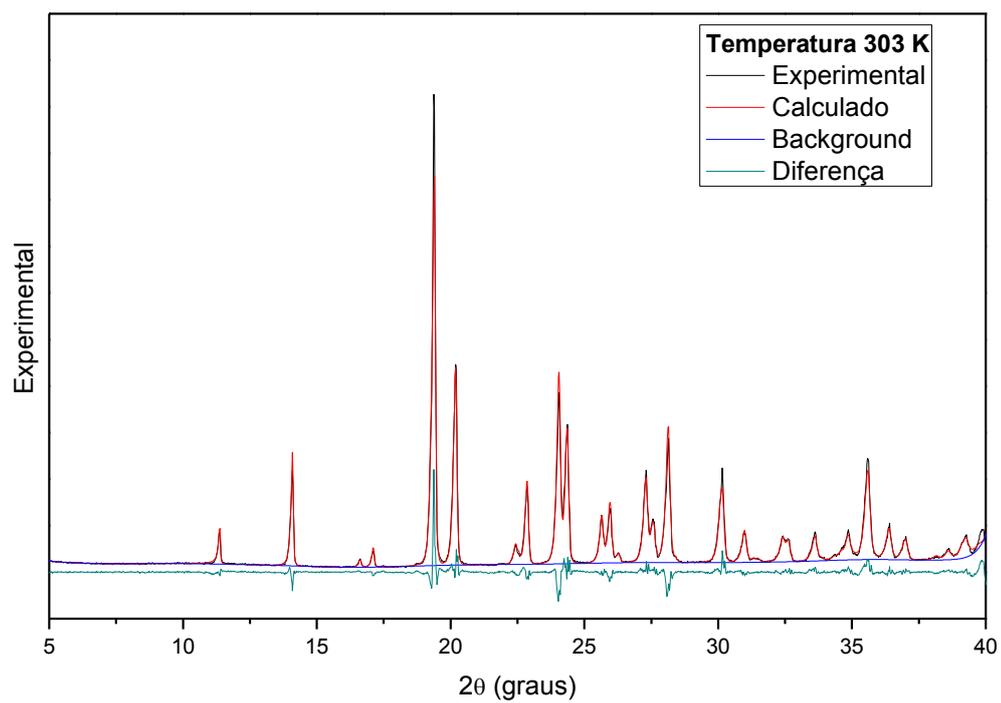


Figura 89 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 303 K.

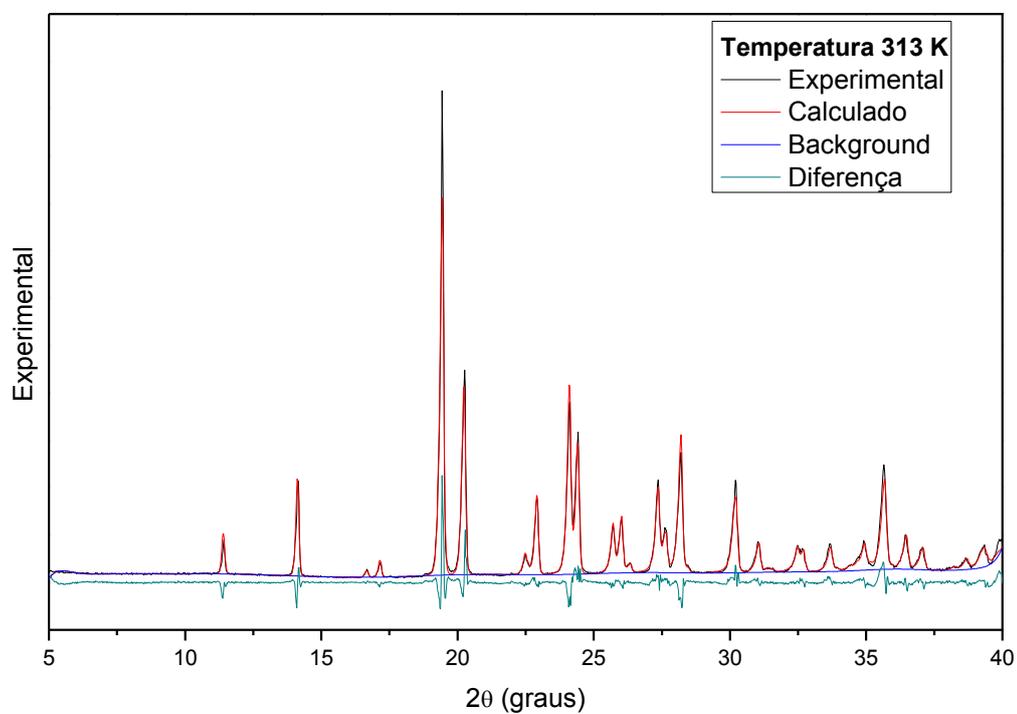


Figura 90 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 313 K.

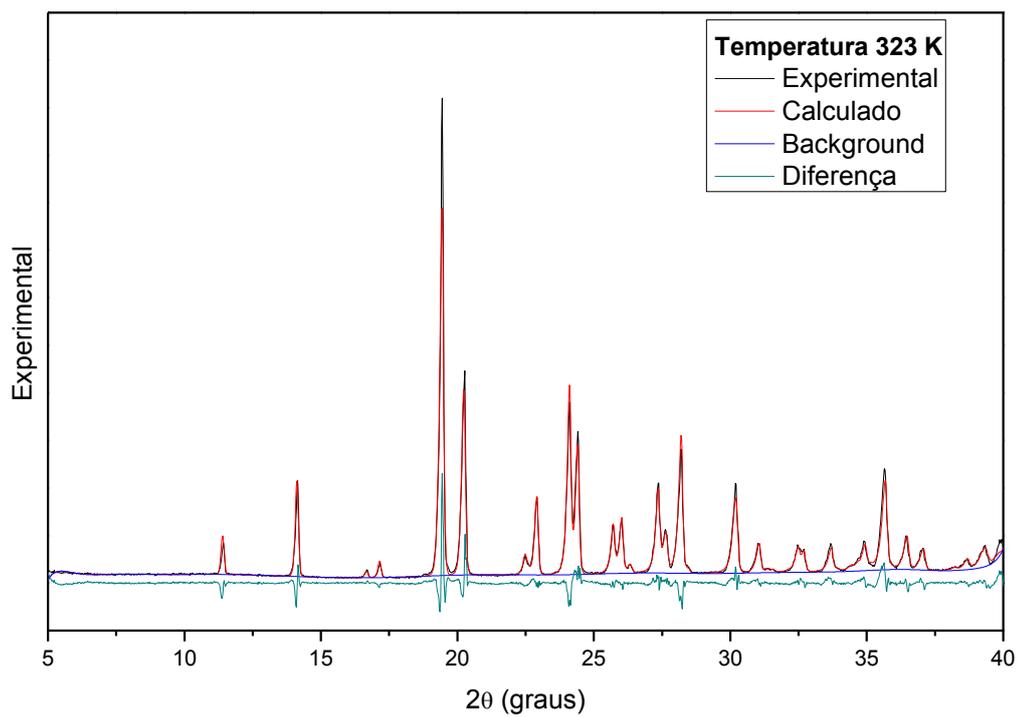


Figura 91 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 323 K.

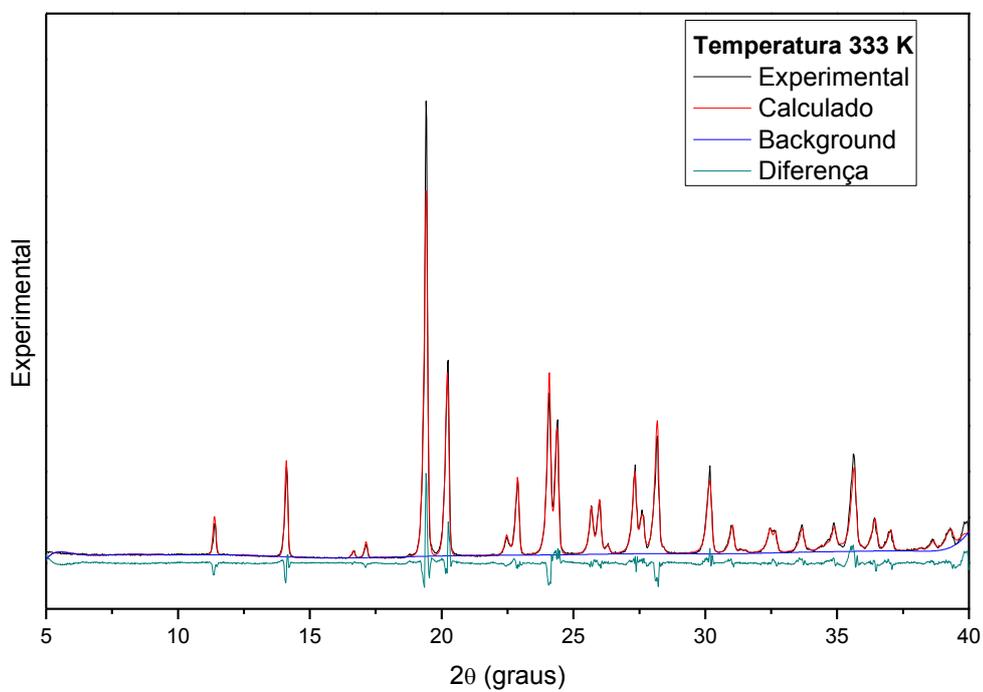


Figura 92 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 333 K.

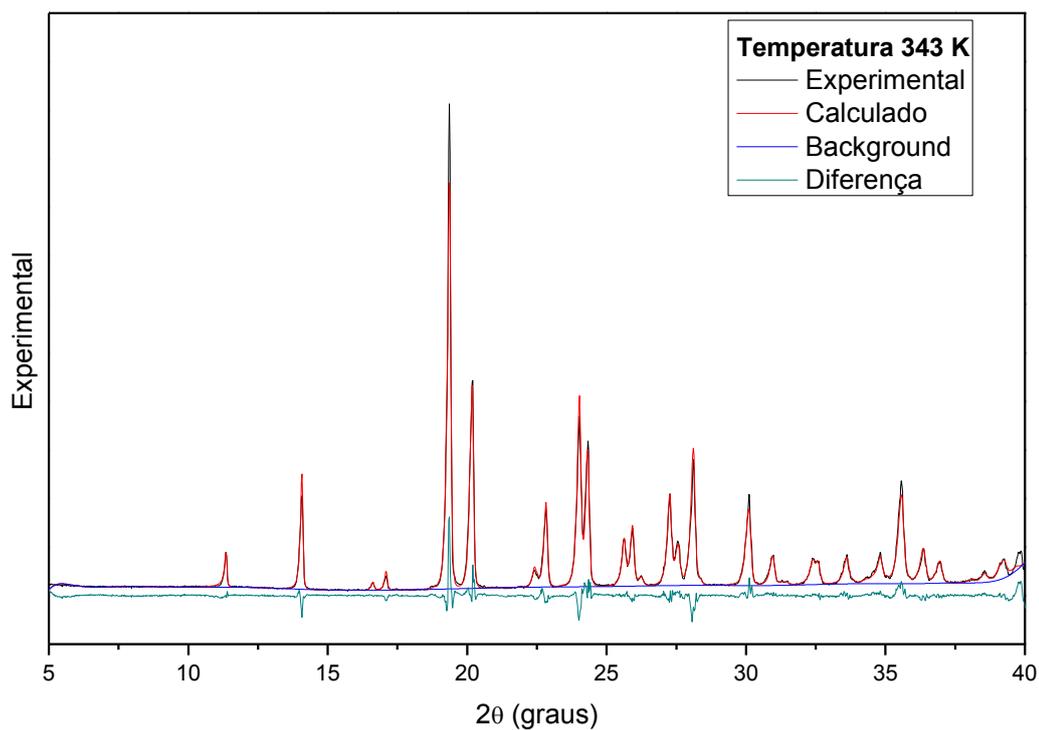


Figura 93 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 343 K.

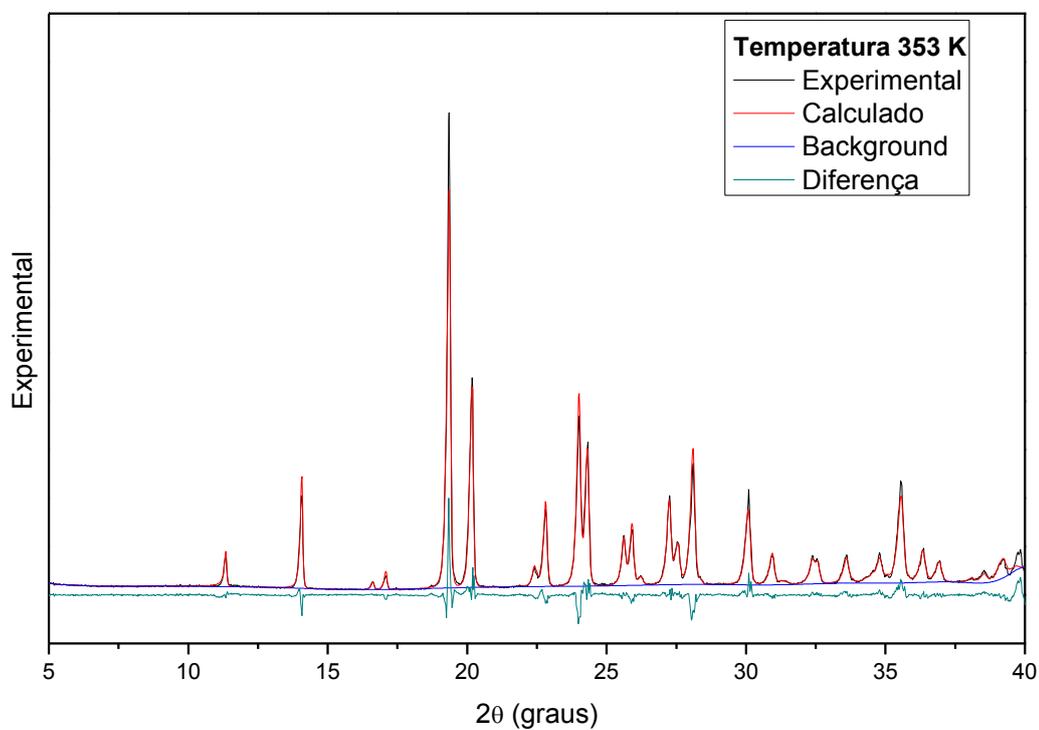


Figura 94 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 353 K.

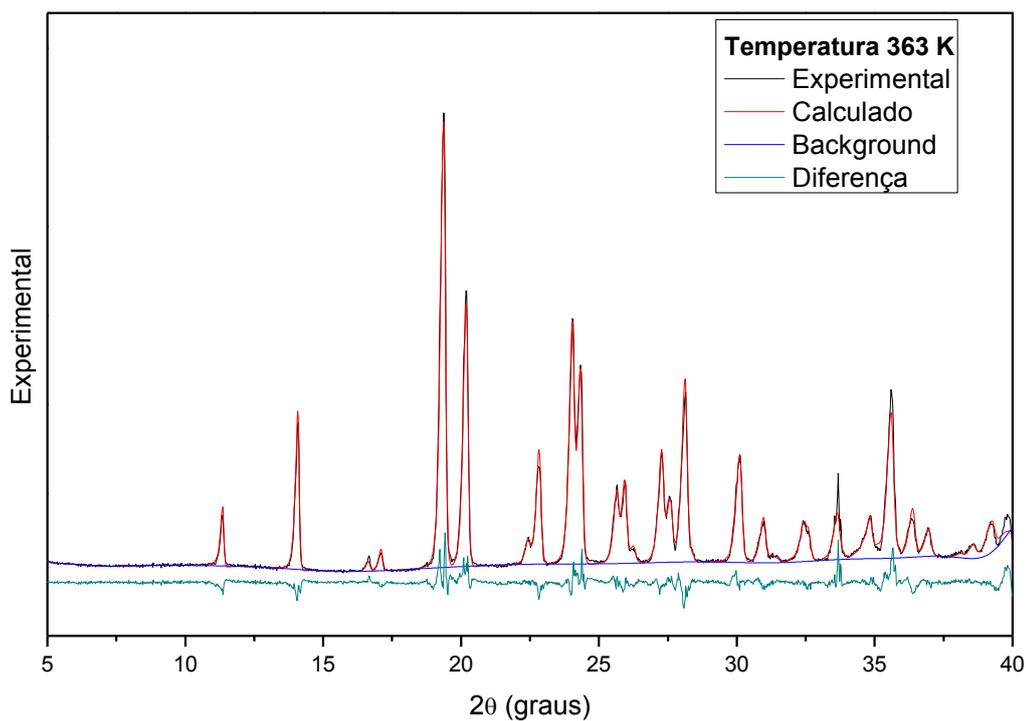


Figura 95 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 363 K.

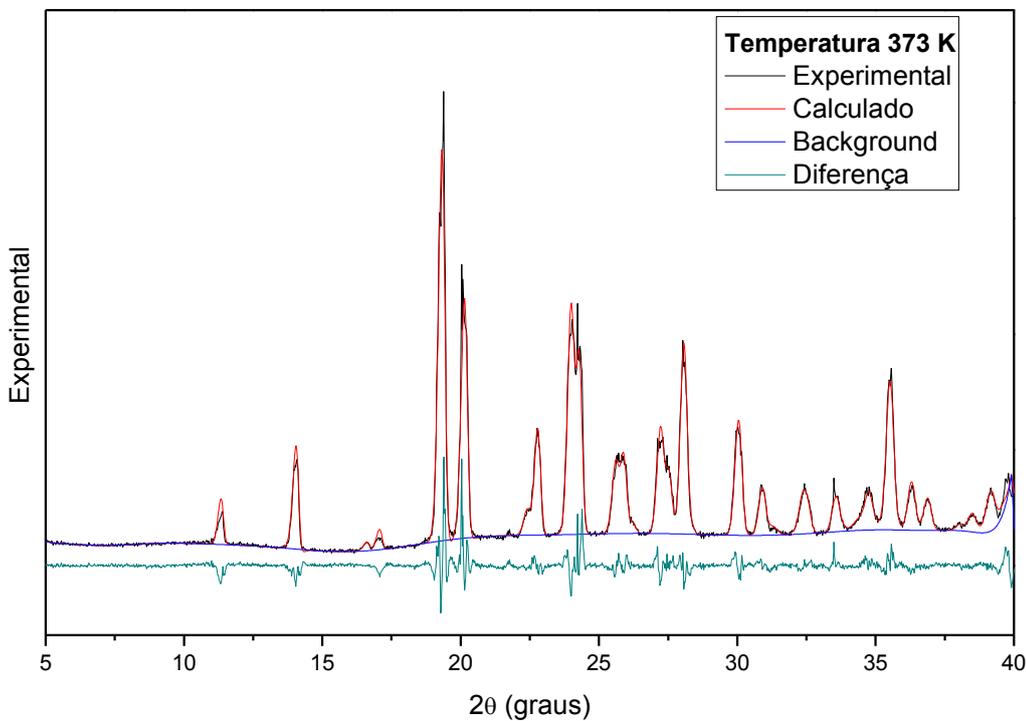


Figura 96 - Difratoograma do refinamento da estrutura do ácido DL-glutâmico a 373 K.

7.2 Análise de térmica TG/DSC

Os experimentos de TG/DSC foram realizadas de forma simultânea para a amostra de ácido DL-glutâmico monohidratado. A figura 97 ilustra o gráfico com os resultados obtidos para as medidas de TG/DSC do ácido DL-glutâmico monohidratado.

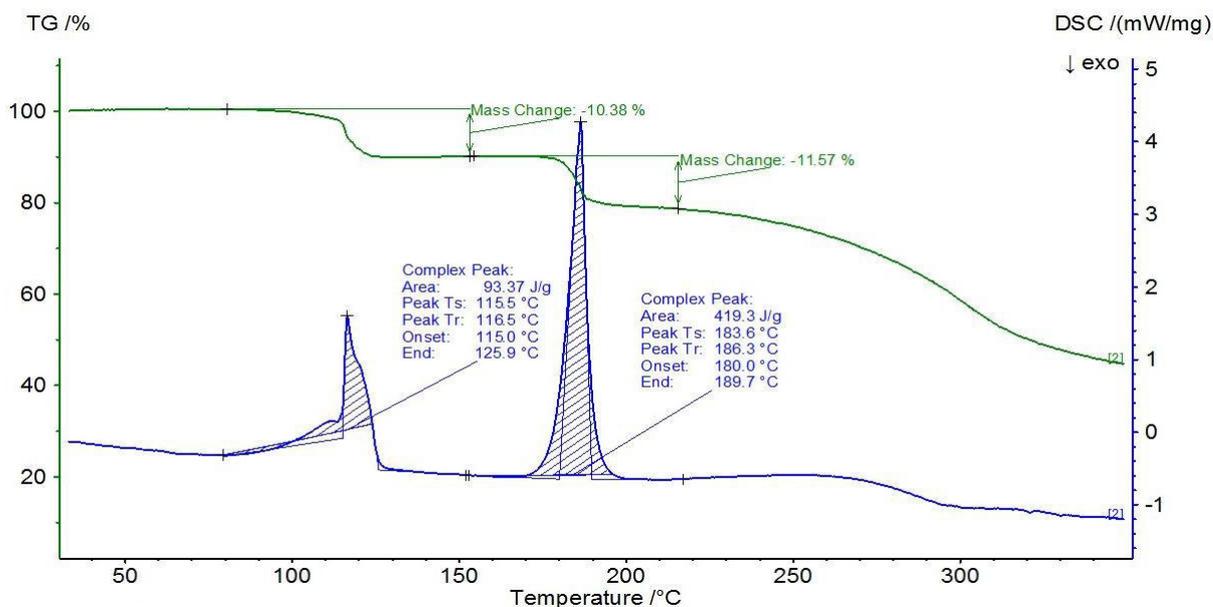


Figura 97 - TG/DSC para o ácido DL-glutâmico.

A temperatura para o aminoácido em questão variou no intervalo de 40^oC (313K) a 350^oC (623K), com taxa de aquecimento de 5 K/min com a amostra imersa numa atmosfera de nitrogênio. Para a realização do experimento foi depositada num cadinho de alumínio a massa 6,06 mg da amostra.

No gráfico mostrado na figura 97 observam-se duas regiões em destaque tanto no TG quanto no DSC. Da análise termogravimétrica, a amostra sofreu a primeira perda percentual de massa em torno da temperatura de 115^oC (388 K), conforme mostrado no gráfico do TG/DSC. Tal alteração corrobora com o resultado apresentado no difratograma da figura 84, o qual começou a sofrer alteração a partir da temperatura de 373 K. Essa transição está associada à saída da água da estrutura da amostra. Pode-se verificar a veracidade dessa informação considerando a relação entre a massa molar do ácido DL-glutâmico monohidratado (C₅H₉NO₄.H₂O), 165,1445 g/mol, e a da água, 18,015 g/mol, a qual representa cerca de 10,91% da massa do aminoácido. Esse valor é consistente com a perda percentual mostrada na primeira parte do gráfico da figura 97 (10,38%).

A segunda transição ocorre, conforme o gráfico de TG/DSC, mediante uma perda percentual da massa da amostra em 11,57%. Nessa região ocorre, a partir de 453 K, uma reação endotérmica de decomposição.

Fazendo um estudo comparativo, Lima (2011) fez uma análise de DSC das fases α e β do ácido glutâmico na forma quiral L. O gráfico da figura 98 mostra uma correspondência com o valor da temperatura de decomposição do ácido DL-glutâmico apresentado nesta seção.

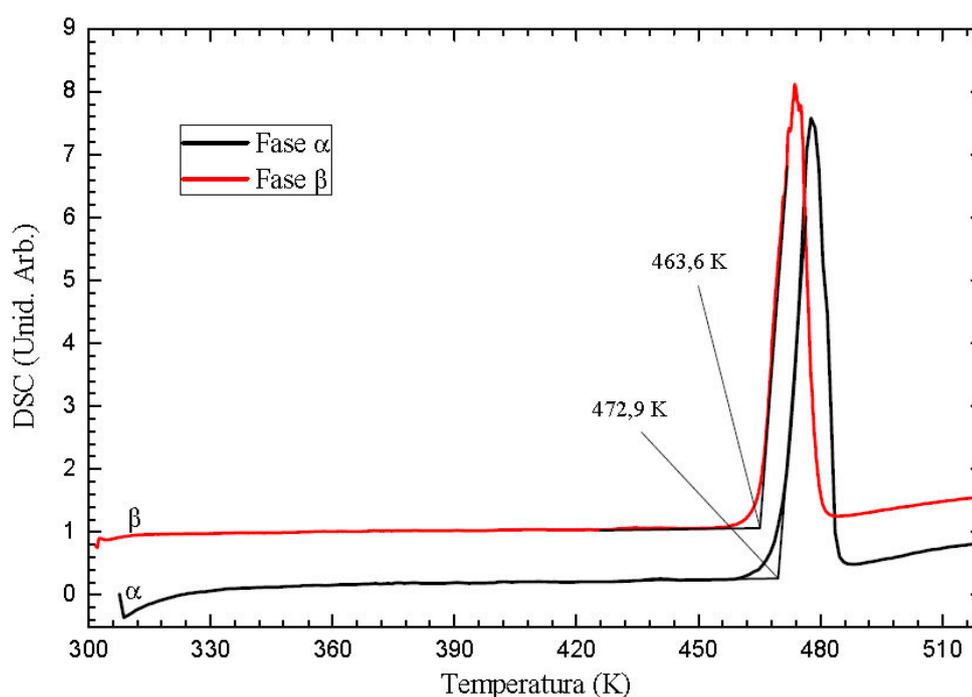


Figura 98 - DSC das fases α e β do ácido L-glutâmico. Fonte: [39].

7.3 Espectroscopia Raman e infravermelho

Os experimentos de espalhamento Raman foram realizados num intervalo de temperatura de 298 a 408 K, com intervalos de 10 K até atingir 348 K, a partir da qual reduziram-se os intervalos para 5 K até o final do experimento, na região espectral entre 20 a 3650 cm^{-1} . Os experimentos de espectroscopia infravermelho foram realizados no intervalo de temperatura entre 300 e 410 K, com elevação de 10 K em cada medição, entre 350 e 4000 cm^{-1} . O intervalo espectral em questão foi dividido em cinco regiões.

Por se tratar de experimentos em altas temperaturas, tipicamente observa-se a diminuição da intensidade seguida de aumento da largura dos modos. Esses eventos podem ocorrer por conta do aumento da distância entre os átomos, de fatores relacionados à

anarmonicidade do sistema tais como mudanças nos parâmetros de rede e número de ocupação dos fônons.

7.3.1 Região espectral entre 20 e 350 cm^{-1}

Como já descrito em capítulos anteriores, a maioria das bandas dessa seção, situadas abaixo de 200 cm^{-1} , associam-se principalmente aos modos de vibração da rede. A figura 99 apresenta os espectros Raman do ácido DL-glutâmico monohidratado(a), juntamente do respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b). Verificam-se, à temperatura de 298 K, modos vibracionais de rede em 29, 41, 55, 60, 96, 110, 120 e 131 cm^{-1} , destacando-se o quarto e o quinto como os de maiores intensidades. Os modos da rede são estáveis até atingir-se a temperatura de 393 K, verificando-se apenas pequenas reduções nos valores das intensidades devido ao aumento das temperatura.

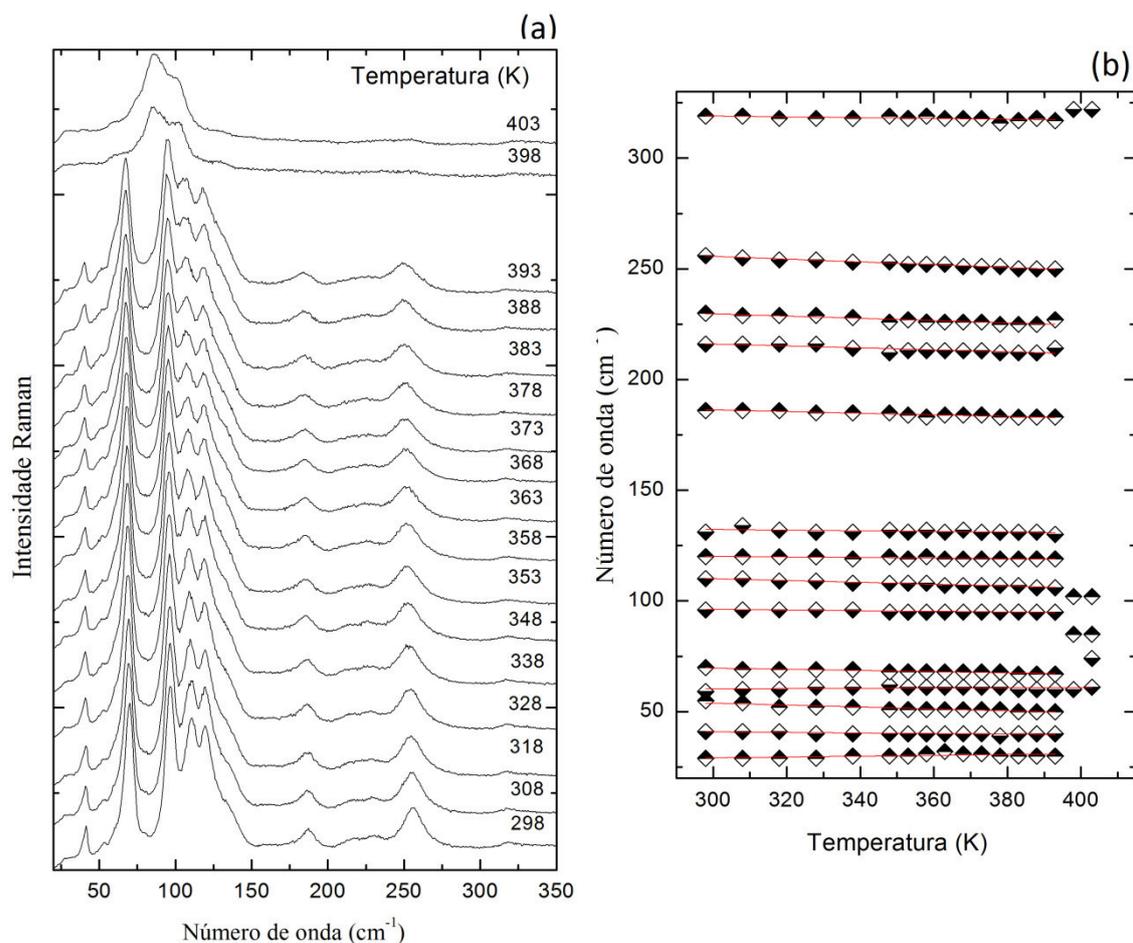


Figura 99- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 20 e 350 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

No intervalo de temperatura entre 393 e 398 K percebemos uma mudança radical no padrão do espectro Raman. Tal mudança é caracterizada pelo desaparecimento da maioria dos picos e surgimentos de outros (74, 85, 102 e 130 cm^{-1}), conforme visto na figura 99.

Uma vibração de torção do CO_2 , $\tau(\text{CO}_2)$, pode ser verificada em 186 cm^{-1} . Tal classificação está em conformidade com o resultado descrito com o L-glutâmico [49]. Essa banda desaparece a partir de 393 K. Em 216 cm^{-1} há um modo de pequena intensidade relacionado ao hidrogênio classificado como uma torção do CH, $\tau(\text{CH})$, [14].

Um modo também de pequena intensidade, em 230 cm^{-1} , corresponde a uma vibração de torção da ligação C-C, $\tau(\text{CC})$, [50]. Essa banda sofre redução de sua intensidade com o aumento da temperatura, comportamento este esperado em experimentos envolvendo altas temperaturas.

Os modos Raman localizados em 255 e 319 cm^{-1} podem ser caracterizados como bandas de vibração de deformação do esqueleto da molécula, $\delta(\text{esq})$ [37, 49]. Essas bandas foram percebidas, embora com intensidades bastante reduzidas, até o final do experimento, à temperatura de 408 K e cuja evolução encontra-se na parte b da figura 99.

Acredita-se que as alterações ocorridas nos espectros a partir da temperatura 393 K podem, pelo fato de o aminoácido ser hidratado, ser consequência da saída da água da estrutura. Essa mudança provocaria assim uma reorganização estrutural das moléculas do aminoácido na célula unitária.

A partir das próximas seções verificaremos se haverá concordância na alteração observada para outras regiões do espectro, sobretudo na região cujos modos vibracionais pertencem à água.

7.3.2 Região espectral entre 350 e 600 cm^{-1}

As bandas Raman presentes no intervalo desta seção apresentaram, de forma geral, o comportamento observado na região estudada anteriormente. Além do espalhamento Raman também serão acrescentados, a partir dessa seção, os resultados de experimentos de espectroscopia infravermelho médio (~ 350 a 4000 cm^{-1}). A figura 100 ilustra os espectros Raman (a) e os gráficos do número de onda em função da temperatura para o ácido DL-glutâmico monohidratado (b). A figura 101 apresenta os espectros infravermelho para o aminoácido.

Na região analisada nesta seção, os modos 403 cm^{-1} (Raman) e 401 cm^{-1} (infravermelho) podem ser classificados como deformação do esqueleto da estrutura, $\delta(\text{esq})$

[37]. A banda pertencente ao infravermelho permanece presente até o final do experimento, apresentando apenas redução da intensidade. Quanto à banda identificada no espalhamento Raman, observa-se uma grande descontinuidade a partir da temperatura de 393 K, com o possível desaparecimento da mesma seguido de uma banda bem mais intensa em 386 cm^{-1} (em 398 e 408 K).

Em 483 cm^{-1} (Raman e infravermelho) verifica-se uma banda de torção do $\text{NH}_3, \tau(\text{NH}_3)$. Outra banda em 503 cm^{-1} (Raman) e em 494 cm^{-1} (infravermelho), também relacionada ao hidrogênio, trata-se da deformação do COOH , $\delta(\text{COOH})$ [49,63]. As bandas apresentam-se bem estáveis até alcançarem a temperatura de 393 K. As últimas bandas dessa seção são duas no infravermelho (545 e 584 cm^{-1}) e uma no Raman (548 cm^{-1}) classificam-se como vibrações de deformação do CO_2 , $\delta(\text{CO}_2)$ [49,67]. A segunda banda citada neste parágrafo torna-se ausente a partir da temperatura de 393 K. A banda identificada no espalhamento Raman sofre uma redução da sua posição espectral (539 cm^{-1}) e aumento de intensidade a partir da referida temperatura. As figuras 100 e 101 ilustram o comportamento descrito.

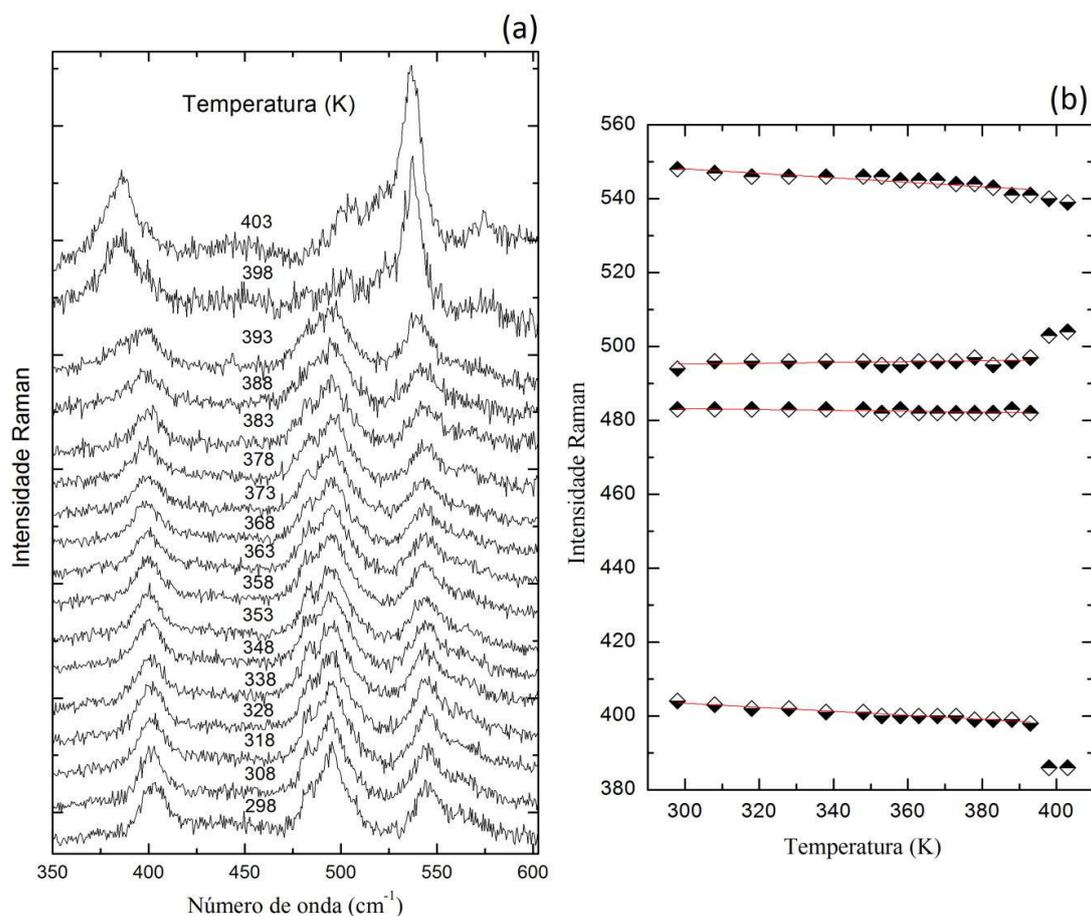


Figura 100- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado da temperaturas na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

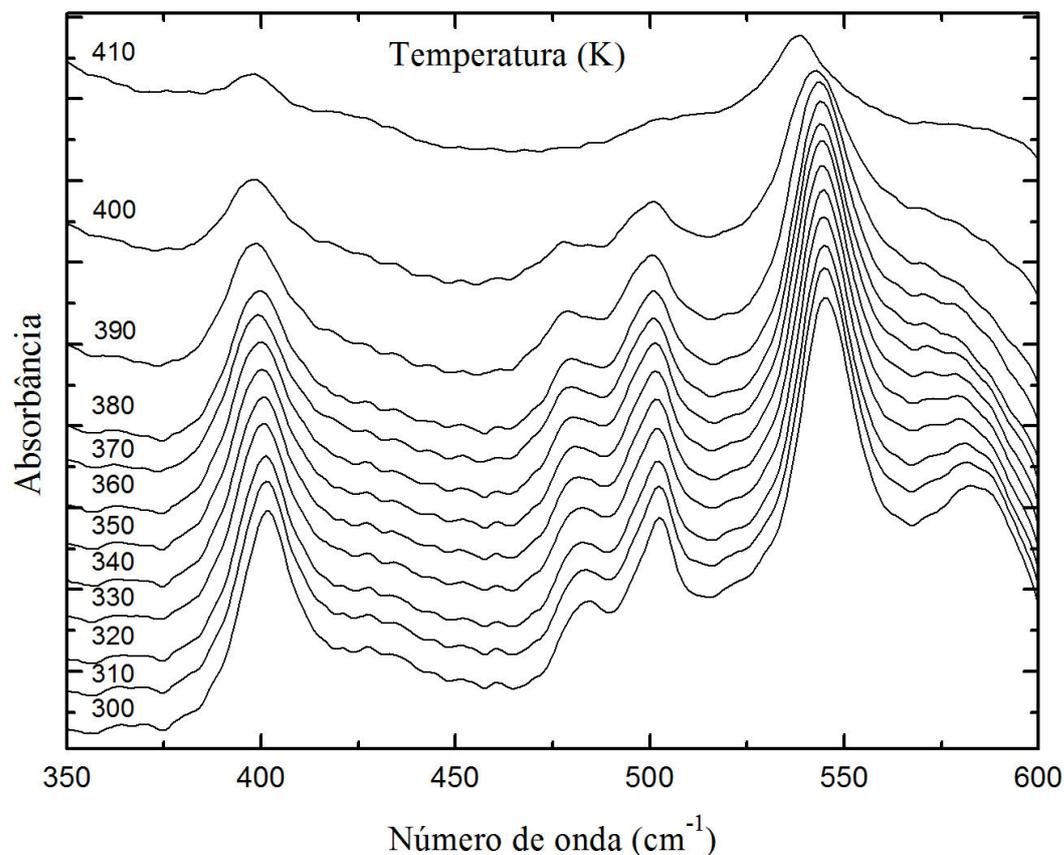


Figura 101- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 350 e 600 cm^{-1} .

7.3.3 Região espectral entre 600 e 1205 cm^{-1}

Nesta região, à temperatura ambiente, foram identificados onze modos Raman e doze infravermelho. As primeiras bandas (até aproximadamente 860 cm^{-1}) estão associadas às vibrações do CO_2 e do CH_2 .

Os modos em 643, 677 e 853 cm^{-1} no infravermelho assim como em 674 e 856 cm^{-1} no Raman classificam-se como de vibrações de deformação do CO_2 , $\delta(\text{CO}_2)$ [49]. Ainda em relação ao CO_2 temos uma vibração fora do plano, $\gamma(\text{CO}_2)$, 816 cm^{-1} (Raman e infravermelho) conforme as figuras 102 e 103 [54].

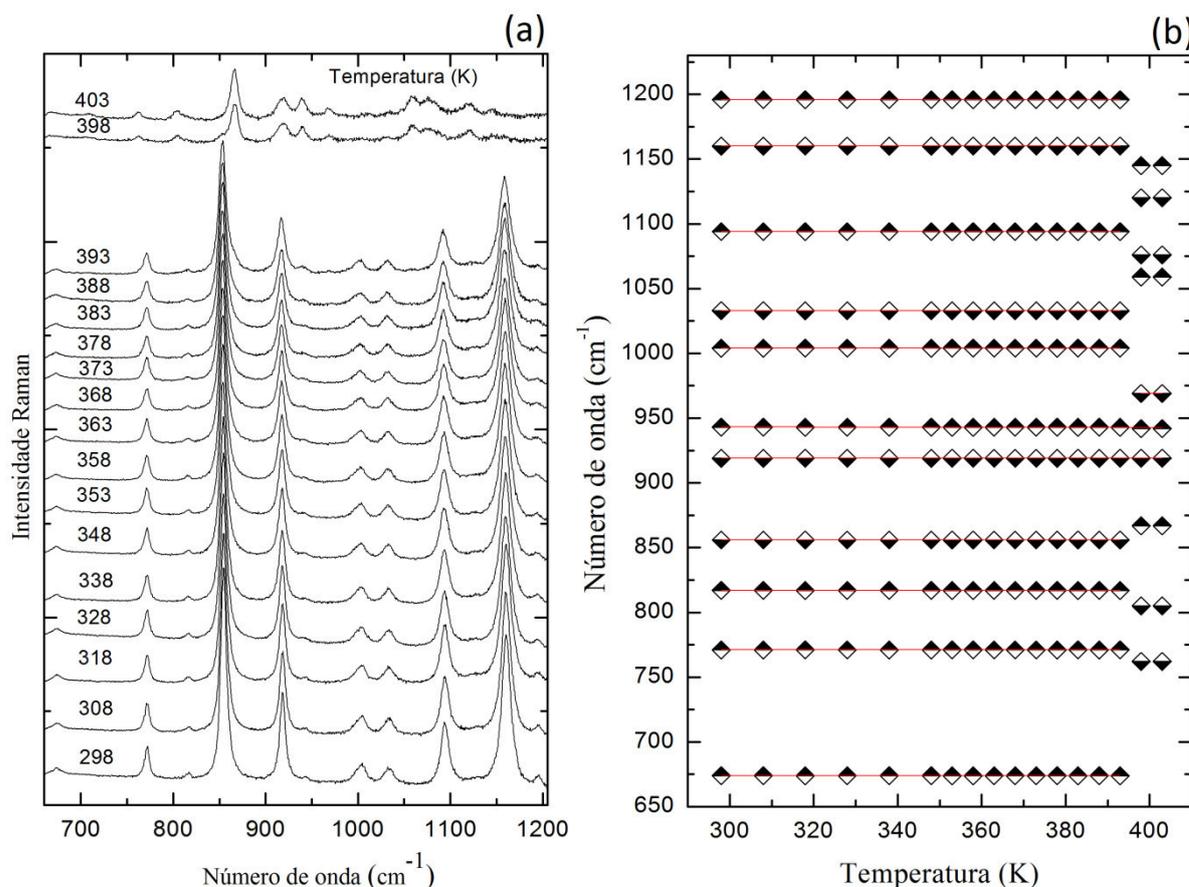


Figura 102- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1205 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

Em se tratando da vibração da unidade CH_2 , verifica-se um *rocking*, $r(\text{CH}_2)$, em 772 cm^{-1} (Raman e infravermelho) [49]. As bandas em 919 , 1004 e 1033 cm^{-1} (Raman) assim como 915 , 1008 e 1037 cm^{-1} (infravermelho) referem à vibração de estiramento da unidade CC , $\nu(\text{CC})$ [49].

Em 943 cm^{-1} , um modo obtido do espalhamento Raman corresponde a uma vibração fora do plano da unidade OH , $\gamma(\text{OH})$, também verificada no L-glutâmico [49]. Outra banda de estiramento, agora do CO , $\nu(\text{CO})$ foi identificada em 1094 cm^{-1} (Raman e infravermelho) [49]. Entre 1120 e 1170 cm^{-1} aparecem vibrações de *rocking* do NH_3 , $r(\text{NH}_3)$, no Raman (1160 e 1169 cm^{-1}) e no infravermelho (1130 e 1167 cm^{-1}) [49, 55].

Os dois últimos modos da região, em 1196 cm^{-1} (Raman) e 1205 cm^{-1} (infravermelho) podem ser considerados como vibrações de torção do CH_2 , $\tau(\text{CH}_2)$, de acordo com [50].

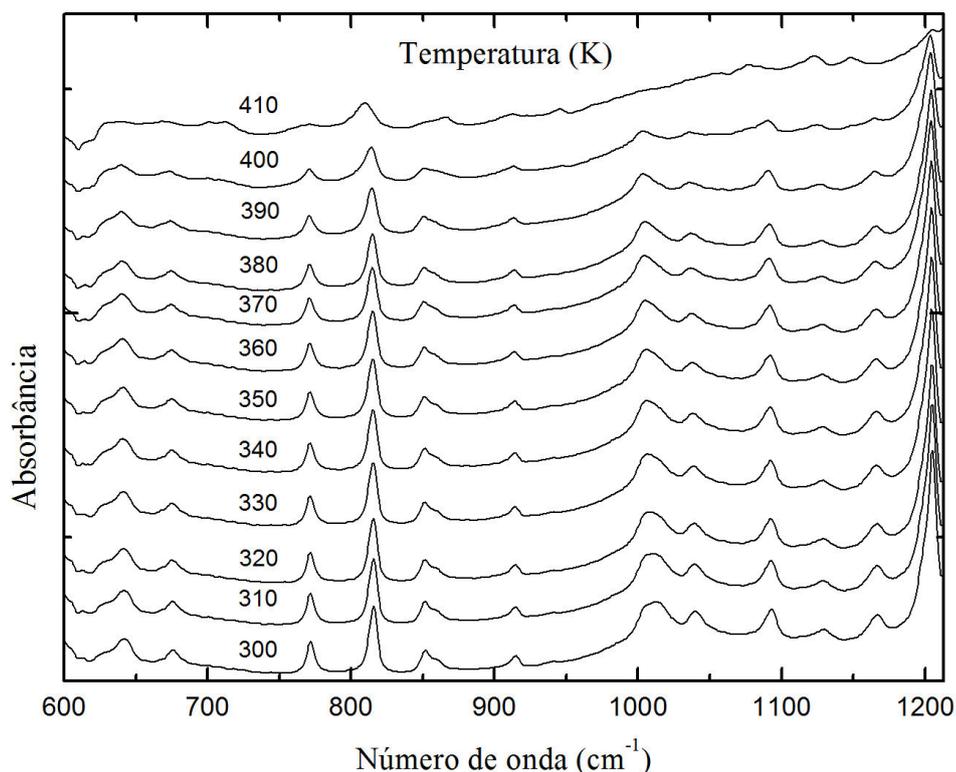


Figura 103 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 600 e 1205 cm^{-1} .

As bandas reduziram suas intensidades mantendo-se simétricas e com a mesma posição espectral até a temperatura de 393 K. A partir dessa temperatura, com exceção de dois modos Raman (919 e 943 cm^{-1}) e um infravermelho (816 cm^{-1}), os espectros apresentaram descontinuidade decorrente do desaparecimento destes seguindo do surgimento de outros (867, 969, 1059, 1076, 1120 e 1145 cm^{-1} - Raman) e (714, 809, 867, 911, 947, 1077, 1120 e 1147 cm^{-1} - infravermelho). Vale ressaltar a equivalência entre algumas dessas novas bandas, conforme representado nos gráficos das figuras 102 e 103.

Acredita-se que estas alterações estejam relacionadas à saída da água da estrutura pois esta se liga ao aminoácido por meio de ligações de hidrogênio cuja maioria dos modos vibracionais observados contém este átomo em sua composição.

7.3.4 Região espectral entre 1205 e 1750 cm^{-1}

Nesta região há a predominância de modos das unidades NH_3 , CH , CH_2 , CH_3 , H_2O e também há algumas vinculadas ao CO_2 , a partir de vibrações de estiramento simétrico, $\nu_s(\text{CO}_2)$, em 1411 e 1421 cm^{-1} (Raman) e, em 1408 e 1424 cm^{-1} (infravermelho) [49]. Já as

bandas em 1645 cm^{-1} (Raman), 1640 , 1643 e 1650 cm^{-1} (infravermelho), pertencem à classe de estiramento antissimétrico, $\nu_a(\text{CO}_2)$. O modo Raman em 1575 cm^{-1} trata-se também de uma vibração de estiramento, $\nu(\text{CO}_2)$ [50].

A banda, no infravermelho, em 1340 cm^{-1} representa uma vibração de deformação da unidade CH, $\delta(\text{CH})$ [54]. Em relação ao CH_2 , esse apresentou modos de torção em 1274 cm^{-1} (Raman) e em 1276 cm^{-1} (infravermelho), *wagging* em 1314 , 1336 e 1436 cm^{-1} (Raman) e, em 1308 , 1328 e 1375 cm^{-1} (infravermelho). A banda em 1454 cm^{-1} (Raman e infravermelho) trata-se de uma deformação da unidade [14, 48, 49].

As bandas Raman em 1542 e 1584 cm^{-1} assim como no infravermelho em 1546 e 1586 cm^{-1} estão ligadas ao hidrogênio por meio de uma vibração de deformação antissimétrica do NH_3 , $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ [50].

Uma banda muito importante e que pode auxiliar na compreensão da alteração observada em todos os espectros a partir de 393 K trata-se de um modo vibracional de deformação da água, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ observado em 1716 cm^{-1} (Raman) e 1714 cm^{-1} (infravermelho) [59]. O desaparecimento dessa banda, a partir da referida temperatura, é um forte indício que a mudança esteja associada à saída da água da estrutura. Esta conclusão poderá ser ratificada com o estudo da região específica dos modos vibracionais da água onde os números de onda estão acima de 3400 cm^{-1} .

A figura 104 ilustra os espectros Raman (a) seguido dos gráficos do número de onda em função da temperatura. Os espectros no infravermelho estão representados na figura 105.

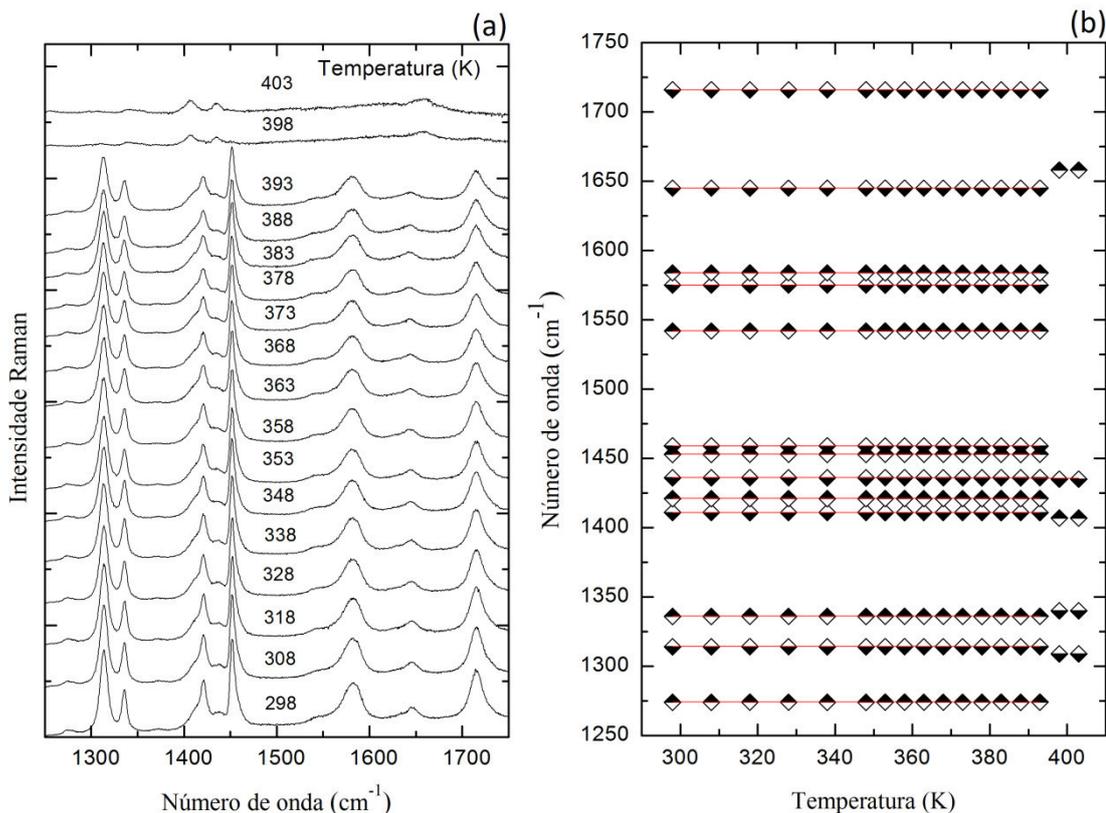


Figura 104- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1205 e 1750 cm⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

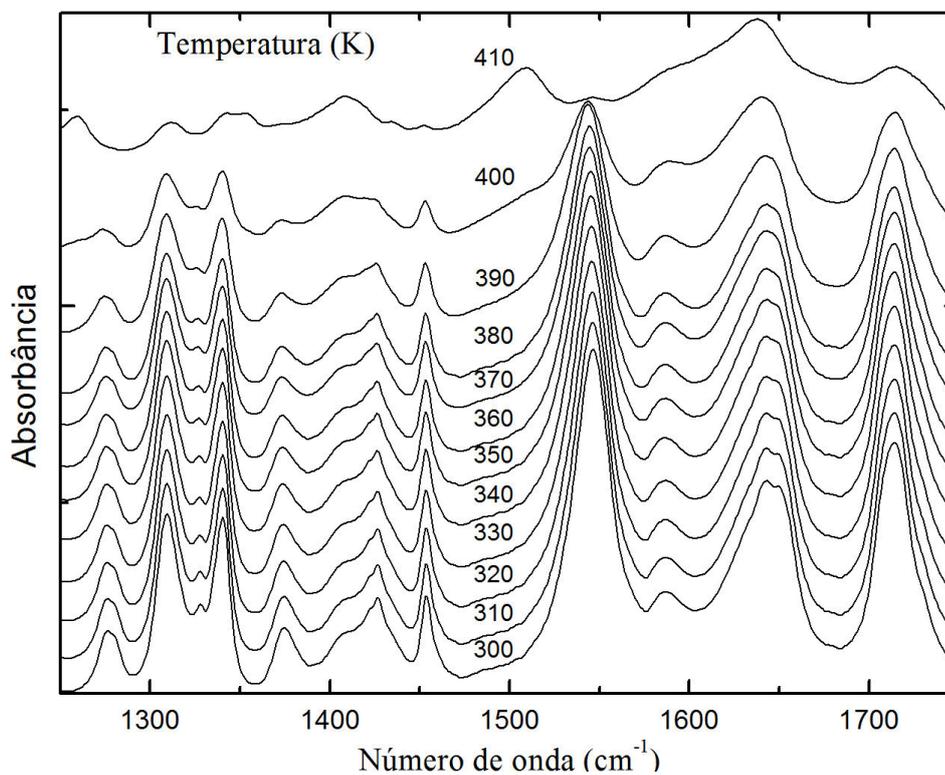


Figura 105 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 1205 e 1750 cm⁻¹.

7.3.5 Região espectral entre 2800 e 3050 cm^{-1}

Os modos identificados nesta região são todos de estiramento das unidades CH e CH_2 . As figuras 106 e 107 apresentam os espectros Raman e infravermelho, respectivamente.

As bandas em 2889 e 2934 cm^{-1} (Raman) e 2933 cm^{-1} (infravermelho) são modos vibracionais de estiramento simétrico do CH_2 , $\nu_s(\text{CH}_2)$ [37, 49, 67]. Os modos em 2964 e 2984 cm^{-1} (Raman) assim como em 2960 e 3008 cm^{-1} (infravermelho) correspondem às vibrações de estiramento antissimétrico do CH_2 , $\nu_a(\text{CH}_2)$ [37, 67, 68]. No infravermelho, em 2949 cm^{-1} e, no espalhamento Raman, em 2958 cm^{-1} , são modos atribuídos ao estiramento do CH, $\nu(\text{CH})$ [49].

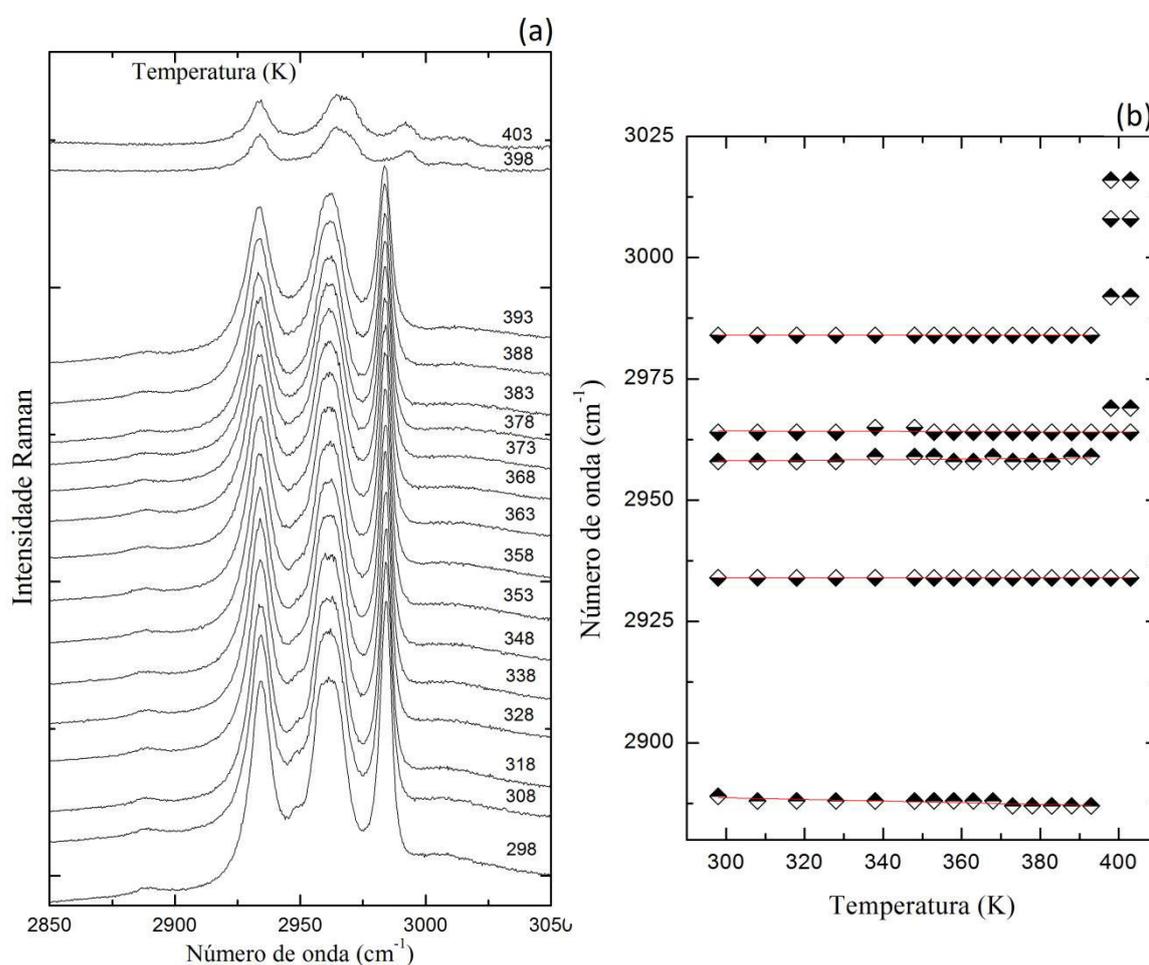


Figura 106 - Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

As bandas, tanto no Raman quanto no infravermelho, apresentaram o mesmo comportamento das outras regiões já descritas até aqui.

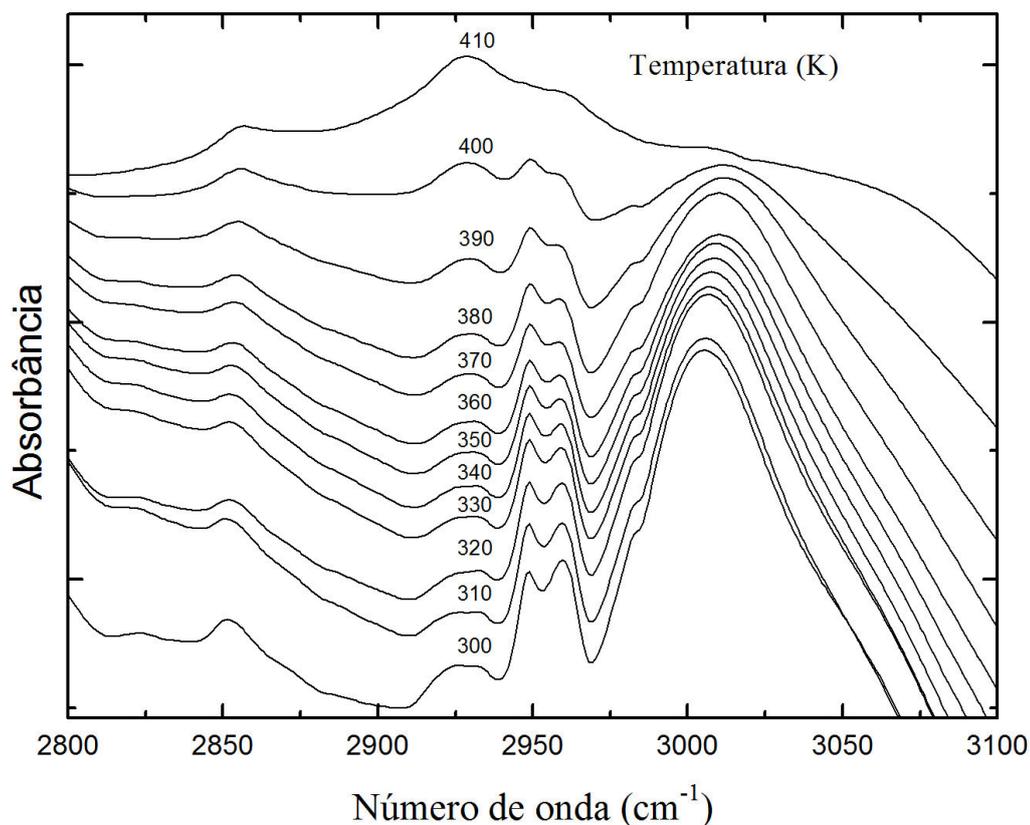


Figura 107 - Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 2800 e 3100 cm^{-1} .

7.3.6 Região espectral entre 3400 e 3650 cm^{-1}

Nesta região aparecem dois modos que são bem característicos da molécula de água [48,52], sendo ambos vibrações de estiramento, $\nu(\text{H}_2\text{O})$. Essas duas bandas foram identificadas no Raman em 3464 e 3572 cm^{-1} e, no infravermelho, em 3467 e 3571 cm^{-1} , à temperatura ambiente [49, 68].

A região estudada nesta seção apresentou outras alterações além daquelas já tipicamente observadas em experimentos envolvendo altas temperaturas, como a diminuição da intensidade seguida do aumento da largura das bandas.

Com a evolução do experimento observa-se o deslocamento da posição espectral das bandas para números de ondas superiores bem como o alargamento das mesmas, que podem relacionar-se ao amortecimento dos fônons [70].

A partir de 393 K, observa-se o desaparecimento dos dois modos, Raman e infravermelho. Não foi observado o surgimento de outras bandas, ou seja, nesta houve a saída

da água do cristal, gerando assim, uma reorganização dos modos ou uma transição conformacional das outras regiões. Esse desaparecimento se deu de forma irreversível.

Podemos assim afirmar que tal evento trata-se da saída da água da estrutura, observado em todas as regiões já descritas até aqui. Essa alteração é bastante expressiva, tendo em vista que cada molécula de água se liga a três moléculas do aminoácido, justificando assim a mudança conformacional verificada nos espectros. As figuras 108 e 109 comprovam a saída da água da estrutura.

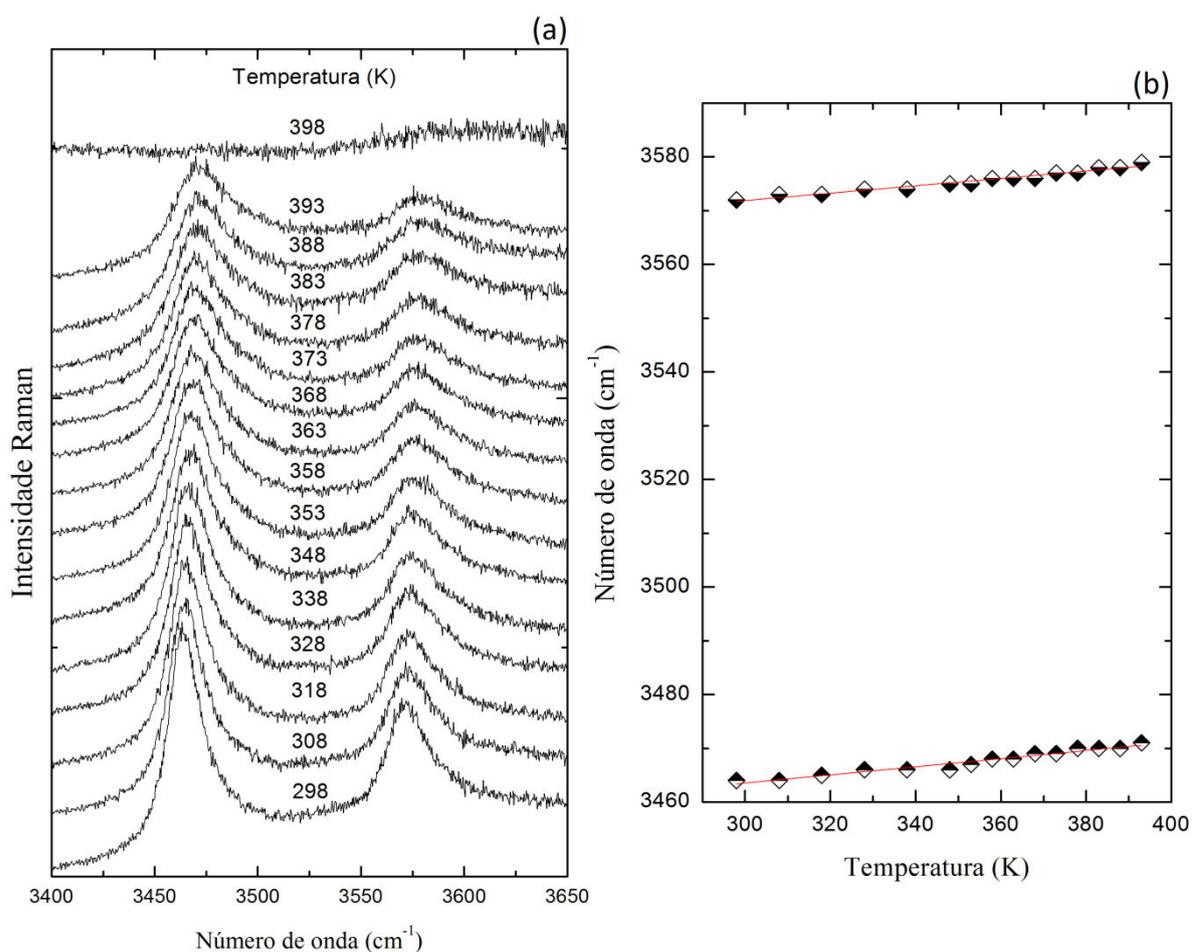


Figura 108- Espectros Raman do cristal de ácido DL-glutâmico monohidratado em função de diversas temperaturas na região espectral compreendida entre 2800 e 3050 cm⁻¹ (a) e o respectivo gráfico do número de onda *versus* temperatura (b).

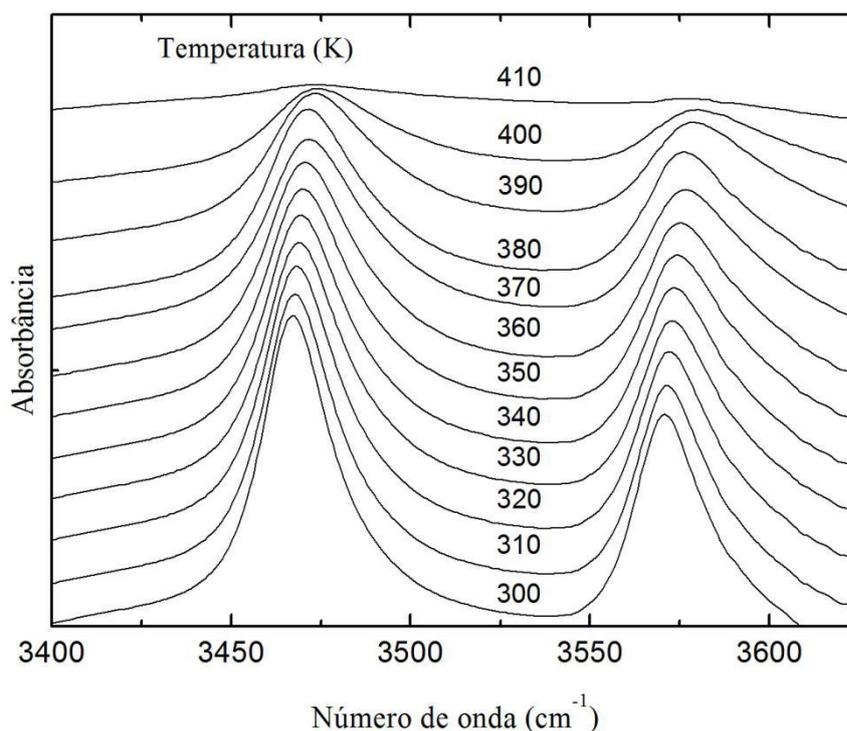


Figura 109- Espectros infravermelho do ácido DL-glutâmico monohidratado em função da temperatura na região espectral compreendida entre 3400 e 3650 cm^{-1} .

A tabela 12 representa os coeficientes dos ajustes das bandas descritas neste capítulo.

Tabela 12 - Frequência experimental obtida dos modos vibracionais da DL-valina à temperatura ambiente $\omega(298 \text{ K})$, à temperatura de 393 K, $\omega(393 \text{ K})$ e os respectivos ajustes lineares dados pela equação ($\omega = \omega_0 + \alpha \cdot T$) cujas dimensões são $\omega(\text{cm}^{-1})$, $\omega_0(\text{cm}^{-1})$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ e $T(\text{K})$.

$\omega(298 \text{ K})$	$\omega(393 \text{ K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
29	30	29	0,01796
41	40	41	-0,01306
60	61	60	0,00456
70	67	70	-0,02735
96	95	96	-0,01429
110	106	111	-0,04163
120	119	120	-0,01306
132	130	133	-0,022
186	183	187	-0,03673
216	212	187	-0,04408
230	225	230	-0,0502
256	250	256	-0,04952
319	317	319	-0,01796
404	397	404	-0,0498
483	482	482	-0,00327
494	497	495	0,01143
548	541	547	-0,04847
674	674	674	
771	771	771	
817	817	817	
856	856	856	

Tabela 12 - Continuação.

$\omega(298\text{ K})$	$\omega(393\text{ K})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$
919	919	919	
943	943	943	-0,0052
1004	1004	1004	
1033	1033	1033	
1094	1094	1094	
1160	1160	1160	
1196	1196	1196	
1274	1274	1274	
1314	1314	1314	
1336	1336	1336	
1411	1411	1411	
1421	1421	1421	
1436	1436	1436	
1453	1453	1453	
1459	1459	1459	
1542	1542	1542	
1575	1575	1575	
1584	1584	1584	
1645	1645	1645	
1716	1716	1716	
2889	2887	2889	-0,01673
2934	2934	2934	
2958	2959	2958	0,00571
2964	2964	2964	-0,0019
2984	2984	2984	
3464	3471	3461	0,0792
3572	3579	3570	0,06857

Fonte: dados da pesquisa.

7.4 Sobre a estrutura do ácido DL-glutâmico desidratado

Nesta seção trataremos da comparação entre os difratogramas do ácido DL-glutâmico anidro simulado com o do ácido DL-glutâmico experimental após a saída da água da estrutura. Na figura 110 podemos comparar o padrão de difração da amostra desidratada em 418 K com o da amostra anidra obtida por cristalização.

Embora as duas estruturas apresentem a mesma fórmula molecular, observa-se grande diferença entre os espectros, conforme ilustrado na figura 110. Essa diferença pode estar associada, dentre outros fatores, aos dois aminoácidos citados pertencerem as grupos de simetrias diferentes. O ácido DL-glutâmico monohidratado pertence ao grupo de simetria Pbc_a (ortorrômbico) [30], enquanto que, o ácido DL-glutâmico anidro pertence ao grupo P2₁/n (monoclínico) [71]. Como o nosso padrão obtido em 418 K é diferente do padrão reportado na referencia 71 acreditamos que a fase anidra obtida por aquecimento é diferente

da obtida por cristalização a partir de uma solução de etanol [71]. Este fato é bem interessante uma vez que Menezes (2011) e colaboradores investigaram a L-asparagina monohidratada em altas temperaturas obtiveram que a fase desidratada deste aminoácido por aquecimento é a mesma dos cristais obtidos por evaporação lenta [75].

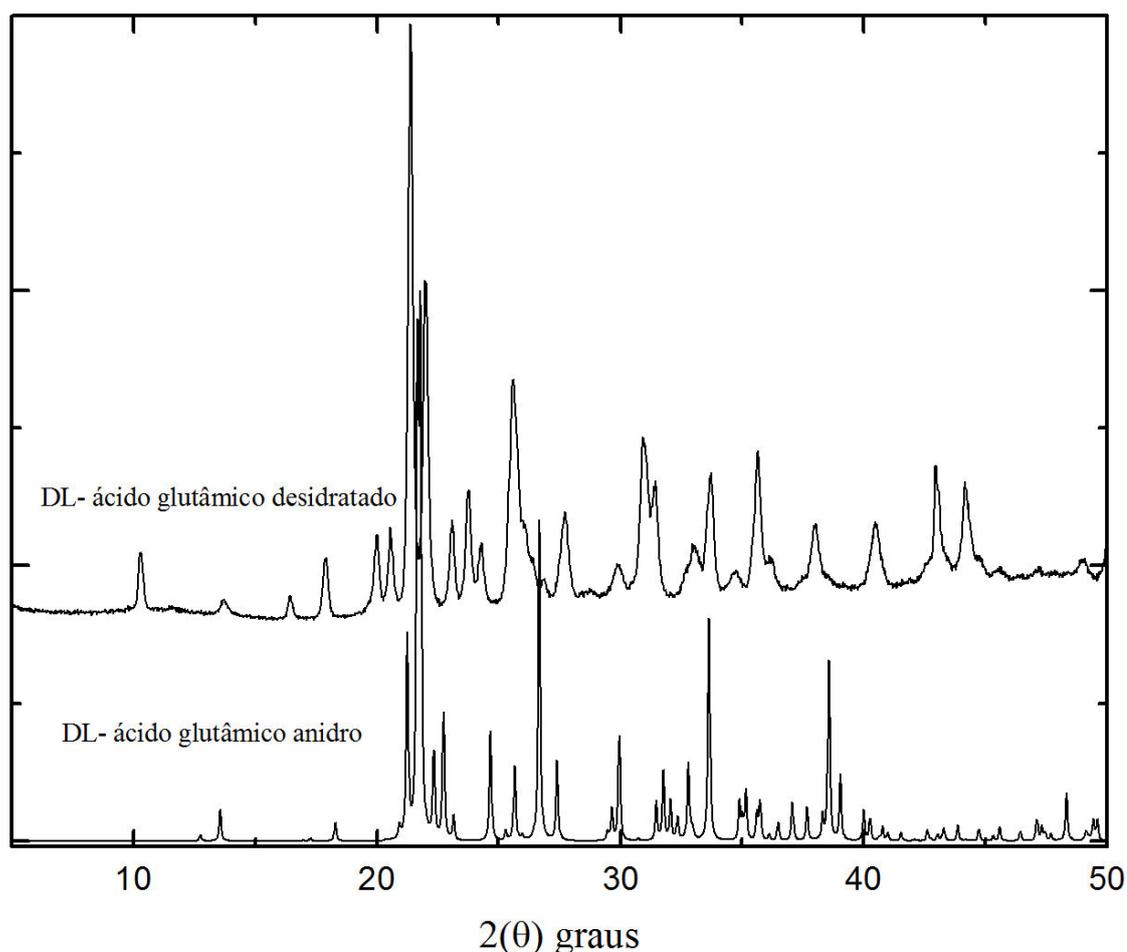


Figura 110 - Difratograma comparativo em o ácido DL-glutâmico anidro e o desidratado.

7.5 Sobre a transição e comparação com outros aminoácidos

Outros aminoácidos hidratados já foram investigados variando o parâmetro temperatura. Medidas de espectroscopia Raman mostraram que a L-histidina.HCl.H₂O apresenta uma transição de fase entre 380 e 390 K [76], valor bem abaixo do registrado para o ácido DL-glutâmico.

Recentemente observou-se que a L-lisina.2H₂O [77] apresenta uma transição de fase em valores ainda mais baixos, entre 323 e 328 K. No caso da L-histidina.HCl.H₂O o autor não

faz menção à saída da água da estrutura, e nem apresenta os espectros na região dos estiramentos da água, mas acreditamos que esta transição se deve sim à desidratação da amostra assim como observado na L-lisina.2H₂O.

A L-arginina dihidratada também apresentou uma transição de fase referente à saída de água da estrutura entre 318 e 333 K. Podemos tentar entender a variação nos valores das transições em termos da estrutura das amostras estudadas. No caso da L-lisina dihidratada temos ligações de hidrogênio entre moléculas de água, que são mais fracas que ligações entre a molécula de água e a molécula do aminoácido, assim são mais facilmente modificadas e permitem a saída da água da estrutura do cristal com mais facilidade. A L-lisina apresenta duas moléculas de água para cada molécula do aminoácido. Para a estabilização da estrutura ocorre a ligação de hidrogênio entre moléculas de água [77]. Na L-arginina dihidratada a estrutura é ainda mais fácil de ser modificada uma vez que cada molécula de água faz duas ligações com moléculas de água e apenas uma com o aminoácido. Oliveira, [78], reportou que num intervalo de 15 K pode haver uma superposição de fase e que as moléculas de água ocupariam sítios não equivalentes. Nas medidas de Oliveira foi observado o desdobramento de um dos modos de estiramento. Em nosso caso a fig. 108 (b) mostra que não há desdobramento de modos que sugeriram que as moléculas de água passassem a ocupar sítios não equivalentes e também observamos que o comportamento da frequência dos estiramentos da água é praticamente linear.

Em cristais de L-asparagina monohidratada também observam-se alterações. Estas mudanças são indícios que este aminoácido também sofre um transição de fase em altas temperaturas, neste caso em 363 K [79].

As formas α e β do L-ácido glutâmico foram investigadas através de medidas térmica e verificou-se que suas estruturas são estáveis até a decomposição das amostras em 473 e 463 K, respectivamente.

Na estrutura do ácido DL-glutâmico cada molécula de água faz ligações com três moléculas diferentes do aminoácido e nenhuma com moléculas de água, desta forma as moléculas ficam mais ligadas à estrutura e necessitam de temperaturas bem mais altas para saírem.

7.6 Conclusões

Neste capítulo analisamos o comportamento do ácido DL-glutâmico monohidratado submetido a experimentos envolvendo altas temperaturas.

O difratograma do pó do cristal do aminoácido sinalizou uma alteração no padrão dos picos a partir de 273 K. Esta mudança foi verificada pela perda percentual de massa no experimento de TG e, verificada mediante proporções, tratar-se da perda de água da amostra.

A partir da temperatura de 393 K verificou-se uma alteração no perfil dos espectros mediante o desaparecimento de alguns modos e do surgimento de outros. Esta mudança foi comprovada a partir do desaparecimento das bandas de vibração de estiramento da água localizadas entre 2800 e 3600 cm^{-1} .

A saída da água é um evento bastante expressivo uma vez que cada molécula de H_2O se liga, por meio de ligações de hidrogênio, a três moléculas do aminoácido, provocando assim uma reorganização das moléculas que comporá a nova célula unitária. Essa mudança de conformação ocorreu de forma irreversível.

8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

8.1 Conclusões

Como conclusões deste trabalho podemos citar:

- Cristais de DL-valina e ácido DL-glutâmico foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente e suas estruturas foram determinadas por difração de raios-X e refinamento Rietveld.
- Os espectros Raman e infravermelho das duas amostras foram obtidos em temperatura ambiente e uma classificação tentativa dos modos de vibração foi proposta para ambas as amostras.
- Medidas de espectroscopia Raman e infravermelho, além de difração de raios-X indicaram que a estrutura da DL-valina manteve-se estável no intervalo entre 297 e 42 K. Não houve indícios de mudanças conformacionais das moléculas nem alterações nas ligações de hidrogênio;
- Em baixas temperaturas o ácido glutâmico na forma DL sofre uma transição de fase estrutural em torno 180 K, segundo os resultados obtidos por espectroscopia Raman e infravermelho e difração de raios-X;
- Variando a temperatura entre 42 e 475 K a DL-valina também mostrou ser estável. A decomposição da amostra ocorreu em 546 K;
- Já a amostra hidratada de ácido DL-glutâmico quando submetida a altas temperaturas apresentou uma transição de fase estrutural entre 373 e 393K devida a saída de água de sua estrutura. Estes resultados são suportados por medidas de DSC, TG, difração de raios-X e espectroscopias Raman e infravermelho.

8.2 Perspectivas

A fim de melhorar a compreensão dos resultados já obtidos cremos que seja necessário repetir as medidas de espectroscopia Raman e de difração de raios-X em baixas temperaturas na amostra de ácido DL-glutâmico com menores variações para que possamos verificar se a transição realmente ocorre no intervalo de 65 K ou se ocorrem duas transições.

Pretendemos realizar cálculos *ab initio* para a molécula e a célula unitária do ácido glutâmico na forma DL para obtermos com maior exatidão a classificação dos modos normais de vibração.

Futuramente também pretendemos realizar medidas Raman e difração de raios-X em altas pressões no cristal de ácido DL-glutâmico.

APÊNDICE A

Na tabela 13 apresentamos a lista dos vinte aminoácidos que compõem as proteínas.

Tabela 13 - Relação dos vinte aminoácidos protéicos ilustrando os nomes, siglas, símbolos, fórmula molecular, radical e estrutura tridimensional.

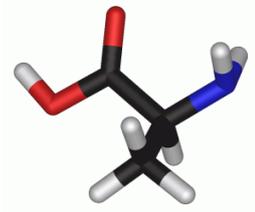
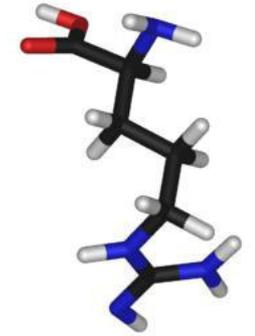
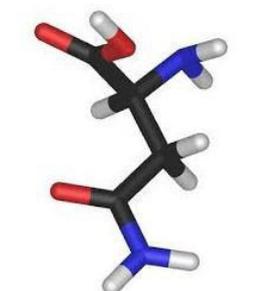
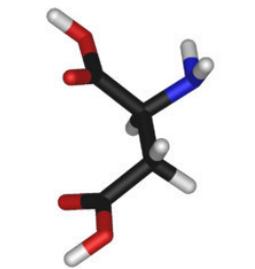
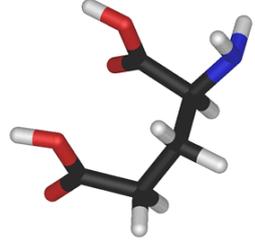
Alanina	Ala - A	$C_3H_7NO_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
Arginina	Arg - R	$C_6H_{14}N_4O_2H_{15}$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	
Asparagina	Asn - N	$C_4H_8N_2O_3$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \end{array} $	
Ácido Aspártico	Asp - D	$C_4H_7NO_4$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array} $	
Ácido Glutâmico	Glu - E	$C_5H_9NO_4$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array} $	

Tabela 13 - Continuação.

Cisteína	Cys - C	$C_3H_7NO_2S$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array} $	
Fenilalanina	Phe - F	$C_9H_{11}NO_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	
Glicina	Gly - G	$C_2H_5NO_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	
Glutamina	Gln - Q	$C_5H_{10}N_2O_3$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} $	
Histidina	His - H	$C_6H_9N_3O_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	
Isoleucina	Ile - I	$C_6H_{13}NO_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	

Tabela 13 - Continuação.

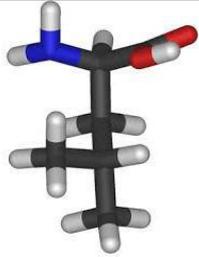
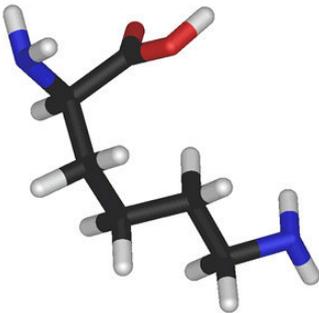
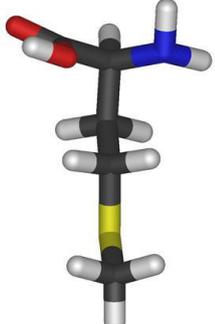
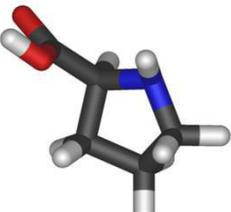
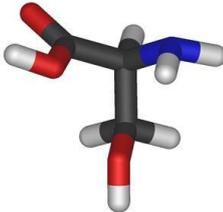
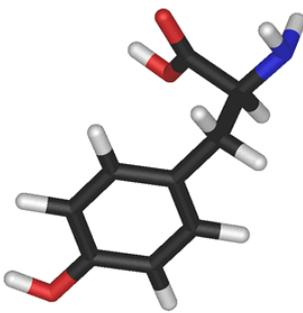
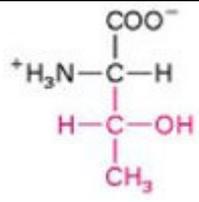
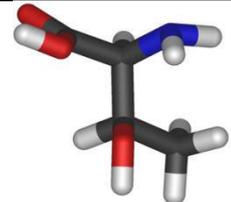
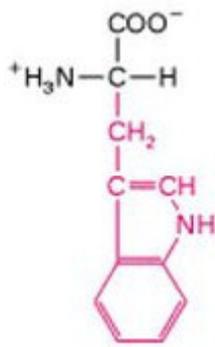
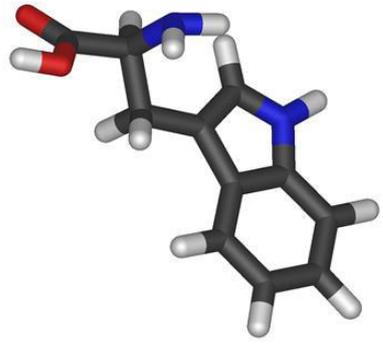
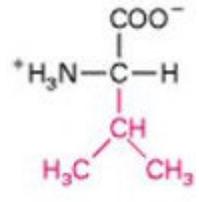
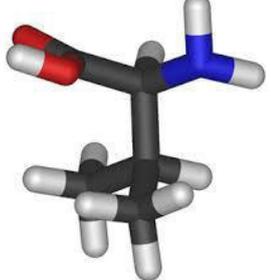
Leucina	Leu - L	$C_6H_{13}NO_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	
Lisina	Lys - K	$C_6H_{14}N_2O_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} $	
Metionina	Met - M	$C_5H_{11}NO_2S$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
Prolina	Pro - P	$C_5H_9NO_2$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_1\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} $	
Serina	Ser - S	$C_3H_7NO_3$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	
Tirosina	Tyr - Y	$C_9H_{11}NO_3$	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ ^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	

Tabela 13 - Continuação.

Treonina	Thr - T	$C_4H_9NO_3$		
Triptófano	Trp - W	$C_{11}H_{12}N_2O_2$		
Valina	Val - V	$C_5H_{11}NO_2$		

Fonte: autor.

APÊNDICE B

Neste apêndice apresentamos a referência de uma publicação relacionada à parte da pesquisa desenvolvida no trabalho de tese.

Journal of Molecular Structure 1127 (2017) 419–426

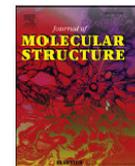


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>



Infrared and Raman spectroscopy and DFT calculations of DL amino acids: Valine and lysine hydrochloride



F.M. Paiva , J.C. Batista , F.S.C. Rêgo , J.A. Lima Jr. , P.T.C. Freire , F.E.A. Melo ,
J. Mendes Filho , A.S. de Menezes , C.E.S. Nogueira

REFERÊNCIAS

- [1]. D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger principles of biochemistry*. 6th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2013.
- [2]. G. Dovbeshko, L. Berezinski, *Low frequency vibrational spectra of some amino acids*. Journal of Molecular Structure, 1998. 450: p. 121-128.
- [3]. P. Dhanasekaran, K. Srinivasan, *Studies on the growth, structural, thermal, mechanical and optical properties of the semi organic nonlinear optical crystal L-glutamic acid hydrobromide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. 74(7): p. 934-942.
- [4]. D. Kalaiselvi, R.M. Kumar, R. Jayavel, *Crystal growth, thermal and optical studies of semi organic nonlinear optical material: L-lysine hydrochloride dihydrate*. Materials Research Bulletin, 2008. 43(7): p. 1829-1835.
- [5]. N. Rani, N. Vijayan, K. Thukral, K.K. Maurya, D. Haranath, G. Bhagavannarayana, S. Verma, M. A. Wahab, *Crystalline perfection, optical and third harmonic generation analyses of non-linear optical single crystal of L-lysine acetate*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013. 105: p. 192-199.
- [6]. H. Susi, D.M. Byler, *Vibrational Analysis of L-Alanine and Deuterated Analogs*. Journal of Molecular Structure, 1980. 63(1): p. 1-11.
- [7]. J.M. de Souza, R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, D.W. Jones, *Raman spectra of deuterated taurine single crystals*. Spectrochimica Acta Parte A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. 61(7): p.1525-1527.
- [8]. J. Casado, J.T.L. Navarrete, F.J. Ramirez, *Infrared and Raman-Spectra of L-Asparagine and L-Asparagine-D(5) in the Solid-State*. Journal of Raman Spectroscopy, 1995. 26(11): p. 1003-1008.
- [9]. I.C.V. Bento, P.T.C. Freire, R.R.F. Bento, V. Lemos, F.E.A. Melo, L. Mendes Filho, P.S. Pizani, A.J.D. Moreno, *High-temperature Raman spectroscopy of monohydrated L-asparagine: Cr³⁺*. Journal of Raman Spectroscopy, 2006. 37(12): p. 1393-1397.
- [10]. Y. Ke, J. Zhao, U.H. Verkerk, A.C. Hopkinson, K.W. Siu, *Histidine, Lysine, and Arginine Radical cations: isomer control via the choice of Auxiliary ligante (L) in the Dissociation of [Cu(L)(amino acid)] complexes*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. 111: p. 14318-14328.
- [11]. B.L. Silva, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, M.A. Pimenta, M.S.S. Dantas, *High-pressure raman spectra of L-threonine crystal*. Journal of Raman Spectroscopy, 2000. 31(6): p. 519-522.
- [12]. P.F. Façanha Filho, P.T.C. Freire, K.C.V. Lima, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, P.S. Pizani, *High Temperature Raman Spectra of L-Leucine Crystals*. Brazilian Journal of Physics, 2008. 38: p. 131-137.

- [13]. A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, M.A.A. Silva, I. Guedes, J. Mendes Filho, *Pressure-induced phase transitions in monohydrated L-asparagine aminoacid crystals*. Solid State Communications, 1997. 103(12): p. 655-658.
- [14]. J.A. Lima Jr, P.T.C. Freire, R.J.C. Lima, A.J.D. Moreno, J. Mendes Filho, F. E.A. Melo, *Raman scattering of L-valine crystals*. Journal of Raman Spectroscopy, 2005. 36(11): p. 1076-1081.
- [15]. J.D. Bernal, *The crystal structure of the natural amino acids and related compounds*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 1931. 78: p. 363-369.
- [16]. C. Murli, S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, *α -Glycine under high pressures: a Raman scattering study*. Physica B: Condensed Matter, 2003. 339(1): p. 23-30.
- [17]. S.V. Goryainov, E.N. Kolesnik, E. Boldyreva, *A reversible pressure-induced phase transition in beta-glycine at 0.76 GPa*. Physica B: Condensed Matter, 2005. 357(3-4): p. 340-347.
- [18]. S.V. Goryainov, E.V. Boldyreva, E.N. Kolesnik, *Raman observation of a new (f) polymorph of glycine?* Chemical Physics Letters, 2006. 419: p. 496-500.
- [19]. J.A. Lima Jr., P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, V. Lemos, José Filho, P.S. Pizani, *High pressure Raman spectra of L-methionine crystal*. Journal of Raman Spectroscopy, 2008. 39: p. 1356-1363.
- [20]. W.D.C. Melo, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, J.A. Lima Jr., W. Paraguassu, *Raman spectroscopy of d-methionine under high pressure*. Vibrational Spectroscopy, 2014. 72: p. 57-61.
- [21]. G.O.M. Gusmão, *Propriedades espectroscópicas e térmicas da DL-metionina*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2014. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [22]. B.A. Kolesov, V.S. Minkov, E.V. Boldyreva, T.N. Drebuschak, *Phase Transitions in the Crystals of l- and dl-Cysteine on Cooling: Intermolecular Hydrogen Bonds Distortions and the Side-Chain Motions of Thiol-Groups. I. l-Cysteine*. Journal of Physical Chemistry B, 2008. 112(40): p. 12827-12839.
- [23]. F.S.C. Rêgo, J.A. Lima Jr., P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, A. Polian, *Raman spectroscopic study of DL valine under pressure up to 20GPa*. Journal of Molecular Structure, 2016. 1119: p. 220 - 225.
- [24]. N.A. Tumanov, E.V. Boldyreva, *X-ray diffraction and Raman study of DL-alanine at high pressure: revision of phase transitions*. Acta Crystallographica Section B, 2012. 68: p.412-423.
- [25]. B.T.O. Abagaro, P.T.C. Freire, J.G. Silva, F.E.A. Melo, J.A. Lima Jr., J. Mendes Filho, P.S. Pizani, *High pressure Raman scattering of DL-leucine crystals*. Vibrational Spectroscopy, 2013. 66: p. 119-122.

- [26]. C.H. Gorbitz, *Solid-State Phase Transitions in DL-Norvaline Studied by Single-Crystal X-ray Diffraction*. Journal of Physical Chemistry B, 2011. 115: p. 2447- 2453.
- [27]. S.J. Coles, T. Gelbrich, U.J. Griesser, M.B. Hursthouse, M. Pitak, T. Threlfall, *The Elusive High Temperature Solid-State Structure of D,L-Norleucine*. Crystal Growth & Design, 2009. 9: p. 4610-4612.
- [28]. M. Mallikarjunan, S.R. Thyagaraja, *Crystal Structure of dl-valine*. Acta Crystallographica Section B, 1969. 25: p. 296 - 303.
- [29]. B. Dallus, C.H. Görbitz, *Triclinic Form of DL-valine*. Acta Crystallographica Section C, 1996. 52: p. 1759-1761.
- [30]. Z. Ciunik, T. Glowiak, *DL-Glutamic Acid Monohydrate, C₅H₉NO₄·H₂O*. Acta Crystallographica Section C, 1983. 39: p. 1271 - 1273.
- [31]. J.H. da Silva, J.A. Lima Jr., P.T.C. Freire, V. Lemos, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, P.S. Pizani, J. Fischer, B. Klemke, H.N. Bordallo, *Raman spectroscopy and inelastic neutron scattering study of crystalline L-valine*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. 21(41): 415404.
- [32]. J.H. da Silva, *Propriedades Vibracionais em Cristais de L-valina a altas temperaturas e pressão*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2007. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [33]. C.R. Fernandes, *Espectroscopia Raman e Infravermelho em cristais de aminoácidos*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2015. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [34]. W.Q. Wang, G. Yan, W. Zhe-Ming, Y. Ghun-Hua, *Crystal structure of D-valine at the Temperature of 293, 270, 223 e 173K*. Journals of Structural Chemistry, 2003. 22(5): p. 539 - 543.
- [35]. Y. Hongshun, L. Fengming, W. Wenqing, S. Xiangrong, Z. Zhizhong, S. Lei, C. Zhaojia, *Possible Transition in D-valine and L-valine Singles Crystals Sample*. Chinese Physics Letter, 1995. 12(5): p. 297 - 300.
- [36]. C. Murli, R. Vasanthi, S.S. Sharma, *Raman spectroscopic investigations of DL-serine and DL-valine under pressure*. Chemical Physics, 2006. 311: p. 77 - 84.
- [37]. J.T.L. Navarrete, V. Hernández, F.J. Ramires, *Vibrational Spectra of [¹⁵N]Glutamic Acid and [²H₄]Glutamic Acid*. Journal Raman Spectroscopy, 1994. 25: p. 861 - 867.
- [38]. F.S.C. Rêgo. *Medidas de Espectroscopia Raman em cristais de DL-valina a altas pressões*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, 2015. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [39]. C.L. Lima, *Estudo espectroscópico de materiais: a múltipla aplicabilidade da espectroscopia Raman na caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de*

sódio, e óxidos nanomoldados. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2011. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.

- [40]. B. Dawson, A. McL Mathieson, *The crystal structures of some α -amino acids. A preliminary X-ray examination*. *Acta Crystallographica*, 1951. 4(5): p. 475-477.
- [41]. H.M. Guo, H.W. Liu, Y.L. Wang, H.J. Gao, Y. Gong, H.Y. Jiang, W.Q. Wang, *Surface structures of DL-valine and L-alanine crystals observed by atomic force microscopy at a molecular resolution*. *Surface Science*, 2004. 552: p. 70- 76.
- [42]. D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *Normal mode determination in crystals*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1981. 10: p. 253-290.
- [43]. A. Altamore, C. Cuocci, C. Giacobozzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *Journal of Applied Crystallography*, 2013. 46(4): p. 1231 - 1235.
- [44]. S.T. Rao. *Refinement of DL-aspartic acid*. *Acta Crystallographica Section B*, 1973. 29(8): p. 1718-1720.
- [45]. J.L. Derissen, H.J. Endeman, A.F. Peerdeman, *The crystal and molecular structure of L-aspartic acid*. *Acta Crystallographica Section B*, 1968. 24(10): p. 1349-1354.
- [46]. M.S. Lehmann, A.C. Nunes, *A short hydrogen bond between near identical carboxyl groups in the α -modification of L-glutamic acid*. *Acta Crystallographica Section B*, 1980. 36 (7): p. 1621-1625.
- [47]. A. Pawlukoje, L. Bobrowicz, I. Natkaniec, J. Leciejewicz, *The IR Spectroscopy of Amino-Acids - L-Valine and DL-Valine*. *Spectrochimica Acta Part A*, 1995. 51: p. 303-308.
- [48]. A.M. Petrosyan, V.V. Ghazaryan, *Vibrational spectra of L-lysine monohydrochloride dihydrate and its two anhydrous forms*. *Journal of Molecular Structure*, 2009. 917: p. 56-62.
- [49]. P. Dhamelincourt, F.J. Ramirez, *Polarized Micro-Raman and Fourier-Transform Infrared-Spectra of L-Glutamic Acid*. *Journal Raman Spectroscopy*, 1991. 22: p. 577-582.
- [50]. M. Chhiba, P. Derreumaux, G. Vertgoten, *The use of the SPASIBA spectroscopic potential for reproducing the structures and vibrational frequencies of a series of acids: acetic acid, pivalic acid, succinic acid, adipic acid and L-glutamic acid*. *Journal of Molecular Structure*, 1994. 317: p. 171- 184.
- [51]. K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, T. Uno, *Polarized Raman-Spectra and Inter-Molecular Potential of L-Alanine Crystal*. *Spectrochimica Acta Part A*, 1978. 34: p. 909-914.

- [52]. A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, I. Guedes, F.E.A. Melo, J. Mendes, J.A. Sanjurjo, *Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine*. Brazilian Journal of Physics, 1990. 29: p.380-387.
- [53]. D. Kalaiselvi, R.M. Kumar and R. Jayavel, *Crystal growth, thermal and optical studies of semi organic nonlinear optical material: L-lysine hydrochloride dihydrate*. Materials Research Bulletin, 2008. 43: p.1829-1835.
- [54]. J.T. López Navarrete, V. Hernández, F.J. Ramirez, *Vibrational study of aspartic acid and glutamic acid dipeptides*. Journal of Molecular Structure, 1995. 348: p.249-252.
- [55]. S. Jarmelo, I. Reva, M. Rozenberg, P.R. Carey, R. Fausto, *Low-temperature infrared spectra and hydrogen bonding in polycrystalline DL-serine and deuterated derivatives*. Vibrational Spectroscopy, 2006. 41: p. 73-82.
- [56]. B.L. Silva, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, I. Guedes, M.A.A. Silva, J. Mendes, A.J.D. Moreno, *Polarized Raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in L-threonine crystals*. Brazilian Journal Physics, 1998. 28: p. 19-24.
- [57]. E. Ramachandran, S.S. Natarajan. *XRD, thermal and FTIR studies on gel grown DL-Phenylalanine crystals*. Crystal Research and Technology, 2007. 42: p. 617 – 620.
- [58]. P.F. Façanha Filho, P.T.C. Freire, K.C.V. Lima, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, *High Temperature Raman Spectra of L-Leucine Crystals*. Brazilian Journal of Physics, 2008. 38: p.131-137.
- [59]. I.V.C. Bento, P.T.C. Freire, F.A. Melo, J. Mendes Filho, A.J.D. Moreno, M.R. Joya, P.S. Pisani, *High temperature phase transition in monohydrated L-asparagine crystal*. Solid State Communications, 2007. 141: p. 29-32.
- [60]. W. Wang, X. Sheng, H. Yang, Z. Zhuang, F. Lou, Z. Chen, *Low temperature specific heat anomaly of D-valine*. Journal of Biological Physics, 1994. 20: p. 247-252.
- [61]. C. C. P. da Silva, F. T. Martins, S. B. Honorato, N. Boechat, A. P. Ayala, J. Ellena, *Triple Structural Transition below Room Temperature in the Antifilarial Drug Diethylcarbamazine Citrate*. Crystal Growth & Design, 2010. 10(7): p. 3094-3101.
- [62]. R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, R. L. Moreira, *Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal*. Journal of Raman Spectroscopy, 2001. 32(9): p. 751-759.
- [63]. C. Luz-Lima, J.A. Borges, J.V.B. Moura, G.S. Pinheiro, B.C. Viana, J. Mendes Filho, *α -L-Glutamic acid under high pressure: Phase transitions studied by Raman spectroscopy*. Journal of Vibrational Spectroscopy, 2016. 86: p. 343-349.
- [64]. P.F. Façanha Filho, *Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2007. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.

- [65]. R.O. Holanda, *Propriedades vibracionais de L-glutamina sob altas pressões e sob altas temperaturas*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, 2010. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [66]. A.S. Sabino, *Espectroscopia Raman em cristais de L-valina deuterada e L-isoleucina sob altas pressões*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2010. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [67]. F.J. Ramírez, J.T. López Navarrete, *Force field and coordinate calculations for glutamic acid*. *Spectrochimica Acta Part A*, 1995. 51(2): p. 293-302.
- [68]. J.T. López Navarrete, L. Bencivenni, F. Ramondo, V. Hernández and F. J. Ramírez, *Structural and spectroscopical study of glutamic acid in the non-zwitterionic form*. *Journal of Molecular Structure*, 1995. 330: p. 261 - 266.
- [69]. J.T. López Navarrete, J.J. Quirante, F.J. Ramirez, *Harmonic force field for amino acid L-glutamine by MNDO semiempirical method*. *Journal of Molecular Structure*, 1993. 294: p. 49 - 52.
- [70]. J.A.F. Silva, *Propriedades vibracionais da L-asparagina monohidratada sob pressões até 30GPa*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2012. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [71]. J.D. Dunitz, W.B. Schweizer, *Anhydrous DL-glutamicacid*. *Acta Crystallographica Section C*, 1995. 51: p. 1377 - 1379.
- [72]. V.S. Minkov, A.S. Krylov, E.V. Boldyreva, S.V. Goryainov, S.N. Bizyaev, A.N. Vtyurin, *Pressure-Induced Phase Transitions in Crystalline L-and DL-Cysteine*. *Physical Chemistry Chemical Physics Section B*, 2008. 112 (30): p. 8851 - 8854.
- [73]. J.C. Lima, P.T.C. Freire, J. M. Sasaki, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, *Temperature-dependent Raman study of L-arginine hydrochloride monohydrate single Crystal*. *Journal. Raman Spectroscopy*, 2002. 33: p. 625 - 630.
- [74]. A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, M.A.M. Nogueira, J.M.A. Almeida, M.A.R. Miranda, C.M.R. Remedios, J. M. Sasaki, *Low- temperature Raman spectra of monohydrated L-asparagine crystals*. *Journal Raman Spectroscopy*, 2004. 35: p. 236–241.
- [75]. A. S. Menezes, F.M. Ardito, A.O. Santos, A.J.D. Moreno, R.J.C Lima, M. A. Hayashi, I.P. Cardoso, *Characterization of the time-dependent -asparagine monohydrate crystal phase transition*. *Journal of Applied Crystallography*, 2011. 44: p. 954-957.
- [76]. F. M. Almeida, *Propriedades Vibracionais do Cristal de L-histidina Hidroclorida Monohidratada*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, 2002. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.

- [77]. J.C. Batista, *Estudo da propriedades vibracionais e estruturais dos cristais monocloridratode L-isina dihidratada e monocloridrato de DL-lisina*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 2016. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [78]. R.O. Gonçalves, *Espalhamento Raman polarizado em cristais de L-arginina.HCl.H₂O e estudo da L-arginina.2H₂O sob altas pressões e sob altas temperaturas*. Tese de Doutorado, 2012. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
- [79]. I.C.V. Bento, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, A.J.D. Moreno, M.R. Joya, P.S. Pizani, *High temperature phase transition in monohydrated L- asparagine crystal*. Solid State Communications, 2007. 141: p. 29–32.
- [80]. A.J.D. Moreno, *Estudo de transições de fase por espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina morohidratada*. Tese de Doutorado. Departamento de Física, 1996. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.