

Calebe de Andrade Alves

***Espectroscopia Vibracional em Ácido L-glutâmico
sob altas temperaturas***

Fortaleza - CE, Brasil

Dezembro de 2010

Calebe de Andrade Alves

***Espectroscopia Vibracional em Ácido L-glutâmico
sob altas temperaturas***

Monografia apresentada à Coordenação do
Curso de Física da Universidade Federal do
Ceará, como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador:

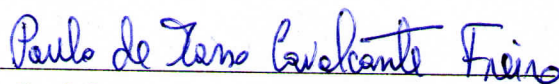
Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

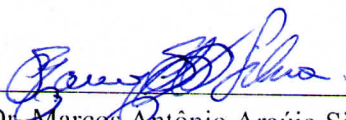
Fortaleza - CE, Brasil

Dezembro de 2010

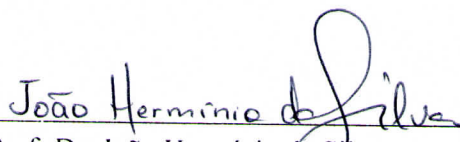
Monografia de Projeto Final de Graduação (Bacharelado em Física) da Universidade Federal do Ceará, sob o título "*Espectroscopia Vibracional em Ácido L-glutâmico sob altas temperaturas*", defendida por Calebe de Andrade Alves e aprovada em Dezembro de 2010, em Fortaleza, Estado do Ceará, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Orientador
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. João Hermínio da Silva
Universidade Federal do Ceará - Cariri

Dedicatória

Ao Senhor meu Deus, que me permitiu chegar até aqui
e fomenta no meu coração o desejo de chegar mais longe.

Ele é Quem opera em mim tanto o querer
como o realizar, segundo a Sua boa vontade (Fp 2.13).

Aos meus pais, Francisco Orlando e Catarina Maria,
pelo amor e apoio incondicionais.

Tudo o que eu tenho devo a eles.

Agradecimentos

A Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida e pelas conquistas nela realizadas;

Aos meus pais, por terem me apoiado incansavelmente durante todo o tempo em que me dediquei ao curso de Bacharelado em Física. Ao meu irmão caçula e melhor amigo, Judá, pela compreensão nos momentos em que não pude dar a ele a devida atenção;

Ao professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela orientação e incentivo durante o período em que tive a honra de ser seu aluno de Iniciação Científica, inclusive enquanto escrevi esta monografia;

Aos alunos de Doutorado Gardênia Pinheiro e Cleânio Lima, com quem pude aprender muito sobre os equipamentos de laboratório e programas para a manipulação dos dados obtidos. Sem a ajuda deles a composição deste trabalho teria sido muito mais difícil;

Ao Dr. José Alves pelo auxílio que me deu nas medidas de Espectroscopia Raman incluídas neste trabalho;

Aos professores Dr. Marcos Antônio Araújo Silva e Dr. João Hermínio da Silva, por terem aceitado participar da banca examinadora;

A todos os colegas do curso de Bacharelado, que tornaram esses quatro anos muito mais agradáveis e nunca se recusaram a ajudar uns aos outros. Em especial ao César, que me auxiliou em alguns dos gráficos incluídos nesta monografia, e ao Rilder, que me ajudou com o programa que usei para escrevê-la.

Aos amigos e irmãos da Igreja Batista Ebenézer, da qual me alegro muito em fazer parte, por sempre torcerem e orarem por mim. Em especial aos queridos Fabrício, Anistela e Paulinha, amigos com quem sempre posso compartilhar meus temores e alegrias.

À minha avó Francisca e aos meus tios Chico, Leirte, Bete, Ceci e a todos os outros, pelas palavras de incentivo que tanto me animam. Em particular à tia Bel, que foi a única a entender o meu tema.

Finalmente, ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“A educação é a descoberta progressiva da nossa ignorância.”

Will Durant

Resumo

Neste trabalho investigou-se um dos 20 aminoácidos que compõem as proteínas encontradas nos seres vivos, o ácido L-glutâmico ($C_5H_9NO_4$), por espectroscopia Raman. A região espectral estudada foi a de números de onda entre 15 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} . As amostras usadas são em forma de pó, constituído por policristais. O cristal de ácido L-glutâmico apresenta polimorfismo, podendo ocorrer em uma de duas formas, denominadas α e β , e através dos espectros Raman obtidos verificou-se que os cristais usados são da forma β . Foi feita uma classificação tentativa dos modos normais de vibração do ácido L-glutâmico baseado em outros estudos sobre aminoácidos cristalinos disponíveis na literatura. Também foram realizadas medidas de Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), para obter informações sobre as propriedades térmicas do material. Estas medidas indicaram que o ácido L-glutâmico apresenta uma grande estabilidade térmica até a temperatura de aproximadamente 460K, na qual ele se decompõe. Finalmente, foram feitas medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas (de 298K até 455K) que permitiram confirmar que não há evidência de transição de fase quando se eleva a temperatura do material até a sua temperatura de decomposição.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 11
2	Fundamentos teóricos	p. 12
2.1	O efeito Raman	p. 12
2.1.1	Interação entre luz e matéria e espectroscopia	p. 12
2.1.2	Descrição clássica do Efeito Raman	p. 13
2.2	Vibrações Moleculares	p. 16
2.2.1	Modos normais de vibração	p. 16
2.2.2	Classificação das vibrações	p. 19
2.3	Vibrações em Cristais	p. 21
2.4	Análise Térmica	p. 23
2.4.1	Termogravimetria (TG)	p. 23
2.4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	p. 24
2.5	Aminoácidos	p. 24
3	O Ácido L-Glutâmico	p. 26
4	Procedimento experimental	p. 31
4.1	Amostras utilizadas	p. 31
4.2	Experimentos de Análise Térmica	p. 32

4.2.1	Análise Termogravimétrica (TG)	p. 32
4.2.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	p. 33
4.3	Experimentos de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente	p. 33
4.4	Experimentos de Espectroscopia Raman a altas temperaturas	p. 35
5	Propriedades vibracionais do ácido L-glutâmico	p. 36
5.1	Propriedades vibracionais do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente . . .	p. 36
5.1.1	Região espectral entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1}	p. 36
5.1.2	Região espectral entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}	p. 38
5.1.3	Região espectral entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1}	p. 40
5.1.4	Região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1}	p. 42
5.2	Análise térmica do ácido L-glutâmico	p. 43
5.3	Propriedades vibracionais do ácido L-glutâmico em função da variação da temperatura, para altas temperaturas	p. 45
6	Conclusões e Perspectivas	p. 55
	Referências Bibliográficas	p. 56

Lista de Figuras

- 2.1 Modos de vibração da molécula de água e frequências de vibração no estado gasoso. p. 17
- 2.2 Modos de vibração da molécula de CO₂. O símbolo ⊙ representa um movimento para fora do plano do papel e o símbolo ⊗ um movimento para dentro do plano. As frequências de vibração correspondem ao estado gasoso. p. 17
- 2.3 Elipsoides de polarizabilidade para as vibrações da molécula de CO₂ [4]. p. 18
- 2.4 Comparação entre os modos ν_1 e ν_3 da molécula de CO₂ p. 19
- 2.5 (a) Modo de vibração "stretching"simétrico; (b) Modo de vibração "stretching"assimétrico. p. 20
- 2.6 Modos de dobramento: (a)Scissoring; (b)Wagging; (c)Twisting; (d)Rocking. O símbolo ⊙ representa um movimento para fora do plano do papel e o símbolo ⊗ um movimento para dentro do plano. p. 21
- 2.7 Deslocamentos de planos de átomos devido a uma onda longitudinal. Pontos escuros representam os átomos em sua posição de equilíbrio e setas representam os deslocamentos dos planos[8]. p. 21
- 2.8 Ramos ótico e acústico da relação de dispersão para uma rede diatômica linear. Mostram-se as frequências limitadas por $K = 0$ e $K = \frac{\pi}{a}$ [9]. p. 22
- 2.9 Os isômeros L e D dos aminoácidos. p. 25
- 2.10 Estrutura geral de um aminoácido e sua forma zwitteriônica. p. 25
- 3.1 Fórmula estrutural da molécula de ácido glutâmico p. 26
- 3.2 Cristais de ácido L-glutâmico: a) polimorfo α ; b) polimorfo β [16] p. 26
- 3.3 Fragmentos das estruturas cristalinas do ácido L-glutâmico: a) polimorfo α ; b) polimorfo β [15] p. 27

3.4	Espectros Raman do ácido L-glutâmico na região entre 200 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} : (a) forma α e (b) forma β . Pontos circulares e quadrados indicam picos característicos da forma α e β , respectivamente [16].	p. 27
3.5	Disposição das moléculas no cristal de ácido L-glutâmico vista a partir da face [001]	p. 28
3.6	Distâncias interatômicas ($\pm 0,05\text{ \AA}$) e ângulos entre as ligações ($\pm 5^\circ$) na molécula de ácido L-glutâmico [17].	p. 29
4.1	Amostras utilizadas	p. 31
4.2	Equipamento STA 409C da empresa Netzsch.	p. 32
4.3	Equipamento de Análise Termogravimétrica usado, modelo STA 409 da Netzsch.	p. 32
4.4	Equipamento de DSC utilizado, modelo DSC 204F1 da Netzsch.	p. 33
4.5	Representação do espalhamento Raman na geometria de retroespalhamento	p. 34
4.6	Espectrômetro Raman T64000 (à direita na figura).	p. 34
4.7	Forno utilizado nos experimentos Raman a altas temperaturas	p. 35
5.1	Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1}	p. 37
5.2	Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}	p. 39
5.3	Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1}	p. 41
5.4	Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1}	p. 43
5.5	Análise Termogravimétrica (TG) do Ácido L-Glutâmico.	p. 44
5.6	Análise de DSC do Ácido L-Glutâmico.	p. 45
5.7	Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1}	p. 47
5.8	Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1}	p. 48

5.9	Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}	p. 49
5.10	Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}	p. 50
5.11	Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1}	p. 51
5.12	Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1}	p. 52
5.13	Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1}	p. 53
5.14	Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1}	p. 54

Lista de Tabelas

- 3.1 Coordenadas cartesianas dos átomos na molécula de ácido L-glutâmico [17]. p. 29
- 5.1 Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1} . . . p. 38
- 5.2 Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} p. 40
- 5.3 Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1} . p. 42
- 5.4 Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} . p. 43

1 Introdução

Os aminoácidos participam de uma ampla variedade de reações químicas nos organismos vivos, além de serem as unidades básicas constituintes das proteínas. O ácido L-glutâmico, objeto de estudo deste trabalho, tem um papel fundamental no metabolismo do nitrogênio em sistemas biológicos, em que atua como substrato ou produto para algumas reações enzimáticas. A importância do ácido L-glutâmico é também reconhecida por ele atuar como importante componente em nutrição parenteral, como neurotransmissor ativo para o sistema nervoso central e como produto de degradação em células com desenvolvimento rápido ou anormal, dentre outros.

Cristais de aminoácidos e suas propriedades óticas, vibracionais e estruturais têm despertado bastante interesse nos últimos anos. Além de encontrarem importantes aplicações na indústria, como no desenvolvimento de fármacos e biosensores, esses materiais servem de modelos interessantes para o estudo de sistemas biológicos mais complexos, como biopolímeros. Pesquisadores envolvidos no estudo de interações intermoleculares e, em particular, de pontes de hidrogênio também veem em cristais de aminoácidos um bom modelo para investigação, em parte porque alguns deles apresentam polimorfismo, isto é, podem ocorrer sob diferentes arranjos cristalinos. Entre os aminoácidos que têm essa característica está o ácido L-glutâmico.

No estudo de que trata este trabalho investigaram-se as propriedades vibracionais do cristal de ácido L-glutâmico através de espectroscopia Raman e o comportamento destas propriedades sob a variação da temperatura.

O trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 2 são abordados alguns princípios teóricos sobre o efeito Raman e vibrações moleculares, necessários para a compreensão da maneira pela qual a Espectroscopia Raman pode investigar propriedades vibracionais da matéria. No capítulo 3 fala-se sobre os métodos experimentais usados no trabalho, e no capítulo 4 são apresentadas algumas características importantes do ácido L-glutâmico. O procedimento experimental realizado é descrito no capítulo 5, e os resultados obtidos são discutidos no capítulo 6. O último capítulo traz conclusões e perspectivas futuras em relação ao estudo feito.

2 *Fundamentos teóricos*

2.1 O efeito Raman

2.1.1 Interação entre luz e matéria e espectroscopia

A interação entre a luz e a matéria é objeto de estudo desde cedo na história da ciência. Por volta do ano 1500 Leonardo Da Vinci descobriu o fenômeno do espalhamento: o desvio da luz, em direções aleatórias, ao encontrar uma partícula com dimensões menores do que o comprimento de onda da luz [1].

Contudo, é relativamente recente a descoberta de que se um feixe de luz incide sobre uma amostra e é por ela espalhado, passa a carregar consigo informação detalhada – ainda que em código – sobre a estrutura da matéria. Decifrar essa informação permite conhecer bastantes dados sobre as estruturas químicas e as propriedades físicas dos materiais, de maneira que a atividade que se ocupa de coletar e interpretar esses dados, a espectroscopia, tem encontrado inúmeras aplicações na Ciência, em áreas tão distantes entre si quanto Arqueologia, Farmácia e Ciência Forense [2].

Quando luz incide sobre uma amostra, os fótons que a constituem podem simplesmente passar por através dela sem sofrer alteração alguma, mas também podem ser absorvidos ou espalhados pela matéria [3]. Se a energia do fóton incidente corresponde à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado de uma molécula, o fóton pode ser absorvido e a molécula promovida a um estado de maior energia.

A espectroscopia em infravermelho é uma das técnicas espectroscópicas que se baseia no efeito de absorção e pode ser descrita como segue. Radiação infravermelha cobrindo uma faixa de frequências é direcionada à amostra a ser estudada. Quando a frequência da radiação coincide com a da vibração de uma molécula, esta passa para um estado excitado e a perda de frequência em relação à radiação incidente é detectada.

É também possível que a luz seja espalhada, e neste caso não há necessidade de o fóton ter

uma energia que coincida com a diferença entre níveis energéticos da molécula. Se o processo de espalhamento envolve apenas deslocamento da nuvem eletrônica, a mudança de frequência da radiação é praticamente nula e o fenômeno é chamado de espalhamento elástico ou Rayleigh. Por outro lado, se movimento nuclear é induzido durante o espalhamento, ocorre transferência de energia do fóton para a molécula ou da molécula para o fóton, e tem-se o espalhamento inelástico, também chamado de Raman. É neste efeito que se baseia a espectroscopia Raman, na qual radiação de uma única frequência é usada para irradiar a amostra e a radiação espalhada é detectada. Mede-se, então, a frequência vibracional da molécula como um deslocamento a partir da frequência do feixe incidente [4].

O espalhamento Rayleigh é o efeito dominante: em cada $10^6 - 10^8$ fótons que participam do fenômeno, apenas um sofre espalhamento Raman. Destes, a maioria perde energia para a amostra, de modo que a frequência da luz espalhada é menor que a da luz incidente. Este é o espalhamento Raman Stokes. Uma pequena quantidade de fótons absorve energia da amostra, de maneira que a frequência da luz espalhada é maior que a da luz incidente. Tem-se então o espalhamento Raman anti-Stokes.

Em outras palavras, se luz de frequência ν_0 incide sobre uma amostra, o fenômeno em que luz de frequência ν_0 é espalhada em todas as direções é conhecido como espalhamento Rayleigh. Uma pequena fração da luz espalhada não tem frequência ν_0 , e sim diversas frequências ν_i tais que $\Delta E = h|\nu_0 - \nu_i|$ correspondem às energias que são absorvidas pela amostra. Se $\nu_i < \nu_0$, tem-se o efeito Raman Stokes, e se $\nu_0 < \nu_i$, o efeito Raman Anti-Stokes.

2.1.2 Descrição clássica do Efeito Raman

É possível obter uma explicação qualitativa do efeito Raman em âmbito molecular baseando-se apenas em conceitos da eletrodinâmica clássica, sem necessidade de se recorrer à mecânica quântica. Considera-se fundamentalmente o fato de que um campo externo induz uma polarização nas moléculas do material [5]. Esta descrição é analisada a seguir [6],[4].

Se duas partículas de cargas $+e$ e $-e$ são separadas por uma distância r , define-se o momento de dipolo elétrico permanente, P , como

$$P = er \tag{2.1}$$

Seja uma molécula diatômica heteronuclear vibrando a determinada frequência. Como a eletronegatividade de um dos átomos é maior que a do outro, haverá a formação de cargas parciais de mesma magnitude e sinais opostos, e pode-se definir o momento dipolo elétrico

da molécula como na expressão acima. Quando os dois átomos, com suas cargas positiva e negativa, movem-se, o momento de dipolo da molécula também oscila. De acordo com a eletrodinâmica, esse dipolo oscilante pode absorver energia de um campo elétrico sob a condição de este oscilar à mesma frequência.

Se a molécula é submetida a um campo elétrico E , um momento de dipolo P é induzido, já que os núcleos são atraídos para o pólo negativo do campo e os elétrons para o pólo oposto. O dipolo induzido é proporcional à magnitude do campo, sendo a constante de proporcionalidade α , que depende apenas de características da molécula, chamada de polarizabilidade:

$$P = \alpha E \quad (2.2)$$

Seja uma onda luminosa cujo campo elétrico oscila de acordo com a equação

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (2.3)$$

sendo E_0 o valor máximo do campo e ν_0 sua frequência. O momento de dipolo que este campo induz numa molécula é obtido imediatamente das equações (2.2) e (2.3):

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.4)$$

Nesta expressão, a magnitude de α varia quando a molécula oscila, pois depende diretamente do comprimento da ligação. Se q é o deslocamento nuclear e ν a frequência de vibração da molécula, escreve-se:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.5)$$

onde q_0 é a amplitude de vibração. Pode-se usar q como parâmetro para expandir α numa série:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (2.6)$$

Aqui, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $(d\alpha/dq)_0$ é a taxa de variação de α com respeito a q , medida também na posição de equilíbrio.

Inserindo (2.6) em (2.4), obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.7)$$

Usando (2.5), essa equação é reescrita como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu t \quad (2.8)$$

Mediante o uso da identidade trigonométrica $\cos a \cdot \cos b = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t] \quad (2.9)$$

A equação (2.9) prediz que o momento dipolo induzido oscilará com componentes de frequência ν_0 , $\nu_0 + \nu$ e $\nu_0 - \nu$. O dipolo elétrico oscilante irradiará ondas eletromagnéticas de frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), $\nu_0 - \nu$ (radiação Stokes) e $\nu_0 + \nu$ (radiação anti-Stokes). Esse modelo simples esclarece o espalhamento Raman em âmbito molecular para uma molécula diatômica.

Observa-se imediatamente que se a polarizabilidade da molécula não varia, o segundo termo da equação (2.9) se anula e não são originadas frequências diferentes de ν_0 . Assim, para que haja efeito Raman, é necessário que haja variação na polarizabilidade da molécula enquanto ela vibra.

Para uma molécula de mais de dois átomos, a cada coordenada cartesiana um componente dipolo elétrico é associado. A componente x do momento seria, por exemplo,

$$P_x = \sum_i e_i x_i \quad (2.10)$$

onde e_i é a carga do i -ésimo átomo e x_i é sua coordenada x . Assim há três componentes cartesianas do momento dipolo para cada molécula.

Em geral, um campo elétrico aplicado na direção x não induz apenas um dipolo na direção x , mas também nas direções y e z :

$$\begin{cases} \mu_{ind}(x) = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_{ind}(y) = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_{ind}(z) = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{cases} \quad (2.11)$$

Este fato pode ser descrito considerando-se a polarizabilidade α um tensor de segunda ordem cujas componentes são os α_{ij} da equação (2.11), que na forma matricial é escrita:

$$\begin{bmatrix} \mu_{ind}(x) \\ \mu_{ind}(y) \\ \mu_{ind}(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

O tensor polarizabilidade deve ser simétrico, isto é, valem as igualdades $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$.

Para moléculas poliatômicas a regra de seleção básica, isto é, a condição fundamental para que ocorra efeito Raman, é que pelo menos um dos componentes α_{ij} da polarizabilidade varie com o movimento de vibração do sistema.

2.2 Vibrações Moleculares

2.2.1 Modos normais de vibração

Embora o movimento de uma molécula de muitos átomos possa ser bastante complexo, qualquer vibração molecular pode ser expressa como uma superposição de alguns movimentos vibratórios, denominados modos normais de vibração, que são completamente independentes entre si.

Num modo normal de vibração, os átomos oscilam em torno de uma posição de equilíbrio num movimento aproximadamente harmônico. Todos os átomos atingem a posição de máximo deslocamento ao mesmo tempo e atingem a posição de equilíbrio também ao mesmo tempo, mas com amplitudes de oscilação em geral diferentes.

Como cada átomo pode se mover em três direções (x, y, z), uma molécula de N átomos tem $3N$ graus de liberdade de movimento. Essa contagem inclui seis graus de liberdade que se originam do movimento translacional da molécula inteira nas três direções e do movimento rotacional da molécula em relação aos três eixos principais de rotação, que passam pelo centro de massa. Assim, o número de graus de liberdade de vibração, ou de modos normais de vibração, é $3N - 6$. No caso de moléculas lineares este número se reduz a $3N - 5$, já que neste caso não há rotação em torno do eixo molecular [4].

As figuras 2.1 e 2.2 ilustram os modos normais de vibração da molécula de água e da molécula de CO_2 , respectivamente. A frequência de cada um dos modos aparece na parte inferior de cada figura.

Um comentário deve ser feito a respeito da unidade de medida usada, o inverso do centímetro (cm^{-1}). No estudo da radiação, geralmente as grandezas mais utilizadas são frequência (ν) e comprimento de onda (λ), que se relacionam pela fórmula $\nu = \frac{c}{\lambda}$, sendo c a velocidade da luz. Um terceiro parâmetro, muito usado na Espectroscopia Vibracional, é o número de onda ($\bar{\omega}$), dado por:

$$\bar{\omega} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.13)$$

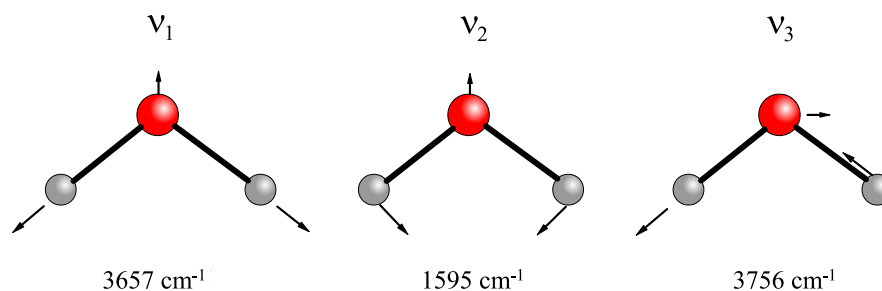


Figura 2.1: Modos de vibração da molécula de água e frequências de vibração no estado gasoso.

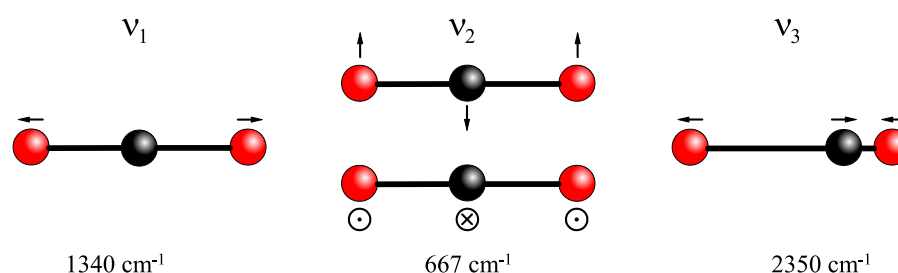


Figura 2.2: Modos de vibração da molécula de CO_2 . O símbolo \odot representa um movimento para fora do plano do papel e o símbolo \otimes um movimento para dentro do plano. As frequências de vibração correspondem ao estado gasoso.

de forma que uma unidade conveniente para o número de onda é o recíproco de uma unidade de comprimento, como cm^{-1} . Frequência e número de onda são diretamente proporcionais à energia. Sendo h a constante de Planck, tem-se:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\omega} \quad (2.14)$$

Essa relação justifica o uso frequente das duas grandezas quando se estuda a interação da radiação com os estados da molécula a ser investigada, o que é normalmente discutido em termos de energia [3]. Embora frequência e número de onda sejam grandezas diferentes, é comum em espectroscopia usar-se os termos intercambiavelmente [4]. Fica claro pela unidade de medida quando se está referindo a uma grandeza ou a outra.

A investigação dos modos normais de vibração de moléculas pequenas como H_2O e CO_2 é relativamente simples e pode ser tratada aqui com mais detalhes. Ambas as moléculas têm três átomos, mas a primeira é angular e tem $3 \cdot 3 - 6 = 3$ modos normais de vibração, enquanto a outra é linear e tem $3 \cdot 3 - 5 = 4$ modos. Dois dos modos da molécula de CO_2 , identificados na figura 2.2 como ν_2 , têm a mesma frequência e diferem entre si pela direção da vibração, em 90

graus. Diz-se que eles são duplamente degenerados.

É possível verificar se durante essas vibrações há mudança na polarizabilidade da molécula. Na molécula de CO_2 a nuvem eletrônica tem um formato alongado. Os elétrons são mais polarizáveis (isto é, a polarizabilidade α é maior) ao longo da direção da ligação do que na direção perpendicular a ela. Se fossem reunidas num gráfico as polarizabilidades a_i para cada direção i , em relação ao centro de gravidade da molécula, obter-se-ia uma superfície tridimensional. Convencionalmente, graficam-se os valores $1/\sqrt{a_i}$ em vez de a_i para cada direção i e obtém-se um corpo tridimensional conhecido como elipsoide de polarizabilidade. A figura 2.3 mostra as mudanças do elipsoide de polarizabilidade para os modos normais de vibração da molécula de CO_2 .

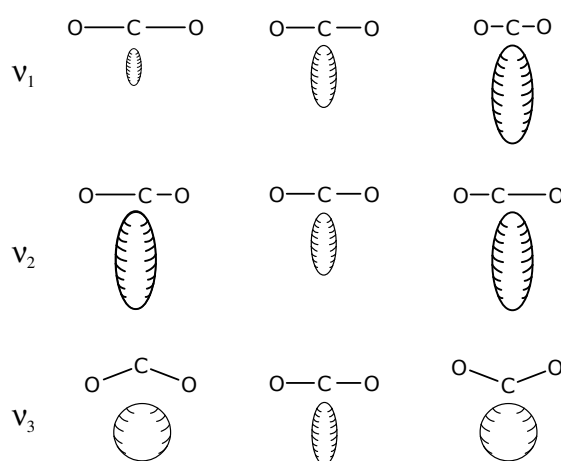


Figura 2.3: Elipsoides de polarizabilidade para as vibrações da molécula de CO_2 [4].

Em termos do elipsoide de polarizabilidade, a vibração terá atividade Raman se ele mudar em tamanho, forma ou orientação durante o movimento de vibração. Na vibração v_1 , o tamanho do elipsoide muda: os elementos diagonais da polarizabilidade (a_{xx} , a_{yy} e a_{zz}) variam simultaneamente, e assim o modo é Raman ativo. Embora o tamanho do elipsoide esteja mudando durante a vibração v_3 , as figuras dos dois deslocamentos extremos ($+q$ e $-q$) são exatamente iguais neste caso e a vibração não é Raman ativa se for considerado um deslocamento pequeno. A figura 2.4 esclarece a diferença entre v_1 e v_3 . Como mostrou-se na seção 2.1.2, a atividade Raman é determinada pela quantidade $(d\alpha/dq)_0$, que no gráfico é representada pela reta tangente à curva de α versus q , no ponto de abscissa $q = 0$. Observa-se que apenas para a vibração v_1 essa quantidade é diferente de zero, o que justifica a sua atividade Raman [4].

No modo de vibração identificado como v_2 , a forma do elipsoide tem formato aproximadamente esférico nas duas configurações extremas. Este modo não possui atividade Raman, pela mesma razão que v_3 .

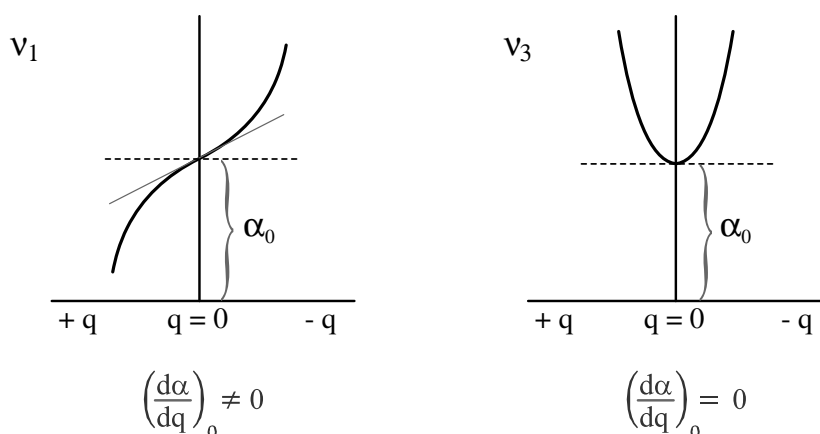


Figura 2.4: Comparação entre os modos v_1 e v_3 da molécula de CO_2

Como mostram esses exemplos, o elipsoide de polarizabilidade é um recurso interessante para verificar se a polarizabilidade varia ou não durante os modos de vibração de moléculas pequenas, e tem a vantagem de não exigir o conhecimento da forma exata do elipsoide para tanto. No entanto, uma abordagem simples como essa claramente não pode ser aplicada para moléculas maiores e mais complexas. Para esses casos, passa a ser fundamental o uso da Teoria de Grupos que, usando principalmente conceitos sobre simetria, pode explicar e prever que modos de uma molécula têm atividade Raman [4]. A Teoria de Grupos constitui um campo de estudo muito vasto e explorá-la foge à proposta deste trabalho.

2.2.2 Classificação das vibrações

Os modos vibracionais em uma molécula são divididos em dois tipos básicos com respeito à relação entre o movimento dos átomos. Esses tipos são denominados *stretching* e *bending* [7].

Os modos do tipo *stretching*, ou estiramento, são movimentos vibracionais periódicos de estiramento e relaxamento. Distinguem-se duas classes de movimento: a) "modo simétrico", em que os dois átomos extremos se movem para dentro e para fora do plano molecular, em fase; b) "modo assimétrico", em que um dos átomos se movimenta para dentro e o outro para fora do plano, alternadamente. A Figura 2.5 ilustra os modos de estiramento simétrico e assimétrico, para agrupamentos lineares e angulares de átomos.

Os modos do tipo *bending*, ou dobramento, são movimentos vibracionais cuja direção é perpendicular à ligação entre os átomos na molécula. Este grupo é subdividido em quatro: a) *scissoring*, ou corte, em que os átomos se movimentam na direção da mudança de ângulo,

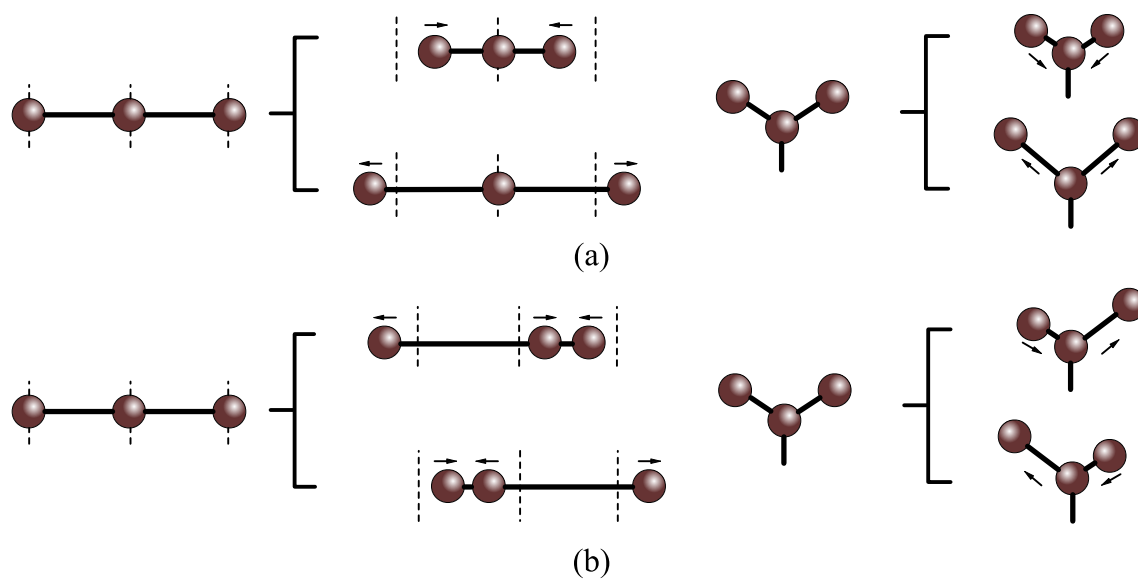


Figura 2.5: (a) Modo de vibração "stretching" simétrico; (b) Modo de vibração "stretching" assimétrico.

mas mantendo-se no mesmo plano; b) *wagging*, ou balanço, em que os átomos se movem para cima e para baixo do plano, sem que haja mudança do ângulo entre as ligações; c) *twisting*, ou torção, que é análogo ao *wagging*, mas com diferença de fase entre os átomos em movimento; d) *rocking*, ou oscilação, em que os átomos oscilam em fase no mesmo plano. A figura 2.6 ilustra os quatro tipos de modos de dobramento.

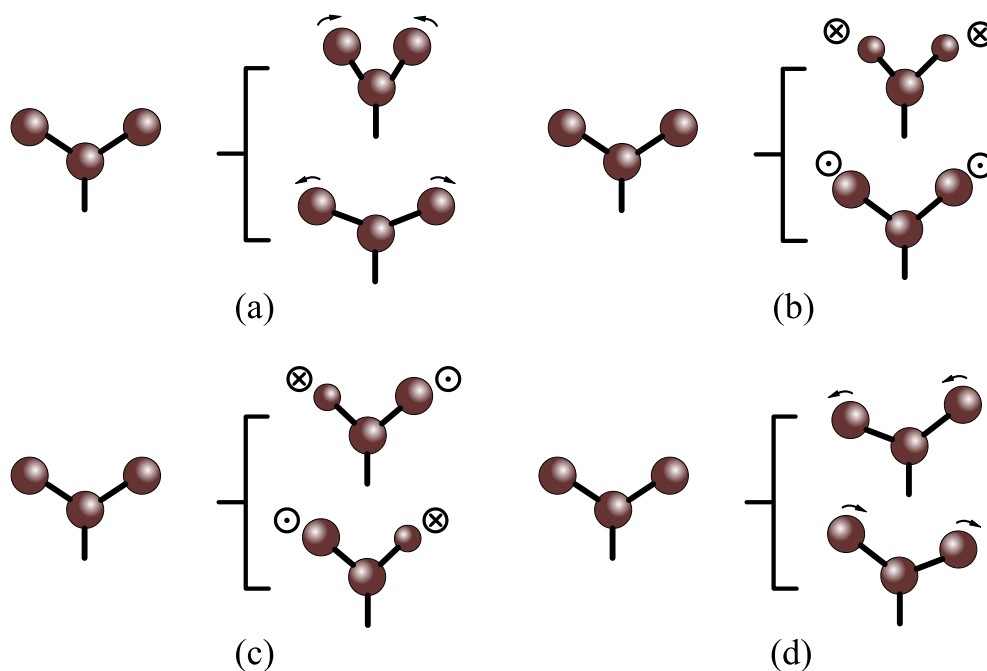


Figura 2.6: Modos de dobramento: (a)Scissoring; (b)Wagging; (c)Twisting; (d)Rocking. O símbolo \odot representa um movimento para fora do plano do papel e o símbolo \otimes um movimento para dentro do plano.

2.3 Vibrações em Cristais

Até agora foram abordadas vibrações moleculares para tratar da interação da luz com as moléculas no efeito Raman. Para considerar a interação entre a radiação e a matéria sólida em que as moléculas não ocorrem isoladas, mas estão organizadas formando uma rede cristalina, é necessária um outro tipo de abordagem, como será brevemente comentado a seguir.

Num cristal, é preciso considerar que a vibração de cada átomo influencia o movimento dos átomos vizinhos, o que promove um movimento oscilatório em toda a rede cristalina, isto é, uma onda de deslocamento que se propaga pela estrutura do cristal.

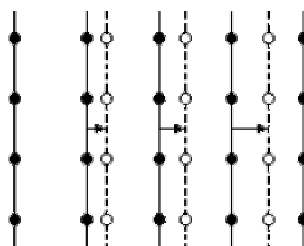


Figura 2.7: Deslocamentos de planos de átomos devido a uma onda longitudinal. Pontos escuros representam os átomos em sua posição de equilíbrio e setas representam os deslocamentos dos planos[8].

Um modelo bastante simples para investigar o fenômeno seria uma rede cúbica simples em que a direção de propagação da onda é a direção de uma aresta. Neste modelo, planos inteiros de átomos se moveriam em fase, com deslocamentos paralelos ou perpendiculares ao vetor de onda (a figura 2.7 ilustra o primeiro destes casos). Se as forças entre esses planos for considerada proporcional ao deslocamento entre eles, como na Lei de Hooke, e se for suposto que o efeito sobre cada átomo se deve apenas aos dois átomos que são seus vizinhos mais próximos, usando apenas fundamentos da Mecânica Clássica pode-se demonstrar que a frequência de propagação da onda, ω , é dada pela equação:

$$\omega(K) = \sqrt{\frac{4C}{m}} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|, \quad (2.15)$$

onde C é a constante de força, m é a massa atômica, a é a distância entre os planos e K é o módulo do vetor de onda, dado por:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.16)$$

sendo λ o comprimento de onda. A equação (2.15), que conecta frequência e número de onda pode ser designada por relação de dispersão para a rede cúbica considerada.

Numa rede cristalina cuja base é formada por dois átomos diferentes surge uma característica inteiramente nova: para cada valor de K há duas frequências possíveis. Isso dá origem a duas curvas na representação gráfica de ω versus K , conforme pode ser visto na figura 2.8. Uma dessas curvas é chamada de ramo ótico, pois representa um tipo de movimento que pode ser excitado pelo campo elétrico de uma onda de luz. A outra curva é chamada de ramo acústico, pois no tipo de movimento que ela representa os átomos (e seus centros de massa) se movem em conjunto, como acontece em uma onda acústica clássica [9].

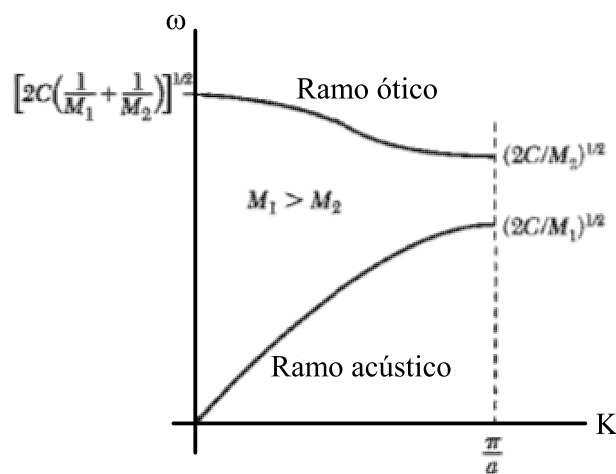


Figura 2.8: Ramos ótico e acústico da relação de dispersão para uma rede diatômica linear. Mostram-se as frequências limitadas por $K = 0$ e $K = \frac{\pi}{a}$ [9].

Este raciocínio poderia ser generalizado para estruturas mais complexas. De modo geral, se existem p átomos por célula primitiva e N células primitivas, há pN átomos e $3pN$ graus de liberdade ao todo, um para cada um dos eixos coordenados. Pode-se mostrar que, deste total, $3N$ são modos acústicos, transversais e longitudinais, e $(3p - 3)N$ são modos óticos [9].

Se existirem agrupamentos moleculares no sólido, considera-se que as moléculas como um todo vibram produzindo parte dos modos externos, que se devem a translações e vibrações, e que dentro de cada agrupamento o movimento vibracional dos átomos origina os modos óticos internos [10].

2.4 Análise Térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas em que se mede uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlado. Existe mais de uma dúzia de métodos térmicos, que diferem pelas propriedades medidas e pelos programas de temperatura. Estes métodos encontram aplicações tanto no controle de qualidade como na investigação de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, argilas, minerais, metais e ligas [11].

Discutem-se a seguir os dois métodos térmicos usados neste trabalho para a investigação das propriedades físicas do ácido L-glutâmico: Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura.

2.4.1 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica ocupa-se do estudo da variação da massa de uma amostra que ocorre devido a uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. A massa ou a fração da massa da substância é continuamente medida e a informação obtida é representada em uma curva de decomposição térmica ou termograma [12].

A termogravimetria é útil no estudo de adsorção e curvas e absorção; calcinação e sinterização de minerais; corrosão de metais em atmosfera variada; decomposição térmica de pirólise de diversos materiais; estudo de cinética de reação envolvendo espécies voláteis; identificação de polímeros e intermediários e algumas propriedades magnéticas, entre outras aplicações. Além disso, é bastante utilizada na caracterização do perfil de degradação de materiais, pois a ex-

posição à temperatura elevada pode alterar sua estrutura química e, portanto, suas propriedades físicas [12].

2.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância em estudo e a um material de referência, em função da temperatura ou do tempo, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Qualquer evento físico-químico que ocorra na amostra (como fusão, cristalização, transição vítrea) que envolva troca de calor com o meio deverá ser compensado com o fornecimento ou retirada de energia, de modo que a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência permaneça constante [13].

A técnica de DSC pode ser aplicada para determinar a capacidade calorífica, condutividade térmica, pureza, diagramas de fase, entalpia das transições, grau de cristalinidade, ponto de fusão, etc.[13].

Numa medida de DSC obtém-se uma curva que registra a taxa de fluxo de calor entregue à amostra como função do tempo. A área de um pico num gráfico DSC fornece um importante dado a respeito da termodinâmica do evento que ele representa: é diretamente proporcional à variação de entalpia do evento [12].

2.5 Aminoácidos

Nesta seção são analisadas algumas das propriedades gerais dos aminoácidos, que são as unidades estruturais básicas das proteínas.

Um α -aminoácido é constituído de um átomo central de carbono, chamado de carbono α , ligado a um grupamento amina, uma carboxila, um átomo de hidrogênio e um grupo R diferenciado, às vezes chamado de cadeia lateral. O arranjo destes quatro grupamentos em torno do carbono α é tetraédrico, e assim os α -aminoácidos são quirais: existem em duas formas, que são imagem especular uma da outra. Estas formas, chamadas de isômero L e isômero D, estão ilustradas na figura 2.9.

Sabe-se que apenas aminoácidos L são constituintes de proteínas, mas o motivo porque isso acontece ainda não foi satisfatoriamente explicado. Parece plausível que a seleção de L em vez de D tenha sido arbitrária.

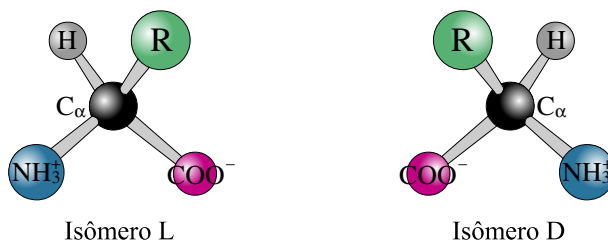


Figura 2.9: Os isômeros L e D dos aminoácidos.

Os aminoácidos, quando estão em solução de pH neutro ou no estado sólido, em que se arranjam na forma cristalina, encontram-se sob a forma de íons dipolares, ou zwitterions. Na forma zwitteriônica, a amina é protonada ($-\text{NH}_3^+$) e a carboxila é desprotonada ($-\text{COO}^-$).

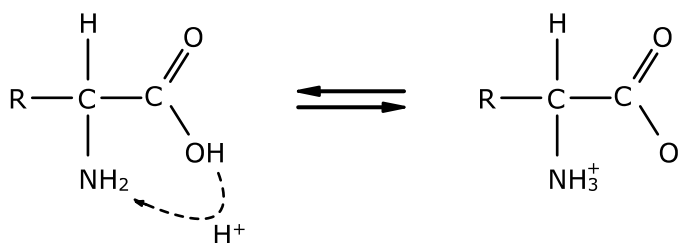


Figura 2.10: Estrutura geral de um aminoácido e sua forma zwitteriônica.

Todas as proteínas em todas as espécies, procariontes ou eucariontes, são constituídas a partir de um conjunto de 20 aminoácidos com apenas algumas exceções. Os aminoácidos diferem entre si pelas cadeias laterais, que podem variar em tamanho, forma, carga, capacidade de formação de ponte de hidrogênio, caráter hidrófobo e reatividade química. A grande gama de funções exercidas pelas proteínas resulta da diversidade e versatilidade desses 20 tipos de precursores [14].

3 O Ácido L-Glutâmico

Neste breve capítulo são apresentadas características importantes do objeto de estudo deste trabalho, o ácido L-glutâmico.

A fórmula estrutural da molécula de ácido L-glutâmico e a estrutura tridimensional da forma zwitteriônica da molécula são exibidas na figura 3.1.

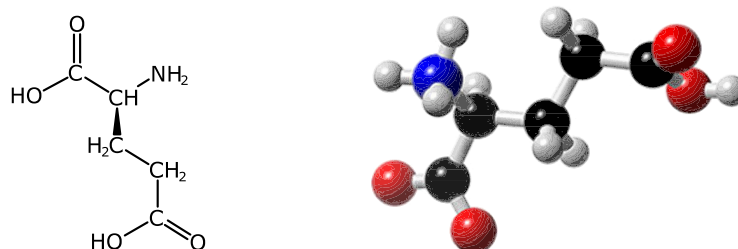


Figura 3.1: Fórmula estrutural da molécula de ácido glutâmico

Assim como ocorre com os outros aminoácidos, na forma cristalina a molécula de ácido L-glutâmico se apresenta na forma dipolar ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$). Esta substância tem ainda uma interessante característica, compartilhada por outros aminoácidos como glicina e L-serina: apresenta polimorfismo, isto é, pode se organizar em mais de um arranjo cristalino. Os dois polimorfos conhecidos do ácido L-glutâmico são designados por α e β e têm hábitos de crescimento bastante distintos: se apresentam, respectivamente, sob a forma de placas e agulhas, como mostra a figura 3.2. A figura 3.3 compara a disposição das moléculas das forma α e β do cristal de ácido L-glutâmico [15].

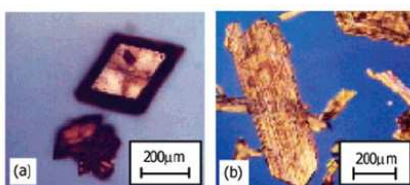


Figura 3.2: Cristais de ácido L-glutâmico: a) polimorfo α ; b) polimorfo β [16]

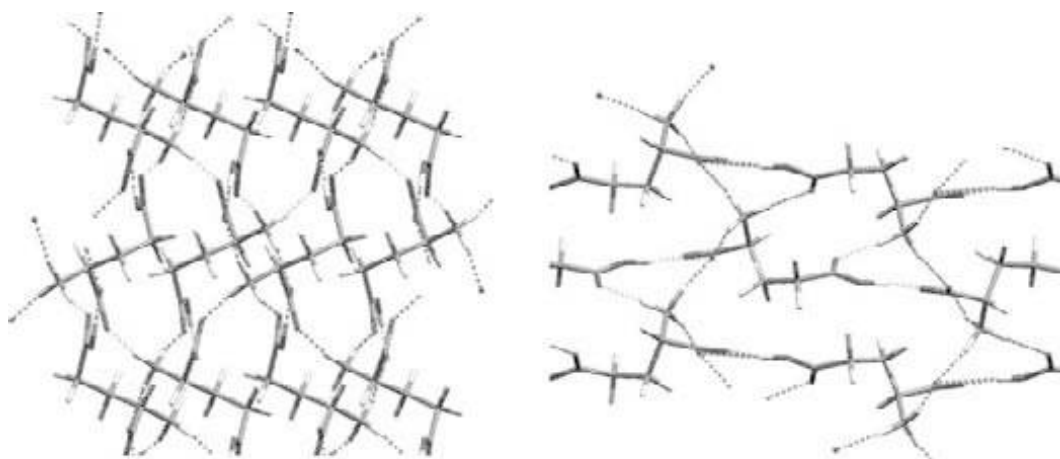


Figura 3.3: Fragmentos das estruturas cristalinas do ácido L-glutâmico: a) polimorfo α ; b) polimorfo β [15]

Ono *et al.* [16] relatam diferenças significativas entre os espectros Raman dos polimorfos α e β do ácido L-glutâmico. A região entre 200 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} destes dois espectros está reproduzida na figura 3.4. Observa-se que os picos localizados em 623 cm^{-1} , 665 cm^{-1} , 1003 cm^{-1} e 1179 cm^{-1} são característicos da forma α , enquanto os picos em 575 cm^{-1} , 705 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} e 1214 cm^{-1} são característicos da forma β . As diferenças entre os dois espectros deve-se às diferenças de conformação das moléculas nas redes cristalinas nos dois polimorfos [16].

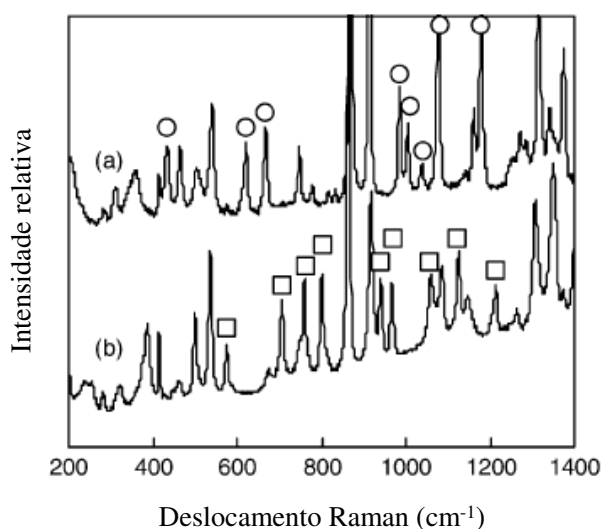


Figura 3.4: Espectros Raman do ácido L-glutâmico na região entre 200 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} : (a) forma α e (b) forma β . Pontos circulares e quadrados indicam picos característicos da forma α e β , respectivamente [16].

A forma β do cristal de ácido L-glutâmico foi identificada por Hirokawa [17], que determinou sua estrutura através de difração de raios-X. Por este estudo mostrou-se que tal estrutura é ortorrômbica e pertence ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4). Os valores relatados para as dimensões da célula unitária são $a = 5,159 \text{ \AA}$, $b = 17,30 \text{ \AA}$ e $c = 6,948 \text{ \AA}$, com quatro moléculas por célula unitária, conforme o arranjo da figura 3.5.

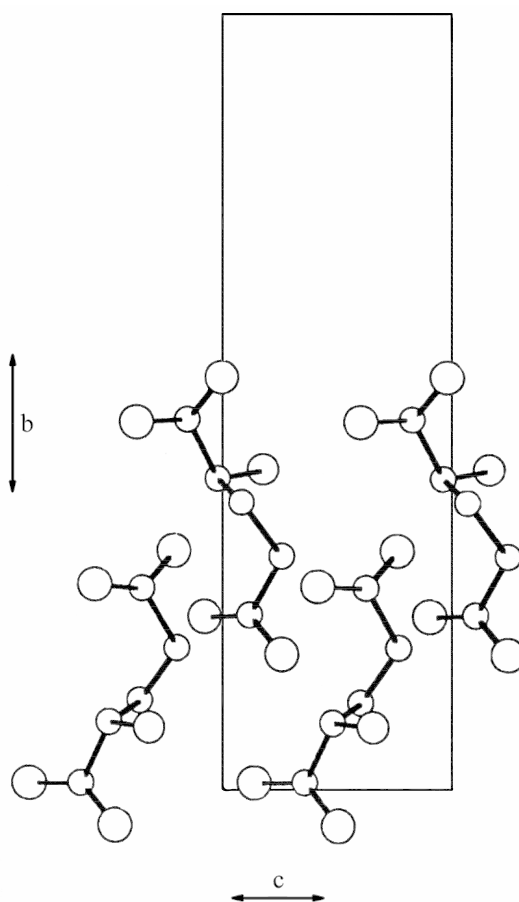


Figura 3.5: Disposição das moléculas no cristal de ácido L-glutâmico vista a partir da face [001]

As distâncias interatômicas e os ângulos de ligação entre os átomos na molécula de ácido L-glutâmico estão reunidos na Figura 3.6, em que os átomos são identificados por números. A tabela 3.1 mostra as coordenadas cartesianas de cada um desses átomos, de acordo com Hirokawa [17].

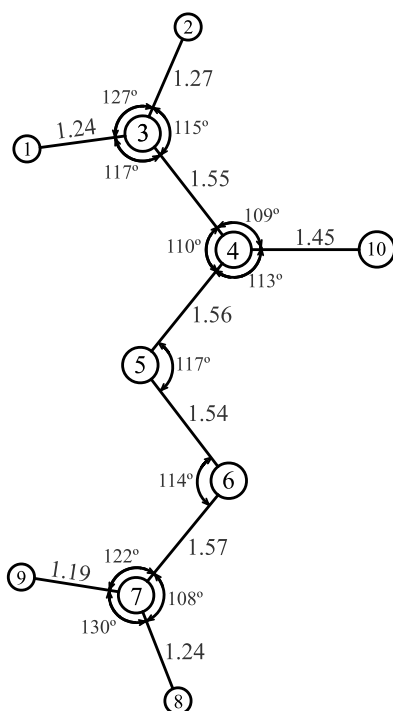


Figura 3.6: Distâncias interatômicas ($\pm 0,05 \text{ \AA}$) e ângulos entre as ligações ($\pm 5^\circ$) na molécula de ácido L-glutâmico [17].

Tabela 3.1: Coordenadas cartesianas dos átomos na molécula de ácido L-glutâmico [17].

	x	y	z		x	y	z
O(1)	0,092	0,016	0,820	H_1	0,808	0,058	0,967
O(2)	0,475	-0,045	0,842	H_2	0,757	0,128	0,085
C(3)	0,325	0,013	0,863	H_3	0,570	0,046	0,138
C(4)	0,463	0,091	0,899	H_4	0,667	0,373	0,677
C(5)	0,571	0,123	0,706	H_5	0,323	0,130	0,961
C(6)	0,750	0,194	0,719	H_6	0,667	0,075	0,628
C(7)	0,607	0,273	0,754	H_7	0,411	0,133	0,613
O(8)	0,746	0,325	0,692	H_8	0,888	0,184	0,832
O(9)	0,400	0,276	0,830	H_9	0,862	0,197	0,590
N(10)	0,663	0,079	0,043				

A molécula de ácido L-glutâmico tem 19 átomos. Como há quatro moléculas por célula unitária, são ao todo 76 átomos por célula unitária e, portanto, são previstos $3 \cdot 76 = 228$ modos normais de vibração. Destes, 204 são modos óticos internos, pois cada molécula tem $3 \cdot 19 - 6 = 51$ modos normais. Há ainda 21 modos óticos externos (9 translações e 12 rotações) e 3 modos acústicos, totalizando os $204 + 21 + 3 = 228$ modos. De acordo com Ramírez e Dhamenlicourt [18], todas as vibrações óticas têm atividade Raman.

4 *Procedimento experimental*

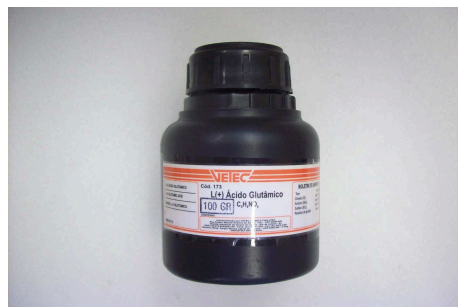
Neste capítulo descreve-se o procedimento realizado durante o desenvolvimento deste trabalho. Na primeira seção são apresentadas as amostras utilizadas e nas seções seguintes é descrito o aparato experimental usado nos procedimentos de análise térmica e espectroscopia Raman.

4.1 Amostras utilizadas

As amostras de ácido L-glutâmico utilizadas neste trabalho são em forma de pó, que é constituído por policristais (figura 4.1(a)). Este material, obtido comercialmente, foi fabricado pela Vetec Química Fina Ltda. e sua qualidade é descrita como P.A., isto é, *para análise* (figura 4.1(b)).



(a) Ácido L-glutâmico em pó.



(b) Material para análise fabricado pela Vetec.

Figura 4.1: Amostras utilizadas

4.2 Experimentos de Análise Térmica

4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada por meio do equipamento STA 409C da Netzsch, mostrado na figura 4.2. Utilizou-se como programa de temperatura o aquecimento constante à taxa de 5,0K/min, no intervalo entre 313K e 573K.



Figura 4.2: Equipamento STA 409C da empresa Netzsch.

O aparelho em que a análise TG foi feita, que pertence ao Laboratório de Física Aplicada da Universidade Federal do Ceará, é mostrado na figura 4.3.

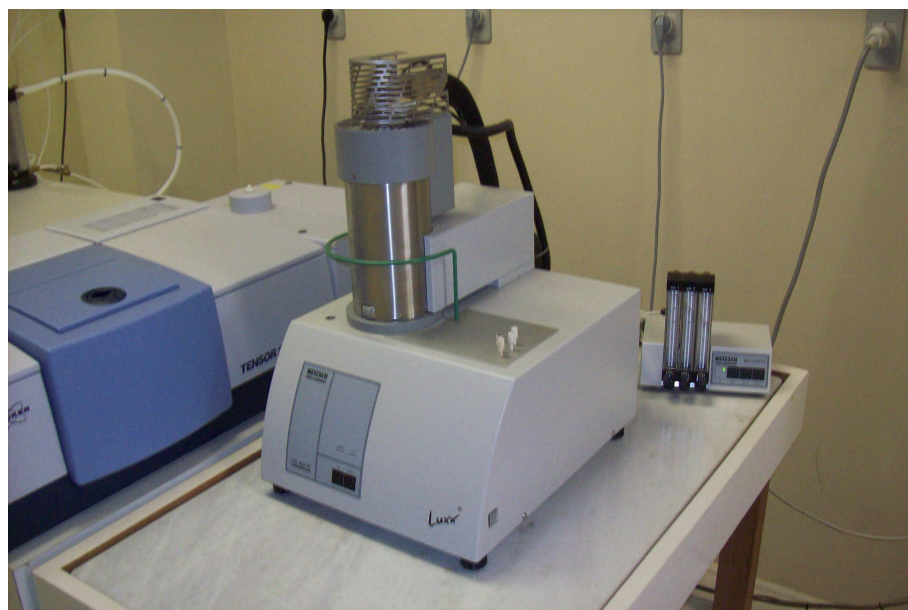


Figura 4.3: Equipamento de Análise Termogravimétrica usado, modelo STA 409 da Netzsch.

4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi realizada utilizando o equipamento DSC 204F1 da Netzsch, mostrado na figura 4.4, em atmosfera de nitrogênio (N_2). Neste procedimento uma amostra de aproximadamente 5mg foi posta num cadinho de alumínio e submetida a aquecimento à taxa constante de 5,0K/min, desde a temperatura ambiente, 298K, até a temperatura de 493K.



Figura 4.4: Equipamento de DSC utilizado, modelo DSC 204F1 da Netzsch.

4.3 Experimentos de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente

Os espectros Raman foram obtidos por meio de um espectrômetro triplo, modelo T64000 da Jobin Yvon - SPEX, Division d'Instruments S.A. Ao espectrômetro são acoplados um sistema de microanálise, um microcomputador e um sistema de detecção do tipo CCD (*Coupled Charge Device*) resfriado a nitrogênio líquido. O sistema é configurado na geometria de retroespalhamento, esquematizada na figura 4.5.

Foi utilizado como fonte de excitação um laser de argônio, modelo Innova 70 da Coherent Inc., que emitia na linha de 514,5 nm com potência de saída de 250 mW. O feixe do laser percorre um caminho ótico composto por espelhos, prismas, lentes, polarizadores, rodadores de polarização e diafragmas, que são posicionados de modo que o feixe que incide na amostra e o feixe espalhado por ela são praticamente paralelos, como indicado na figura 4.5. O feixe do

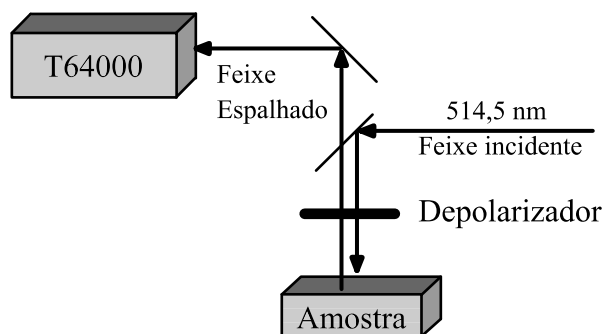


Figura 4.5: Representação do espalhamento Raman na geometria de retroespalhamento

laser é focalizado sobre a amostra com a precisão adequada graças ao sistema de microanálise, constituído por uma câmera de vídeo ligada a um monitor e adaptada a um microscópio confocal Olympus BX40.

Na última etapa do experimento, o feixe do laser chega ao espectrômetro e é por ele analisado. Uma *interface* adequada permite a transmissão dos sinais coletados para o microcomputador. Estes dados, que constituem a região entre 50 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} do espectro Raman da amostra estudada, foram transferidos para outro computador, no qual foram analisados com auxílio dos softwares PeakFit, da SPSS Inc., e Origin, da OriginLab corporation. Os espectros foram ajustados por somas de picos, cada um descrito por uma função Gaussiana + Lorentziana, e extraídos como dados de posição, intensidade e largura de linha das bandas Raman observadas. Após este processo, puderam ser interpretados os dados obtidos.



Figura 4.6: Espectrômetro Raman T64000 (à direita na figura).

4.4 Experimentos de Espectroscopia Raman a altas temperaturas

Nos experimentos de Espectroscopia Raman dependente da temperatura foi utilizada a aparelhagem descrita na seção anterior com adição de um forno resistivo produzido no Departamento de Física da UFC. O forno é refrigerado com água e a temperatura pode ser controlada através de um termopar tipo S e de um controlador modelo HW4200 da Coel Controles Elétricos Ltda.

A figura 4.7 mostra o forno utilizado durante estes procedimentos. Uma seta verde indica o lugar onde a amostra é colocada [8].



Figura 4.7: Forno utilizado nos experimentos Raman a altas temperaturas

Os experimentos de Espectroscopia Raman a altas temperaturas foram realizados para quinze temperaturas, separadas entre si por intervalos de mais ou menos 10K, desde a temperatura ambiente, 298K, até a temperatura de 455K.

5 *Propriedades vibracionais do ácido L-glutâmico*

5.1 **Propriedades vibracionais do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente**

Nesta seção se apresenta a classificação dos modos normais de vibração do ácido L-glutâmico, como observados pelos espectros Raman obtidos. Esta classificação se baseia principalmente no estudo de Ramirez e Dhamenlicourt sobre o espectro do ácido L-glutâmico em pó [18]. Foram observados alguns modos que não constam neste trabalho de referência e para estes modos fez-se uma classificação tentativa a partir de estudos publicados sobre modos vibracionais em cristais de outros aminoácidos. Assim, os dados utilizados na discussão seguinte provêm do trabalho de Ramírez e Dhamenlicourt, exceto quando for indicado o contrário.

5.1.1 **Região espectral entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1}**

A figura 5.1 apresenta o espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura e pressão ambiente, no intervalo espectral entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1} . Nesta região foram observados 21 modos que estão listados e identificados na tabela 5.1.

Para os aminoácidos na forma cristalina, geralmente a região espectral de menores números de onda contém os modos externos de vibração do cristal, isto é, os modos da rede. Há alguma dificuldade em se determinar um valor de número de onda que represente o limite para os modos da rede, mas na literatura os modos que vêm sendo classificados como externos têm número de onda inferior a 200 cm^{-1} [19]. Aqui, todos os modos do ácido L-glutâmico com $\bar{\omega} < 200\text{ cm}^{-1}$ foram classificados como externos, exceto três: aqueles localizados em 149 cm^{-1} e 172 cm^{-1} , que foram assinalados como modos de torção do esqueleto da molécula, $\tau(esq.)$, e o modo em 199 cm^{-1} , que foi identificado como uma torção da unidade CO_2^- , $\tau(\text{CO}_2^-)$.

A identificação do modo em 199 cm^{-1} como $\tau(\text{CO}_2^-)$ foi feita por associação com os

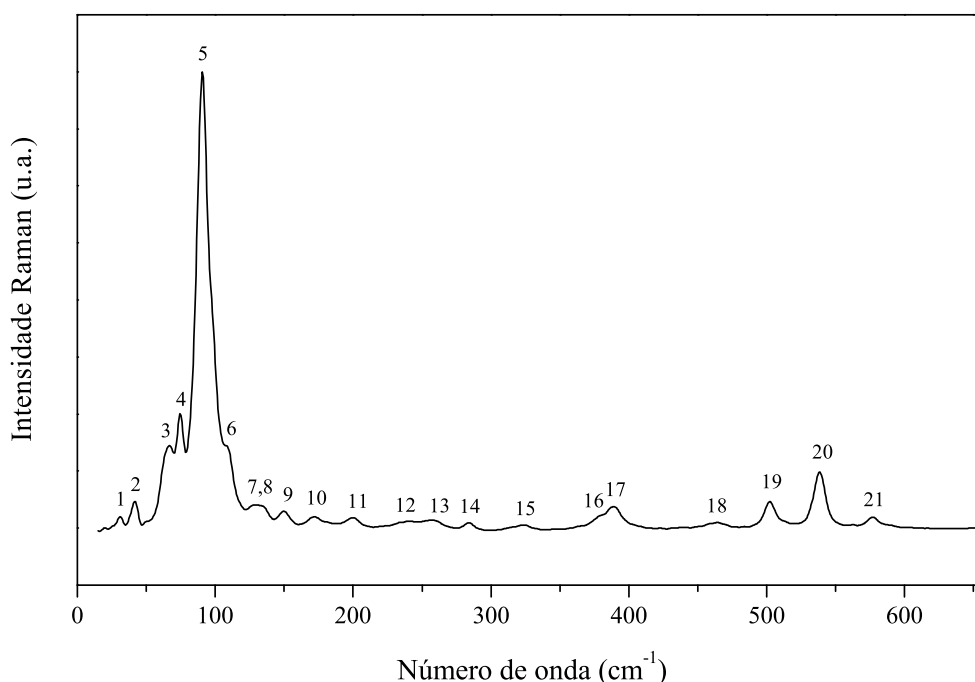


Figura 5.1: Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1} .

modos que aparecem nos espectros Raman polarizados do cristal de ácido L-glutâmico [18]: em 195 cm^{-1} , no experimento com polarização paralela, e em 192 cm^{-1} , no experimento com polarização perpendicular. Sabe-se que de forma geral, nos cristais de aminoácidos, a região entre 180 cm^{-1} e 200 cm^{-1} apresenta os modos associados à torção do CO_2^- [10].

São identificados como deformações do esqueleto da molécula de ácido L-glutâmico, $\delta(\text{esq.})$, os modos localizados em 240 cm^{-1} , 284 cm^{-1} e 389 cm^{-1} . O modo em 257 cm^{-1} foi identificado também como uma deformação do esqueleto, pois uma banda em 253 cm^{-1} aparece no espectro Raman com polarização paralela do cristal de ácido L-glutâmico [18]. O modo posicionado em 377 cm^{-1} recebeu a mesma classificação, pois em 375 cm^{-1} é relatada uma banda no espectro Raman com polarização perpendicular no cristal de ácido L-glutâmico [18].

Os modos observados em 462 cm^{-1} , 502 cm^{-1} e 538 cm^{-1} são identificados, respectivamente, como uma torção da unidade NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, um dobramento do grupo COOH , $\delta(\text{COOH})$, e uma vibração fora do plano do OCC, $\gamma(\text{OCC})$.

O modo em 588 cm^{-1} foi tentativamente associado a uma deformação do OCC, $\delta(\text{OCC})$. Esta identificação deve-se a um estudo sobre o ácido DL-aspartico, em que esta banda aparece

em 585 cm^{-1} [8].

Tabela 5.1: Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 15 cm^{-1} e 660 cm^{-1}

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
1	31	rede
2	42	rede
3	64	rede
4	75	rede
5	90	rede
6	108	rede
7	128	rede
8	135	rede
9	149	$\tau(\text{esq.})$
10	172	$\tau(\text{esq.})$
11	199	$\tau(\text{CO}_2^-)$
12	240	$\delta(\text{esq.})$
13	257	$\delta(\text{esq.})$
14	284	$\delta(\text{esq.})$
15	324	
16	377	$\delta(\text{esq.})$
17	389	$\delta(\text{esq.})$
18	462	$\tau(\text{NH}_3^+)$
19	502	$\delta(\text{COOH})$
20	538	$\gamma(\text{OCC})$
21	588	$\delta(\text{OCC})$

5.1.2 Região espectral entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}

O intervalo espectral do ácido L-glutâmico compreendido entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} está exposto na figura 5.2. Nesta região foram observados 17 modos, que estão listados e classificados na tabela 5.2.

O modo localizado em 673 cm^{-1} foi tentativamente atribuído a uma vibração do tipo *wagging* da unidade CO_2^- , $w(\text{CO}_2^-)$, baseando-se no fato de esta vibração ter sido observada em 671 cm^{-1} na L-leucina [20]. É interessante notar que para alguns outros aminoácidos esta vibração é observada em maiores números de onda: na L-isoleucina [21] e na L-histidina [19] o modo $w(\text{CO}_2^-)$ foi encontrado em 826 cm^{-1} .

Foram identificados como modos de vibração do tipo *rocking* do CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$, os modos posicionados em 707 cm^{-1} e 761 cm^{-1} .

A banda localizada em 770 cm^{-1} não pôde ser identificada. Os modos em 773 cm^{-1} na

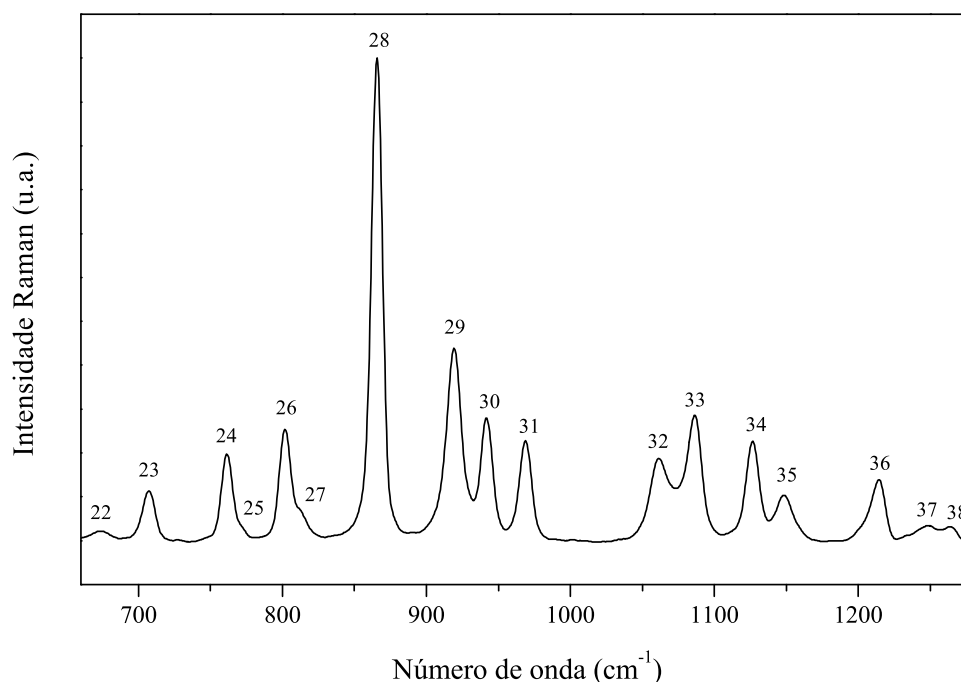


Figura 5.2: Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} .

L-treonina [22], em 777 cm^{-1} na L-valina [23] e em 778 cm^{-1} na L-leucina [20], classificados como vibrações de deformação do CO_2^- , poderiam sugerir que ela também fosse uma banda $\delta(\text{CO}_2^-)$. Entretanto, para estes aminoácidos as bandas têm intensidade média, enquanto que no ácido L-glutâmico a banda em 770 cm^{-1} se apresenta como um simples ombro de um modo com maior intensidade, tornando a associação com o modo $\delta(\text{CO}_2^-)$ improvável.

O modo vibracional em 802 cm^{-1} , de intensidade média, foi classificado como um estiramento da unidade C – C, $\nu(\text{C} - \text{C})$. A banda em 812 cm^{-1} aparece como um ombro deste modo e sua origem não pôde ser identificada. Outros modos devidos ao estiramento do (C – C) aparecem em 919 cm^{-1} e 969 cm^{-1} .

O modo na posição 865 cm^{-1} , que possui a maior intensidade entre as bandas analisadas nesta subseção, é identificado como um dobramento do CO_2^- . Como apontado acima, em alguns outros aminoácidos o modo $\delta(\text{CO}_2^-)$ ocorre em maiores números de onda, por volta de 770 cm^{-1} - 780 cm^{-1} .

O pico localizado 942 cm^{-1} no espectro do ácido L-glutâmico é devido à vibração fora do plano da unidade O – H, $\gamma(\text{O} - \text{H})$. Os modos que ocorrem em 1062 cm^{-1} e 1086 cm^{-1} são

classificados como modos de estiramento, respectivamente, das unidades C – N e C – O, sendo simbolizados por $\nu(\text{C} - \text{O})$ e $\nu(\text{C} - \text{N})$.

Na região espectral entre 1120 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} aparecem cinco modos de dobramento: em 1126 cm^{-1} e 1148 cm^{-1} , vibrações do tipo *rocking* da unidade NH_3^+ , $r(\text{NH}_3^+)$; em 1215 cm^{-1} e 1243 cm^{-1} , vibrações do tipo *twisting* do CH_2 , $\text{tw}(\text{CH}_2)$; e em 1264 cm^{-1} , uma vibração da unidade C – H, $\delta(\text{CH})$.

Tabela 5.2: Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 660 cm^{-1} e 1280 cm^{-1}

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
22	673	$w(\text{CO}_2^-)$
23	707	$\delta(\text{CH}_2)$, rock
24	761	$\delta(\text{CH}_2)$, rock
25	770	
26	802	$\nu(\text{C} - \text{C})$
27	812	
28	865	$\delta(\text{CO}_2^-)$
29	919	$\nu(\text{C} - \text{C})$
30	942	$\gamma(\text{O} - \text{H})$
31	969	$\nu(\text{C} - \text{C})$
32	1062	$\nu(\text{C} - \text{N})$
33	1086	$\nu(\text{C} - \text{O})$
34	1126	$r(\text{NH}_3^+)$
35	1148	$r(\text{NH}_3^+)$
36	1215	$\text{tw}(\text{CH}_2)$
37	1243	$\text{tw}(\text{CH}_2)$
38	1264	$\delta(\text{CH})$

5.1.3 Região espectral entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1}

A região espectral do ácido L-glutâmico compreendida entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1} está exposta na figura 5.3. Foram observados 10 modos de vibração, listados e classificados na tabela 5.3.

No trecho espectral considerado aparecem seis modos de dobramento. Os dois primeiros, em 1308 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , são vibrações dos grupos OH, $\delta(\text{OH})$ e CH, $\delta(\text{CH})$, respectivamente. Em 1374 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} são observadas vibrações da unidade CH_2 : no primeiro caso uma vibração do tipo *wagging*, $w(\text{CH}_2)$ e no segundo uma vibração do tipo *scissoring*, $\text{sci}(\text{CH}_2)$. Em 1616 cm^{-1} e 1657 cm^{-1} há modos de vibração da unidade NH_3^+ . O primeiro destes modos é simétrico, $\delta_s(\text{NH}_3^+)$, e o segundo é assimétrico, $\delta_a(\text{NH}_3^+)$.

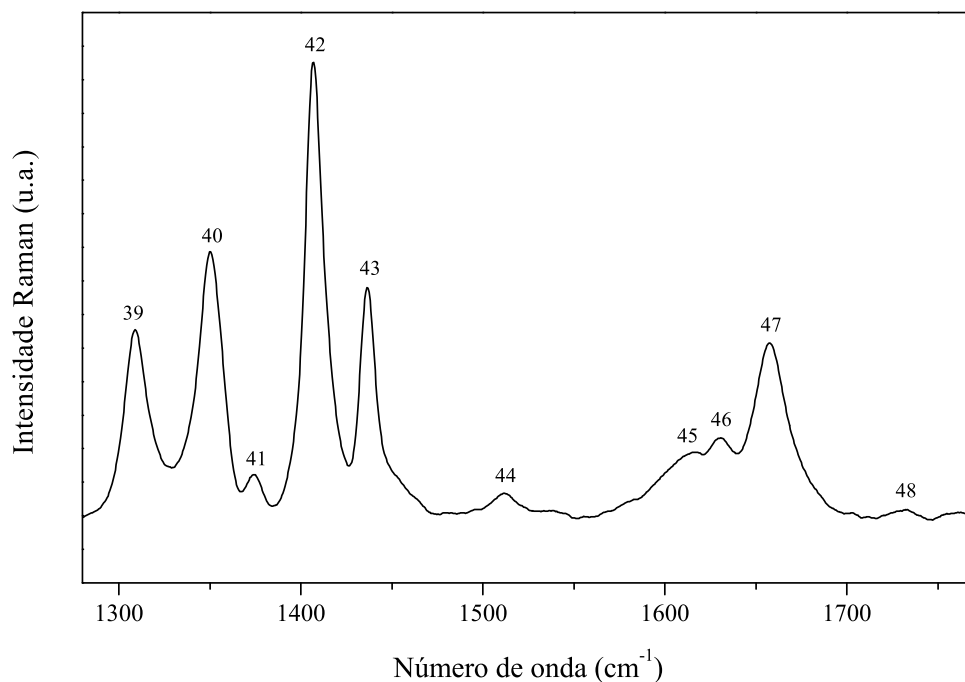


Figura 5.3: Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1} .

Existem três modos de estiramento na região espectral tratada aqui. Os dois primeiros, em ordem crescente de número de onda, são vibrações simétrica e assimétrica da unidade CO_2^- : em 1406 cm^{-1} aparece o modo $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ e em 1511 cm^{-1} , o modo $\nu_a(\text{CO}_2^-)$. O terceiro modo é uma vibração do grupo $\text{C}=\text{O}$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, localizado em 1631 cm^{-1} .

Há ainda uma banda em 1730 cm^{-1} , larga e de baixa intensidade, que não pôde ser identificada.

Tabela 5.3: Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 1280 cm^{-1} e 1770 cm^{-1}

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
39	1308	$\delta(\text{OH})$
40	1350	$\delta(\text{CH})$
41	1374	wag(CH_2)
42	1406	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$
43	1436	sci(CH_2)
44	1511	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$
45	1616	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
46	1631	$\nu(\text{C}=\text{O})$
47	1657	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
48	1730	

5.1.4 Região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1}

A região de altos números de onda do espectro do ácido L-glutâmico, compreendida entre os números de onda 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} , é mostrada na figura 5.4. Os sete modos de vibração observados estão listados e classificados na tabela 5.4.

O modo com menor número de onda observado nesta região, localizado em 2860 cm^{-1} e de intensidade baixa, não pôde ser classificado. Os outros seis modos são todos de estiramento. Há dois modos de vibração do grupo CH_2 : um simétrico, $\nu_s(\text{CH}_2)$, em 2937 cm^{-1} , e o outro assimétrico, $\nu_a(\text{CH}_2)$, em 2970 cm^{-1} . Em 2961 cm^{-1} há um modo devido ao estiramento da unidade CH, $\nu(\text{CH})$. As três bandas de maior número de onda são devidas à unidade NH_3^+ : há um modo de estiramento simétrico, $\nu_s(\text{NH}_3^+)$, em 2991 cm^{-1} , e dois modos de estiramento assimétrico, $\nu_a(\text{NH}_3^+)$, em 3016 cm^{-1} e 3072 cm^{-1} .

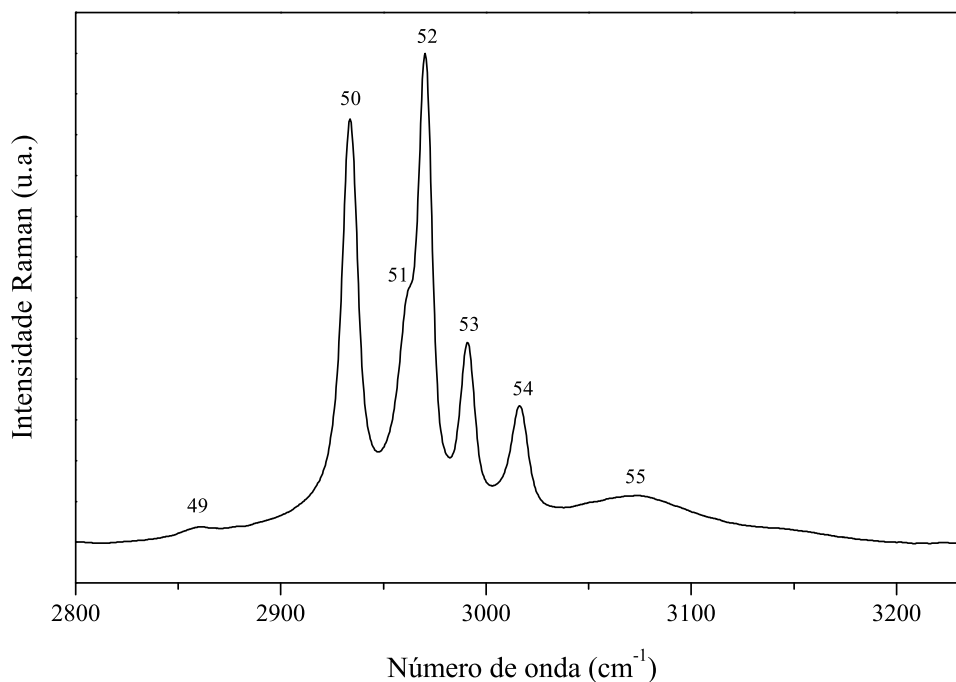


Figura 5.4: Espectro Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} .

Tabela 5.4: Classificação dos modos de vibração Raman ativos do ácido L-glutâmico observados à temperatura ambiente no intervalo entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1}

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
49	2860	
50	2937	$\nu_s(\text{CH}_2)$
51	2961	$\nu(\text{CH})$
52	2970	$\nu_a(\text{CH}_2)$
53	2991	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
54	3016	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
55	3072	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$

5.2 Análise térmica do ácido L-glutâmico

A análise termogravimétrica do ácido L-glutâmico foi realizada no intervalo entre 313K e 573K. A figura 5.5 mostra os resultados obtidos a partir da temperatura em que o equipamento alcança estabilidade, o que ocorre quando a temperatura passa a ser função linear do tempo de medida (o aquecimento ocorre a taxa constante).

Descontando-se o erro devido à limitação do equipamento, observa-se que a massa da amostra permanece constante até a temperatura de 460K, aproximadamente, quando começa a decrescer. Este decréscimo de massa é atribuído à decomposição térmica do material. Como indicado na figura, na temperatura de 476K a variação de massa corresponde a 11,75% da massa inicial.

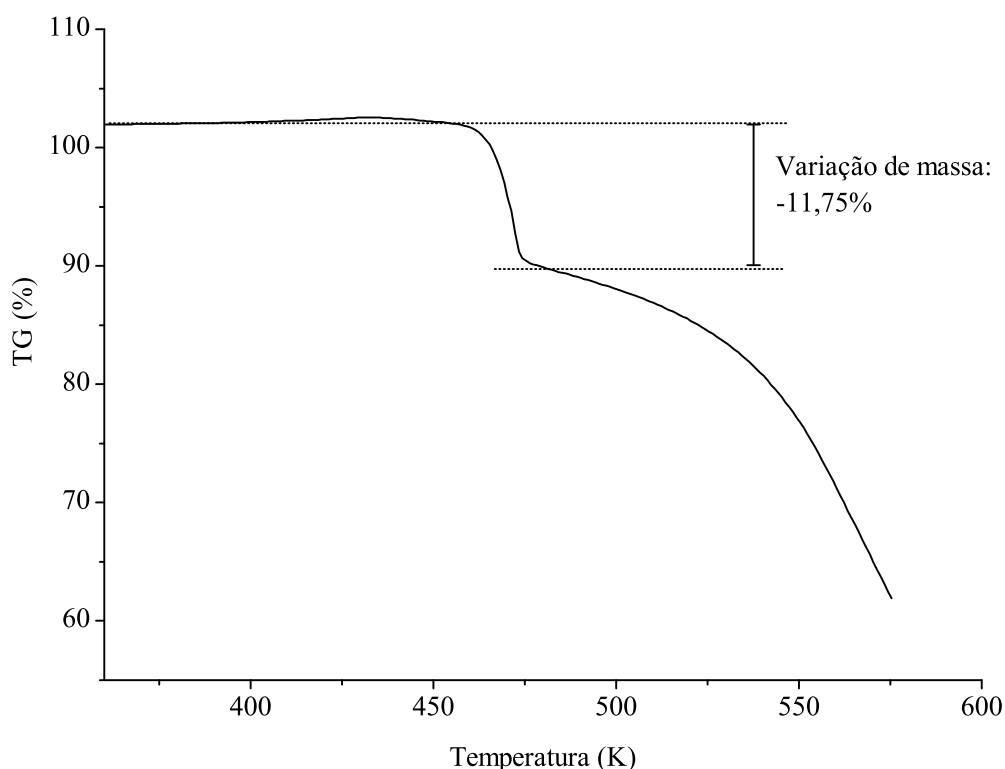


Figura 5.5: Análise Termogravimétrica (TG) do Ácido L-Glutâmico.

A figura 5.6 mostra os resultados da análise de DSC para o ácido L-glutâmico. Observa-se que em todo o intervalo de temperatura entre 300K e 460K a curva DSC se aproxima de uma linha reta com taxa de crescimento nulo. Isso indica que não ocorre nenhum evento que envolva troca de energia entre a amostra e o ambiente, o que torna possível afirmar que o material não apresenta nenhum indício de mudança estrutural neste intervalo de temperatura.

O gráfico DSC indica um evento exotérmico iniciado em aproximadamente 460K, que é atribuído à decomposição térmica do ácido L-glutâmico. Alguns dados relevantes sobre o pico que assinala este evento estão reunidos na figura.

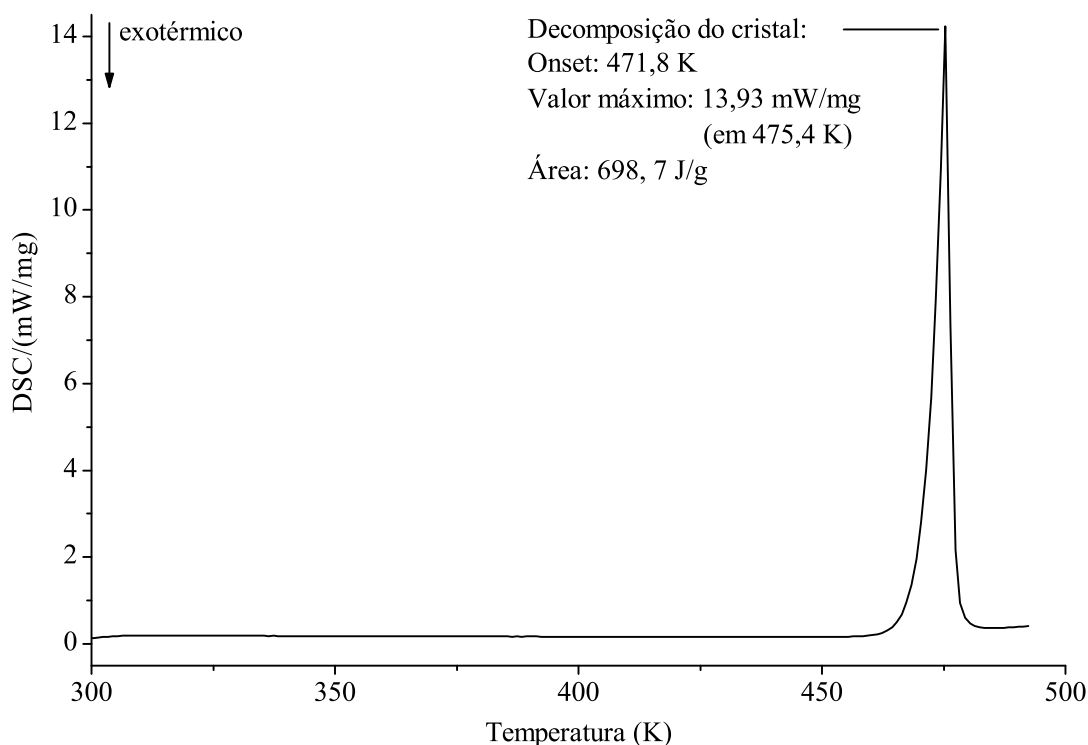


Figura 5.6: Análise de DSC do Ácido L-Glutâmico.

5.3 Propriedades vibracionais do ácido L-glutâmico em função da variação da temperatura, para altas temperaturas

Como já mencionado, a região espectral com números de onda inferiores a 200 cm^{-1} é característica dos modos relacionados às vibrações da rede cristalina. Portanto, espera-se que mudanças significativas ocorram nesta região caso haja alguma transição de fase no material. Como pode ser visto nos espectros Raman para várias temperaturas, reunidos na figura 5.7, este não é o caso do ácido L-glutâmico. De fato, nesta região as únicas mudanças observadas quando há aumento da temperatura parecem ser pequenas variações na intensidade de alguns dos picos do espectro.

A evolução dos modos Raman pode ser melhor visualizada por gráficos como o da figura 5.8, em que cada modo é representado por um ponto numa plotagem de número de onda versus temperatura. Observa-se imediatamente que, de uma forma geral, o número de onda dos modos varia fracamente e de forma aproximadamente linear com a temperatura.

Na região de números de onda inferiores a 200 cm^{-1} , apenas um modo parece ter comportamento incomum, aquele que à temperatura ambiente se situa em 128 cm^{-1} . No entanto, como este modo tem intensidade muito baixa, o seu número de onda não pode ser determinado precisamente e assim os pontos que o representam no gráfico não são um parâmetro confiável para extrair informações sobre o comportamento geral do cristal.

Em resumo, não é observada nenhuma mudança significativa na região do espectro do ácido L-glutâmico em que se encontram os modos de vibração externos quando o material é submetido a altas temperaturas. Isto permite afirmar que nestas condições não há transição de fase, como já havia sido apontado pelos experimentos de análise térmica. Este comportamento não é regra geral para os cristais de aminoácidos: a L-leucina, por exemplo, tem seu espectro modificado na região de modos externos devido a uma transição de fase que ocorre por volta de 353K [20].

Pode-se citar como exemplos de aminoácidos nos quais a variação da temperatura induz transições de fase: a L-valina, que sofre uma mudança estrutural a baixas temperaturas (por volta de 120K) [23]; a L-asparagina monohidratada, cuja estrutura transita entre 140K e 150K [24]; e a taurina, que apresenta um comportamento de histerese e transita de fase no processo de resfriamento por volta de 251K [25].

Nas temperaturas estudadas, todos os outros modos de vibração do espectro do ácido L-glutâmico variam de forma mínima com o aumento da temperatura, e em alguns casos não é possível distinguir alteração alguma. As figuras das páginas seguintes apresentam a evolução dos espectros, que foram seccionados em quatro regiões da mesma forma que na seção 6.1, para uma melhor organização e visualização.

Como conclusão pode-se afirmar que as medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas confirmaram que o material estudado se destaca como um aminoácido de alta estabilidade térmica, uma vez que os números de onda dos seus modos normais de vibração dependem muito fracamente da temperatura. Em particular, nenhuma transição de fase ocorre num grande intervalo de temperatura.

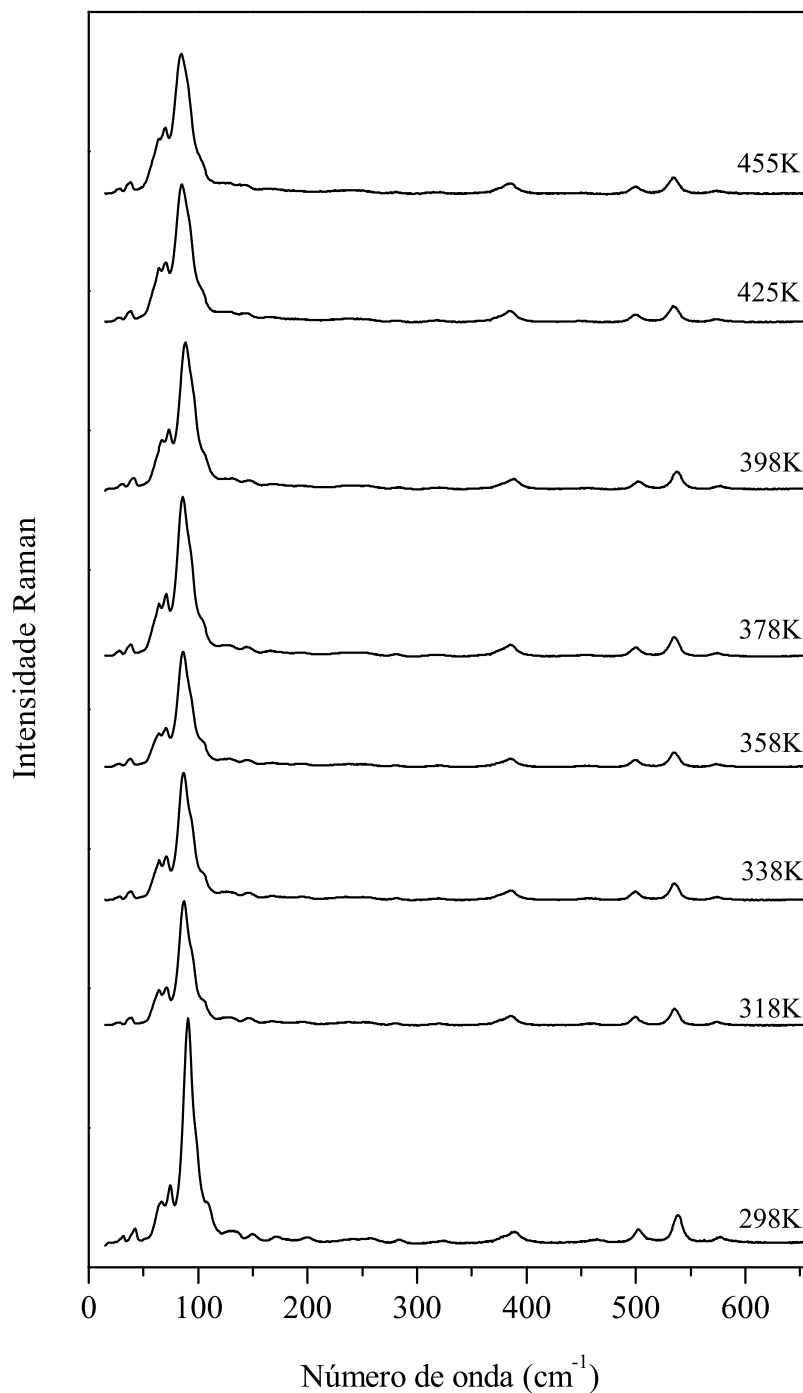


Figura 5.7: Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 15 cm⁻¹ e 660 cm⁻¹.

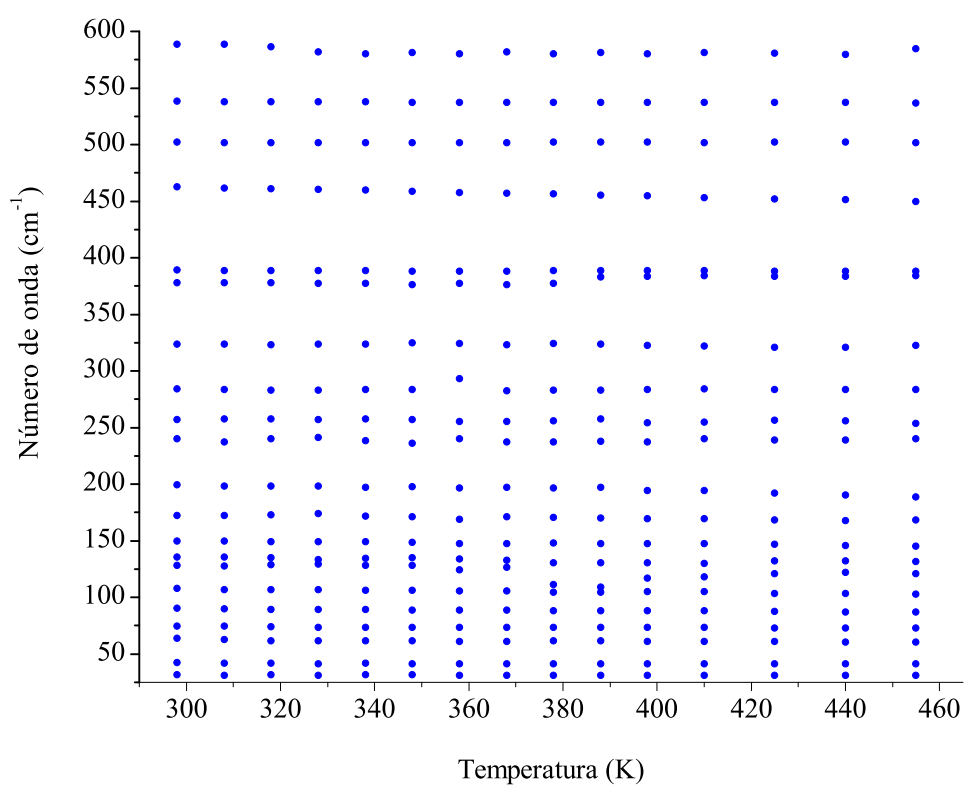


Figura 5.8: Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 15 cm⁻¹ e 660 cm⁻¹.

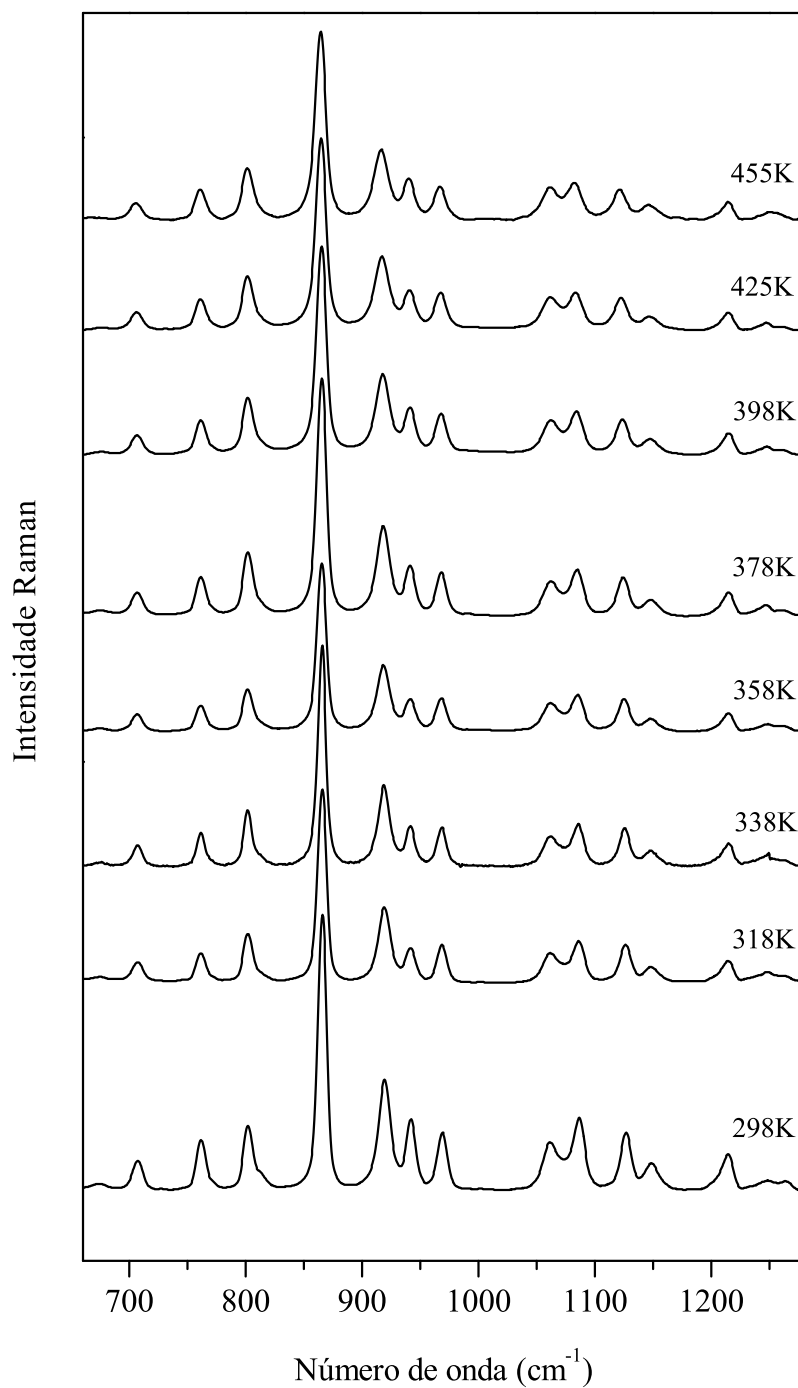


Figura 5.9: Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 660 cm⁻¹ e 1280 cm⁻¹.

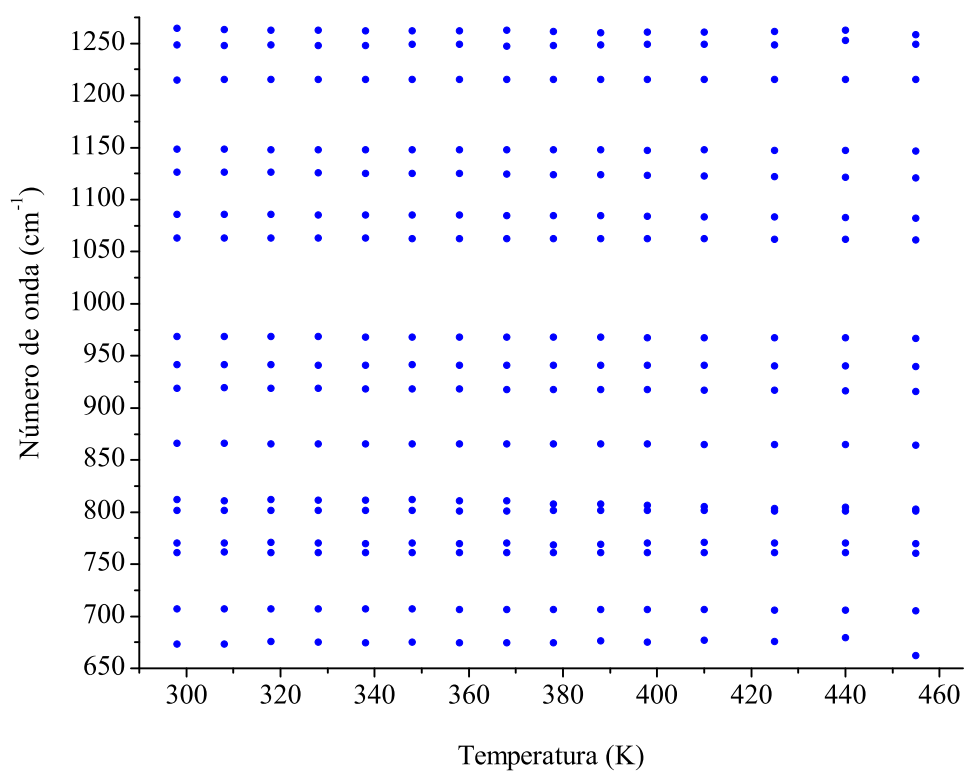


Figura 5.10: Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 660 cm⁻¹ e 1280 cm⁻¹.

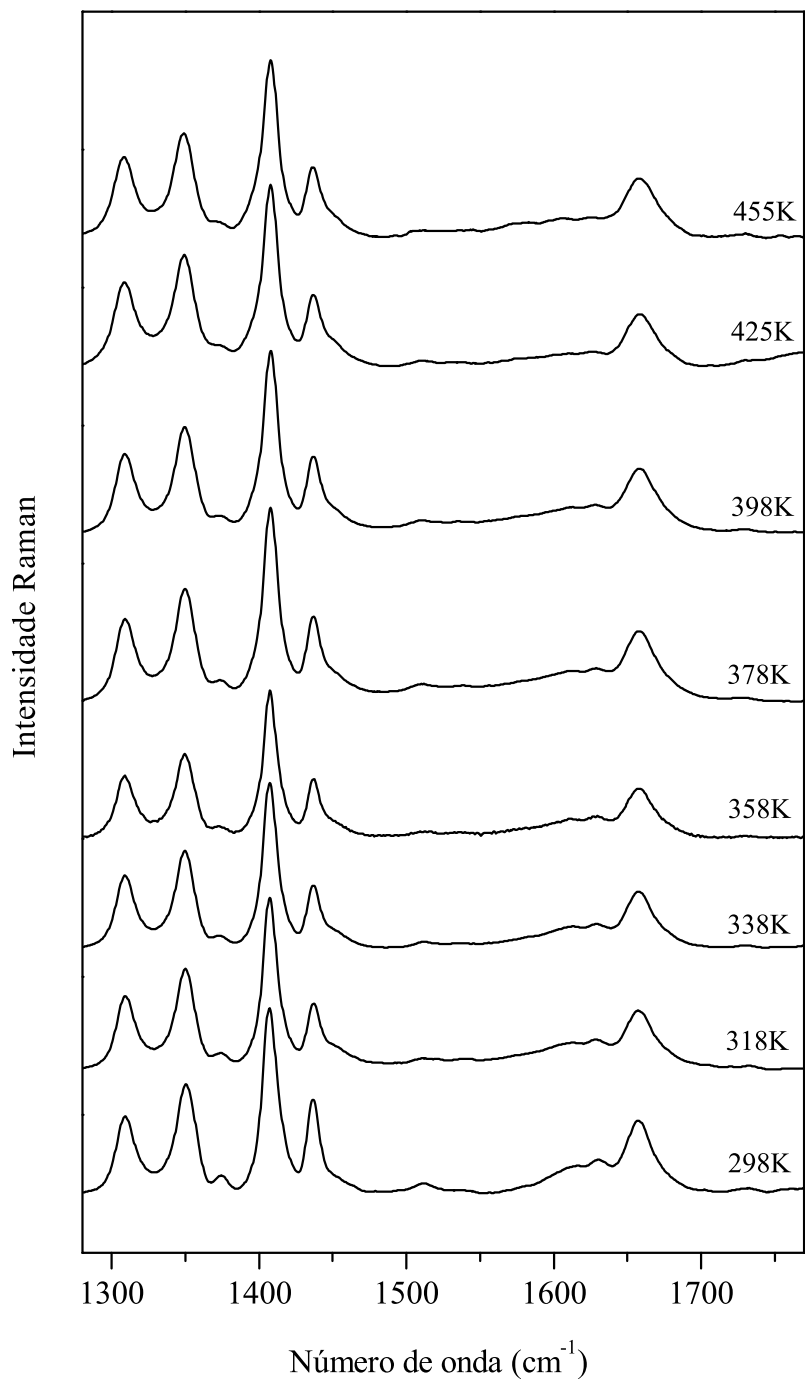


Figura 5.11: Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 1280 cm⁻¹ e 1770 cm⁻¹.

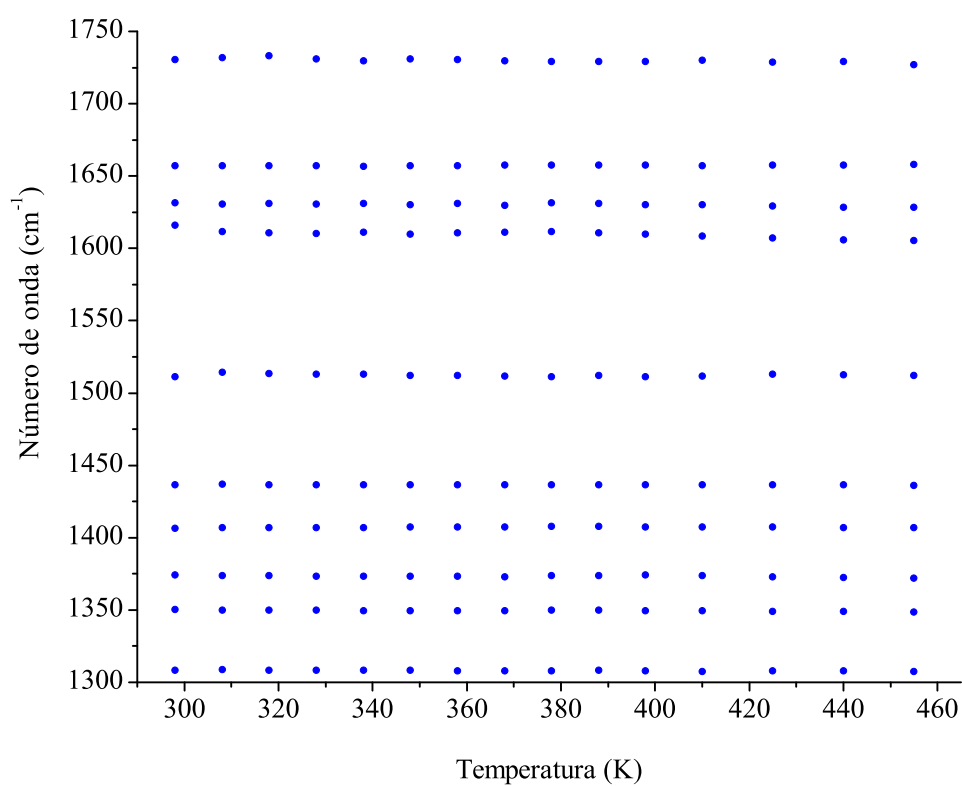


Figura 5.12: Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 1280 cm⁻¹ e 1770 cm⁻¹.

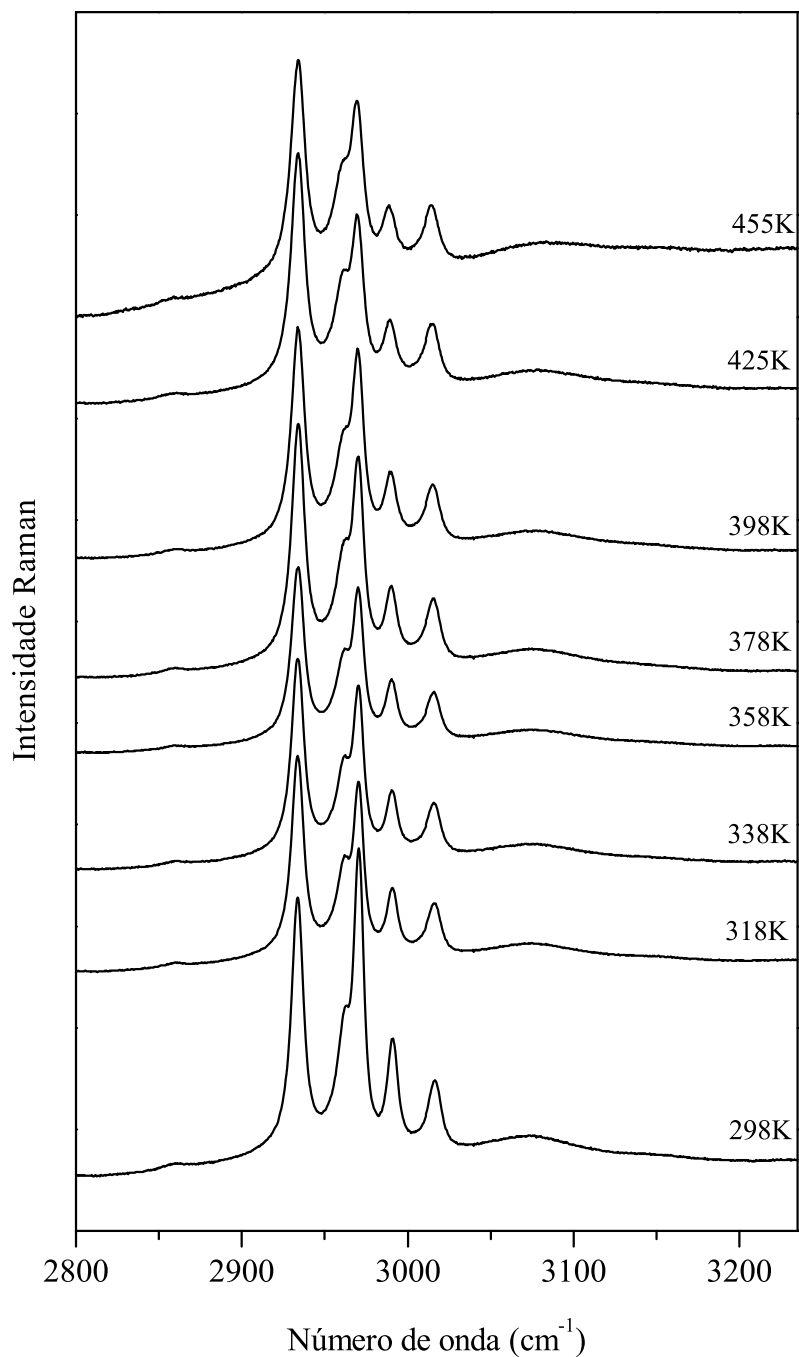


Figura 5.13: Espectros Raman do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} .

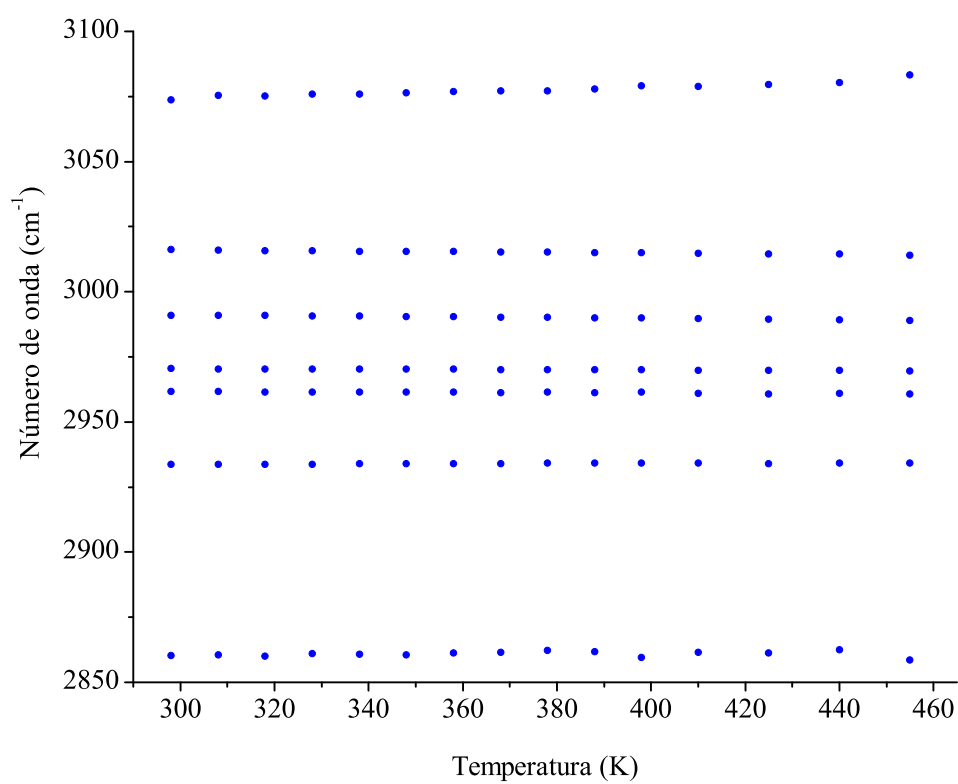


Figura 5.14: Gráficos de número de onda versus temperatura dos modos Raman do ácido L-glutâmico na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} .

6 *Conclusões e Perspectivas*

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho permitem concluir que o ácido L-glutâmico não apresenta nenhuma transição de fase quando sua temperatura é elevada até valores suficientemente altos para que ele se decomponha. Este alto grau de estabilidade térmica na faixa de temperaturas estudada, que já havia sido apontado pelos experimentos de Análise Térmica, refletiu-se nos espectros Raman como uma variação muito pequena dos números de onda dos modos com a temperatura.

Várias perspectivas surgem em decorrência do estudo realizado: verificar como as propriedades vibracionais do material se comportam a baixas temperaturas; tentar obter cristais de boa qualidade para realizar estudos de Raman polarizado; realizar estudos em cristais de ácido L-glutâmico em função da pressão; complementar o estudo do material através de cálculos de primeiros princípios para classificar os modos de vibração que não puderam ser identificados.

Referências Bibliográficas

- 1 BEN-MENACHEM, A. *Historical Encyclopedia of Natural and Mathematical Sciences*. New York: Springer, 2009.
- 2 LONG, D. A. *The Raman Effect*. Chichester: John Willey and sons.
- 3 SMITH, E.; DENT, G. *Modern Spectroscopy: A Practical Approach*. Chichester: John Willey and sons, 2005.
- 4 FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. San Diego: Elsevier, 2003.
- 5 ALMEIDA, F. M. de. *Propriedades vibracionais do cristal de L-histidina hidrocloreto monohidratada*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará.
- 6 HARRIS, D.; BERTOLUCCI, M. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Dover publications, inc.
- 7 CHÁVEZ, M. I. A. *Deposição e caracterização de filmes de SiO₂ crescidos pela técnica de PECVD a baixa temperatura*. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- 8 FERNANDES, C. R. *Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspartico*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2010.
- 9 KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 10 HOLANDA, R. O. *Propriedades Vibracionais de L-glutamina sob altas pressões e altas temperaturas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2010.
- 11 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre: Ed. Guanabara Dois S.A., 2002.
- 12 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: Artliber, 2002.
- 13 BASTOS, I. C. V. B. *Crescimento de cristais de L-asparagina monohidratada dopada com metais de transição e propriedades vibracionais a altas temperaturas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2006.
- 14 BERG, J. R.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Bioquímica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- 15 BOLDYREVA, E. Crystalline amino acids: A link between chemistry, materials science and biology. In: *Models, Mysteries and Magic of Molecules*. [S.l.]: Springer.

- 16 ONO, T.; HORST, J. H.; JANSSENS, P. J. Quantitative measurement of the polymorphic transformation of l-glutamic acid using in-situ raman spectroscopy. *Crystal Growth and Design*, v. 4, p. 465–469, 2004.
- 17 HIROKAWA, S. A new modification of l-glutamic acid and its crystal structure. *Acta Crystallographica*, v. 8, p. 637–641, 1955.
- 18 DHAMELINCOURT, P.; RAMÍREZ, F. J. Polarized micro-raman and fourier transform infrared spectra of l-glutamic acid. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 22, p. 577–582, 1991.
- 19 PINHEIRO, G. de S. *Espectroscopia Vibracional em cristais de L-histidina*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2009.
- 20 FILHO, P. F. F. et al. High temperature raman spectra of l-leucine crystals. *Brazilian Journal of Physics*, v. 38, p. 131–137, 2008.
- 21 ALMEIDA, F. M. et al. Raman spectra of l-isoleucine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, p. 1296–1301, 2006.
- 22 SILVA, B. L. et al. Polarized raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in l-threonine crystals. *Brazilian Journal of Physics*, v. 28, p. 19–24, 1998.
- 23 JR., J. A. L. et al. Raman scattering of l-valine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 36, p. 1076–1081, 2005.
- 24 MORENO, A. J. D. et al. Low-temperature raman spectra of monohydrated l-asparagine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, p. 236–241, 2004.
- 25 LIMA, R. J. C. et al. Temperature-dependent raman study of taurine single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 32, p. 751–756, 2001.