

**César Menezes Vieira**

***Propriedades vibracionais e térmicas dos  
aminoácidos policristalinos ácido L-aspártico e ácido  
L-glutâmico***

Fortaleza - CE, Brasil

14 de Junho de 2011

**César Menezes Vieira**

***Propriedades vibracionais e térmicas dos  
aminoácidos policristalinos ácido L-aspártico e ácido  
L-glutâmico***

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Bacharel em Física pela Universidade Federal do Ceará.

Orientador:

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Co-orientador:

Prof.<sup>a</sup> M.<sup>a</sup> Gardênia de Sousa Pinheiro

DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CENTRO CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza - CE, Brasil

14 de Junho de 2011

Monografia de Projeto Final de Graduação sob o título “*Propriedades vibracionais e térmicas dos aminoácidos policristalinos ácido L-aspártico e ácido L-glutâmico*”, defendida por César Menezes Vieira e aprovada em 14 de Junho de 2011, em Fortaleza, Estado do Ceará, pela banca examinadora constituída pelos professores:

---

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

---

Prof.<sup>a</sup> M.<sup>a</sup> Gardênia de Sousa Pinheiro  
Coorientadora  
Universidade Federal do Ceará

---

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

*Dedico este trabalho à minha família,  
em especial aos meus pais, César e Silvia, e  
à minha irmã Nara; e a todos os meus amigos.*

# *Agradecimentos*

A Deus; e à toda minha família pelo grande apoio dedicado a mim durante a graduação;

Ao professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela atenção, orientação e compreensão durante esse período;

Ao Dr. Cleânio Lima e à Mestra Gardênia Pinheiro, pela amizade e pelos incontáveis ensinamentos, assistências e coorientações durante esse período. À Gardênia, em especial, por ter aceitado fazer parte da banca examinadora;

Ao Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva pela participação na banca examinadora;

Aos amigos de turma Bruno Gondim, Calebe Alves, Davi Dantas, David Figueiredo, Fernando Wellysson, Francisco Bento, Levi Leite e Rilder Pires, pelo ótimo período de convivência. Ao Rilder, em especial, pelas várias dicas em C, Linux e  $\text{\LaTeX}$  ;

Aos professores da graduação, que me fizeram crescer profissionalmente;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*“La lumière est le personnage principal dans le tableau.”*

Oscar-Claude Monet

## *Resumo*

Este trabalho tem como principal objetivo comparar as propriedades vibracionais e térmicas dos aminoácidos ácido L-aspártico ( $C_4H_7NO_4$ ) e ácido L-glutâmico ( $C_5H_9NO_4$ ). Para isto, as técnicas utilizadas foram a espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) à temperatura ambiente e a análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A partir dos resultados dos experimentos de análise térmica por DSC, pode-se destacar um evento no ácido L-aspártico, presente em 507,7 K, que se encontra um pouco antes do pico referente à temperatura de decomposição, por volta de 528,2 K. Este pico pode estar associado a uma possível transição de fase do material ou fazer parte da decomposição do mesmo, supostamente composta por dois picos. Por outro lado, a análise térmica realizada no ácido L-glutâmico, que mostra um evento referente à decomposição em 475,2 K, não sugere nenhuma transição de fase no material no intervalo de temperatura entre 298 e 493 K. A partir dos experimentos de espectroscopia FT-Raman à temperatura ambiente em amostras policristalinas dos dois materiais, na região espectral de 10 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , observaram-se 41 modos normais de vibração para o ácido L-aspártico e 47 modos normais de vibração para o ácido L-glutâmico, sendo a maioria deles classificados tentativamente, com base em estudos já realizados em outros cristais de aminoácidos.

# *Sumário*

## **Lista de Figuras**

## **Lista de Tabelas**

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 12
<b>2</b>	<b>Aminoácidos</b>	p. 14
2.1	Definição e classificação . . . . .	p. 14
2.2	O ácido aspártico . . . . .	p. 17
2.3	O ácido glutâmico . . . . .	p. 18
<b>3</b>	<b>Aspectos teóricos</b>	p. 19
3.1	O efeito Raman . . . . .	p. 19
3.2	A teoria clássica do espalhamento Raman . . . . .	p. 20
3.3	Análise térmica . . . . .	p. 22
3.3.1	Análise térmica por DSC . . . . .	p. 22
3.4	Modos normais de vibração . . . . .	p. 24
<b>4</b>	<b>Procedimentos experimentais</b>	p. 26
4.1	Calorimetria Diferencial de Varredura . . . . .	p. 26
4.2	Espectroscopia Raman . . . . .	p. 27
4.2.1	Espectroscopia Raman convencional . . . . .	p. 27
4.2.2	Espectroscopia FT-Raman ( <i>Fourier Transform - Raman</i> ) . . . . .	p. 28
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	p. 29

5.1	Análise térmica por DSC . . . . .	p. 29
5.2	Espectroscopia FT-Raman . . . . .	p. 31
5.2.1	Região espectral entre 10 e 300 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 32
5.2.2	Região espectral entre 300 e 850 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 33
5.2.3	Região espectral entre 850 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 35
5.2.4	Região espectral entre 1200 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 37
5.2.5	Região espectral entre 1800 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 39
<b>6</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>p. 41</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>p. 42</b>

## *Lista de Figuras*

2.1	Estrutura geral de um aminoácido, comum a quase todos os $\alpha$ -aminoácidos, com exceção da prolina. . . . .	p. 14
2.2	As duas formas possíveis para a alanina [1]. . . . .	p. 15
2.3	Classificação dos aminoácidos quanto ao grupo <i>R</i> . <b>1:</b> alifático e polar; <b>2:</b> aromático; <b>3:</b> carregado positivamente; <b>4:</b> eletricamente neutro e polar; <b>5:</b> carregado negativamente [1]. . . . .	p. 16
2.4	O ácido aspártico. . . . .	p. 17
2.5	O ácido glutâmico. . . . .	p. 18
3.1	Diferença esquemática entre o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman. . . . .	p. 19
3.2	Algumas das principais técnicas termoanalíticas [2]. . . . .	p. 22
3.3	Curva típica obtida em uma análise por DSC. . . . .	p. 23
3.4	Alguns modos normais de vibração. Da esquerda para a direita, e de cima para baixo: estiramentos assimétrico ( $v_a$ ) e simétrico ( $v_s$ ); e as deformações: torção ( $\tau$ ), <i>wagging</i> ( <i>w</i> ), <i>rocking</i> ( <i>r</i> ) e <i>scissoring</i> ( <i>sci</i> ). . . . .	p. 25
4.1	Equipamento DSC 204F1 (Netzsch). . . . .	p. 26
4.2	(a) Esquema simplificado da montagem do espectrômetro Raman; (b) Sistema de análise Raman, com espectrômetro T64000 (Jobin Yvon) ao centro da figura. . . . .	p. 27
4.3	Espectrômetro de FT-Raman acoplado ao VERTEX 70 (Bruker Optics). . . . .	p. 28
5.1	Análise de DSC no ácido L-aspártico. . . . .	p. 29
5.2	Análise de DSC no ácido L-glutâmico. . . . .	p. 30
5.3	Espectro FT-Raman do ácido L-aspártico. . . . .	p. 31
5.4	Espectro FT-Raman do ácido L-glutâmico. . . . .	p. 32

5.5	Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre 10 e 300 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 33
5.6	Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre 300 e 850 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 34
5.7	Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre 850 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 36
5.8	Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre 1200 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 39
5.9	Espectro FT-Raman do ácido L-aspártico na região espectral entre 2400 e 3400 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	p. 40

## *Lista de Tabelas*

- 5.1 Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 10 e 300  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ). . . . . p. 33
- 5.2 Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 300 e 850  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ). . . . . p. 35
- 5.3 Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 850 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ). . . . . p. 36
- 5.4 Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 1200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ). . . . . p. 38
- 5.5 Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 1800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ). . . . . p. 40

# 1 *Introdução*

As funções fisiológicas de macromoléculas biológicas são determinadas pela organização estrutural em quatro diferentes níveis hierárquicos, conhecidos como os níveis de estrutura das proteínas. A estrutura primária refere-se ao esqueleto covalente da cadeia polipeptídica e à sequência de seus resíduos de aminoácidos. A estrutura secundária refere-se ao arranjo regular, repetitivo no espaço, da cadeia polipeptídica ao longo de uma dimensão. A estrutura terciária refere-se à maneira pela qual a cadeia polipeptídica encurva-se em três dimensões, formando a estrutura compacta firmemente enovelada das proteínas globulares. A estrutura quaternária indica a maneira pela qual as cadeias polipeptídicas individuais de uma proteína que possua duas ou mais cadeias estão dispostas umas em relação às outras. Desta forma, estruturas muito complexas são formadas, que evolutivamente foram otimizadas para realizar funções biológicas específicas. Sabe-se, por exemplo, que existem proteínas que possuem suas estruturas primária, secundária e terciária muito semelhantes entre si e exercem funções muito diferentes devido às sutis diferenças estruturais entre elas, capitaneadas principalmente pelas diversas distribuições das ligações de hidrogênio. Por outro lado, uma mesma reação química pode ser catalisada por enzimas que têm estruturas bem diferentes [1, 3].

O estudo dos espectros vibracionais dos aminoácidos, principalmente através da espectroscopia Raman, tem sido utilizado para caracterizar os modos normais de vibração do material, para se obter informações relacionadas à conformação molecular e à natureza das ligações de hidrogênio, como também para se investigar a existência de polimorfismos com algum parâmetro termodinâmico [4].

Poucos cristais de aminoácidos tiveram suas propriedades físicas investigadas quando submetidos a temperaturas superiores a 300 K. Sabe-se, por exemplo, que a  $\alpha$ -glicina e a L-alanina parecem ser estáveis no intervalo de 300 K a 500 K, embora um outro cristal de aminoácido alifático, a L-leucina, não o seja. De fato, experimentos realizados neste último cristal [5] apontam a ocorrência de uma transição de fase estrutural em torno de 353 K. Um outro cristal de aminoácido investigado a altas temperaturas foi a L-valina; experimentos de espalhamento Raman e espalhamento de nêutrons não apontam para nenhuma mudança estrutural, pelo menos

até a temperatura de 423 K [6].

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo das propriedades vibracionais, através de espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) à temperatura ambiente, e térmicas, através da análise térmica por DSC, dos aminoácidos ácido L-aspártico e ácido L-glutâmico, sendo eles pertencentes ao grupo dos vinte aminoácidos formadores de proteínas no organismo dos seres vivos.

No capítulo 2, são apresentados alguns conceitos sobre os aminoácidos, incluindo sua definição e algumas classificações. Posteriormente, são encontradas algumas informações sobre os compostos estudados neste trabalho.

O capítulo 3 apresenta alguns aspectos teóricos envolvidos neste trabalho, como a análise térmica e o efeito Raman discutido sob uma abordagem clássica.

O capítulo 4 traz uma descrição e algumas discussões sobre os procedimentos experimentais utilizados, como a análise térmica por DSC e a espectroscopia FT-Raman.

A classificação tentativa de parte dos modos Raman conforme observado por espectroscopia Raman à temperatura ambiente é encontrada no capítulo 5, bem como os resultados das análises térmicas por DSC efetuadas nos materiais. Finalmente, as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 6.

## 2 Aminoácidos

### 2.1 Definição e classificação

O termo *aminoácido* se refere às estruturas químicas que possuem um grupo carboxila (COOH) e um grupo amina ( $\text{NH}_2$ ) ligados a um átomo de carbono, que é chamado de carbono  $\alpha$ . Os aminoácidos diferem entre si através do grupo *R*, também chamado de cadeia lateral, que varia em estrutura, tamanho e carga elétrica, influenciando na solubilidade dos mesmos [1]. No estado sólido, os aminoácidos assumem a forma de íon bipolar ou *zwitterion*; nesta forma, o grupo carboxila perde um hidrogênio para o grupo amina e torna-se  $\text{COO}^-$ , e o grupo amina converte-se em amônio ( $\text{NH}_3^+$ ).

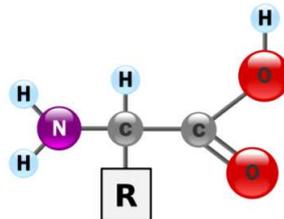


Figura 2.1: Estrutura geral de um aminoácido, comum a quase todos os  $\alpha$ -aminoácidos, com exceção da prolina.

Mais de 700 aminoácidos foram descobertos na natureza e a maioria deles são classificados como  $\alpha$ -aminoácidos (o carbono  $\alpha$  está ligado ao grupo *R*), sendo fornecidos, em sua maior quantidade, por bactérias, fungos, algas e outras plantas. Porém, apenas vinte destes são utilizados em células vivas para a síntese de proteínas. Por serem de fundamental importância para todas as formas de vida, como blocos construtores de proteínas através de ligações peptídicas, este subgrupo de aminoácidos merece ser classificado dentro de um grupo especial, os *aminoácidos protéicos*. No entanto, as razões pelas quais os outros aminoácidos são encontrados onde eles estão não são bem conhecidas. Sabe-se, por exemplo, que alguns aminoácidos incomuns estão presentes em várias sementes e não são necessários para a planta madura. Eles repelem predadores através de suas características tóxicas e, portanto, têm uma função defensiva muito importante, uma vez que garantem a sobrevivência de várias espécies de plantas [7].

Quase todos os vinte aminoácidos, com exceção da glicina, que possui um hidrogênio como cadeia lateral, possuem o carbono  $\alpha$  ligado a quatro grupos diferentes, como se pode ver na Figura 2.1, o que classifica o carbono  $\alpha$  como um *centro quiral*. Esses quatro grupos diferentes podem ocupar somente dois arranjos e, dessa forma, diz-se que os aminoácidos têm dois estereoisômeros distintos, ou seja, eles podem ter seus grupos dispostos em duas formas, a forma *L* e a forma *D*.

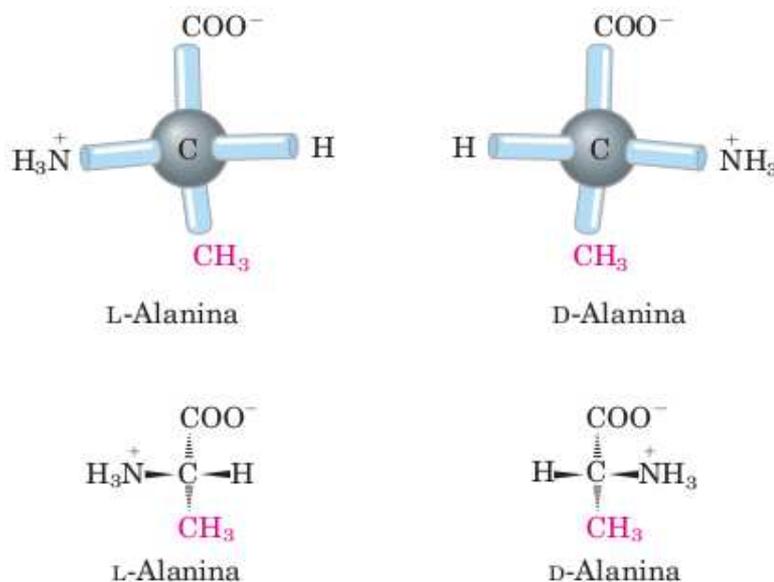


Figura 2.2: As duas formas possíveis para a alanina [1].

Uma vez que uma dessas formas não pode ser sobreposta à outra, as duas representam uma classe de estereoisômeros chamada enantiômeros. Além disso, todas as moléculas que possuem um centro quiral são opticamente ativas, isto é, giram o plano de polarização da luz [1]. Por uma razão ainda desconhecida, sabe-se que todos os aminoácidos encontrados nas proteínas são da forma *L*.

Os aminoácidos também podem ser classificados quanto ao grupo *R* no que diz respeito à polaridade, que os divide em cinco grupos, mostrados na Figura 2.3.

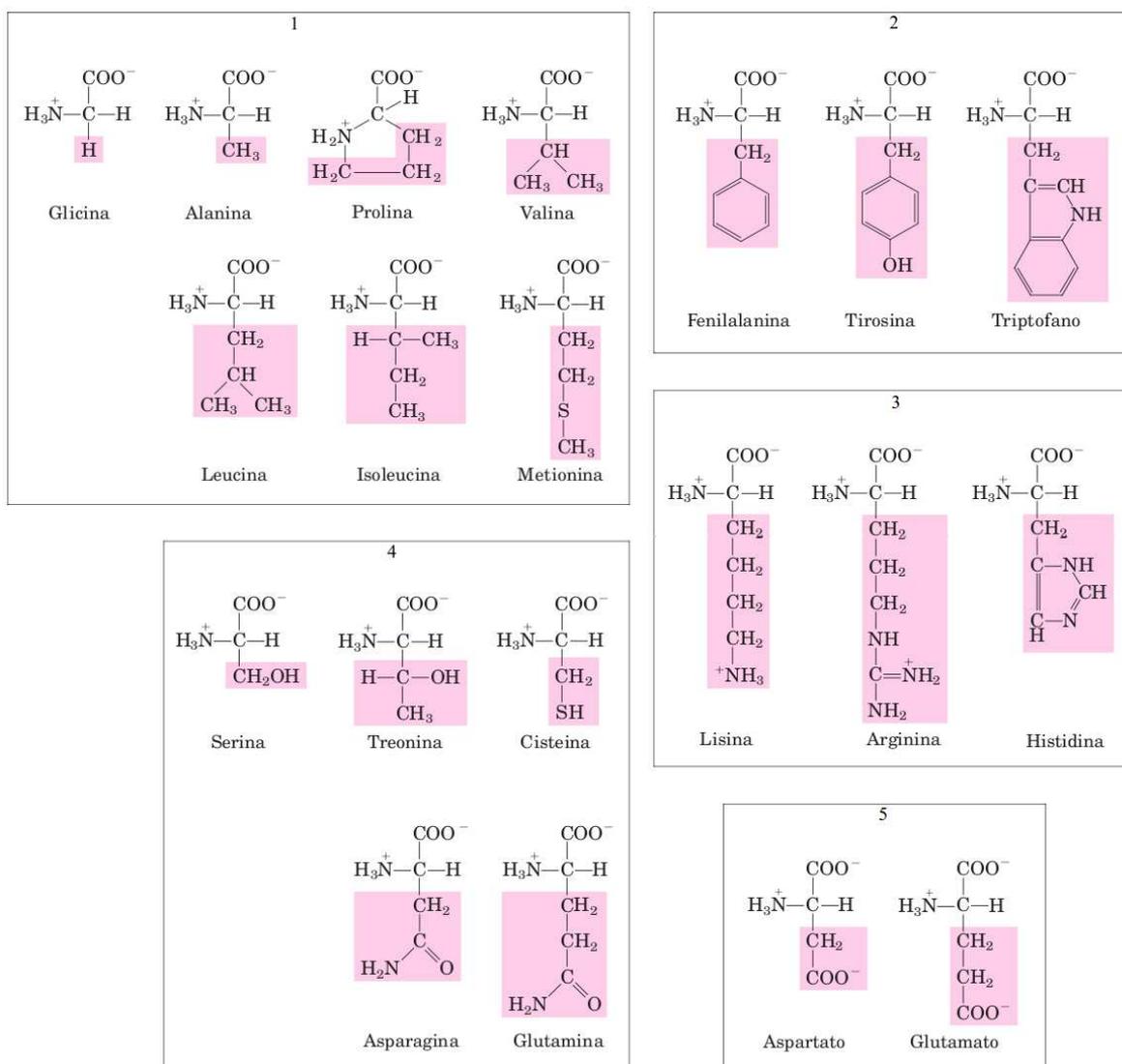


Figura 2.3: Classificação dos aminoácidos quanto ao grupo *R*. **1:** alifático e polar; **2:** aromático; **3:** carregado positivamente; **4:** eletricamente neutro e polar; **5:** carregado negativamente [1].

## 2.2 O ácido aspártico

O ácido aspártico, também chamado de aspartato, é um dos vinte aminoácidos protéicos, tem sua fórmula molecular dada por  $C_4H_7NO_4$  e é um aminoácido não essencial, ou seja, o organismo humano é capaz de sintetizá-lo. Pode ser encontrado em algumas fontes animais (carnes, salsicha, dentre outros), vegetais (flocos de aveia, abacate e em algumas sementes) e no adoçante aspartame. Juntamente com o ácido glutâmico, a tirosina, a lisina, a histidina e a arginina, o ácido aspártico compõe o grupo de aminoácidos polares, que são os responsáveis por determinar a solubilidade e as propriedades polieletrônicas das proteínas [6]. Assim como a maioria dos aminoácidos, o ácido aspártico pode assumir duas formas, sendo somente a forma *L* abordada neste trabalho.

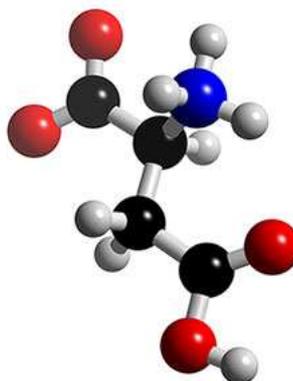


Figura 2.4: O ácido aspártico.

O ácido *L*-aspártico é um dos principais constituintes das chamadas glicoproteínas acídicas e que estão presentes em quase todas as interfaces orgânica/inorgânica de espécies biomineralizadas como ossos, dentes, conchas de moluscos, entre outros. Se ingerido em altas doses pode causar distúrbios gastrointestinais; se inalado, em contato com a pele, ou com os olhos, não são esperados efeitos adversos, mas pode naturalmente causar irritação mecânica nos olhos [6]. Destaca-se ainda que alguns aminoácidos, tais como o ácido *L*-glutâmico e o ácido *L*-aspártico, têm sido vistos como possíveis transmissores excitatórios no sistema nervoso central dos mamíferos [8].

## 2.3 O ácido glutâmico

O ácido glutâmico, a exemplo do aspártico, é um aminoácido não essencial e é um dos vinte aminoácidos protéicos, e tem a fórmula química dada por  $C_5H_9NO_4$ . Pode ser encontrado em algumas fontes animais, como carnes, peixes, ovos e queijos, e também em algumas fontes vegetais. Destaca-se que a origem do nome se dá pelo fato de que o ácido glutâmico ter sido isolado a partir do glúten do trigo em 1866, por Ritthausen [9].

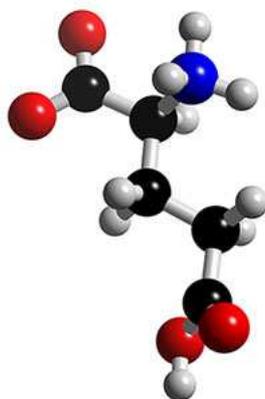


Figura 2.5: O ácido glutâmico.

O ácido glutâmico, em sua forma *L*, tem um papel fundamental no metabolismo do nitrogênio em sistemas biológicos, atuando como substrato ou produto para algumas reações enzimáticas. A importância do ácido *L*-glutâmico é também reconhecida por ele atuar como um neurotransmissor ativo para o sistema nervoso central, dentre outras funções.

## 3 Aspectos teóricos

### 3.1 O efeito Raman

Ao incidir um feixe de luz monocromática de número de onda  $\nu_0$  sobre um líquido transparente, um gás ou um cristal, a maior parte da luz incidente é transmitida através do material, enquanto que uma pequena fração é espalhada, isto é, o feixe muda sua direção de propagação. Fazendo uma análise espectral da luz espalhada, nota-se que, além do número de onda  $\nu_0$  da radiação incidente, que caracteriza um espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), são observados pares de números de onda discretos  $\nu' = \nu_0 \pm \nu_m$ . O aparecimento desses números de onda diferentes devido ao espalhamento inelástico da luz é chamado de *efeito Raman*, que foi descoberto pelo físico indiano C. V. Raman em 1928.

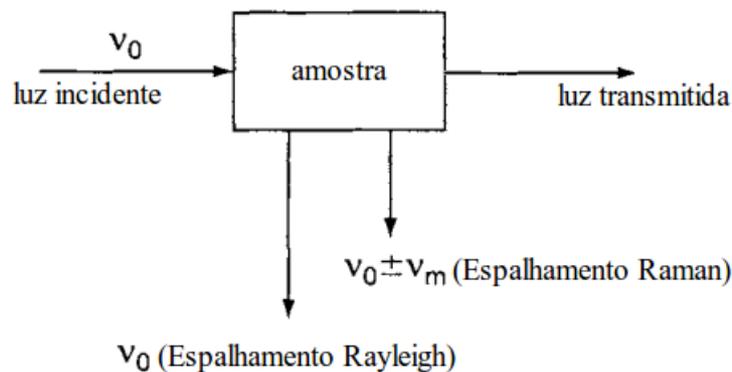


Figura 3.1: Diferença esquemática entre o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman.

O espalhamento Rayleigh possui uma intensidade muito maior do que a intensidade do espalhamento Raman. As componentes de números de onda  $\nu'$  que surgem após a luz ser espalhada são chamadas de bandas Raman, e coletivamente eles são referidos como o espectro Raman. As bandas Raman com números de onda menores do que o da luz incidente ( $\nu' < \nu_0$ ) são denominadas de linhas Stokes, enquanto as bandas com números de onda maiores do que o da luz incidente ( $\nu' > \nu_0$ ) são chamadas de linhas anti-Stokes [10].

## 3.2 A teoria clássica do espalhamento Raman

Embora a mecânica clássica seja incapaz de lidar com todos os aspectos do espalhamento Raman de forma muito precisa, ela fornece alguns detalhes importantes. Para uma descrição mais precisa, é necessário fazer o uso da mecânica quântica.\* Nas duas abordagens, considera-se que os campos da radiação incidente induzem momentos de dipolo elétrico e magnético oscilantes nas moléculas da amostra que, por oscilarem, dão origem à radiação espalhada. Como a ordem de grandeza é bem maior nos termos elétricos do que nos termos magnéticos, estes são descartados.

A equação que relaciona o momento de dipolo elétrico induzido  $\mathbf{p}$  e o vetor campo elétrico  $\mathbf{E}$  da radiação incidente pode ser escrita como:

$$\mathbf{p} = \alpha_1 \mathbf{E} + \frac{1}{2!} \alpha_2 \mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (3.1)$$

onde  $\alpha_i$  é a polarizabilidade de ordem  $i$  da molécula que, de forma geral, é um tensor cujas componentes são funções das frequências de vibração da molécula. Até primeira ordem, isto é, levando em conta que os termos de ordem igual ou superior a 2 são bem menores que o termo de primeira ordem, pode-se simplesmente escrever que  $\alpha_i = \alpha$  e a equação anterior torna-se:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (3.2)$$

Escrevendo a equação em termos de suas três componentes cartesianas, obtém-se:

$$\begin{aligned} p_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ p_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ p_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.3)$$

ou, de forma mais compacta, pode-se escrever a equação 3.2 na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

onde os nove coeficientes da matriz  $\alpha$  são as componentes do tensor polarizabilidade. Para um caso específico de espalhamento Raman (não-ressonante), a matriz  $\alpha$  é real e simétrica, isto é,  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ , o que implica que a matriz possui apenas seis elementos independentes.

---

\*Mais detalhes em [11], capítulo 4.

Considerando agora o sistema espalhador como uma molécula que tem liberdade para vibrar, mas não para girar, pode-se expressar a polarizabilidade expandindo-se cada componente de  $\alpha$  em uma série de Taylor:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (3.4)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação é o valor de  $\alpha_{ij}$  na configuração de equilíbrio. Analogamente, os outros termos que contêm o índice nulo subscrito são derivadas tomadas na configuração de equilíbrio, e os termos em  $Q_i$  são as coordenadas normais de vibração, que estão associadas com as frequências vibracionais da molécula,  $\omega_i$ . Fazendo a aproximação de primeira ordem, isto é, negligenciando os termos de derivadas de ordem igual ou superior a 2, a equação anterior torna-se:

$$(\alpha_{ij}) = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (3.5)$$

onde os índices repetidos no segundo termo indicam soma. Pode-se definir que o segundo termo da equação que contém uma derivada é a componente de um tensor derivada de polarizabilidade  $\alpha'_k$ ,  $\alpha'_k = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0$ . Assim, de uma forma simples, pode-se escrever a polarizabilidade como:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k \quad (3.6)$$

Assumindo-se que a vibração molecular tem uma harmonicidade mecânica, isto é, a força restauradora é proporcional ao deslocamento  $Q_k$ , então  $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$ . Substituindo na equação 3.6 e na equação 3.2, tem-se:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E} + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \mathbf{E} \quad (3.7)$$

Introduzindo-se a dependência de  $\mathbf{E}$  como  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t)$  e substituindo-se na equação anterior, tem-se:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t) + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t) \quad (3.8)$$

Usando a identidade trigonométrica  $2\cos(a).\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$ , pode-se escrever a equação anterior na forma:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t) + \frac{1}{2} \alpha'_k Q_{k0} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_k + \omega_1)t + \delta_k] + \frac{1}{2} \alpha'_k Q_{k0} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_k - \omega_1)t - \delta_k] \quad (3.9)$$

Os três termos do lado direito da equação anterior indicam que o dipolo induzido oscila com três frequências diferentes, sendo o primeiro termo referente ao espalhamento Rayleigh, e o segundo e o terceiro termos referentes ao espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente

[10, 11]. Da equação 3.9, vê-se claramente que, para  $\alpha'_k = 0$ , o segundo e o terceiro termos se anulam e, desta forma, não há efeito Raman. Em outras palavras, para que haja efeito Raman, é necessário que a variação da polarizabilidade da molécula, tomada na posição de equilíbrio, seja não-nula. Este é um resultado muito importante que a mecânica clássica pode fornecer para este fenômeno.

### 3.3 Análise térmica

O termo *análise térmica* abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Algumas das principais técnicas termoanalíticas estão resumidas na Figura 3.2 [2]:

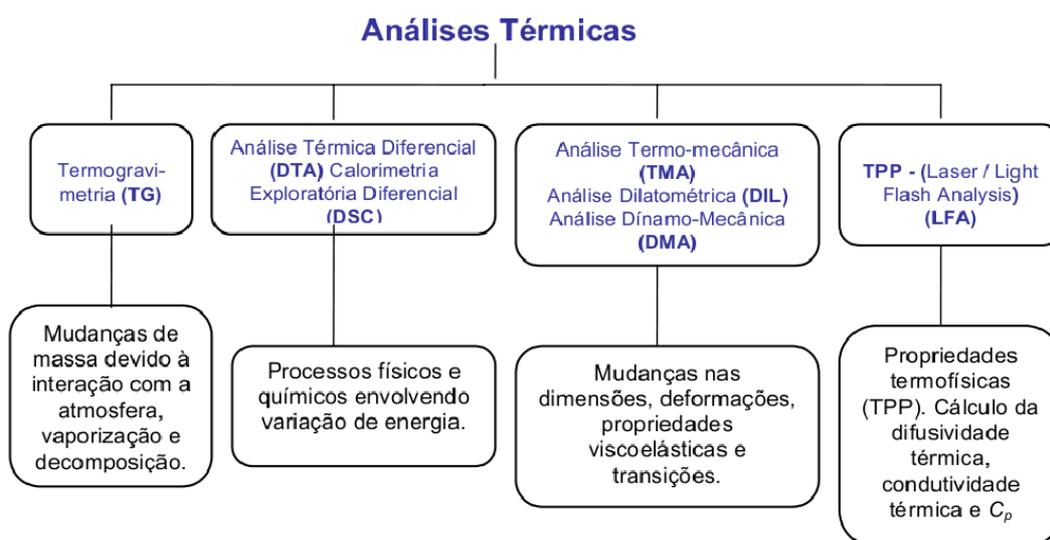


Figura 3.2: Algumas das principais técnicas termoanalíticas [2].

#### 3.3.1 Análise térmica por DSC

A análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, na sigla em inglês) é uma técnica termoanalítica que mede a diferença de energia necessária à amostra da substância em estudo e a de um material de referência inerte termicamente enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura (normalmente linear), de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independentemente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Esta técnica pode ser definida como

uma forma de medir as temperaturas e o fluxo de calor associado com as possíveis transições de fase dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações quali e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudança na capacidade calorífica, proporcionando informações como mudança de fase, temperatura e tempo de cristalização, ponto de ebulição, entre outros [12].

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura. O primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor, sendo esse o tipo utilizado neste trabalho, que funciona da seguinte forma: no forno, os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. O fluxo é então medido através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo-se assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência [2].

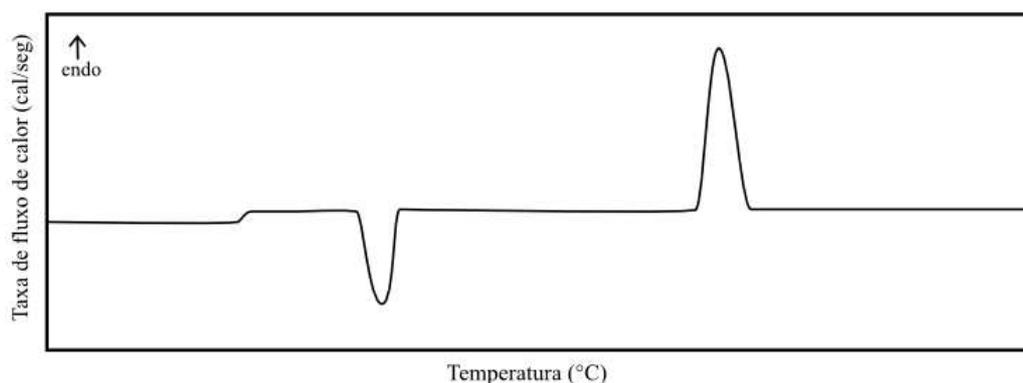


Figura 3.3: Curva típica obtida em uma análise por DSC.

Um gráfico típico de DSC é mostrado na Figura 3.3. Neste gráfico, o pico apresentado no sentido vertical crescente indica um aumento de entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto a outra curva, de sentido oposto, corresponde a um pico exotérmico. A mudança da linha de base significa uma mudança de fase, podendo ser, por exemplo, a transição vítrea do material. Adicionalmente, a área de pico ( $A$ ) é diretamente proporcional à variação de entalpia ( $\Delta H$ ):

$$A = \frac{\Delta H}{K}, \quad (3.10)$$

onde  $K$  é uma constante [12].

## 3.4 Modos normais de vibração

Se, em um dado sistema há  $N$  átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá  $3N$  graus de liberdade. Se, no entanto, esses átomos estiverem ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda existindo  $3N$  graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma em torno dos três eixos, restando, assim,  $3N - 6$  graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, como não há rotação em torno do eixo internuclear, restam  $3N - 5$  graus de liberdade para as vibrações. Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes *modos normais de vibração* da molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado.

Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido principalmente à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro [13].

Em um espectro, as bandas observadas podem estar relacionadas a um modo de vibração longitudinal (*stretching* ou estiramento,  $\nu$ ) ou angular (*bending* ou deformação,  $\delta$ ). Na primeira, as vibrações são movimentos periódicos de esticamento e relaxamento, em que os movimentos podem ser simétricos ( $\nu_s$ ) ou assimétricos ( $\nu_a$ ). Na segunda, as vibrações são movimentos na direção perpendicular à ligação atômica, em que os movimentos podem ser de quatro tipos: *scissoring* (sci), *wagging* (w), *rocking* (r) ou torção (*twisting*) ( $\tau$ ). Dentro da classificação das deformações, existe uma subclassificação, que divide os modos entre simétricos ( $\delta_s$ : sci,  $\tau$ ) e assimétricos ( $\delta_a$ : r, w), assim como o subgrupo dos modos referentes a vibrações fora do plano, representado pela letra  $\gamma$ , que consiste nos modos de *wagging* e torção ( $\gamma$ : w,  $\tau$ ). A figura a seguir ilustra alguns modos de vibração.

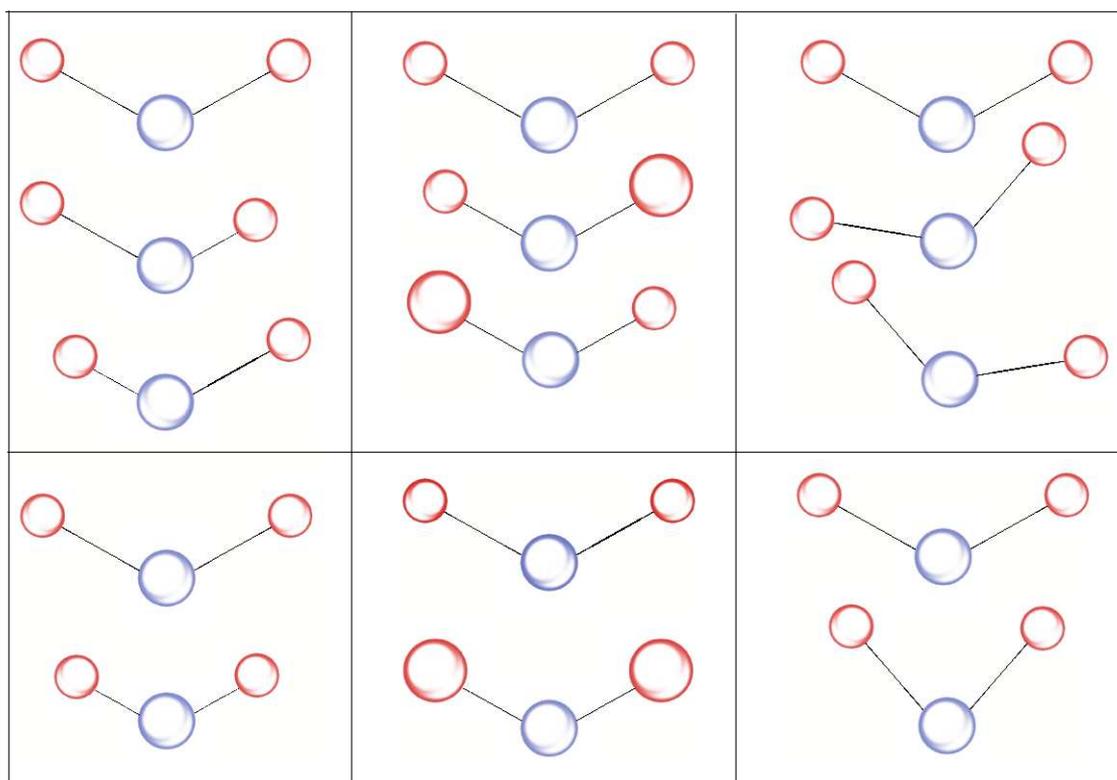


Figura 3.4: Alguns modos normais de vibração. Da esquerda para a direita, e de cima para baixo: estiramentos assimétrico ( $v_a$ ) e simétrico ( $v_s$ ); e as deformações: torção ( $\tau$ ), *wagging* ( $w$ ), *rocking* ( $r$ ) e *scissoring* ( $sci$ ).

## 4 *Procedimentos experimentais*

Neste capítulo, serão discutidos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, que incluem a análise térmica por DSC e a espectroscopia Raman.

### 4.1 **Calorimetria Diferencial de Varredura**

Neste trabalho, a análise térmica por DSC foi realizada utilizando o equipamento DSC 204F1, da Netzsch (Figura 4.1), sendo o experimento realizado em atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ). A amostra, com massa em torno de 5 mg, foi posta dentro de um cadinho de alumínio (Al) e analisada utilizando o seguinte programa de aquecimento: de 300 a 623 K a uma taxa de aquecimento de 5 K/min para o ácido L-aspártico; e de 298 a 498 K a uma taxa de aquecimento de 5 K/min para o ácido L-glutâmico.



Figura 4.1: Equipamento DSC 204F1 (Netzsch).

## 4.2 Espectroscopia Raman

Nesta seção, são abordadas duas técnicas de espectroscopia Raman existentes no Departamento de Física da UFC, sendo utilizada neste trabalho a técnica de espectroscopia FT-Raman.

### 4.2.1 Espectroscopia Raman convencional

Nesta técnica, os espectros Raman são registrados através de um espectrômetro triplo, da Jobin Yvon, modelo T64000, com um detector CCD (*Coupled Charge Device*) resfriado com nitrogênio líquido usando uma configuração de dupla subtração e geometria de retroespalhamento. Na Figura 4.2 pode-se ver o espectrômetro, que é acoplado a um sistema de micro-análise e a um computador. Os experimentos realizados utilizam um laser de argônio (Ar), modelo Innova 70 da Coherent Inc., emitindo na linha de 514,5 nm com potências entre 200 e 300 mW. A região espectral observada nessas análises é de 50 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Pelo caminho óptico, são posicionados espelhos, prismas, lentes, polarizadores, rodadores de polarização e diafragmas. O sistema de micro-análise é constituído por uma câmera de vídeo ligada a um monitor e adaptada a um microscópio confocal Olympus BX40 com abertura numérica 0,35, microscópio que tem como objetivo focalizar o feixe de laser sobre a superfície da amostra com precisão.

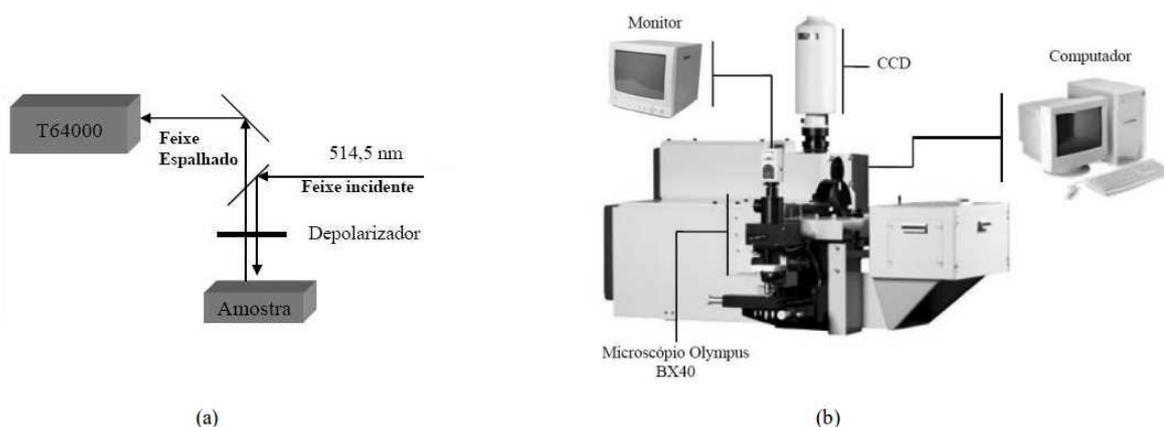


Figura 4.2: (a) Esquema simplificado da montagem do espectrômetro Raman; (b) Sistema de análise Raman, com espectrômetro T64000 (Jobin Yvon) ao centro da figura.

### 4.2.2 Espectroscopia FT-Raman (*Fourier Transform - Raman*)

Existem algumas razões pelas quais pode-se optar pela técnica FT-Raman no lugar da espectroscopia Raman convencional. Os espectros FT-Raman são livres de bandas de fluorescência, portanto, a técnica é aplicável a muitas amostras que poderiam conter efeitos de fluorescência caso fossem analisadas através da técnica convencional. Outra possível razão é o fato de que o experimento é efetuado mais rapidamente e a subtração espectral é muito precisa. Por exemplo, no caso de amostras de madeira, quando um espectro é obtido usando espectroscopia Raman convencional, a razão sinal-ruído é ruim, além de o tempo da medida ser muito grande se comparado ao tempo de obtenção de um espectro FT-Raman [14].

Ambas técnicas são baseadas no mesmo princípio, que está descrito no capítulo anterior. No entanto, o comprimento de onda da excitação utilizada na espectroscopia FT-Raman é próximo da região do infravermelho, enquanto que na técnica usual o comprimento utilizado encontra-se na região da radiação visível. Um espectrômetro FT-Raman geralmente consiste em um laser Nd:YAG com comprimento de onda em torno de 1064 nm, um ou mais filtros de espalhamento Rayleigh, um interferômetro de Michelson para analisar a luz espalhada, um detector altamente sensível e com capacidade de realizar uma rápida transformada de Fourier no interferograma obtido [14].

Neste trabalho, as análises de espectroscopia Raman efetuadas no pó das amostras foram realizadas à temperatura ambiente utilizando-se o módulo RAM II, da Bruker Optics, acoplado a um espectrômetro e a um detector de Ge resfriado a nitrogênio líquido ( $N_2$ ) (Figura 4.3). A região espectral analisada foi de aproximadamente 10 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Utilizou-se uma fonte de excitação de Nd:YAG com potência de 200 mW e comprimento de onda de 1064 nm.



Figura 4.3: Espectrômetro de FT-Raman acoplado ao VERTEX 70 (Bruker Optics).

## 5 *Resultados e discussões*

Neste capítulo são apresentados os resultados de análise térmica pela técnica de DSC e análise vibracional por espectroscopia Raman para policristais de ácido L-aspártico e ácido L-glutâmico.

### 5.1 Análise térmica por DSC

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos por meio de análise térmica por DSC para os ácidos L-aspártico e L-glutâmico.

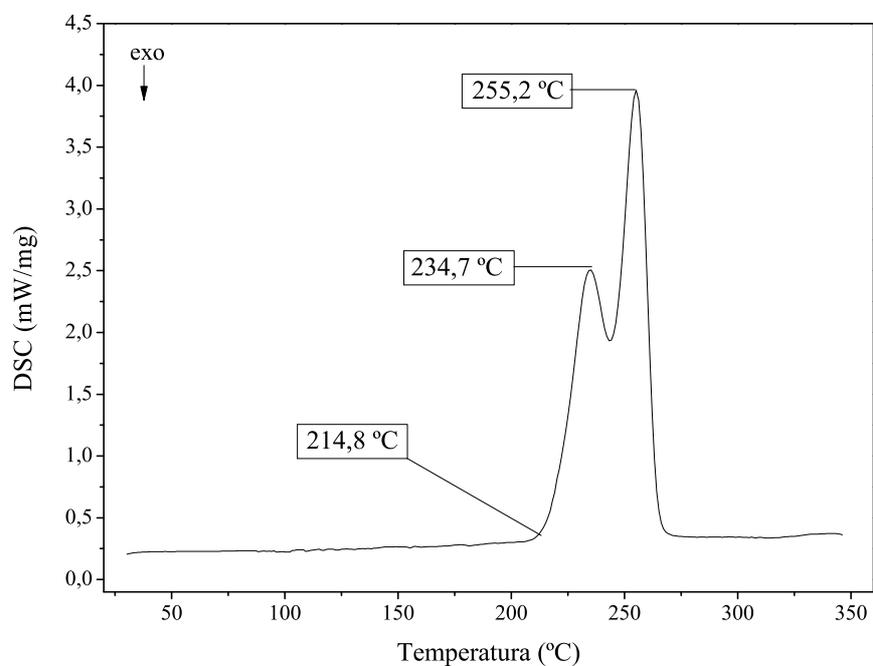


Figura 5.1: Análise de DSC no ácido L-aspártico.

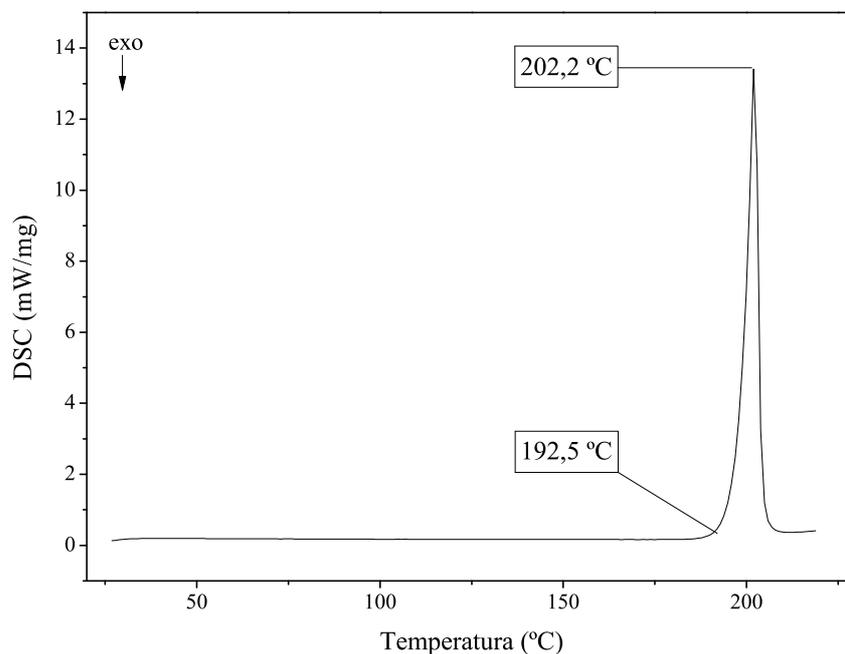


Figura 5.2: Análise de DSC no ácido L-glutâmico.

A partir dos resultados de medidas de análise térmica por DSC, poder-se-ia, à princípio, sugerir uma provável transição de fase no ácido L-aspártico, sinalizada pelo evento presente em 507,7 K (234,7 °C), que se encontra antes do pico referente à temperatura de decomposição, 528,2 K (255,2 °C). Entretanto, é mais provável que o que esteja acontecendo seja a própria decomposição do material em um processo de duas etapas. Por outro lado, a análise térmica realizada no ácido L-glutâmico, que mostrou um pico referente à temperatura de decomposição em 475,2 K (202,2 °C), não sugere nenhuma transição de fase no material no intervalo de temperatura analisado.

## 5.2 Espectroscopia FT-Raman

Nesta seção, são apresentados os espectros obtidos por meio de espectroscopia FT-Raman, na região espectral compreendida entre 10 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , para os ácidos L-aspártico e L-glutâmico. A partir dos dados experimentais, foi feita uma classificação tentativa dos modos normais de vibração, apresentada nas tabelas desta seção.

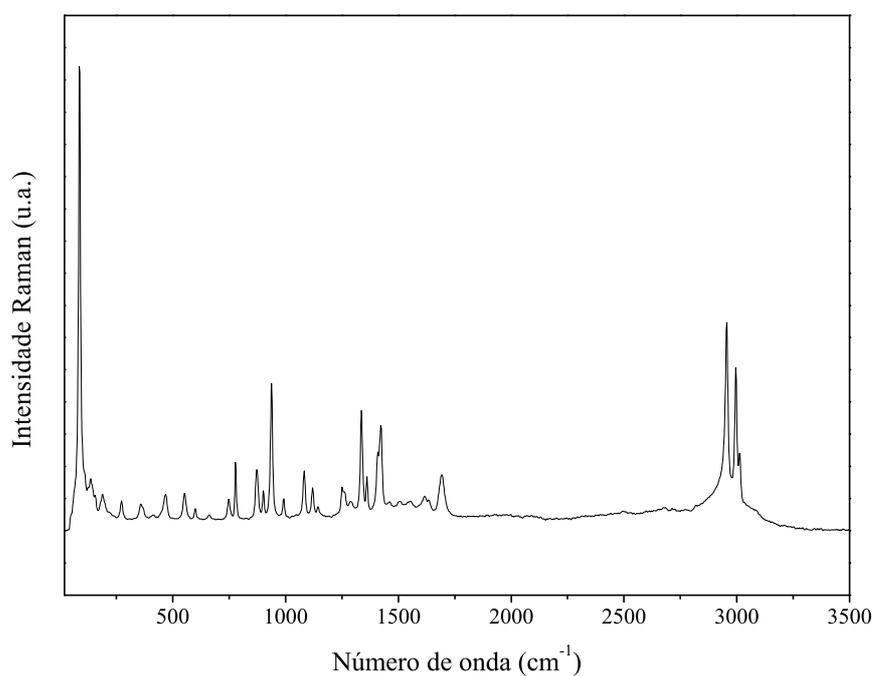


Figura 5.3: Espectro FT-Raman do ácido L-aspártico.

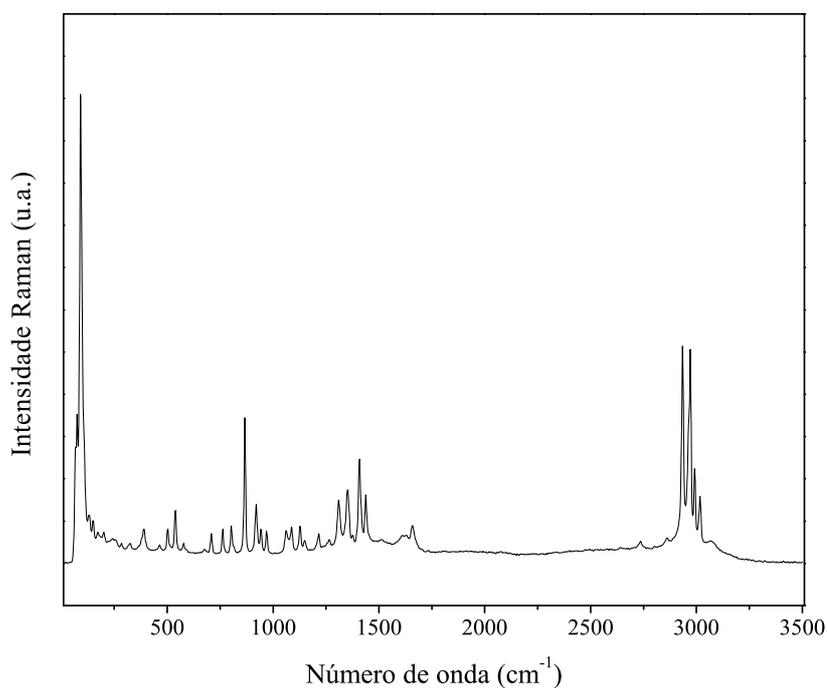


Figura 5.4: Espectro FT-Raman do ácido L-glutâmico.

### 5.2.1 Região espectral entre 10 e 300 $\text{cm}^{-1}$

Embora exista uma dificuldade em se determinar, de forma precisa, a região do espectro que define os modos de vibração da rede, a região que se espera encontrar os modos externos (modos da rede) é a região que compreende o intervalo de 10 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, as bandas do espectro do ácido L-glutâmico que aparecem em 90  $\text{cm}^{-1}$ , 150  $\text{cm}^{-1}$  e em 200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a uma torção do CC,  $\tau(\text{CC})$ , a uma torção do esqueleto da molécula,  $\tau(\text{esq.})$ , e a uma torção da unidade  $\text{CO}_2^-$ ,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ , respectivamente. Para a banda que se encontra em 172  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ácido L-glutâmico, a vibração foi classificada tentativamente como uma torção do esqueleto da molécula,  $\tau(\text{esq.})$ , e a banda observada em 188  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ácido L-aspártico foi identificada como uma torção do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ , que aparece em 192  $\text{cm}^{-1}$  na referência [15]. A Tabela 5.1 apresenta a classificação tentativa dos modos FT-Raman na região espectral entre 10 e 300  $\text{cm}^{-1}$ , onde foram observados 16 modos, sendo 7 referentes ao ácido L-aspártico e 9 referentes ao ácido L-glutâmico.

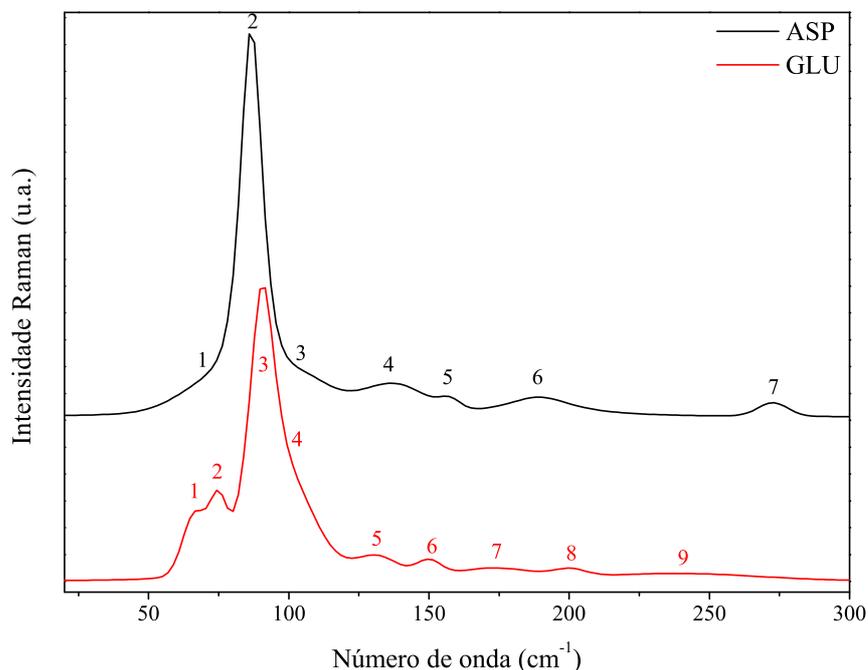


Figura 5.5: Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre 10 e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5.1: Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 10 e 300  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ácido L-aspártico	Ácido L-glutâmico	Classificação
70	66	rede
	75	rede
87		rede
	90	$\tau(\text{CC})$
	99	rede
106		rede
137	131	rede
	150	$\tau(\text{esq.})$
158		rede
	172	$\tau(\text{esq.})$
188		$\tau(\text{CO}_2^-)$
	200	$\tau(\text{CO}_2^-)$
	239	$\delta(\text{esq.})$
273		$\tau(\text{esq.})$

### 5.2.2 Região espectral entre 300 e 850 $\text{cm}^{-1}$

Na região espectral entre 300 e 850  $\text{cm}^{-1}$  pode-se destacar um modo de vibração comum aos dois materiais, que se encontra em 466  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-aspártico e em 463  $\text{cm}^{-1}$  para o

ácido L-glutâmico, identificado como uma torção da unidade  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ . Esta classificação é baseada no aparecimento deste tipo de vibração em  $467 \text{ cm}^{-1}$  na referência [15].

No espectro referente ao ácido L-glutâmico, pode-se destacar também o aparecimento em  $677 \text{ cm}^{-1}$  do modo de vibração do tipo *wagging* da unidade  $\text{CO}_2^-$ ,  $w(\text{CO}_2^-)$ , sugerido pelo fato de este tipo de vibração ter sido observado em  $671 \text{ cm}^{-1}$  na L-leucina [16]. Para outros materiais, como a L-asparagina monohidratada [17], a L-isoleucina [18] e a L-histidina [10], é interessante comentar que o mesmo tipo de vibração é observado em números de onda maiores, por volta de  $826 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro referente ao ácido L-aspártico, pode-se destacar o aparecimento de um modo em  $778 \text{ cm}^{-1}$ , que foi classificado tentativamente como uma deformação da unidade  $\text{CO}_2^-$ ,  $\delta(\text{CO}_2^-)$ , por se encontrar em  $778 \text{ cm}^{-1}$  no ácido DL-aspártico [6]. A Tabela 5.2 apresenta a classificação tentativa dos modos FT-Raman na região espectral entre  $300$  e  $850 \text{ cm}^{-1}$ , onde foram observados 19 modos, sendo 8 referentes ao ácido L-aspártico e 11 referentes ao ácido L-glutâmico.

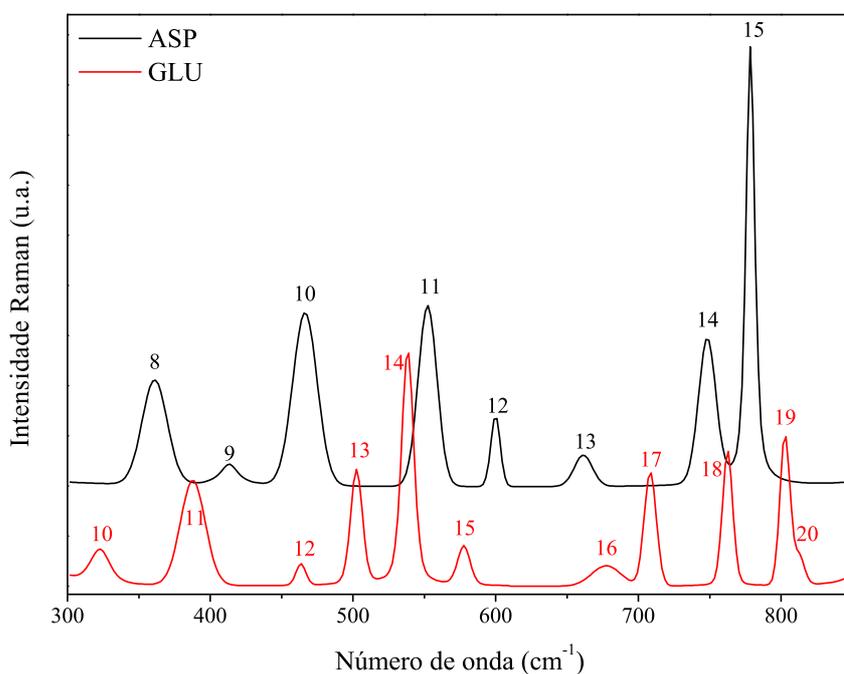


Figura 5.6: Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre  $300$  e  $850 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 5.2: Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 300 e 850  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ácido L-aspártico	Ácido L-glutâmico	Classificação
	323	
361		$\tau(\text{esq.})$
	388	$\delta(\text{esq.})$
413		
466	463	$\tau(\text{NH}_3^+)$
	502	$\delta(\text{CO}_2^-)$
	538	$\gamma(\text{OCC})$
552		
	578	$\delta(\text{CO}_2^-)$
600		
661		$w(\text{CO}_2^-)$
	677	$w(\text{CO}_2^-)$
	708	$r(\text{CH}_2)$
748		
	762	$r(\text{CH}_2)$
778		$\delta(\text{CO}_2^-)$
	803	$\nu(\text{CC})$
	812	

### 5.2.3 Região espectral entre 850 e 1200 $\text{cm}^{-1}$

Na região espectral entre 850 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  pode-se destacar a presença de três modos de vibração que são comuns aos dois materiais. O primeiro, que se encontra em 873  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-aspártico e em 867  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-glutâmico, foi identificado como uma deformação da unidade  $\text{CO}_2^-$ ,  $\delta(\text{CO}_2^-)$ , em virtude do aparecimento deste tipo de vibração em 870  $\text{cm}^{-1}$  na referência [15]. O segundo, que se encontra em 938  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-aspártico e em 943  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-glutâmico, foi classificado como uma vibração fora do plano do OH,  $\gamma(\text{OH})$ , sugerido pelo aparecimento de vibrações semelhantes em 944  $\text{cm}^{-1}$  [15], e em 943  $\text{cm}^{-1}$  [19]. O terceiro, que se encontra em 1144  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-aspártico e em 1149  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-glutâmico, foi identificado como uma vibração do tipo *rocking* da unidade  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ , em virtude do aparecimento deste tipo de vibração em 1148  $\text{cm}^{-1}$  na referência [15].

É interessante destacar ainda a presença de alguns modos de vibração que são comuns ao ácido L-aspártico e ao ácido DL-aspártico. O modo que aparece em 901  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído a um estiramento da unidade CC,  $\nu(\text{CC})$ , sugerido pelo aparecimento em 896  $\text{cm}^{-1}$  de vibração similar no ácido DL-aspártico. O modo que se localiza em 1120  $\text{cm}^{-1}$  foi classificado como um estiramento da unidade CN,  $\nu(\text{CN})$ , baseado na presença em 1116  $\text{cm}^{-1}$  deste tipo de vibração no ácido DL-aspártico. A Tabela 5.3 apresenta a classificação tentativa dos modos FT-Raman na

região espectral entre 850 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , onde foram observados 15 modos, sendo 7 referentes ao ácido L-aspártico e 8 referentes ao ácido L-glutâmico.

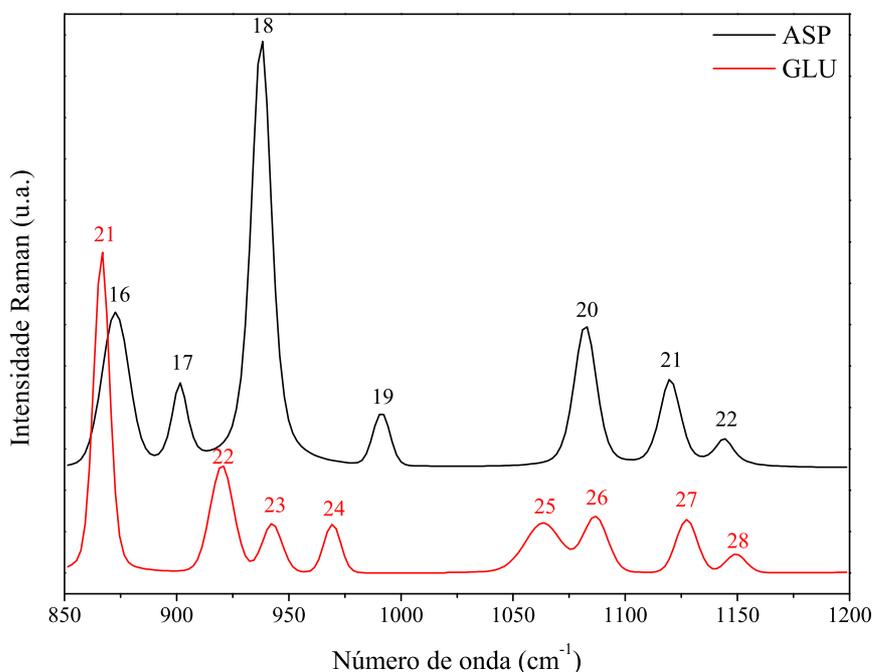


Figura 5.7: Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre 850 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5.3: Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 850 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ácido L-aspártico	Ácido L-glutâmico	Classificação
873	867	$\delta(\text{CO}_2^-)$
901		$\nu(\text{CC})$
	920	$\nu(\text{CC})$
938	943	$\gamma(\text{OH})$
	969	$\nu(\text{CC})$
991		
	1063	$\nu(\text{CN})$
1082		$\nu(\text{CN})$
	1087	$\nu(\text{CO})$
1120		$\nu(\text{CN})$
	1127	$r(\text{NH}_3^+)$
1144	1149	$r(\text{NH}_3^+)$

### 5.2.4 Região espectral entre 1200 e 1800 $\text{cm}^{-1}$

Na região espectral entre 1200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  pode-se destacar dois modos de vibração comum aos dois materiais. O primeiro, que se encontra em 1408  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-aspártico e em 1409  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-glutâmico, foi identificado como um estiramento assimétrico da unidade  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ , em virtude do aparecimento de um modo  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$  em 1409  $\text{cm}^{-1}$  na referência [15]. E o segundo, localizado em 1637  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-aspártico e em 1631  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-glutâmico, foi atribuído a um estiramento da unidade C=O,  $\nu(\text{C=O})$ , sugerido pelo fato de uma vibração similar ter sido observada na referência [15].

No espectro referente ao ácido L-glutâmico, pode-se destacar a presença de uma banda localizada em 1352  $\text{cm}^{-1}$ , que foi identificada como uma deformação do CH,  $\delta(\text{CH})$ , devido ao fato de uma vibração semelhante ter sido encontrada em 1349  $\text{cm}^{-1}$  na referência [15], bem como no estudo da L-leucina (1346  $\text{cm}^{-1}$ ) [16], da L-isoleucina (1352  $\text{cm}^{-1}$ ) [18] e na L-histidina (1347  $\text{cm}^{-1}$ ) [10].

Destaca-se ainda a presença de alguns modos comuns ao ácido L-aspártico e o ácido DL-aspártico. Os modos que estão localizados em 1250  $\text{cm}^{-1}$  e em 1287  $\text{cm}^{-1}$  foram identificados como deformações da unidade CH,  $\delta(\text{CH})$ , em virtude do aparecimento em 1252  $\text{cm}^{-1}$  e em 1287  $\text{cm}^{-1}$  de vibrações semelhantes no ácido DL-aspártico [6]. Devido à presença de uma vibração do tipo deformação do  $\text{CH}_2$  observada no ácido DL-aspártico em 1417  $\text{cm}^{-1}$  [6],  $\delta(\text{CH}_2)$ , sugere-se que este mesmo tipo de vibração esteja associada ao número de onda 1423  $\text{cm}^{-1}$  do espectro referente ao ácido L-aspártico. O modo que aparece em 1616  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído a um estiramento assimétrico do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu(\text{CO}_2^-)$ , sugerido pelo aparecimento em 1620  $\text{cm}^{-1}$  de um tipo semelhante de vibração no ácido DL-aspártico [6]. O modo que aparece em 1692  $\text{cm}^{-1}$  foi classificado tentativamente como uma deformação assimétrica do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\delta_a(\text{NH}_3^+)$ , pelo fato de este tipo de vibração ter sido observada em 1688  $\text{cm}^{-1}$  no ácido DL-aspártico [6]. A Tabela 5.4 apresenta a classificação tentativa dos modos FT-Raman na região espectral entre 1200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , onde foram observados 24 modos, sendo 13 referentes ao ácido L-aspártico e 11 referentes ao ácido L-glutâmico.

Tabela 5.4: Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 1200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ácido L-aspártico	Ácido L-glutâmico	Classificação
	1215	$\tau(\text{CH}_2)$
1250		$\delta(\text{CH})$
1261		$w(\text{CH}_2)$
	1264	$\delta(\text{CH})$
1287		$\delta(\text{CH})$
	1310	$\delta(\text{OH})$
1336		$\delta(\text{CH})$
	1352	$\delta(\text{CH})$
1360		$\delta(\text{CH})$
	1376	$w(\text{CH}_2)$
1408	1409	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$
1423		$\delta(\text{CH}_2)$
	1438	$\text{sci}(\text{CH}_2)$
1460		
	1505	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$
1507		$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1550		$\delta_a(\text{NH}_3)$
	1610	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1616		$\nu_a(\text{CO}_2^-)$
1637	1631	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1659	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1692		$\delta_a(\text{NH}_3^+)$

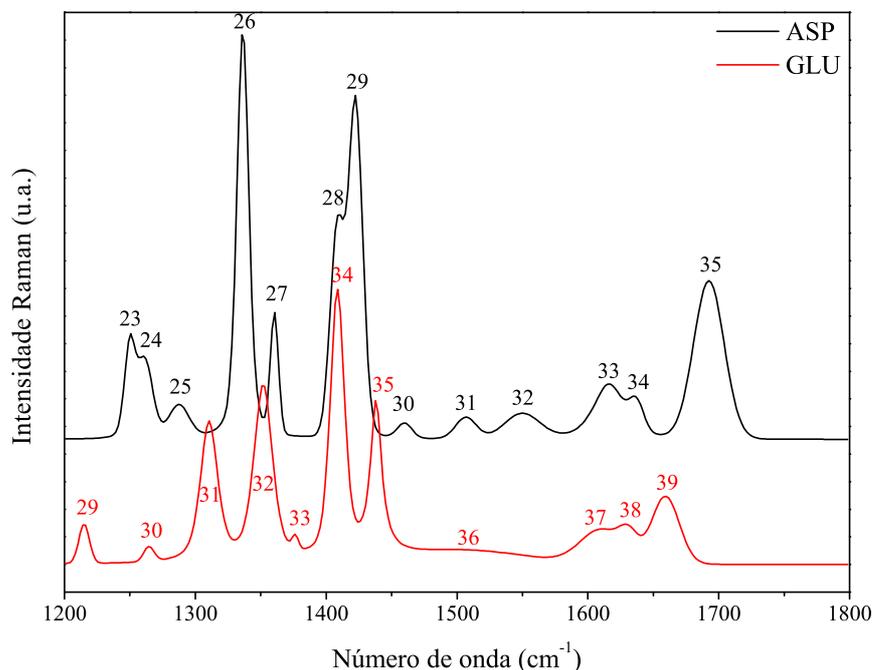


Figura 5.8: Espectros FT-Raman do ácido L-aspártico e do ácido L-glutâmico na região espectral entre 1200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.5 Região espectral entre 1800 e 3500 $\text{cm}^{-1}$

Na região espectral entre 1800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  pode-se destacar a presença de um modo de vibração comum aos dois materiais, localizado em 2955  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-aspártico e em 2961  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-glutâmico. Este modo foi classificado como um estiramento da unidade CH,  $\nu(\text{CH})$ , em virtude do aparecimento deste tipo de vibração em 2961  $\text{cm}^{-1}$  na referência [20].

É importante destacar ainda a presença de um modo que aparece no espectro do ácido L-aspártico em 2929  $\text{cm}^{-1}$ . Este modo foi identificado como um estiramento do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  por se encontrar em 2924  $\text{cm}^{-1}$  no ácido DL-aspártico [6]. A Tabela 5.5 apresenta a classificação tentativa dos modos FT-Raman na região espectral entre 1600 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , onde foram observados 14 modos, sendo 6 referentes ao ácido L-aspártico e 8 referentes ao ácido L-glutâmico.

É interessante comentar que a região entre 1800 e 2400  $\text{cm}^{-1}$  geralmente só apresenta picos quando há modos envolvendo enxofre (S), o que não acontece para os materiais estudados. Portanto, esta região foi omitida do gráfico a seguir, a fim de que os picos existentes na região entre 1800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  pudessem ser melhor visualizados.

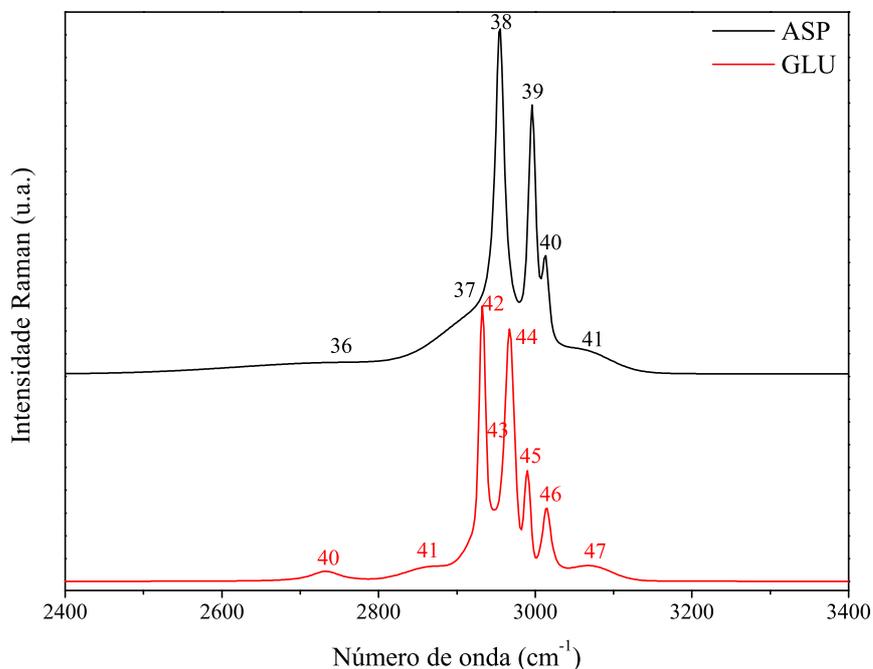


Figura 5.9: Espectro FT-Raman do ácido L-aspártico na região espectral entre 2400 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5.5: Classificação tentativa dos modos FT-Raman, na região espectral entre 1800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  (valores das frequências fornecidos em  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ácido L-aspártico	Ácido L-glutâmico	Classificação
	2734	
2754		
	2870	$\delta(\text{CC})+\text{w}(\text{CH}_2)$
2929		$\nu(\text{CH}_2)$
	2934	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2955	2961	$\nu(\text{CH})$
	2969	$\nu_a(\text{CH}_2)$
	2992	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
2996		
3013		
	3016	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
3061		
	3072	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$

## 6 *Conclusões e perspectivas*

Foram realizados experimentos de espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) à temperatura ambiente em amostras em pó de ácido L-aspártico e no ácido L-glutâmico, na região espectral de 10 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , observando-se 41 modos normais de vibração para o ácido L-aspártico e 47 modos normais de vibração para o ácido L-glutâmico. Além disso, foram realizadas medidas de análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) em amostras em pó dos dois materiais.

A maioria dos modos observados foi classificada tentativamente, baseando-se em estudos publicados em diversos outros aminoácidos. É interessante destacar que, embora os aminoácidos estudados sejam muito semelhantes em estrutura e possuam características comuns em suas respectivas cadeias laterais, eles apresentam comportamentos vibracionais e térmicos relativamente bem distintos, existindo alguns modos normais de vibração em comum.

Como perspectivas, pode-se investigar, via espectroscopia Raman, as propriedades vibracionais desses materiais com a variação da temperatura, a fim de dar suporte às medidas de análise térmica, bem como realizar medidas de raios-X a fim de se obter informações estruturais sobre ambos os materiais.

## *Referências Bibliográficas*

- 1 NELSON, D. L.; COX, M. M. *Principles of Biochemistry*. United States: Freeman, W. H. and Company, 2004.
- 2 WENDHAUSEN, P. A. P. *Análises Térmicas*. Apostila: Universidade Federal de Santa Catarina.
- 3 SIEBERT, F.; HILDEBRANDT, P. *Vibrational Spectroscopy in Life Science*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008.
- 4 FREIRE, P. de T. C. *Espalhamento Raman em cristais de aminoácidos*. Notas de aula: Universidade Federal do Ceará.
- 5 TONG, H. et al. Control over the crystal phase, size and aggregation of calcium carbonate via a L-aspartic acid inducing process. *Biomaterials*, v. 25, p. 3923, 2004.
- 6 FERNANDES, C. R. *Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspartico*. Dissertação: Universidade Federal do Ceará, 2010.
- 7 BARRETT, G. C.; ELMORE, D. T. *Amino Acids and Peptides*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- 8 MACDONALD, A. V. P. J. F.; WOJTOWICZ, J. M. L-Aspartic acid induces a region of negative slope conductance in the current-voltage relationship of cultured spinal cord neurons. *Brain Research*, v. 237, p. 248–253, 1982.
- 9 MEISTER, A. *Biochemistry of the amino acids*. Boston: Academic Press Inc., 1965.
- 10 PINHEIRO, G. de S. *Espectroscopia Vibracional em Cristais de L-Histidina*. Dissertação: Universidade Federal do Ceará, 2009.
- 11 LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Bradford: John Wiley and Sons Ltd, 2002.
- 12 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: iEditora, 2002.
- 13 BENTO, R. R. de F. *Propriedades Vibracionais de Cristais de Pilocarpina.HCl, Pilocarpina e Epiisopilocarpina por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e Cálculos Ab Initio*. Tese: Universidade Federal do Ceará, 2007.
- 14 AGARWAL, U. P.; ATALLA, R. H. FT Raman spectroscopy: What it is and what it can do for research on lignocellulosic materials. *The 8th international symposium on wood and pulping chemistry*, Vol. III, p. 67–72, 1995.

- 15 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.
- 16 FILHO, P. F. F. et al. High temperature Raman spectra of L-leucine crystals. *Brazilian Journal of Physics*, v. 38, p. 131–137, 2008.
- 17 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.
- 18 ALMEIDA, F. M. et al. Raman spectra of L-isoleucine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, p. 1296–1301, 2006.
- 19 NAVARRETE, J. T. L.; HERNÁNDEZ, V.; RAMÍREZ, F. J. Vibrational Spectra of [<sup>15</sup>N]Glutamic Acid and [<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]Glutamic Acid. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 25, p. 861–867, 1994.
- 20 LIMA, C. da L. *Estudo espectroscópico de materiais: A múltipla aplicabilidade da espectroscopia Raman na caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de sódio, e óxidos nanomoldados*. Tese: Universidade Federal do Ceará, 2011.