



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

José Robson Maia

*Estudo de Cafeína Anidra sob Condições
Extremas através de Espectroscopia Raman*

Fortaleza – CE

Julho de 2010

José Robson Maia

*Estudo de Cafeína Anidra sob Condições
Extremas através de Espectroscopia Raman*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Co-orientador:

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Fortaleza – CE

Julho de 2010

Dissertação de Mestrado sob o título Estudo de Cafeína Anidra sob Condições Extremas através de Espectroscopia Raman, defendida por José Robson Maia em 21 de julho de 2010, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo
Departamento de Física
Universidade Federal do Ceará
Co-orientador

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira
Universidade Estadual Vale do Acaraú

Prof. Dr. Pedro Freitas Façanha Filho
Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho à minha filha, à minha mãe e à
toda minha família que tanto acreditaram no meu sucesso.

Agradecimentos

- Ao professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire por ter me aceitado como orientando na confecção deste trabalho, por sua confiança, por sua atenção e respeito para com todos deste departamento, pelas valiosas discussões inerentes a esta dissertação, pelas aulas ministradas na disciplina de Mecânica Quântica I, pela dedicação a pós-graduação deste departamento e por sua amizade;
- Ao professor Dr. Erivan de Abreu de Melo, pela co-orientação, pela dedicação e respeito, pela confiança e pelas valiosas discussões dos resultados e sugestões relacionadas a este trabalho;
- Ao professor Dr. Josué Mendes Filho por sua liderança e dedicação ao longo dos anos para com este departamento. Por ter me orientado na graduação por meio do programa de iniciação científica. Por toda contribuição dada a este departamento;
- A professora Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago, pelos valiosos ensinamentos na disciplina de termodinâmica, pela confiança em mim depositada e por toda sua simpatia e respeito para com os alunos e funcionários deste departamento;
- Ao professor Dr. Antonio Gomes de Sousa Filho, por sua orientação na graduação e discussões sobre Física geral;
- Ao professor Dr. Nilson Sena de Almeida, pelos ensinamentos na disciplina de Eletromagnetismo I e pela confiança e respeito;
- Ao professor Dr. Euclimar Passos pela competência e dedicação dada à disciplina de Eletrodinâmica clássica e pela disponibilidade e transparência para com os alunos;
- Ao professor Dr. Jeanlex Soares de Sousa por seus ensinamentos e dedicação na disciplina de Mecânica Quântica II;
- Ao professor Dr. José Marcos Sasaki, por disponibilizar o laboratório para a realização do experimento de difração de raios-x;
- À todos que foram meus professores na graduação;
- Ao Adelmo Santiago Sabino pelo incentivo no ingresso do mestrado, pelas discussões

relacionadas às disciplinas, pelo convívio e apoio;

– A amiga Gardênia de Sousa Pinheiro pela ajuda na realização dos experimentos, pela ajuda na formatação dos gráficos e texto, pelas valiosas discussões e por estar sempre disposta a ajudar e ainda pelo excelente convívio;

– Ao César Rodrigues Fernandes por todas as valiosas discussões relacionadas às disciplinas. Pelo incentivo e por sua amizade;

– Ao Francisco Eduardo de Sousa Filho pelas discussões relacionadas a Física geral e pelo excelente convívio;

– Ao Cleânio da Luz Lima, pelas dicas e discussões e pelo excelente convívio;

– À Katiane Pereira da Silva pelas discussões e pelo excelente convívio;

– Ao Bruno Abagaro pelo convívio e pelas discussões relacionadas ao trabalho;

– Ao Janilson Coelho pelo excelente convívio;

– Aos colegas de disciplinas: Nadia, Rocicler, Diego, Euclides, Felipe, Jorge, Igor e Marciliano pelo excelente convívio, pelo compartilhamento de problemas e de soluções e amizade;

– À todos os funcionários do Departamento de Física, em especial à Rejane Ramos Coelho e à Ana Cleide Ferreira Sampaio;

– À Deus por ter me concedido o dom da vida;

– À minha mãe Maria Neuma Maia da Silva por acreditar em minhas idéias;

– À minha filha Alina Lucena Maia por todo amor;

– À minha esposa Alena Catunda Lucena Gomes e pela força e compreensão;

– Ao meu irmão Cleiton Júnior e às minhas irmãs Cleidiane e Leidiane pelo apoio;

– À minha sogra Maria Auxiliadora Catunda Gomes pela compreensão e dedicação à minha filha;

– Ao meu sogro Deuzimar Lucena Gomes pelo apoio;

– Aos meus cunhados Anísio e Alana pela amizade e apoio;

– E, finalmente, à CAPES pelo apoio financeiro.

Todos sabemos que cada dia que nasce é o primeiro
para uns e será o último para outros e que,
para a maioria, é só um dia a mais.

José Saramago

Resumo

No presente trabalho policristais de cafeína anidra ($C_8H_{10}N_4O_2$), foram investigados por meio de experimentos de espectroscopia Raman, com variação dos parâmetros termodinâmicos temperatura e pressão, em uma região espectral entre 30 e 3200 cm^{-1} . Nos experimentos de espectroscopia Raman realizados variando a temperatura entre 23 e $170\text{ }^\circ\text{C}$, verificou-se que a cafeína anidra sofreu uma transição de fase estrutural em torno de $140\text{ }^\circ\text{C}$, acompanhada pelo desaparecimento de três dos modos externos. A análise dos espectros Raman obtidos após o retorno a temperatura ambiente revelaram que a cafeína não recupera a fase beta. O experimento de análise térmica confirma a transição de fase estrutural sugerida pelos experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas. Nos experimentos de altas pressões utilizando-se uma célula de pressão a extremos de diamantes os cristais foram submetidos a pressões de até $10,6\text{ GPa}$. Em tais experimentos pode-se observar uma transição de fase, em torno de 1 GPa devido ao surgimento de uma banda Raman em aproximadamente 37 cm^{-1} e uma outra transição em um intervalo de pressão compreendido entre $6,2$ e $7,5\text{ GPa}$, relacionado a uma descontinuidade na frequência de duas bandas de baixa energia. Para o intervalo de pressão entre $7,3$ e $10,6\text{ GPa}$ os experimentos de espectroscopia Raman realizadas sobre policristais de cafeína anidra mostraram fortes indícios de perda da ordem de longo alcance o que foi interpretado como uma possível amorfização da amostra.

Abstract

In this work anhydrous caffeine ($C_8H_{10}N_4O_2$) crystals were investigated through the Raman spectroscopy technique, with change of temperature and pressure, in the spectral region between 30 and 3200 cm^{-1} . In the temperature experiments the thermodynamic parameter changed from 23 and $170\text{ }^\circ\text{C}$. From them it was possible to realize that anhydrous caffeine undergoes a structural phase transition at about $140\text{ }^\circ\text{C}$, as pointed by the disappearance of three bands associated to external modes. After sample goes back to room temperature, it is observed that the original Raman spectrum was not recovered, indicating that the transition is not reversible. Thermal analysis experiment confirms the structural phase transition undergone by caffeine. In order to perform high pressure experiments we have used a diamond anvil cell, being possible to arrive to pressures up to 10.6 GPa . In the high pressure Raman experiments it was possible to observe a phase transition at about 1 GPa , as indicated by the appearance of a band at 37 cm^{-1} as well as a second phase transition between 6.2 and 7.5 GPa . This last phase transition was characterized by the discontinuity in the frequency band of two low energy. In the pressure range $7.3 - 10.6\text{ GPa}$, the Raman scattering experiments performed on anhydrous caffeine showed indications of loss of long range order, which was interpreted as a possible amorphization of the sample.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 16
2	Aspectos Teóricos	p. 18
2.1	A cafeína	p. 18
2.2	Estrutura da Cafeína Anidra	p. 25
2.2.1	Teoria de Grupos para o cristal de Cafeína	p. 25
2.3	Efeito Raman	p. 27
3	Procedimentos Experimentais	p. 30
3.1	A amostra de cafeína anidra	p. 30
3.2	Difração de Raios-X	p. 31
3.3	Experimentos de espectroscopia Raman em condições ambientes	p. 31
3.4	Experimentos de espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas	p. 34
3.5	Experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas	p. 35
3.6	Experimentos de Análise Térmica	p. 37
4	Resultados	p. 39
4.1	Classificação dos modos à temperatura ambiente	p. 39
4.2	Experimentos na cafeína em função da temperatura	p. 45
4.3	Análise Térmica	p. 58

4.4	Espectroscopia Raman na cafeína com a pressão	p. 58
4.5	Rota de Amorfização	p. 71
5	Conclusões	p. 78
	Referências	p. 80

Lista de Figuras

1	Fórmula molecular das seguintes xantinas: (a) Cafeína; (b) Teofilina; (c) Teobromina.	p. 19
2	Representação de uma molécula de cafeína [1].	p. 20
3	Cafeína monohidratada. Observa-se que o nitrogênio N9 da molécula de cafeína aceita um hidrogênio da água formando assim uma ligação intermolecular [2].	p. 21
4	Vista da célula unitária da cafeína monohidratada [2].	p. 21
5	Vista da célula unitária da cafeína α , de acordo com a Ref. [2].	p. 22
6	Vista da célula unitária da cafeína β [3].	p. 23
7	Célula unitária da cafeína α ao longo da direção [001] mostrando as três orientações preferenciais da molécula [4].	p. 24
8	Vista da célula unitária da cafeína α ao longo do eixo c, mostrando-se que as moléculas encontram-se aproximadamente no plano ab [1].	p. 24
9	Vista da cafeína anidra ao longo do eixo c, com a omissão dos átomos de hidrogênio. O eixo a está orientado horizontalmente e o empacotamento cristalino ao longo do eixo c foi truncado para incluir apenas moléculas cujos centros geométricos estão no intervalo entre $0,3 \leq z \leq 0,8$. [5].	p. 25
10	Difratograma do pó da cafeína obtido experimentalmente e o difratograma obtido por Lehmann [5].	p. 26
11	Diagrama de energia relacionando os espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes [6].	p. 29
12	Pó comercial da cafeína anidra utilizada nos experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas e altas pressões hidrostáticas.	p. 30
13	Espectrômetro triplo T64000 construído pela Jobin Ivon.	p. 32
14	CCD (<i>Coupled Charge Device</i>), resfriada a nitrogênio líquido N ₂	p. 32

15	Lasero de argônio (Ar), da marca Coherent Inc modelo Innova 70.	p. 32
16	Microscópio Olympus BX40 e monitor acoplados a câmara de vídeo. . .	p. 33
17	Representação simplificada do experimento de espalhamento Raman na geometria retro-espalhamento [7].	p. 33
18	Célula de pressão (DAC - <i>Diamond Anvil Cell</i>), utilizada nas medidas de espectroscopia Raman sob altas pressões.	p. 35
19	(a) Representação esquemática da célula de pressão hidrostática mostrando seus componentes; (b) Ampliação da gaxeta mostrando a amostra de cafeína anidra e o rubi.	p. 36
20	Microscópio utilizado na montagem da célula de pressão e ainda no alinhamento dos diamantes.	p. 36
21	Forno utilizado nos experimentos de espectroscopia sob altas temperaturas.	p. 37
22	Equipamento DSC 204F1 da Netzsch utilizado no experimento de análise térmica.	p. 38
23	Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre (a) 30 e 75 cm^{-1} ; (b) 80 e 200 cm^{-1} ; (c) 200 e 680 cm^{-1} ; (d) 680 e 1200 cm^{-1}	p. 40
24	Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre 1200 e 1800 cm^{-1}	p. 43
25	Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre 2700 e 3200 cm^{-1}	p. 44
26	Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra nas regiões espectrais (a) de 23 a 100 cm^{-1} , (b) de 80 a 200 cm^{-1} ; (c) 200 e 700 cm^{-1}	p. 46
27	Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre 2700 e 3200 cm^{-1}	p. 48
28	Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra na região espectral entre 23 e 700 cm^{-1}	p. 49
29	Gráfico da temperatura contra número de onda dos modos Raman do cristal de cafeína anidra na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1} . . .	p. 50

30	Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra na região espectral entre 1200 e 1800 cm^{-1}	p. 51
31	Gráfico da temperatura contra número de onda dos modos Raman do cristal de cafeína anidra na região espectral entre: (a) 1200 e 1450 cm^{-1} ; (b) 1450 a 1700 cm^{-1}	p. 52
32	Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra na região espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1}	p. 53
33	Gráfico da temperatura contra número de onda dos modos Raman do cristal de cafeína anidra na região espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1} . . .	p. 54
34	Análise de DSC da cafeína na região de altas temperaturas.	p. 59
35	Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 200 e 650 cm^{-1}	p. 61
36	Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática na região espectral entre 40 e 650 cm^{-1}	p. 62
37	Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1}	p. 63
38	Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1}	p. 64
39	Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 1400 e 1800 cm^{-1}	p. 65
40	Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática na região espectral entre 1400 e 1800 cm^{-1}	p. 66
41	(a) Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 30 e 200 cm^{-1} ; (b) Vista ampliada dos modos externos da cafeína para valores de pressão entre 0,3 e 3,4 GPa; (c) Vista ampliada dos modos externos da cafeína para valores de pressão entre 5,7 e 7,5 GPa	p. 68
42	Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de descompressão na região espectral entre 50 e 650 cm^{-1}	p. 69
43	Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de descompressão na região espectral entre 650 e 1550 cm^{-1}	p. 70

44	Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de compressão na região espectral entre 25 e 650 cm^{-1}	p. 72
45	Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de descompressão na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1}	p. 73

Lista de Tabelas

1	Concentração de cafeína em alguns produtos consumidos pelo homem. . .	p. 20
2	Tabela de caracteres do grupo C_s	p. 27
3	Classificação por comparação dos modos da cafeína [8, 9].	p. 54
4	Coefficientes do ajustes lineares	p. 57
5	Classificação dos modos da cafeína no interior da célula de pressão [8, 9].	p. 75
6	Coefficientes do ajustes lineares ($\omega (P) = \omega_0 + \alpha \cdot P$) para os modos Raman do cristal de cafeína em função da pressão hidrostática	p. 76

1 Introdução

A espectroscopia Raman realizada sob condições extremas, de temperatura e pressão, tem se mostrado uma ferramenta investigativa muito poderosa na determinação de propriedades vibracionais e estruturais na caracterização de materiais. A aplicação de altas pressões em materiais tem despertado o interesse de muitas áreas de pesquisa. Como exemplo podemos citar a indústria farmacêutica que utiliza pressões da ordem de 50 MPa na produção de tabletes de comprimidos ou ainda na síntese de novos materiais. A temperatura também é amplamente utilizada como parâmetro termodinâmico na determinação de propriedades vibracionais bem como na identificação de transições de fase.

A cafeína (1,3,7-*trimetilxantina*) juntamente com a teobromina (3,7-*dimetilxantina*) e a teofilina (1,3-*dimetilxantina*) compõem o grupo de moléculas das metilxantinas. Ela pode ser obtida da planta *Coffea Arabica* e quando ingerida pelo homem atua no sistema nervoso central reduzindo o sono e causando uma sensação de bem estar. Ela pode causar dependência e intoxicação quando ingerida em excesso. O café não é a única fonte de cafeína na dieta do homem, a mesma podendo ser encontrada em diversos produtos industrializados como por exemplo chocolate, refrigerantes de cola e folhas de chá.

Na estrutura cristalina de diversos aminoácidos estão presentes forças de coesão de curto e longo alcances, principalmente ligações de hidrogênio e van der Waals que, embora sejam mais fracas que as forças coulombianas e as ligações covalentes, são preponderantes nestes cristais. Entender os efeitos termodinâmicos (variação de temperatura e de pressão, por exemplo) nessas ligações é um passo para compreender sua estrutura e conformação molecular e, eventualmente, as interações intermoleculares e intramoleculares. A técnica de espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada nesse tipo de estudos.

Com relação às propriedades de estado sólido, a cafeína cristaliza-se em duas formas: anidra e monohidratada. A forma anidra pode ainda assumir duas fases, uma α e outra

β . A fase α pode ser obtida através do aquecimento da fase β a uma temperatura de 155°C [2]. Com relação à estrutura são muitas as possibilidades presentes na literatura. Por exemplo a referência [2] sugere simetria trigonal para a fase α ($T > 155^\circ\text{C}$) e grupo espacial C_3^4 ou S_2^6 ; já a referência [4] sugere um grupo espacial C_{3v}^6 . A grande dificuldade em se determinar a estrutura está relacionada com a qualidade dos monocristais de cafeína.

Esta dissertação apresenta um estudo detalhado das propriedades vibracionais da cafeína anidra ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$) investigada com difração de raios-X e experimentos de espectroscopia Raman tanto a altas pressões hidrostáticas quanto a altas temperaturas.

Os capítulos deste trabalho estão dispostos da seguinte forma. O capítulo 2 trata dos aspectos teóricos relacionados aos cristais de cafeína anidra, bem como sua estrutura e um estudo de teoria de grupos, além de fornecer uma discussão teórica sobre o espalhamento Raman. O capítulo 3 versa sobre o método de obtenção da amostra utilizada neste trabalho. Logo depois faz-se uma descrição do aparato experimental utilizado nos experimentos de difração de raios-x, espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas e espectroscopia Raman a temperatura ambiente e a altas temperaturas. No capítulo 4 discutem-se os resultados relacionados aos experimentos de espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas e ainda os resultados de espectroscopia Raman a altas temperaturas. O capítulo 5 apresenta, finalmente, as conclusões e perspectivas do presente trabalho.

2 Aspectos Teóricos

Neste capítulo faz-se uma descrição dos principais resultados existentes na literatura relacionados às propriedades químicas, fisiológicas e estruturais da cafeína, o que dará subsídio ao entendimento dos resultados de espectroscopia Raman a serem apresentados no capítulo 4. Também se faz uma discussão sobre os aspectos teóricos relacionados ao espalhamento Raman, o que fornece uma base para a interpretação dos principais resultados da presente dissertação.

2.1 A cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina ou 1,3,7-trimetilpurina-2,6-diona) é um alcalóide natural encontrado em mais de 60 espécies de plantas, onde pode ser usada como pesticida em sementes que estão desenvolvendo uma casca protetora e ainda não dispõem de uma proteção mecânica [8]. Nos seres humanos a cafeína atua principalmente como um estimulante psicoativo. É obtida principalmente da planta *Coffea Arabica* [8], embora também possa ser obtida de outras plantas como o guaraná, *Paullinia sorbilis* (alt. *Paullinia cupana*) [9]. A concentração de cafeína sofre grandes variações dentre as espécies vegetais. O teor de cafeína presente em *Paullinia cupana* (sementes de guaraná) oriundo da região amazônica varia entre 2,5 % e 5 %, já para a *Coffea Arabica* a concentração de cafeína varia entre 1 % a 2 % [10].

Dentre os alcalóides pode-se destacar as metil-xantinas. As xantinas mais relevantes são mostradas na figura 1: cafeína (1,3,7-trimetilxantina), teofilina (1,3-dimetilxantina), encontrada no chá, e teobromina (3,7-dimetilxantina), presente no feijão, cacau, nozes de cola e no chá [11]. A teofilina juntamente com a teobromina apresentam dois grupos metílicos, já a cafeína apresenta três destes grupos. Como principais propriedades físicas e químicas da cafeína podemos citar: fórmula molecular $C_8H_{10}N_4O_2$, peso molecular

194,19 g/mol, ponto de fusão 238 °C, ponto de ebulição 178 °C e pH de 6,9 em solução a 1% [12].

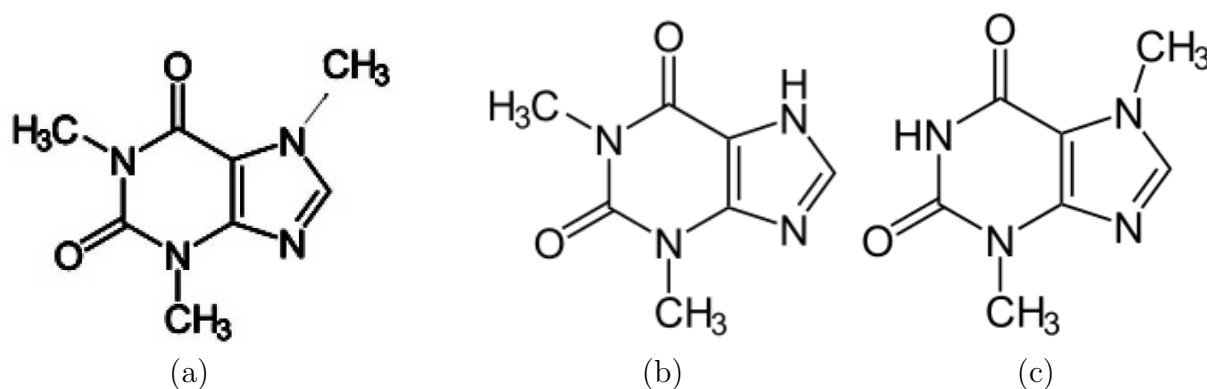


Figura 1: Fórmula molecular das seguintes xantinas: (a) Cafeína; (b) Teofilina; (c) Teobromina.

A maior parte da cafeína ingerida pelo homem provem do café que está presente nos hábitos alimentares das pessoas em praticamente todo o mundo. Quanto aos efeitos atribuídos a cafeína quando ingerida pelo homem pode-se destacar os seguintes: estimula o sistema nervoso provocando redução do sono e causando uma sensação de bem-estar, melhora o raciocínio e combate cefaléias [10]. A literatura tem mostrado que a cafeína pode influenciar o desempenho em exercícios físicos aeróbicos embora, o mesmo não possa ser confirmado quando se trata da prática de exercícios anaeróbicos [13]. Doses de cafeína em torno de 85 a 200 mg (uma ou duas xícaras de café 150 ml), são consideradas baixas, porém um consumo acima de 250 mg, pode causar efeitos como insônia, nervosismo, irritabilidade e distúrbios gastrointestinais. Para o caso de ingestão acima de 400 mg, tem-se ansiedade e disforia. A dose letal de cafeína corresponde a 50 mg de cafeína/kg [10]. A tabela 1 mostra a massa de cafeína presente em alguns produtos consumidos pelo homem.

Do ponto de vista do estado sólido, sabe-se que a cafeína pode se cristalizar tanto na forma anidra (figura 2), quanto na forma monohidratada (figuras 3 e 4). Nesta última forma ela se apresenta à pressão atmosférica e temperatura ambiente numa fase desordenada e incomensurável. Pode-se conseguir cristais de cafeína monohidratada a partir da recristalização lenta em água da chamada forma β armazenada numa vasíla selada a 75 % de umidade em presença de solução saturada de NaCl à temperatura ambiente [2]. Se ela é deixada por vários dias nas condições ambientes a cafeína monohidratada passa novamente para a forma anidra, β -cafeína. Além disso, esta fase β se transforma na forma α -cafeína, se o cristal é aquecido até 155 °C [2]. Difração de raios-X em função da temperatura e medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) reforçam a tese

Tabela 1: Concentração de cafeína em alguns produtos consumidos pelo homem.

	Produto	Conteúdo de cafeína (em mg)
Café (xícara de 150 mL)	Torrado e Moído	85
	Instantâneo	60
	Descafeinado	3
Chá (xícara de 150 mL)	Folhas	30
	Instantâneo	20
Chocolate	Barra de chocolate ao leite (29 g)	6
	Barra de chocolate amargo (29 g)	20
	Achocolatados (180 mL)	4
	Outros produtos (100 g)	4-20
Refrigerantes	Coca-cola (lata 360 mL)	46
	Pepsi-cola (lata 360 mL)	38
	Outros refrigerantes	18
	tipo cola (180 mL)	

da existência de uma transição de fase em uma temperatura de ~ 150 °C [14, 15]. É também conhecido que em apenas 1 min de *grinding* ou utilizando-se pressões da ordem de 50 MPa (quando se produz tabletes de comprimidos) ocorre transformação de fase na cafeína [16].

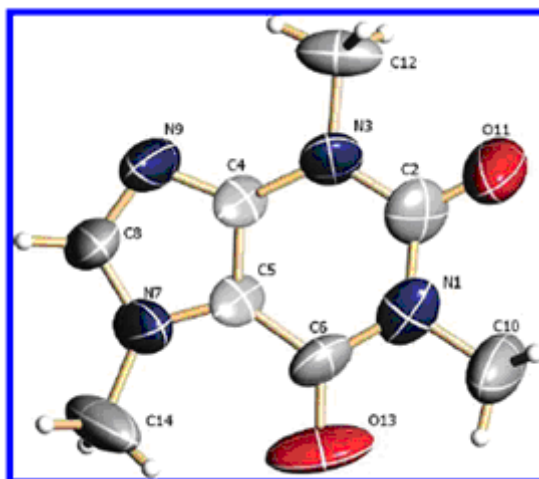


Figura 2: Representação de uma molécula de cafeína [1].

Medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram um baixo valor de conversão da forma α para a forma β da cafeína a 155 °C (3,6 kJ/mol [2] ou 3,43 kJ/mol [17]), o que indica que apenas uma leve relaxação do empacotamento cristalino é exigido para esta mudança de fase [2]. Estudos de análise térmica apresentados na Ref. [17] mostram que a cafeína sofre a mudança de fase sólido-líquido em 236 °C (509 K) com uma entalpia de 19,86 kJ/mol. No trabalho da Ref. [18], medidas de TDSC indicam

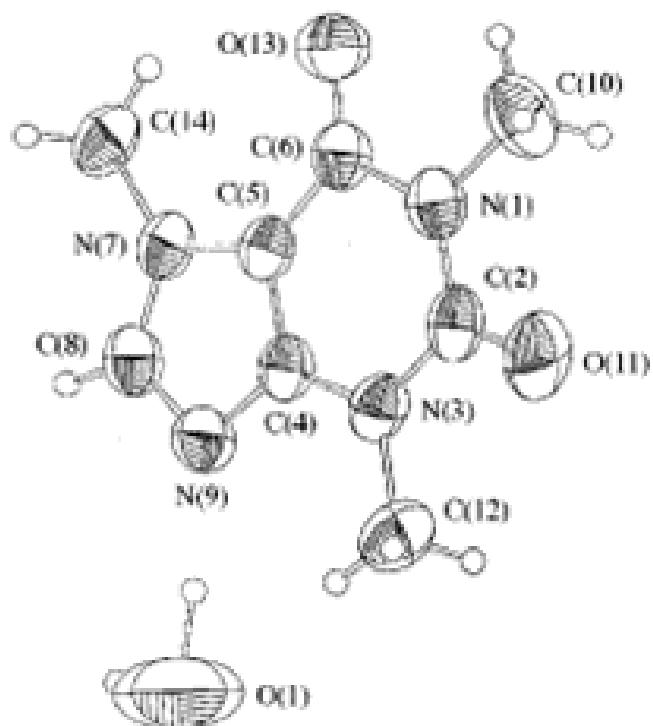


Figura 3: Cafeína monohidratada. Observa-se que o nitrogênio N9 da molécula de cafeína aceita um hidrogênio da água formando assim uma ligação intermolecular [2].

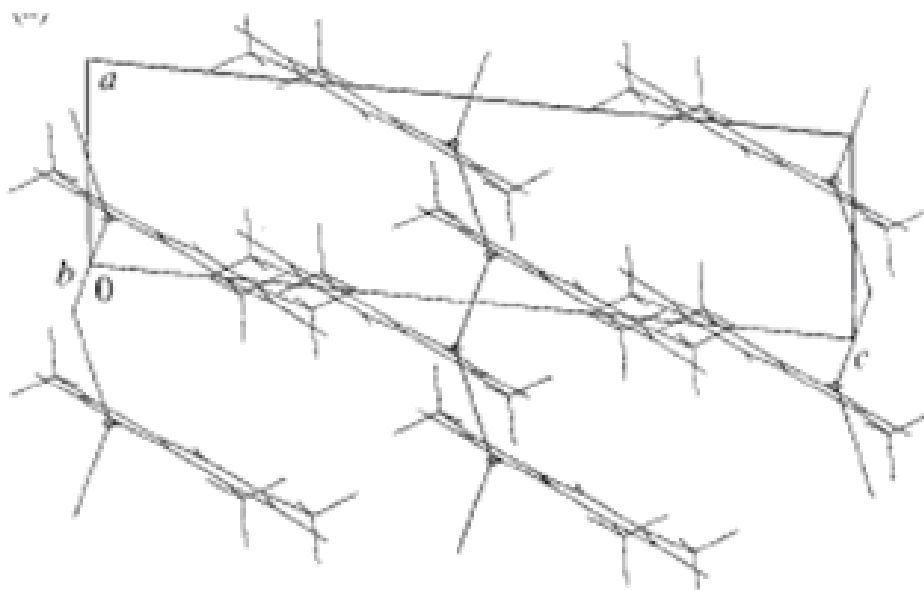


Figura 4: Vista da célula unitária da cafeína monohidratada [2].

que o início da transição (*onset*) ocorre em 141 °C com um pico em 155 °C. Destaca-se ainda que foram realizadas medidas calorimétricas a baixas temperaturas, entre 80 e 387 K, mas não foi detectada nenhuma transição de fase neste intervalo [17].

Sendo um cristal orgânico, um aspecto que sempre é destaque no entendimento da estabilidade cristalina são as ligações de hidrogênio. Na cafeína monohidratada são formadas fracas ligações entre as moléculas de cafeína e de água, como é apresentado na figura 4. Isto explica a instabilidade das cadeias da forma hidratada, o que faz com que a desidratação do cristal comece em 40 °C e um rápido reordenamento molecular aconteça após o rompimento das ligações de hidrogênio [2].

Ainda de acordo com a Ref. [2], a forma anidra α , na ausência de uma ligação de hidrogênio convencional, possuiria uma fraca ligação de hidrogênio intermolecular que surgiria entre o CH_3 e o O, conforme é mostrado na figura 5. Com o objetivo de se comparar a distribuição das moléculas de cafeína nas formas α e β , na figura 6 é apresentada uma vista da célula unitária de cafeína conforme é descrito pela Ref. [3].

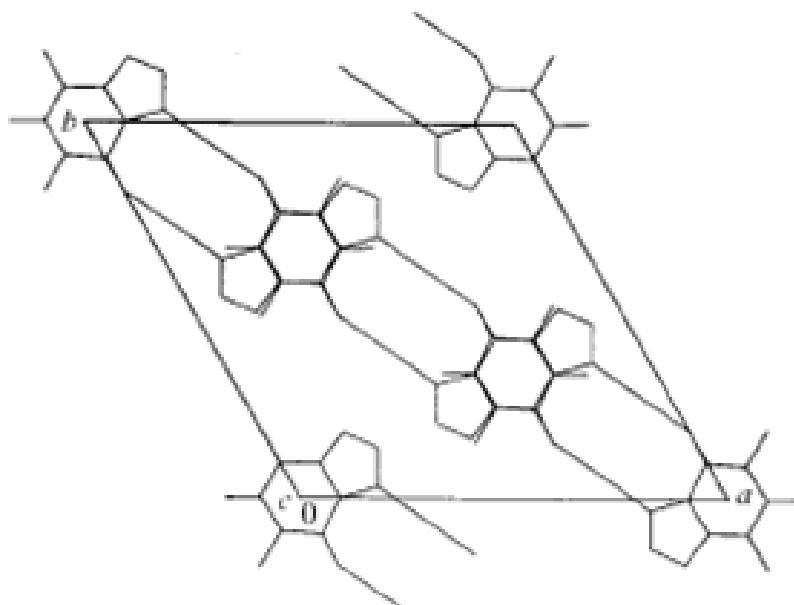


Figura 5: Vista da célula unitária da cafeína α , de acordo com a Ref. [2].

No que diz respeito à determinação das estruturas cristalinas das formas anidras, grandes dificuldades foram observadas. Isto porque, em primeiro lugar, os cristais de melhor qualidade conseguidos por cristalização são na forma de finas agulhas, o que dificulta o trabalho de levantamento da estrutura e, em segundo lugar, porque a modelagem da estrutura é dificultada pela presença de ligações de hidrogênio bastante fracas, o que cria desordem no material [1]. Como conseqüência desta dificuldade, citamos, por exemplo, o

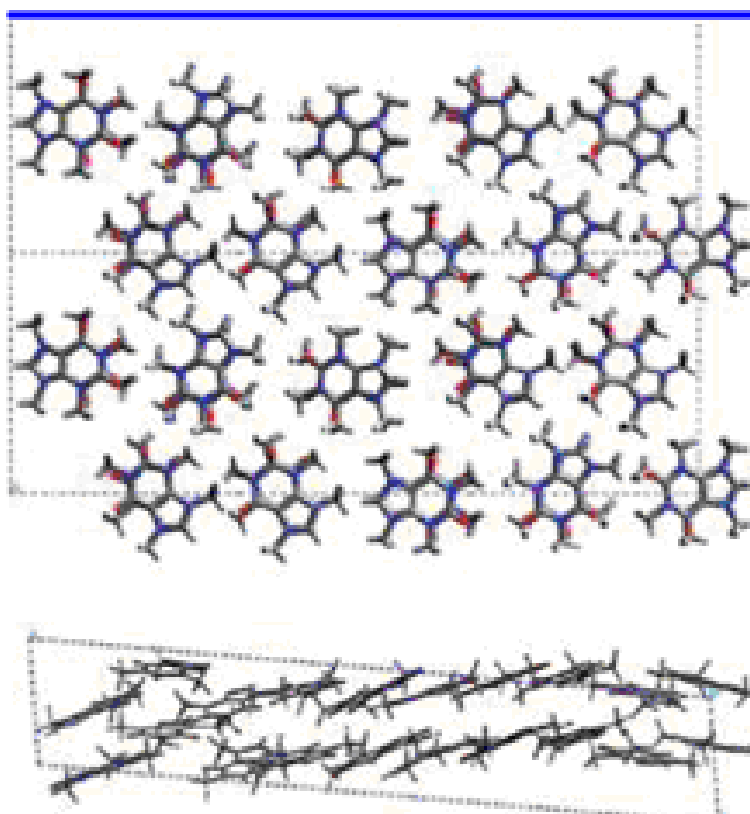


Figura 6: Vista da célula unitária da cafeína β [3].

fato da Ref. [2] sugerir como grupos espaciais (de simetria trigonal) para a fase de alta temperatura ($T > 155\text{ }^\circ\text{C}$) os grupos C_3^4 ou S_6^2 , enquanto que a Ref. [4] sugere $R3c$ (C_{3v}^6) e descarta as anteriores; este último trabalho ainda afirma que em cada sítio molecular a molécula de cafeína pode adotar três posições preferenciais, cada uma delas com um fator de ocupação $1/3$ (uma perspectiva da célula unitária ao longo da direção $[001]$ mostrando as três orientações preferências da molécula é apresentada na figura 7). É interessante ainda destacar que a Ref. [4] aponta para uma impossibilidade de existência de uma rede regular de ligações de hidrogênio, por causa da desordem dinâmica. Por outro lado, a Ref. [19] sugere uma célula monocínica contendo 20 moléculas com um volume de 4450 \AA^3 , enquanto que a Ref. [1] afirma que o grupo espacial seria o D_{3d}^6 (também estrutura trigonal, ver figura 8).

A fase de temperatura ambiente não é descrita pelo trabalho da Ref. [2], mas a Ref. [19] sugere uma simetria monocínica com grupo espacial Cc (C_s^4), enquanto que a Ref. [1] afirma que a mesma pertenceria ao grupo espacial $C2/c$ (C_{2h}^6). É interessante ainda destacar que se a fase α (fase de alta temperatura) é deixada próximo à temperatura ambiente, ela se transforma na fase β (fase de temperatura ambiente) após algumas semanas, ou mesmo após alguns meses [4].

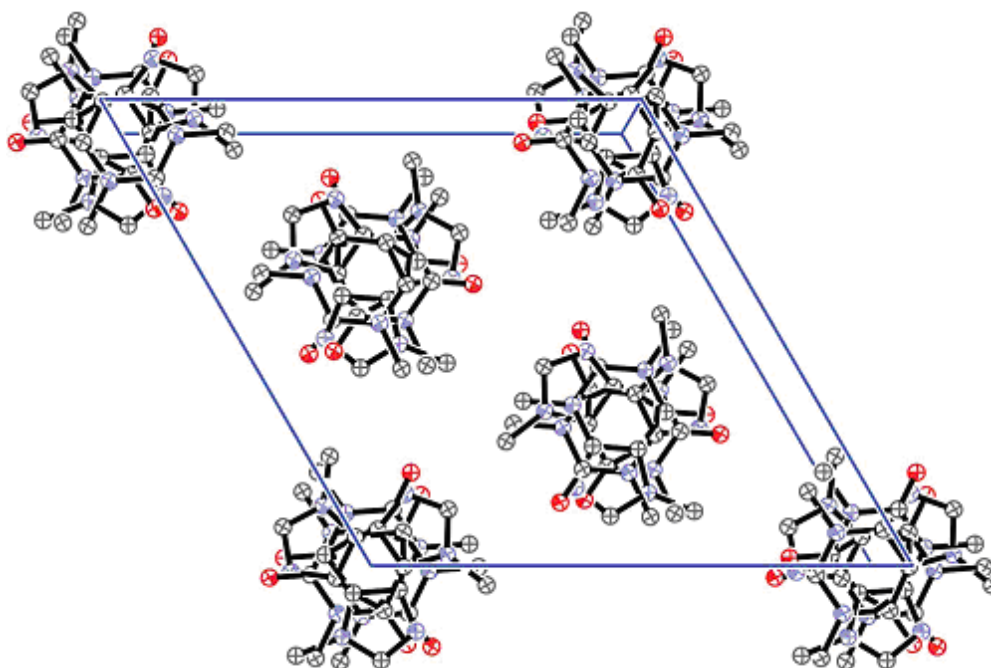


Figura 7: Célula unitária da cafeína α ao longo da direção [001] mostrando as três orientações preferenciais da molécula [4].

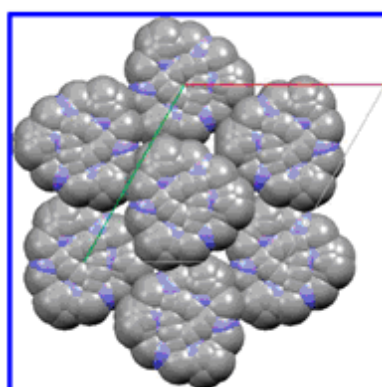


Figura 8: Vista da célula unitária da cafeína α ao longo do eixo c, mostrando-se que as moléculas encontram-se aproximadamente no plano ab [1].

2.2 Estrutura da Cafeína Anidra

Diante de tantos resultados contraditórios relacionados à estrutura da cafeína anidra existentes na literatura, teríamos que escolher um deles para servir de base para as discussões relacionadas às propriedades vibracionais. Tal escolha não foi feita de maneira aleatória. De fato, a escolha baseou-se na comparação entre os difratogramas de raios-X obtidos de nossas amostras com aquelas eventuais existentes na literatura (a eventualidade refere-se ao fato de que nem todos os artigos citados na seção 2.1 deste trabalho, apresentam o difratograma de raios-X do material). Assim, comparando-se o nosso resultado com aqueles da literatura verificamos que o nosso é completamente compatível com os dados publicados na Ref. [5]. De acordo com esta referência, em condições ambientes, a cafeína anidra ($C_8H_{10}N_4O_2$) possui estrutura monoclinica com 20 moléculas por célula unitária cujas dimensões são, $a = 43,039\text{\AA}$, $b = 15,067\text{\AA}$, $c = 6,953\text{\AA}$ e ângulo $\beta = 99,027^\circ$, cristalizando-se num grupo espacial Cc. Na figura 9 pode-se observar o cristal de cafeína anidra ao longo do eixo c.

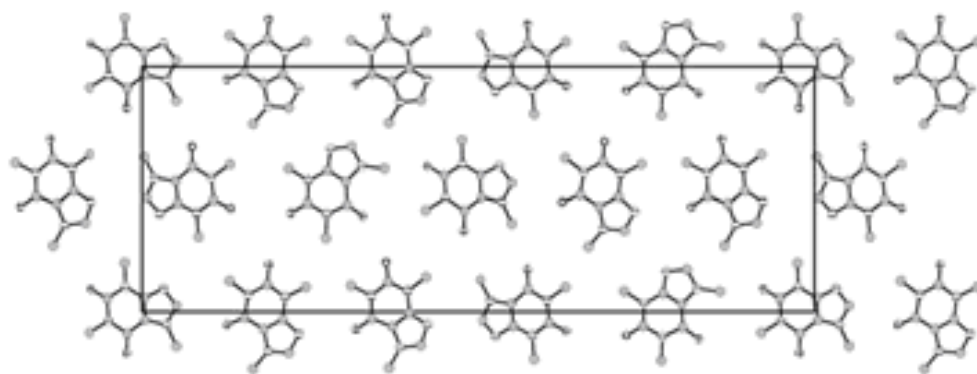


Figura 9: Vista da cafeína anidra ao longo do eixo c, com a omissão dos átomos de hidrogênio. O eixo a está orientado horizontalmente e o empacotamento cristalino ao longo do eixo c foi truncado para incluir apenas moléculas cujos centros geométricos estão no intervalo entre $0,3 \leq z \leq 0,8$. [5].

A figura 10 mostra o difratograma do pó da cafeína obtido e o padrão de difração da cafeína descrito na Ref. [5]. Isto mostra que o cristal cristaliza-se numa estrutura Cc (C_s^4) com $Z = 20$.

2.2.1 Teoria de Grupos para o cristal de Cafeína

Admitindo-se que existem 20 moléculas por célula unitária, como parece indicar a difração de raios-X realizada na amostra que originou esta dissertação, temos que a cafeína tem 24 átomos por molécula e 20 moléculas por célula unitária, o que totaliza 480 átomos

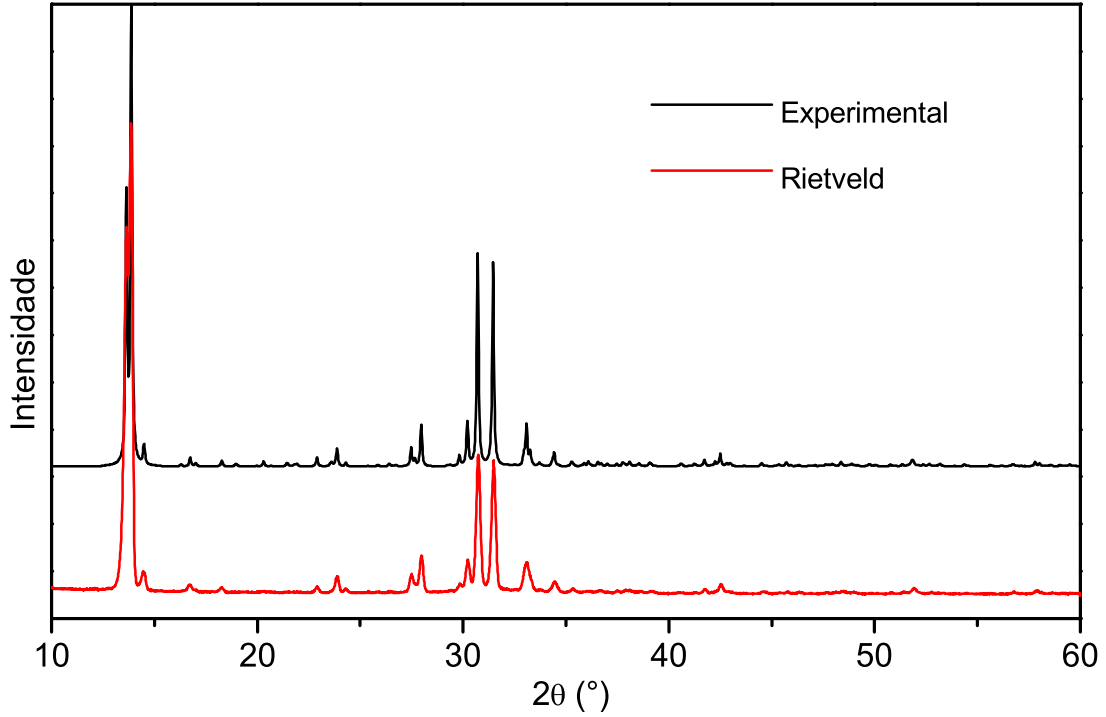


Figura 10: Difratograma do pó da cafeína obtido experimentalmente e o difratograma obtido por Lehmann [5].

por célula unitária. Portanto, ao todo são previstos 1440 modos normais de vibração. Sabendo que a cafeína estudada pertence ao grupo espacial C_s^4 , temos que, da tabela 4A da Ref. [20], os possíveis sítios de simetria ocupados por este material são:

$$C_s^4 = [aC_1(4)], \quad (2.1)$$

o que indica que todos os sítios possíveis possuem simetria local C_1 e são ocupados por quatro átomos. Da tabela 4B [20], observa-se que os quatro átomos de cada sítio C_1 contribuem com doze modos de vibração entre as representações irredutíveis do grupo C_s^4 da seguinte forma: $6A' + 6A''$. Como os 480 átomos da célula unitária ocupam 120 sítios $C_1(4)$, a representação total, Γ , dos modos de vibração da cafeína decomposta em termos das representações irredutíveis do grupo C_s^4 é dada por:

$$\Gamma = 120(6A' + 6A'') = 720(A' + A''). \quad (2.2)$$

A tabela 2 representa a tabela de caracteres do grupo C_s . Daí, podemos afirmar que os modos acústicos são dados pelas representações $2A' + A''$, tal que:

$$\Gamma_{ac.} = 2A' + A'' \quad (2.3)$$

Tabela 2: Tabela de caracteres do grupo C_s .

C_s	E	σ^{xy}	IR	Raman
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	xz, yz

Desta forma, os modos óticos serão:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{ótico}} &= \Gamma - \Gamma_{ac}. \\ \Gamma_{\text{ótico}} &= 718A' + 719A''.\end{aligned}\tag{2.4}$$

A partir da equação 2.4 e da tabela 2, podemos afirmar que são previstos 1437 modos óticos para a cafeína estudada, onde todos eles são Raman e infravermelho (IR) ativos. Obviamente, existe uma degenerescência imensa que não permite que a maioria deles seja observado como modos separados.

A previsão dos modos de rede para o cristal de cafeína é dado pela soma dos modos translacionais e dos modos libacionais, onde os últimos são determinados segundo a tabela 4C da Ref. [20]. Portanto,

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{rede}} &= \Gamma_{\text{trans.}} + \Gamma_{\text{lib.}} \\ \Gamma_{\text{rede}} &= 20(2A' + A'') + 20(3A' + 3A'') \\ \Gamma_{\text{rede}} &= 100A' + 80A''.\end{aligned}\tag{2.5}$$

Assim, podemos afirmar que são previstos 180 modos relativos a vibrações da rede onde todos são Raman ativos.

2.3 Efeito Raman

A luz pode interagir com a matéria de diversas formas das quais podemos citar como exemplos: efeito fotoelétrico, efeito Compton, difração de raio-X e espalhamento Raman. Com relação às técnicas usadas no entendimento da estrutura molecular, ligações químicas e níveis de energia pode-se citar: difração de raios-X, difração de nêutrons, absorção no infravermelho, difração de elétrons e espectroscopia Raman. Neste tópico discorreremos de forma geral sobre o espalhamento inelástico da luz (efeito Raman).

Em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanikkam Srinivasa Krishnan escreveram um trabalho que tinha como objetivo discutir o espalhamento inelástico da luz

em líquidos orgânicos [21]. Trabalhando com cristais de quartzo G. S. Landsberg e L. I. Mandelstam também chegaram à descoberta do espalhamento inelástico [22]. Porém, em 1930, Raman recebeu o prêmio Nobel em Física por sua contribuição, que passou a ser conhecida como efeito Raman.

Em particular serão descritos dois tipos de espalhamento: elástico (Rayleigh) ou espalhamento inelástico que pode ser: Stokes ou anti-Stokes. O espalhamento Rayleigh se dá quando a radiação monocromática incidente sobre os átomos da amostra é espalhada sem sofrer variação em sua energia. A maior parte da luz é espalhada elasticamente. No espalhamento inelástico sabe-se que apenas uma pequena fração da radiação monocromática incidente, da ordem de 10^{-3} é espalhada, sendo esta relacionada ao efeito Raman. A atividade Raman encontra-se presente na matéria em seus diversos estados (sólido, líquido ou gasoso) e com relação ao tipo de moléculas podemos encontrá-la em moléculas poliatômicas, homonucleares ou ainda heteronucleares.

Espalhamento Raman Clássico

O espalhamento Raman está estritamente ligado à existência de dipolos oscilantes induzidos pelo campo elétrico da radiação monocromática incidente. A natureza destes dipolos são diversas, como por exemplo nuclear, atômica e outras. As oscilações induzidas por superposição de frequências nos momento de dipolo pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.6)$$

sendo \vec{E} o vetor campo elétrico oscilante e α o tensor polarizabilidade. Expandindo a polarizabilidade em série de Taylor em torno das coordenadas normais q , tem-se:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 + \dots \quad (2.7)$$

Os termos q e \vec{E} podem ser escritos como funções que oscilam no tempo:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t), \quad (2.8)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2.9)$$

Considerando ν_ν a frequência de vibração do dipolo e ν_0 a frequência da radiação incidente pode-se substituir os resultados 2.7, 2.8 e 2.9 em 2.6, obtém-se:

$$\vec{P} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t) + \dots \right] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2.10)$$

Considerando pequenas variações nas coordenadas q em torno da posição de equilíbrio,

pode-se desprezar os termos de ordem mais altas. Utilizando a identidade trigonométrica $\cos\theta \cdot \cos\xi = \frac{1}{2}[\cos(\theta + \xi) + \cos(\theta - \xi)]$, pode-se reescrever 2.10 sob a forma:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_\nu + \nu_0)t] + \cos[2\pi(\nu_\nu - \nu_0)t]. \quad (2.11)$$

De acordo com a equação 2.11, o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, porém o segundo e o terceiro termos representam radiações espalhadas correspondentes aos espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Veja que a contribuição do espalhamento inelástico está relacionada com a taxa de variação da polarizabilidade de forma que a mesma tem de ser diferente de zero, $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$. Isto evidencia a dependência intrínseca existente entre a variação da polarizabilidade e o espalhamento inelástico da radiação monocromática. Logo, deve existir uma variação na polarizabilidade em torno da coordenada q referente à posição de equilíbrio [23].

Ainda de acordo com 2.11, pode-se observar a existência de duas bandas simétricas, uma de frequência $(\nu_\nu - \nu_0)$ mais baixa (espalhamento Stokes) e outra de frequência $(\nu_\nu + \nu_0)$ mais alta (espalhamento anti-Stokes), em relação ao espalhamento Rayleigh de frequência ν_0 . A figura 11 mostra um diagrama de energia relacionando os espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes [6].

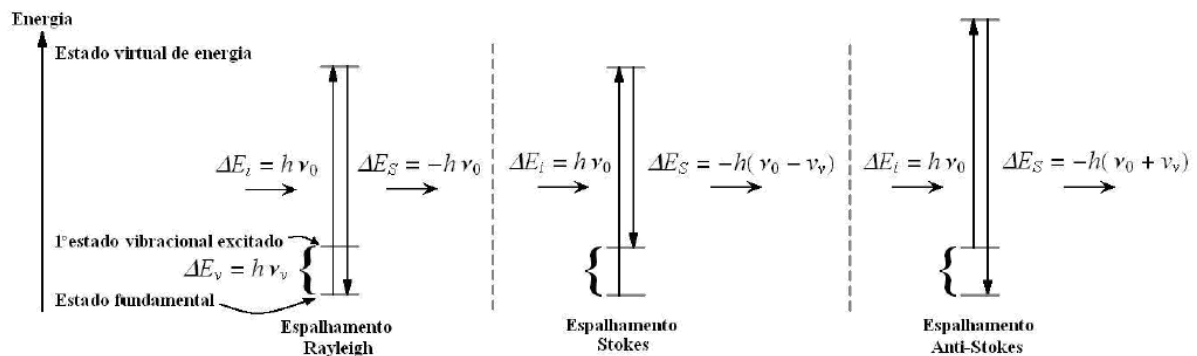


Figura 11: Diagrama de energia relacionando os espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes [6].

3 Procedimentos Experimentais

Este capítulo tem como objetivo descrever a origem da amostra de cafeína anidra e ainda o aparato experimental utilizado na realização dos experimentos de difração de raios-X, espectroscopia Raman com transformada de Fourier em condições normais de temperatura e pressão ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $p = 1\text{ atm}$), espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas e altas temperaturas.

3.1 A amostra de cafeína anidra

Os resultados obtidos neste trabalho são oriundos de experimentos realizados sobre policristais de cafeína adquiridos da Vetec Química Fina Ltda (figura 12).



Figura 12: Pó comercial da cafeína anidra utilizada nos experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas e altas pressões hidrostáticas.

3.2 Difração de Raios-X

A estrutura cristalina da amostra utilizada foi confirmada através de difração de raios-X de policristais no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. O experimento foi realizado utilizando um difratômetro de raios-X (MPD, da Panalytical), operando em 40 kV e 30 mA, na configuração $\theta - 2\theta$, para uma variação angular de 10° a 60° com varredura de $0,05^\circ/\text{min}$, com relação a 2θ . A radiação monocromática incidente foi de Co ($1,1789 \text{ \AA}$). Em seguida, utilizou-se o método de refinamento Rietveld do programa DBWS [24, 25], com o objetivo de se adquirir os dados cristalográficos da amostra, confirmando que a estrutura da amostra utilizada é compatível com a estrutura da cafeína anidra na fase beta descrita por Lehmann [5].

3.3 Experimentos de espectroscopia Raman em condições ambientes

Os espectros Raman da cafeína anidra foram obtidos por meio de um sistema micro-Raman operando na geometria de retro-espalhamento. O sistema consiste de um espectrômetro triplo T64000 (da Jobin Yvon) acoplado a um sistema de detecção do tipo CCD (*Coupled Charge Device*), resfriado a nitrogênio líquido (N_2) como mostrado nas figuras 13 e 14. A resolução espectral foi de aproximadamente 2 cm^{-1} . Também foram utilizados espelhos, lentes, prismas, polarizadores e diafragmas ao longo do caminho óptico.

Utilizou-se ainda um laser de argônio (Ar), mostrado na figura 15, da marca Coherent Inc modelo Innova 70, operando na linha de $514,5 \text{ nm}$ com potência de saída entre 200 e 300 mW.

O sistema de micro-análise é constituído por uma câmera de vídeo e um monitor adaptado a um microscópio confocal Olympus BX40 (figura 16) com uma lente objetiva com distância focal de 20 nm e abertura numérica 0,35, microscópio que tem como objetivo focalizar o feixe do laser sobre a superfície da amostra com precisão. Nos experimentos em condições ambientes de temperatura e de pressão foi utilizada uma lente de aumento de 50x.

Na figura 17 [7], pode-se observar um esquema simplificado representando a geometria de retro-espalhamento. Os dados experimentais foram submetidos a um tratamento utilizando os softwares: Origin (Lab Corporation) e PeakFit (SPSS Inc).



Figura 13: Espectrômetro triplo T64000 construído pela Jobin Ivon.



Figura 14: CCD (*Coupled Charge Device*), resfriada a nitrogênio líquido N_2 .



Figura 15: Laser de argônio (Ar), da marca Coherent Inc modelo Innova 70.



Figura 16: Microscópio Olympus BX40 e monitor acoplados a câmara de vídeo.

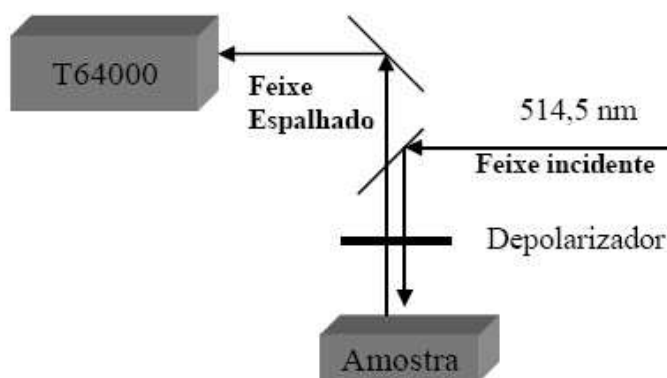


Figura 17: Representação simplificada do experimento de espalhamento Raman na geometria retro-espalhamento [7].

3.4 Experimentos de espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas

A aplicação de altas pressões sobre a matéria tem-se mostrado uma boa técnica investigativa na determinação estrutural de materiais bem como em sua caracterização. Sob o efeito de altas pressões uma amostra pode sofrer diversas mudanças estruturais, pois a variação de energia adquirida na compressão é da ordem da ligação química entre os átomos da molécula. Em termos comparativos pode-se afirmar que as variações energéticas produzidas pela aplicação de altas pressões hidrostáticas são bem superiores aquelas produzidas mediante variação de temperatura [26].

As medidas de espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas foram realizadas sobre policristais de cafeína anidra, por meio de uma célula de pressão do tipo bigorna com diamantes (DAC - *Diamond Anvil Cell*). A figura 18 mostra a célula de pressão utilizada. Em tal célula pode-se atingir pressões da ordem de 10 GPa. Para se ter uma idéia de quão grande é esta pressão veja, 1 GPa corresponde a 10.000 atm ou ainda 10 vezes maior que a máxima pressão existente no fundo do oceano pacífico [26]. Os elementos fundamentais presentes em uma célula de pressão são: (1) parafuso, (2) alavanca, (3) pistão móvel, (4) gaxeta, (5) dois diamantes, um superior e outro inferior. Quanto ao funcionamento da célula, tem-se que o parafuso principal transmite, por meio de rotação, uma força à alavanca que contrai o diamante montado sobre o pistão móvel, que por fim pressiona a gaxeta que localiza-se entre os diamantes. Nas figuras 19a e 19b pode-se observar um esquema ilustrativo do funcionamento da célula de pressão do tipo DAC.

O preparo da célula de pressão exige muito cuidado no que diz respeito ao alinhamento dos diamantes, pois caso os mesmos não estejam devidamente alinhados, podem romper devido as altas pressões a eles aplicadas. O alinhamento dos diamantes é obtido por meio de um microscópio (figura 20). A amostra é colocada em uma gaxeta (lâmina de Aço Inox 301 de 150 μm de espessura com furo de 200 μm de diâmetro feito a laser) bem lixada para eliminar possíveis irregularidades nas bordas do furo, juntamente com um rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$) ambos imersos em um fluido compressor. Após o preenchimento a célula é fechada com o diamante superior. A pressão no interior da célula é obtida por meio do deslocamento das linhas de luminescência R1 e R2 do rubi. O deslocamento das linhas do rubi é linear no intervalo de pressão aferido [27]. Assim, a pressão no interior da célula pode ser mensurada por meio da equação 3.1 [28]

$$P = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535} \quad (3.1)$$



Figura 18: Célula de pressão (DAC - *Diamond Anvil Cell*), utilizada nas medidas de espectroscopia Raman sob altas pressões.

sendo P a pressão em GPa, $\omega_{R_i}^0$ o número de onda em cm^{-1} referente à emissão da transição eletrônica R1 ao rubi em condições ambiente e ω_{R_i} o número de onda do rubi no qual se deseja encontrar a pressão.

3.5 Experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas

Quando submetida a grandes variações de temperaturas a matéria pode ou não sofrer mudanças em sua estrutura. Assim, a temperatura pode ser utilizada como ferramenta investigativa nos diversos campos da física atuando como um indicador de estabilidade provocando transições de fase nas amostras analisadas.

Os experimentos de espectroscopia Raman sob altas temperaturas, realizadas sobre a amostra de cafeína anidra, foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Na realização dos experimentos a altas temperaturas foi usado um forno (figura 21), construído no Departamento de Física da (UFC), acoplado ao sistema micro-Raman. A construção do forno tomou como modelo o TS15000 da Linkam Scientific Instruments. Um termopar do tipo S (Platina/Ródio-Platina), juntamente com um controlador modelo HW4200 da Coel Controles Eletricos Ltda, fizeram o controle da temperatura. O resfriamento do sistema foi feito com água. Os experimentos realizados

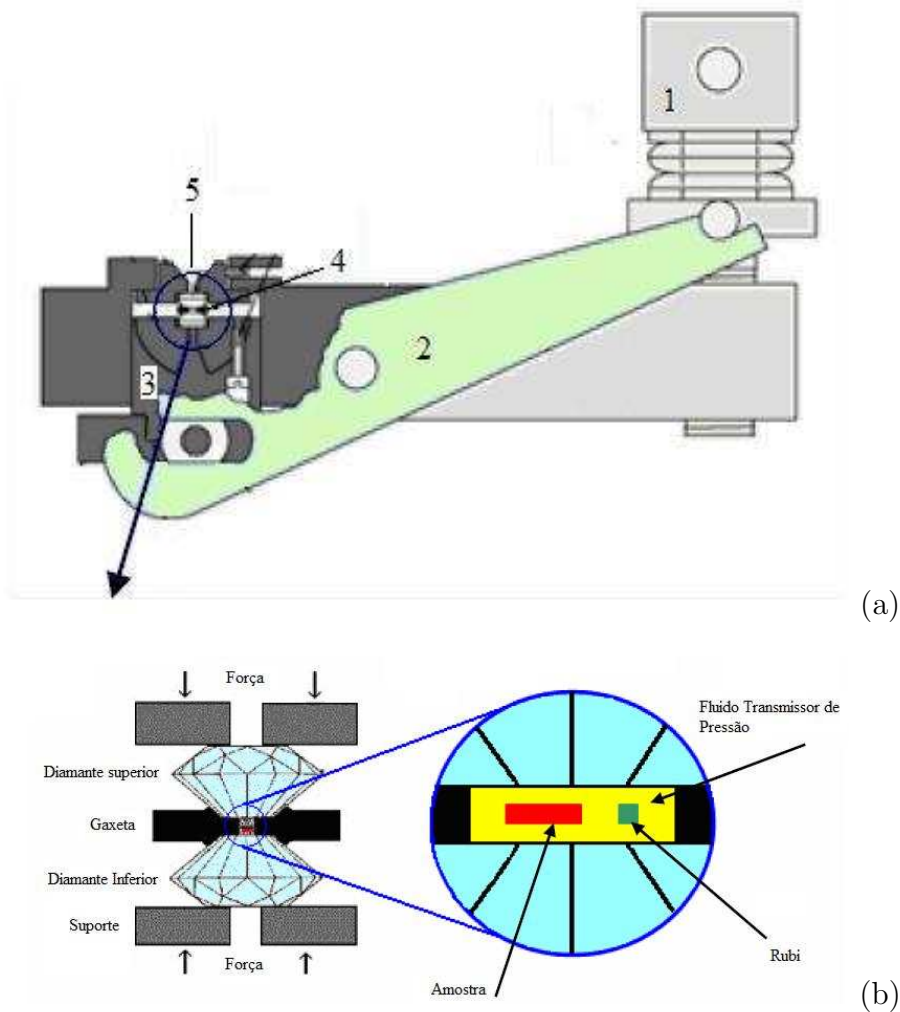


Figura 19: (a) Representação esquemática da célula de pressão hidrostática mostrando seus componentes; (b) Ampliação da gaxeta mostrando a amostra de cafeína anidra e o rubi.



Figura 20: Microscópio utilizado na montagem da célula de pressão e ainda no alinhamento dos diamantes.

nos policristais de cafeína anidra varreram um intervalo de temperatura entre 23 e 170 °C.



Figura 21: Forno utilizado nos experimentos de espectroscopia sob altas temperaturas.

3.6 Experimentos de Análise Térmica

Experimentos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizados em policristais de cafeína anidra, com o objetivo de verificar suas propriedades térmicas em função da temperatura. Estas medidas foram realizadas com o intuito de auxiliar na interpretação dos experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura.

O aparato experimental consiste em um equipamento DSC 204F1 (figura 22), da Netzsch. O experimento foi realizado no intervalo de temperatura entre 25 e 270 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, onde foi utilizada uma massa em torno de 5 mg. O experimento foi realizado em uma atmosfera de nitrogênio (N₂). O método de preparação da amostra consiste em comparar a variação de temperatura da mesma, que localiza-se em um cadinho, com a temperatura de um cadinho de referência.



Figura 22: Equipamento DSC 204F1 da Netzsch utilizado no experimento de análise térmica.

4 Resultados

Neste capítulo são apresentados resultados de espalhamento Raman em cristais de cafeína tanto com variação de pressão quanto com variação de temperatura. Para se ter um entendimento do comportamento do cristal em função destes parâmetros, inicialmente faz-se uma descrição dos modos normais de vibração do cristal tal como visto pela ótica da espectroscopia Raman à temperatura e pressão ambientes.

4.1 Classificação dos modos à temperatura ambiente

Todos os espectros Raman apresentados nesta seção foram obtidos com uma linha de laser $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ com um sistema micro-Raman, conforme descrição no capítulo anterior, utilizando-se uma lente de 50X. As figuras 23(a-d) apresentam os espectros Raman da cafeína tomados à temperatura e pressão ambientes nos intervalos entre 30 e 80 cm^{-1} (figura 23a), 80 e 200 cm^{-1} (figura 23b), 200 e 680 cm^{-1} (figura 23c) e 680 e 1200 cm^{-1} (figura 23d). Os modos com frequências inferiores a 200 cm^{-1} podem ser classificados genericamente como modos da rede. Um resultado publicado anteriormente mostrou que existem bandas também em 63 e 84 cm^{-1} [8].

Entre 200 e 400 cm^{-1} foram observadas quatro bandas no espectro apresentado na figura 23c. De acordo com a referência [9], a banda em 230 cm^{-1} pode ser classificada como um conjunto de várias vibrações, incluindo deformação dos anéis pirimidina e imidazol + torção do CH_3 + deformação fora do plano $\text{H}_3\text{C-N}$. Ainda de acordo com a mesma referência, a banda observada em 315 cm^{-1} estaria associada a uma deformação (*bending*) simétrica do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$, enquanto que as bandas em 368 e 392 cm^{-1} estariam associadas a torção do CH_3 + deformação fora do plano dos anel pirimidina + deformação do anel imidazol e deformação, para fora do plano, do grupo C=O + deformação no plano do anel imidazol + torção (*rocking*) do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$ [9].

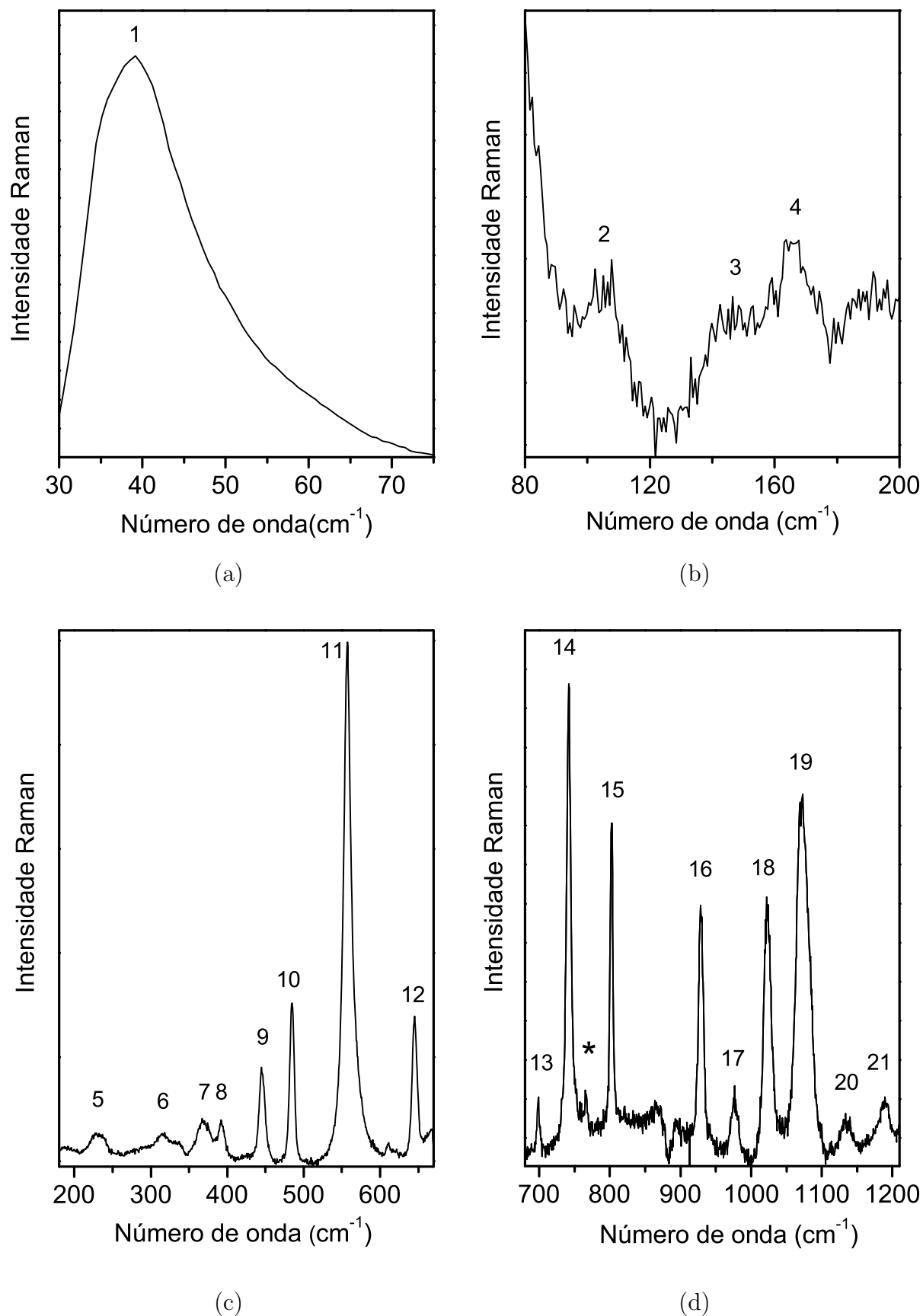


Figura 23: Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre (a) 30 e 75 cm^{-1} ; (b) 80 e 200 cm^{-1} ; (c) 200 e 680 cm^{-1} ; (d) 680 e 1200 cm^{-1} .

Entre 400 e 600 cm^{-1} foram observados três picos. O primeiro deles foi encontrado em 445 cm^{-1} , que foi associado à deformação do anel pirimidina + deformação CNO + deformação CH (de acordo com a referência [8]), ou a deformação simétrica do CH_3 + *rocking* do CH_3 (de acordo com a referência [9]). É interessante destacar que não há uma concordância neste ponto entre os dois trabalhos já publicados; a referência [8] apresenta estudos por espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), enquanto que a referência [9] apresenta estudos de espectroscopia Raman intensificada na superfície (SERS) e cálculos do tipo *ab-initio*. Segundo a referência [8], a banda em 485 cm^{-1} seria também classificada como deformação do anel pirimidina + deformação CNO + deformação CH, embora a referência [9] a classifique como vibração no plano da deformação O=C-N + deformação CH + deformação do anel imidazol + vibração no plano da pirimidina. Finalmente, a banda bastante intensa em 556 cm^{-1} foi classificada como uma vibração de respiração do anel pirimidina + deformação no plano C-N-C + deformações do CH e do CH_3 + *rocking* do CH_3 [9]; observe-se que os autores da referência [8] fornecem uma classificação bem mais simples, qual seja, deformação do anel pirimidina + deformação CNC + *rocking* do CH_3 .

A banda observada em 644 cm^{-1} está associada à deformação O=C-N + deformação do anel imidazol + deformação simétrica do CH_3 [8, 9]. Um pico de baixa intensidade em 698 cm^{-1} é o resultado de um grande número de contribuições, conforme explicitado na tabela 3.

A banda observada em 741 cm^{-1} , de acordo com as referências [8, 9], pode ser classificada como uma deformação tanto do anel imidazol quanto da pirimidina + deformação simétrica do CH_3 $\delta(\text{CH}_3)$ + *rocking* do CH_3 $r(\text{CH}_3)$. No espectro da temperatura ambiente também é possível observar-se uma banda, marcada com asterisco, de baixa intensidade em 766 cm^{-1} , que não foi classificada no presente trabalho. A banda em 802 cm^{-1} foi classificada como uma deformação do anel pirimidina + deformação do tipo C-N=C + deformação C=O no plano + *rocking* do CH_3 [9]. A banda em 929 cm^{-1} , de acordo com a referência [8] é simplesmente uma deformação do CH_3 , enquanto que para a referência [9], trata-se de uma vibração mais complexa, resultado do movimento de várias partes da molécula: deformação dos anéis imidazol e pirimidina + deformação C=O no plano + deformação CH + *rocking* do CH_3 .

Em 977 cm^{-1} é observada uma banda de baixa intensidade que foi classificada como *rocking* do CH_3 + deformação no plano C=O + deformação no plano do anel pirimidina [9]. Já em 1023 cm^{-1} é observado uma banda que foi classificada como *rocking* do CH_3 +

estiramento C-N + deformação C-N [9]. É de se destacar que esta última identificação, apesar de soar estranha pelo fato de ter contribuições tanto de deformação quanto de estiramento do C-N, ela foi realizada com o auxílio de cálculos de primeiros princípios; além disso, nos anéis pirimidina e imidazol, existem várias ligações C-N, o que significa que simultaneamente várias destas ligações podem estar contribuindo para esta vibração específica. A banda bastante larga observada em 1073 cm^{-1} foi associada a uma vibração de deformação H-C=N [8, 9], enquanto que uma banda de baixa intensidade em 1134 cm^{-1} foi associada a uma deformação assimétrica do CH_3 [9]. Uma banda de baixa intensidade foi observada em 1190 cm^{-1} que foi associada à deformação CH + rocking do CH_3 [9]; de fato, esta banda é de muito baixa intensidade e não foi acompanhada durante os experimentos de temperatura e de pressão, conforme será discutido posteriormente.

A figura 24 apresenta o espectro Raman da cafeína tomado à temperatura ambiente no intervalo de frequência entre 1200 e 1800 cm^{-1} . O trio de bandas observado em 1239 , 1242 e 1253 cm^{-1} foi classificado como uma deformação H-C-N + rocking do CH_3 [8, 9]. Em 1286 cm^{-1} é observada uma banda que, de acordo com a referência [8], é classificada como estiramento C-N + *rocking* do CH_3 , enquanto que, de acordo com a referência [9], é classificada como estiramento C-N + *rocking* do CH_3 + estiramento do anel imidazol. Em 1330 cm^{-1} é observada uma banda intensa que foi associada ao estiramento do anel imidazol [8, 9]. Em 1362 cm^{-1} é observada uma banda cuja classificação, de acordo com a referência [9], é estiramentos C=N e C-N [$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{N})$] + deformação simétrica do CH_3 , enquanto que para a referência [8] esta vibração seria decorrente apenas do [$\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{N})$]. A banda em 1391 cm^{-1} estaria associada a uma deformação simétrica do CH_3 , de acordo com a referência [9], enquanto que para a referência [8] ela seria oriunda de um estiramento CN mais uma deformação do CH_3 .

Entre 1400 e 1500 cm^{-1} há uma série de bandas de baixa intensidade no espectro Raman da cafeína, que foram classificadas como deformações simétrica e assimétrica do CH_3 , além de deformação do CH e estiramento do C-N [8, 9]. Outra banda de baixa intensidade é observada em 1555 cm^{-1} , que foi associada a um estiramento do anel pirimidina + deformação do CH_3 [8], ou a estiramentos tanto do anel imidazol e do anel pirimidina + deformação do CH_3 + deformação CH [9]. Em 1601 cm^{-1} é observada uma banda de intensidade relativamente alta, que foi classificada como $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{CH}_3)$, de acordo com a referência [8], ou como estiramento simétrico C=C [$\nu_s(\text{C}=\text{C})$] + estiramento simétrico C-N [$\nu_s(\text{C}-\text{N})$] + deformação simétrica do (CH_3) [$\delta_s(\text{CH}_3)$], de acordo com a referência [9].

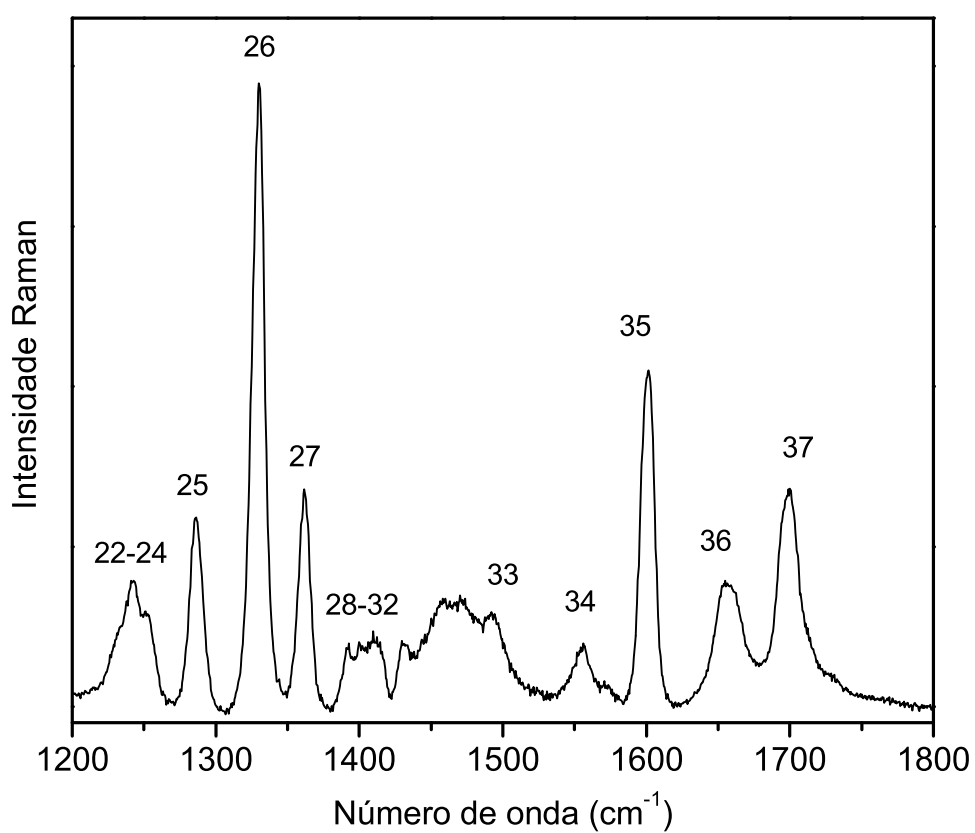


Figura 24: Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre 1200 e 1800 cm⁻¹.

Em torno de 1657 cm^{-1} existe uma banda, que eventualmente pode ser ajustada por dois picos, que foi classificada como estiramento C=O + estiramento C=C [$\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$] [8, 9]. Finalmente, na figura 24, ainda observa-se uma banda relativamente intensa em 1699 cm^{-1} , que foi associada a um estiramento C=O de acordo com as referências [8, 9].

A figura 25 apresenta o espectro Raman da cafeína tomado à temperatura ambiente no intervalo de frequência entre 2700 e 3200 cm^{-1} . São observadas no mínimo cinco diferentes bandas, cujas classificações são dadas na discussão a seguir. Na verdade, o trabalho da referência [8], embora apresente um espectro Raman com a mesma estrutura de bandas observada no nosso trabalho, só identifica duas das bandas, quais sejam, em 2959 cm^{-1} , que foi associada a um estiramento CH_3 , $\nu(\text{CH}_3)$, e uma banda em 3113 cm^{-1} , que foi associada a um estiramento C=CH, $\nu(\text{C=CH})$. O trabalho da referência [9], por outro lado, não faz a classificação das bandas de alta frequência. Assim, na tabela 3 apresentamos apenas a identificação realizada na referência [8].

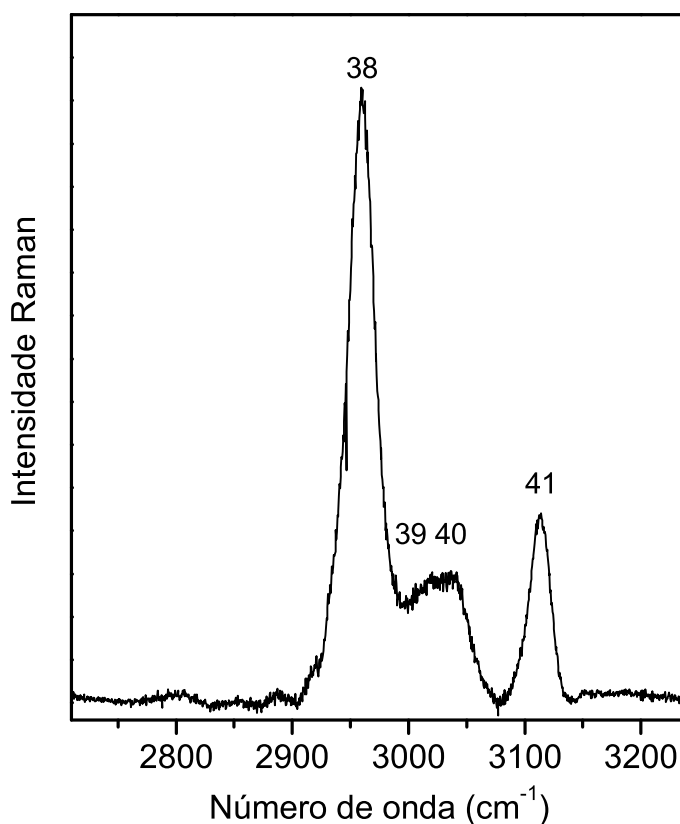


Figura 25: Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre 2700 e 3200 cm^{-1} .

4.2 Experimentos na cafeína em função da temperatura

Nesta seção apresentamos os resultados de espalhamento Raman em função da temperatura no intervalo entre 23 e 170 °C. Como discutido anteriormente no capítulo 2, é conhecido da literatura que em 140 °C a fase β da cafeína sofre uma transição de fase para a fase α . Um dos objetivos desta seção é tentar enxergar esta mudança através de medidas de espectroscopia Raman.

As figuras 26(a-c) apresentam a evolução dos espectros Raman da cafeína no intervalo entre 25 e 650 cm^{-1} . Observa-se, em particular, uma banda em $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, na figura 23. Esta é uma banda associada a um modo da cafeína, conforme mostra a referência [8]. Com a evolução da temperatura observa-se na figura 26a, uma diminuição da intensidade desta banda, mas nada que possa ser interpretado como a mudança estrutural que acontece em torno de 140 °C. De fato, entre 160 e 170 °C observa-se que a forma da banda modifica-se bastante, mas não se pode dizer que haja o desaparecimento do modo. De qualquer maneira, quando a temperatura é baixada novamente até 23 °C a forma da banda não é a mesma daquela encontrada no espectro original, sugerindo que alguma modificação deve ter ocorrido para $T > 160 \text{ °C}$.

Estudando-se o comportamento das bandas observadas entre 80 e 200 cm^{-1} um melhor entendimento pode ser obtido para o comportamento da cafeína a altas temperaturas. Na figura 26b são observadas três bandas em aproximadamente 107, 143 e 164 cm^{-1} que também são associadas a modos externos. Antes de continuar a discussão do comportamento destas bandas é importante se fazer um comentário: estas bandas já são visíveis no espectro da referência [8], embora apenas a última seja marcada com a sua respectiva frequência no texto acima citado. Ou seja, estas três bandas, de fato pertencem ao cristal de cafeína, embora sejam de baixa intensidade.

Aumentando-se a temperatura observa-se que até nos espectros tomados em $T = 120 \text{ °C}$ todas as três bandas associadas aos modos externos estão presentes. Entretanto, em $T = 140 \text{ °C}$ todas as bandas desaparecem, indicando a ocorrência da transição de fase estrutural. O que está de pleno acordo com o resultado obtido na referência [18]. O fato é que, na verdade, a transição de fase é um processo mais longo e começa já em torno de 140 °C com pico em 155 °C. O ponto importante, entretanto, é que os nossos resultados confirmam de forma categórica a ocorrência da transição de fase $\beta \rightarrow \alpha$ na cafeína anidra.

Outro ponto que surge da figura 26b é a irreversibilidade da transição de fase se o cristal for aquecido até 170 °C. Retornando-se à temperatura ambiente após ter sido atin-

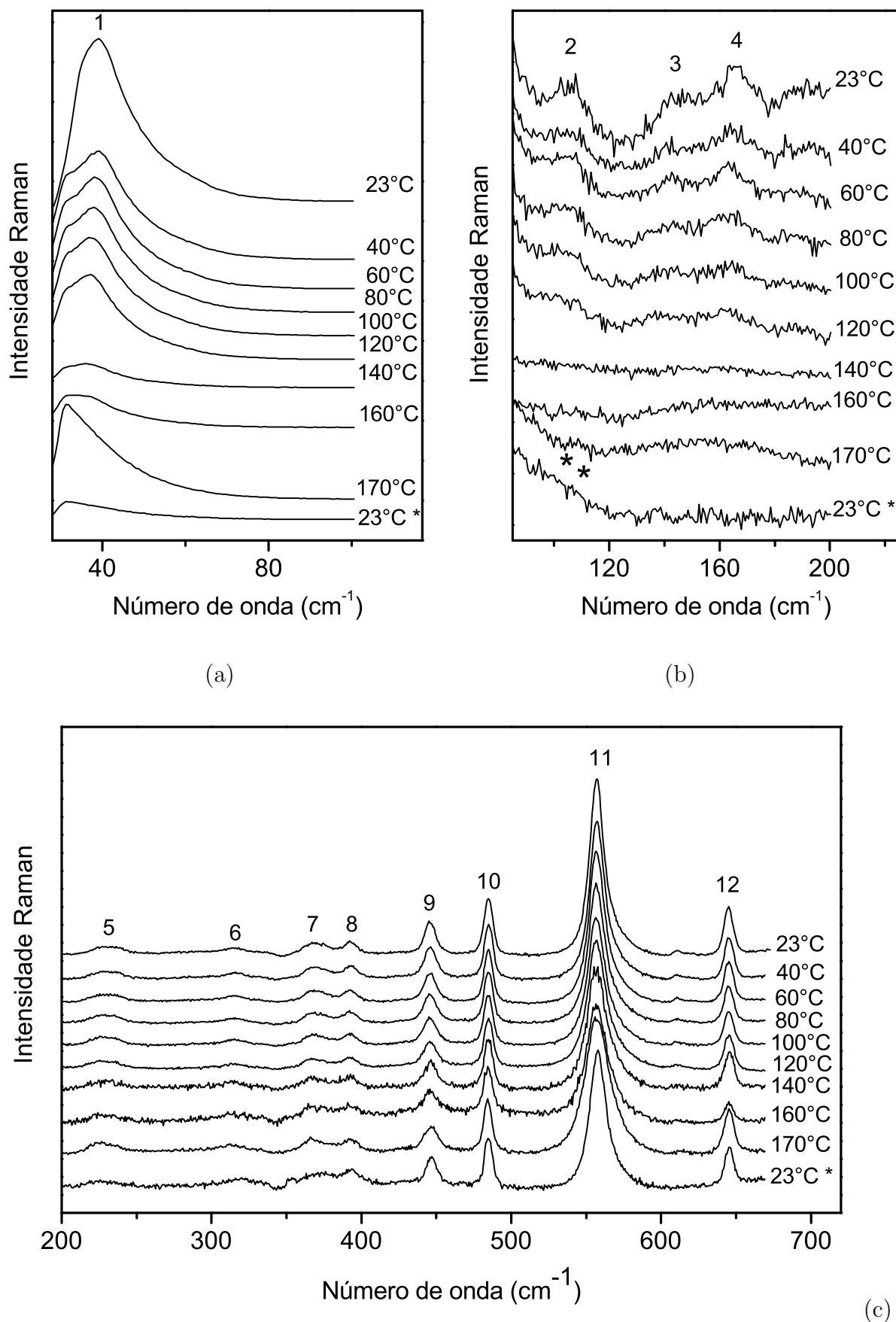


Figura 26: Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra nas regiões espectrais (a) de 23 a 100 cm^{-1} , (b) de 80 a 200 cm^{-1} ; (c) 200 e 700 cm^{-1} .

gida aquela temperatura, observa-se que somente aparecerá a banda de menor energia (É mais provável que o que esteja marcado com dois asteriscos seja a cauda do espalhamento elástico, ou a conhecida linha do laser).

Vale destacar neste ponto um comentário sobre a irreversibilidade. Muitos processos relativos à transição de fase em cristais orgânicos são irreversíveis, enquanto outros são reversíveis. Como exemplos destes últimos podemos citar uma transição de fase com a temperatura no cristal de taurina, que é reversível, apesar da existência de uma histerese de ~ 20 K [29]. Outro belíssimo exemplo de transição de fase reversível é a que ocorre no cristal de L-metionina com a pressão, e que também é acompanhada de uma certa histerese (cerca de 0,8 GPa) [30].

É possível que a irreversibilidade na cafeína não aconteça em todos os processos de aquecimento e resfriamento. Isto porque, como mostrado na literatura [1], a fase de temperatura ambiente, após um resfriamento, poderá depender da técnica de preparação e da história térmica da amostra.

Vamos agora começar a discutir o comportamento dos modos internos da cafeína em altas temperaturas. A figura 26c apresenta a evolução dos espectros Raman no intervalo entre 200 e 700 cm^{-1} . Dos modos que aparecem à temperatura ambiente, todos são visíveis a $T = 170$ °C, a mais alta temperatura atingida nos nossos experimentos. Adicionalmente observa-se que há uma pequena variação de intensidade entre 23 e 170 °C, pelo menos neste intervalo espectral. Observe-se que este comportamento não é comum entre os materiais cristalinos. Por exemplo, quando se aquece a L-treonina percebe-se que em temperaturas acima de 150 °C, todas as bandas Raman em todas as geometrias de espalhamento diminuem bastante de intensidade [31]. Quanto ao comportamento das frequências nas regiões discutidas até aqui, observa-se que elas diminuem linearmente com o aumento da temperatura (figura 27). Os coeficientes dos ajustes lineares são fornecidos na tabela 4.

A figura 28 apresenta a evolução dos espectros Raman da cafeína em função da temperatura no intervalo entre 650 e 1100 cm^{-1} . A evolução das frequências no intervalo de temperatura estudado é mostrada na figura 29. Novamente, nesta região, todas as bandas que aparecem no espectro em $T = 23$ °C, estão presentes em $T = 160$ °C. O espectro na temperatura $T = 170$ °C não apresenta uma boa resolução o que dificulta sua análise. De qualquer forma, observa-se a diminuição do sinal nos espectros de mais altas temperaturas. Quando baixa-se novamente a temperatura para 23 °C o espectro obtido é diferente do espectro de partida denotando que ao retornar a temperatura ambiente (T

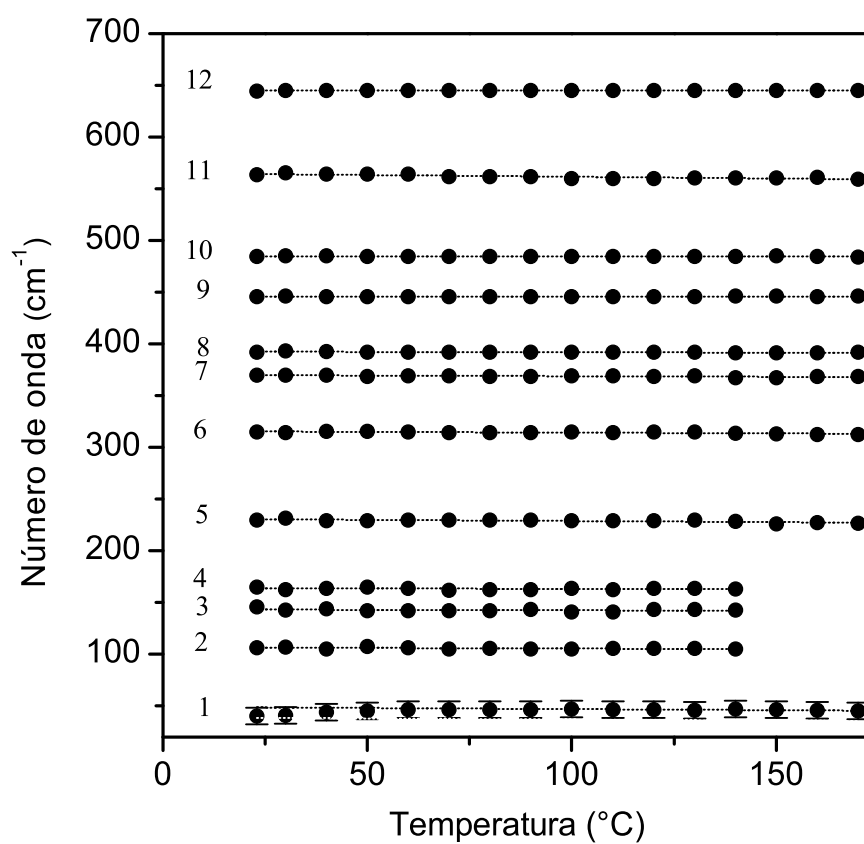


Figura 27: Espectros Raman da cafeína, à temperatura ambiente, no intervalo de frequência entre 2700 e 3200 cm^{-1} .

= 23 °C), a cafeína não recupera a fase beta inicial. Nota-se a existência de bandas entre 830 e 930 cm^{-1} que não estão presentes nos espectros obtidos em outras temperaturas, mas que devem ser artifícios oriundos da lente objetiva utilizada nos experimentos.

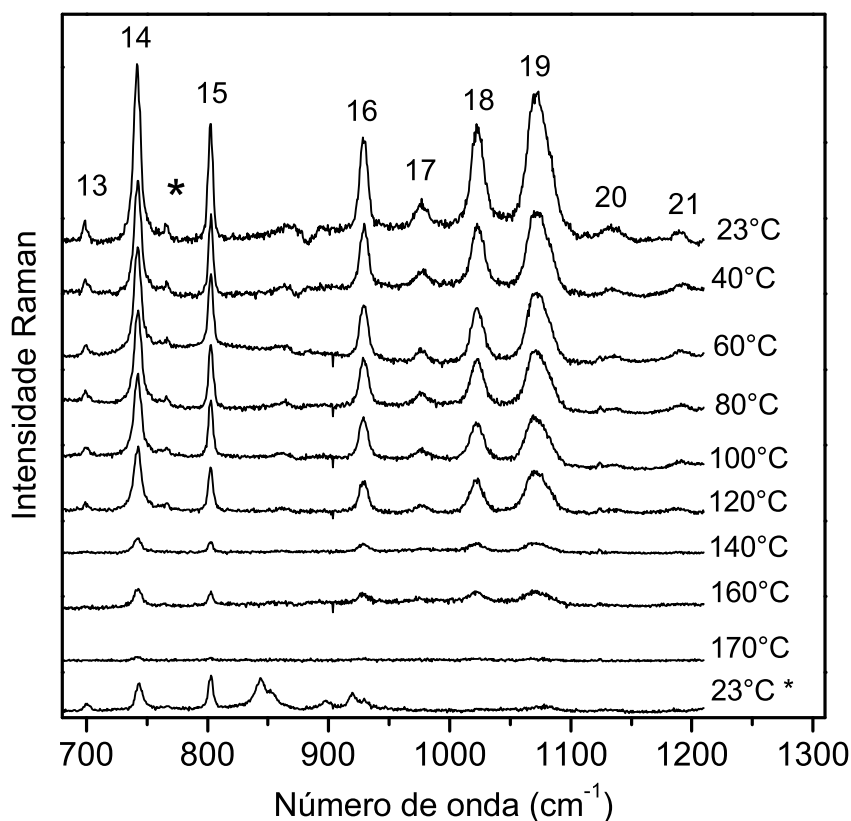


Figura 28: Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra na região espectral entre 23 e 700 cm^{-1} .

A figura 30 apresenta a evolução dos espectros Raman da cafeína com a temperatura no intervalo espectral 1200 - 1800 cm^{-1} . Claramente os espectros tomados em 140 e 160 °C são de qualidade inferior, mas é possível perceber-se, olhando o espectro de 170 °C, que os principais picos estão presentes em todo o intervalo de temperatura investigado. Ao retorna-se à temperatura de 23 °C, após o aquecimento verifica-se modificações nas bandas marcadas com os números 22, 23 e 24 e o desaparecimento da banda marcada com o número 36. Isso está de pleno acordo com o fato da cafeína anidra não recuperar a fase beta, pois a mesma apresenta dois espectros diferentes a temperatura ambiente, antes e após o aquecimento. A figura 31 apresenta as frequências observadas neste intervalo espectral com os ajustes lineares cujos coeficientes são dados na tabela 4.

A figura 32 apresenta a evolução dos espectros Raman da cafeína na região espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1} . Observa-se novamente que grandes mudanças não são obser-

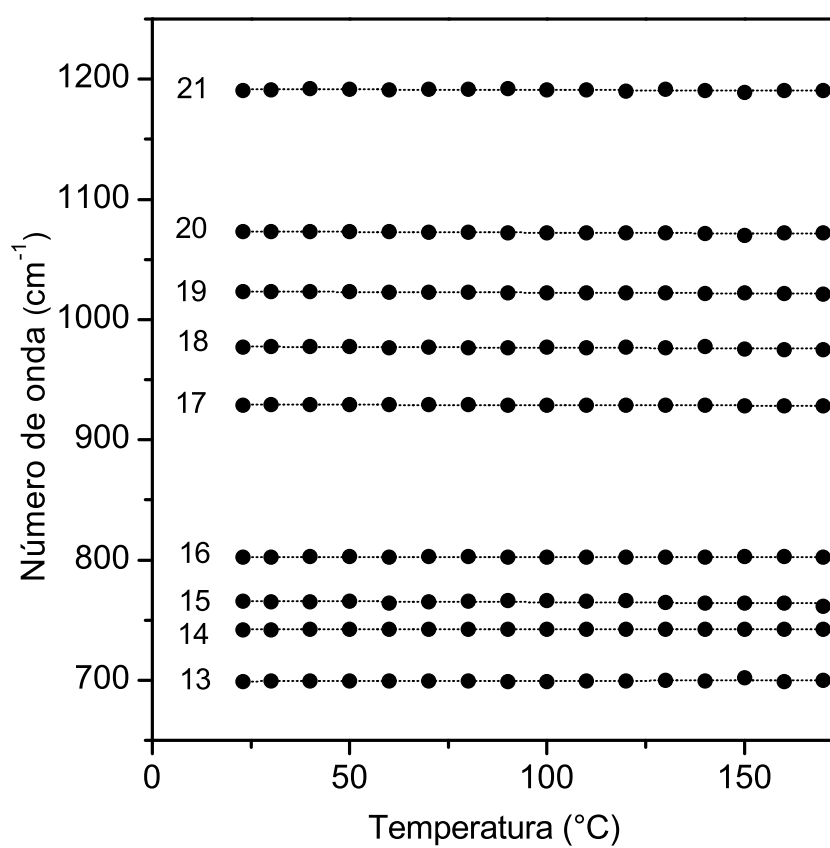


Figura 29: Gráfico da temperatura contra número de onda dos modos Raman do cristal de cafeína anidra na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1} .

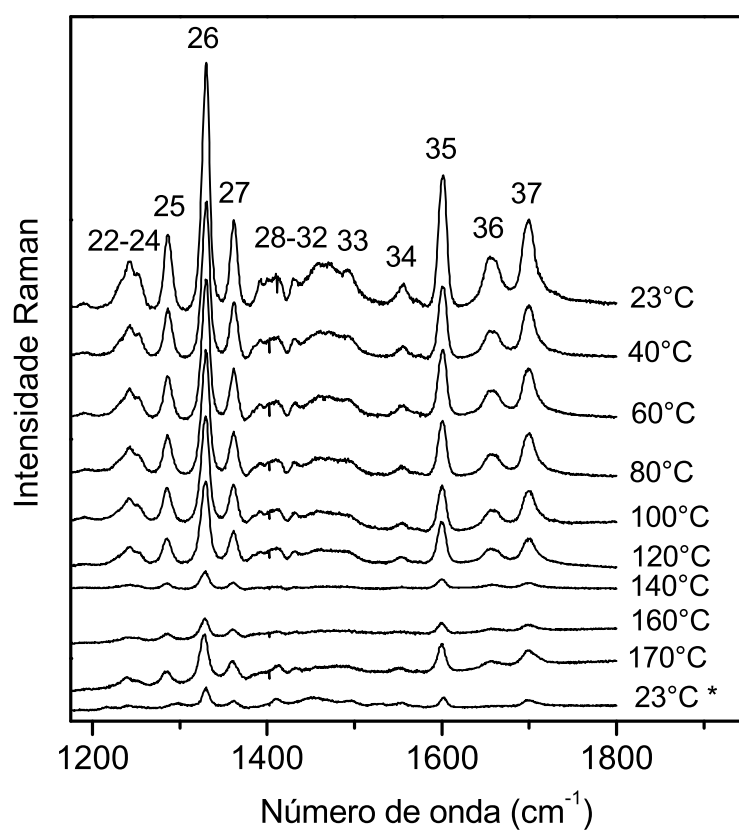
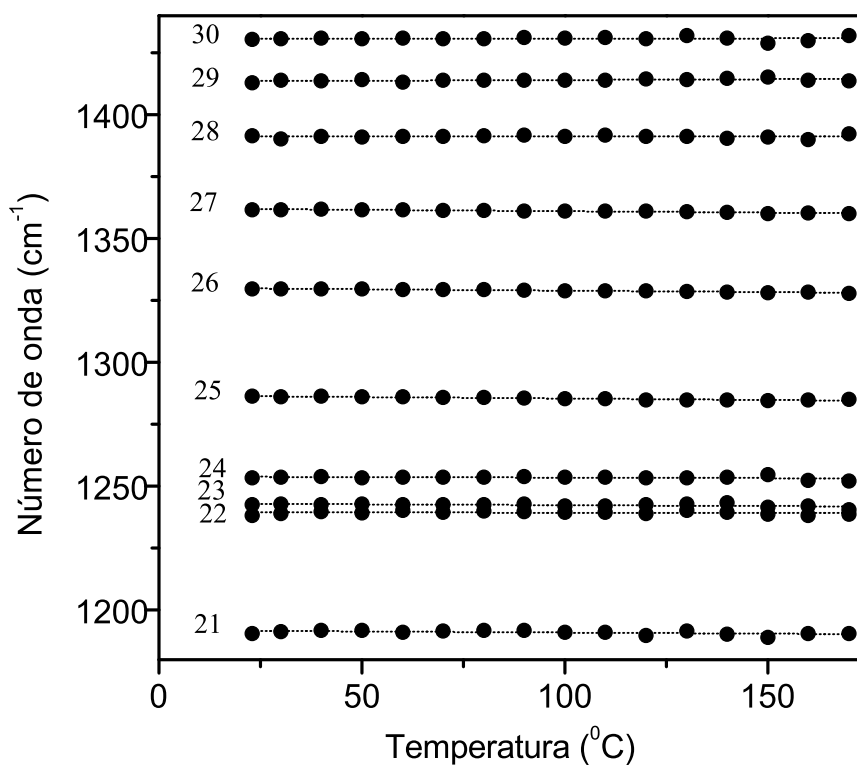
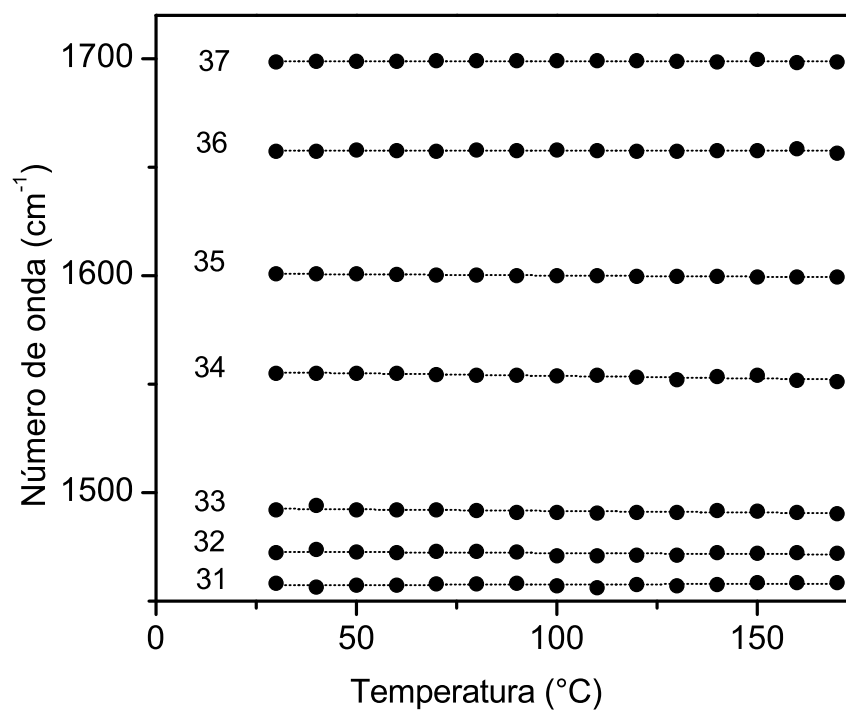


Figura 30: Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra na região espectral entre 1200 e 1800 cm^{-1} .



(a)



(b)

Figura 31: Gráfico da temperatura contra número de onda dos modos Raman do cristal de cafeína anidra na região espectral entre: (a) 1200 e 1450 cm⁻¹; (b) 1450 a 1700 cm⁻¹.

vadas neste intervalo de temperatura. Para complementar esta apresentação, na figura 33 apresentamos a evolução das freqüências das cinco bandas nesta região em função da temperatura.

De toda esta discussão relativa aos modos normais de vibração da cafeína podemos concluir que o material sofre uma transição de fase estrutural a altas temperaturas, confirmando assim resultados anteriores de medidas térmicas.

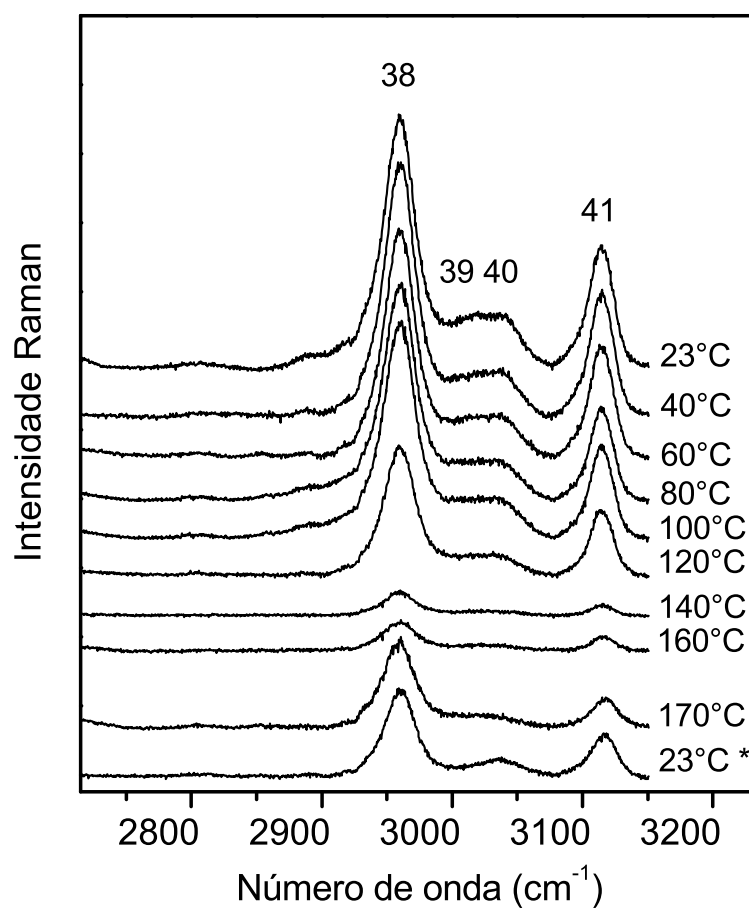


Figura 32: Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra na região espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1} .

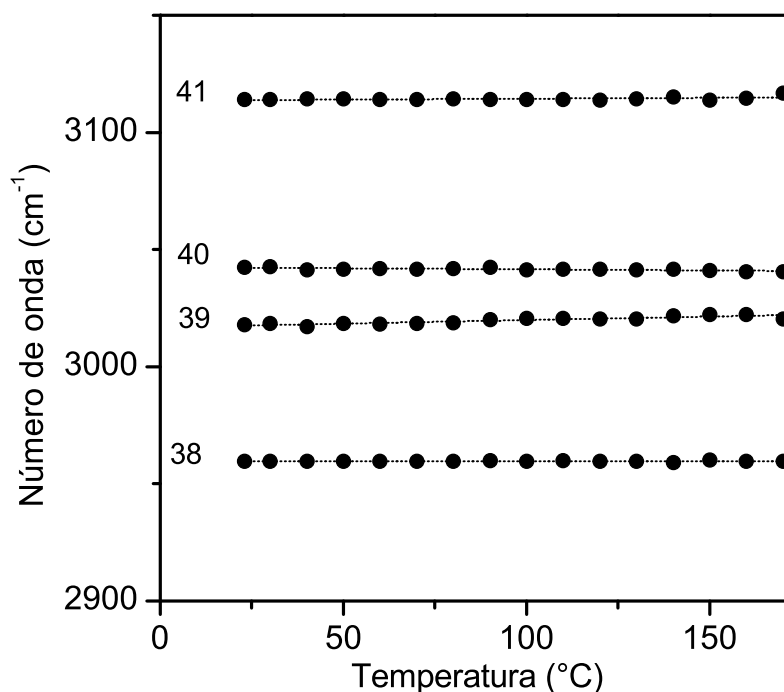


Figura 33: Gráfico da temperatura contra número de onda dos modos Raman do cristal de cafeína anidra na região espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1} .

Tabela 3: Classificação por comparação dos modos da cafeína [8, 9].

Ordem do modo	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1	40	Rede
2	107	Rede
3	143	Rede
4	164	Rede
5	230	Deformações fora do plano dos anéis; pirimidina e imidazol + torção do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$ + deformação fora do plano do $\text{H}_3\text{C-N}$
6	305	Deformação (<i>bending</i>) simétrica do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$
7	368	Torção do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$ + deformações fora do plano dos anéis; pirimidina e imidazol + deformação para fora do plano do CH , $\delta(\text{CH})$
8	392	Deformação do CO , $\delta(\text{CO})$ + deformação do anel imidazol

Tabela 3: Classificação por comparação dos modos da cafeína (continuação).

Ordem do modo	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
9	445	Deformação do anel pirimidina + deformação do CNO, $\delta(\text{CNO})$ + deformação do CH, $\delta(\text{CH})$
10	485	Deformação do anel pirimidina + deformação do CNO, $\delta(\text{CNO})$ + deformação do CH, $\delta(\text{CH})$
11	556	Deformação do anel pirimidina + deformação do CNC, $\delta(\text{CNC})$ + torção do CH ₃ , $\rho(\text{CH}_3)$
12	644	Deformação do OCN, $\delta(\text{CNO})$ + deformação dos anéis pirimidina e imidazol
13	698	Deformações fora do plano dos anéis pirimidina e imidazol + deformação fora do plano C=O, $\delta(\text{C=O})$ + deformação fora do plano do CH, $\delta(\text{CH})$
14	748	Deformação dos anéis imidazol e pirimidina + deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$ + torção do (CH ₃), $\rho(\text{CH}_3)$
*	766	Não foi classificado
15	802	Deformação do anel pirimidina + deformação do C-N=C, $\delta(\text{C-N=C})$ + deformação no plano do C=O, $\delta(\text{C=O})$ + torção (<i>rocking</i>) do CH ₃ , $\rho(\text{CH}_3)$
16	929	Deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
17	977	Deformação no plano dos anéis pirimidina e imidazol + torção (<i>rocking</i>) do CH ₃ , $\rho(\text{CH}_3)$ + deformação no plano do C=O, $\delta(\text{C=O})$
18	1023	Torção (<i>rocking</i>) do (CH ₃), $\rho(\text{CH}_3)$ + estiramento do C-N, $\nu(\text{C-N})$ + deformação do C-N, $\delta(\text{C-N})$
19	1073	Deformação do CH-N, $\delta(\text{CH-N})$
20	1134	Deformação (<i>bending</i>) assimétrico do CH ₃ , $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
21	1190	<i>Bending</i> do CH + <i>rocking</i> do CH ₃
22	1239	Deformação do CH-N, $\delta(\text{CH-N})$ + torção do CH ₃ , $\rho(\text{CH}_3)$
23	1242	Deformação do CH-N, $\delta(\text{CH-N})$ + torção do CH ₃ , $\rho(\text{CH}_3)$
24	1253	Deformação do CH-N, $\delta(\text{CH-N})$ + torção do CH ₃ , $\rho(\text{CH}_3)$
25	1286	Estiramento do C-N, $\nu(\text{C-N})$ + torção (<i>rocking</i>) do CH ₃ , $\rho(\text{CH}_3)$
26	1330	Estiramento do anel imidazol
27	1362	Estiramento do CN, $\nu(\text{CN})$ + estiramento do C-N, $\nu(\text{C-N})$

Tabela 3: Classificação por comparação dos modos da cafeína (continuação).

Ordem do modo	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
28	1391	Deformação (<i>bending</i>) simétrica do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
29	1413	Estiramento do CN, $\nu(\text{CN})$ + deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
30	1430	Deformação simétrica do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
31	1458	Deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
32	1472	Deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
33	1492	Deformação assimétrica do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$ + deformação do CH, $\delta(\text{CH})$ + estiramento assimétrico C ₈ -N ₇ , $\nu\text{C}_8\text{-N}_7$
34	1555	Estiramento do anel pirimidina + deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
35	1601	Estiramento do CC, $\nu(\text{CC})$ + estiramento do C-N, $\nu(\text{C-N})$ + $\delta(\text{CH}_3)$
36	1657	Estiramento do anel pirimidina + $\delta(\text{CH}_3)$
37	1699	Estiramento do CO, $\delta(\text{CO})$
38	2959	Estiramento do CH, $\delta(\text{CH})$
39	3016	?
40	3042	?
41	3113	Estiramento do C=CH, $\delta(\text{C=CH})$

Tabela 4: Coeficientes do ajustes lineares ($\omega(T) = \omega_0 + \alpha \cdot T$) para os modos Raman do cristal de cafeína em função da temperatura

Modo	Coeficientes do Ajustes Lineares	
	$\omega(T) = \omega_0 + \alpha \cdot T$	
	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /°C)
1	40	-0,02206
2	107	-0,0133
3	143	-0,00891
4	164	-0,00463
5	230	-0,02211
6	315	-0,01461
7	368	-0,01209
8	392	-0,0071
9	445	0,0023
10	485	-0,00196
11	556	-0,03372
12	644	-0,00076
13	698	0,00533
14	741	0,00201
15	766	-0,00035
16	802	-0,00602
17	929	-0,01144
18	1023	-0,01118
19	1073	-0,01242
20	1134	-0,00421
21	1190	-0,00918
22	1239	-0,00274
23	1242	-0,00705
24	1253	-0,00414
25	1286	-0,0122
26	1330	-0,0115
27	1362	-0,111
28	1391	-0,00695

Tabela 4: Coeficientes do ajustes lineares (continuação).

Coeficientes do Ajustes Lineares		
$\omega (T) = \omega_0 + \alpha \cdot T$		
Modo	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /°C)
29	1413	0,00609
30	1430	0,00449
31	1458	0,00529
32	1472	-0,00089
33	1492	-0,01464
34	1555	-0,02377
35	1601	-0,01109
36	1657	-0,0030699
37	1699	-0,0062063
38	2959	0,005651
39	3016	0,030
40	3042	-0,009
41	3113	0,0076

4.3 Análise Térmica

As técnicas de análises térmicas têm se mostrado muito úteis em diversas áreas da ciência. Podemos citar como exemplos de aplicações de tais técnicas a determinação da temperatura de transição de fase e/ou transição vítrea e cálculo de calor específico. Os policristais de cafeína anidra foram analisados a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min na região de altas temperaturas (25 a 270 °C). A figura 34 mostra o resultado referente à análise DSC realizado sobre os policristais de cafeína anidra. O gráfico indica um evento endotérmico em torno de 146 °C, que pode ser atribuído a uma transição de fase estrutural, confirmando o resultado obtido através de espectroscopia Raman, o que está de pleno acordo com a Ref. [18].

4.4 Espectroscopia Raman na cafeína com a pressão

Quando os materiais cristalinos são submetidos a condições de altas pressões, dificilmente os mesmos mantêm a mesma estrutura, haja vista que as energias envolvidas são

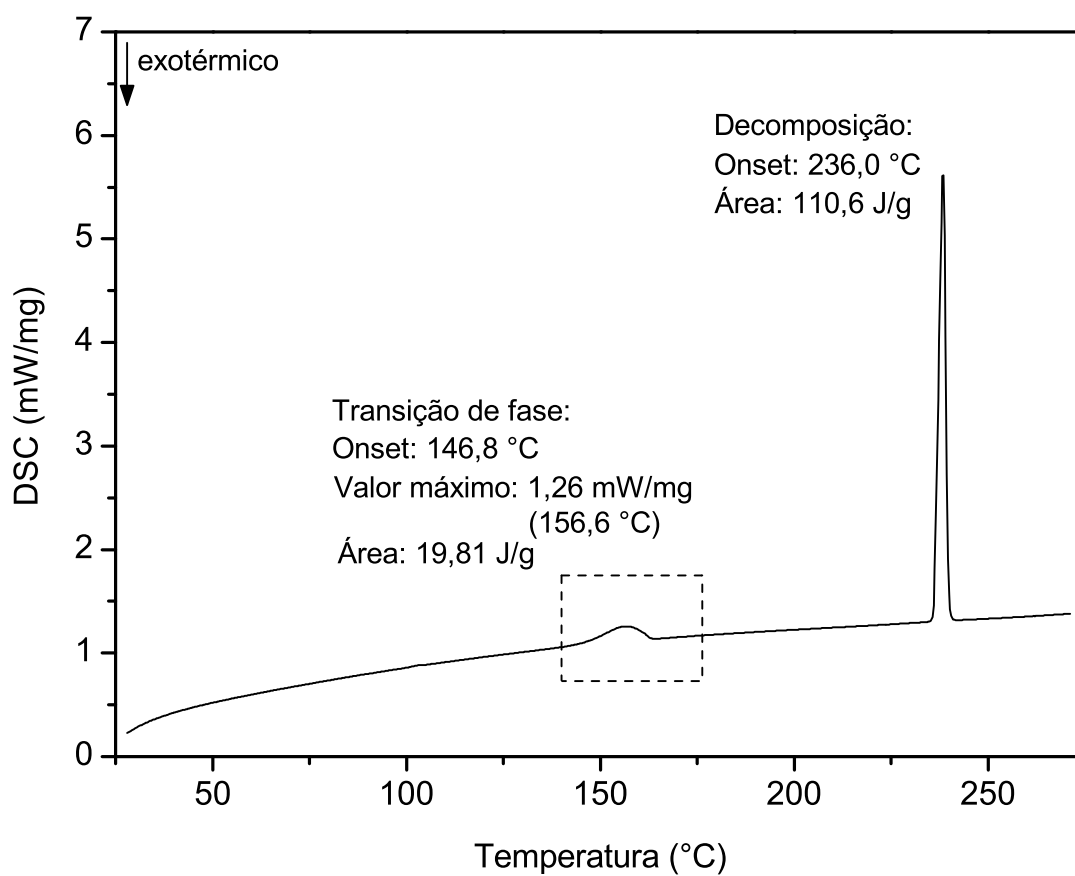


Figura 34: Análise de DSC da cafeína na região de altas temperaturas.

bastante elevadas. Assim, é normal que os cristais apresentem transições de fase estruturais e, às vezes, até amorfização, o que significa a perda da ordem de longo alcance.

Em particular, cristais orgânicos têm se mostrado instáveis quando submetidos a condições extremas de pressão. Pesquisando-se a literatura observa-se, por exemplo, que vários cristais de aminoácidos apresentam transição de fase em pressões inferiores a 5 GPa. Para citar uns poucos exemplos discute-se a seguir os casos da L-alanina, da L-asparagina monohidratada e da L-valina.

No caso da L-alanina [32] um estudo de espectroscopia Raman mostrou que o cristal sofre uma transição de fase em pressões da ordem de 2,2 GPa. Completando esta investigação, um estudo de difração de raios-X com altas pressões mostrou que nesta transição o cristal sai de uma simetria ortorrômbica e vai para uma simetria tetragonal [33]. Além disso o mesmo estudo de difração de raios-X mostrou que em torno de 9 GPa o cristal passa da simetria tetragonal e vai para uma simetria monoclínica. Ou seja, entre 0 e 10 GPa o cristal de L-alanina apresenta a seguinte seqüência de fases: ortorrômbica \rightarrow tetragonal \rightarrow monoclínica.

No que diz respeito ao cristal de L-asparagina monohidratada pode-se afirmar que o seu estudo foi o pioneiro com relação a um cristal de aminoácido submetido a altas pressões [34]. Nesta referência mostrou-se que num pequeno intervalo de pressão entre 0 e 1,5 GPa o cristal sofre três mudanças estruturais distintas, o que é um resultado bastante impressionante. E por fim, a L-valina, que é um outro aminoácido bastante simples em termos de fórmula molecular, também apresenta uma série de modificações estruturais quando é submetido a condições de altas pressões hidrostáticas (até cerca de 6,0 GPa) [35]. Longe de esgotar o assunto do comportamento dos aminoácidos sob altas pressões, estes dois parágrafos ilustram apenas o quão complexo pode ser o comportamento de materiais orgânicos quando submetidos a altas pressões.

A figura 35 apresenta os espectros Raman deste material no intervalo de frequência entre 200 e 650 cm^{-1} para vários valores de pressão num experimento de compressão, ou seja, num experimento onde ouve o aumento contínuo de pressão. Nota-se, inicialmente, que os espectros possuem uma relação sinal/ruído inferior aquela dos espectros apresentados na seção anterior na qual se apresentou o estudo da temperatura. Existem duas razões para isto. A primeira é que as amostras utilizadas nos experimentos de altas pressões, como já discutido no capítulo três, são de dimensões bastante reduzidas (amostras com cerca de 100 μm de espessura e uma área de 150 x 150 $\mu^2\text{m}^2$) o que implica que a seção de espalhamento é bem inferior a das amostras "bulk" utilizadas em experimentos com

variação de temperatura. A segunda razão é que a amostra utilizada nos experimentos de altas pressões é colocada entre dois diamantes. Conseqüentemente, a luz espalhada pela amostra tem que atravessar uma espessura razoável de diamante, o que implica que parte do sinal a ser analisado pelo espectrômetro se perde ao longo do caminho dentro da própria célula de pressão.

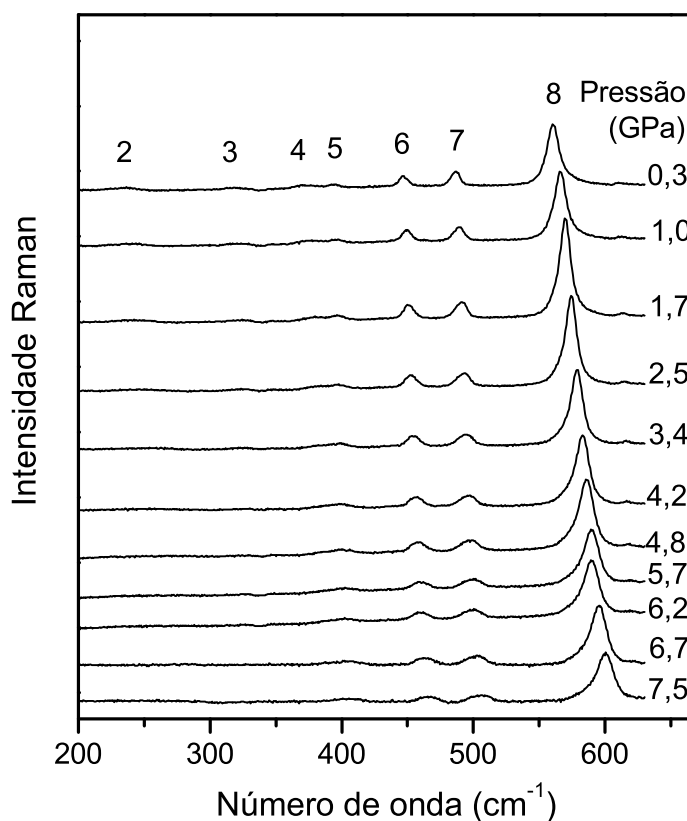


Figura 35: Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 200 e 650 cm^{-1} .

Retornando à figura 35, observa-se que à medida em que a pressão é aumentada todas as bandas caminham para regiões de maiores números de onda. Este fenômeno é muito comum quando do estudo de cristais submetidos a altas pressões. Isso ocorre porque o aumento da pressão implica em uma aproximação dos átomos, que implica num aumento na constante de força e, finalmente, num aumento da frequência de vibração. As bandas marcadas de 2 a 5, mesmo nos espectros de mais baixas pressões, apresentam-se com baixíssima intensidade, o que significa que é difícil acompanhar com precisão o comportamento de suas frequências com a pressão. De qualquer forma no espectro tomado a 4,2 GPa parece que as bandas 4 e 5 estão formando uma única banda. Observa-se ainda que as bandas marcadas com os números 6 e 7 apresentam um grande aumento na largura

de linha durante a compressão; na verdade, no espectro tomado em 7,5 GPa, a banda 7 parece estar dividida em duas bandas.

A figura 36 apresenta um gráfico com os dados experimentais das frequências dos modos observados entre 40 e 650 cm^{-1} , bem como os ajustes lineares aos pontos experimentais. Os valores dos parâmetros dos ajustes lineares são fornecidos na tabela 5. As frequências e ajustes para os pontos experimentais correspondendo aos modos externos ($\omega < 150 \text{ cm}^{-1}$) serão discutidos mais adiante.

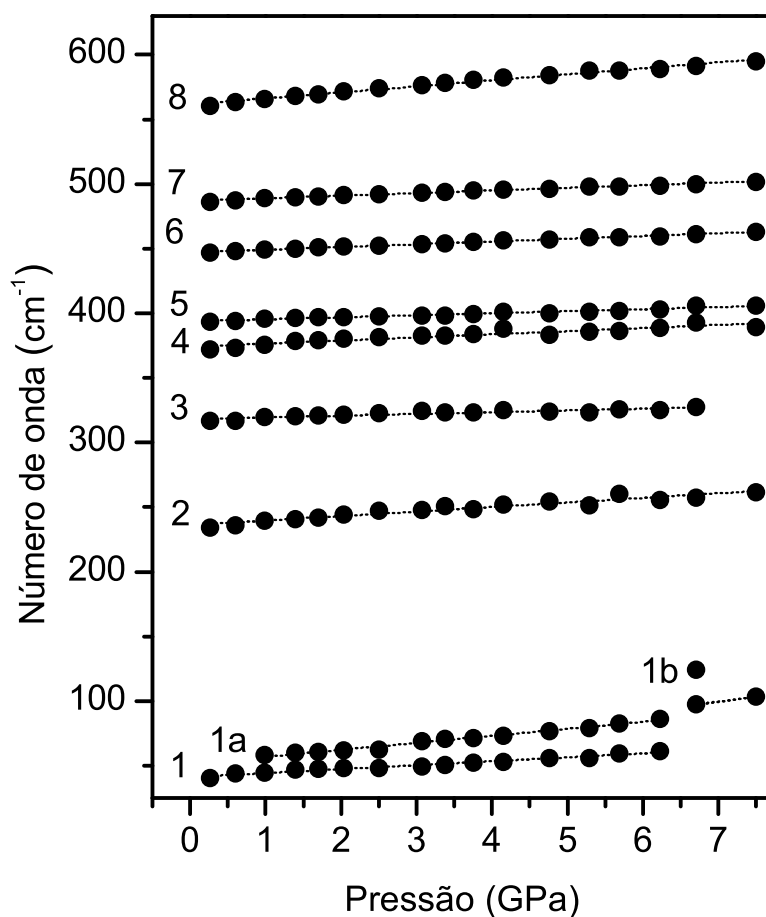


Figura 36: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática na região espectral entre 40 e 650 cm^{-1} .

A figura 37 apresenta os espectros Raman da cafeína anidra no intervalo de frequência entre 650 e 1200 cm^{-1} num experimento de compressão. Inicialmente destaca-se que a pequena depressão em quase todos os espectros na região em torno de 900 cm^{-1} deve-se a um problema de “software” do sistema de detecção e armazenamento do sinal, ou seja,

não se deve a um fenômeno físico intrínseco ao material que estava sendo estudado.

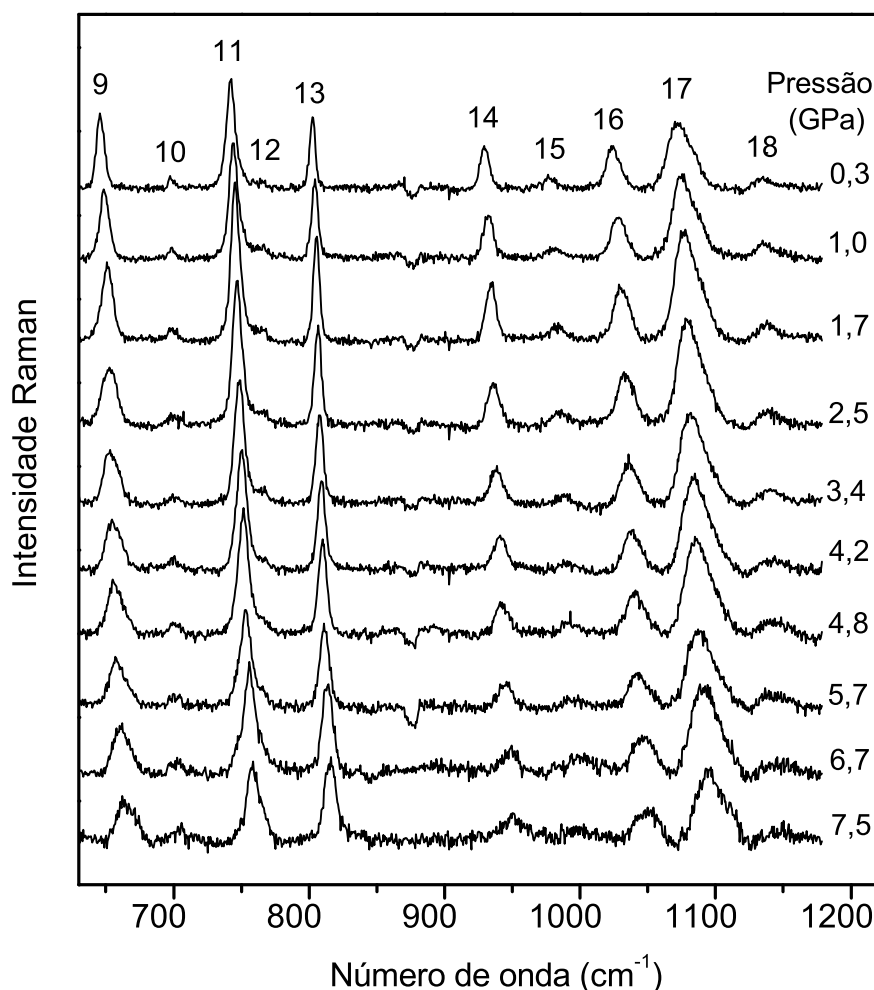


Figura 37: Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1} .

Nos espectros da Figura 37 observa-se novamente um aumento da frequência para todos os modos presentes nesta região. Algumas das bandas apresentam um grande aumento da largura de linha, em particular as bandas marcadas com os números 9 e 14. A banda marcada pelo número 11 aparentemente também apresenta um grande aumento de largura de linha, mas na realidade a grande largura verificada no espectro em $P = 7,5$ GPa se deve ao fato das bandas 11 e 12 estarem juntas no espectro de mais alta pressão.

É de se esperar que a banda 17, que está associada a uma deformação do tipo CH-N, $\delta(\text{CH-N})$ separe-se em duas em pressões em torno de 5,7 GPa. Obviamente esta banda está associada a um modo interno e a sua separação não necessariamente implica na ocorrência de uma transição de fase do cristal neste valor de pressão. Pesquisando-se a literatura relativa ao efeito da pressão hidrostática em alguns cristais orgânicos encontramos que

na taurina ocorre o *splitting* de duas bandas associadas a modos internos mas sem a ocorrência de qualquer transição de fase. É importante destacar ainda que o *splitting* da banda associada ao $\delta(\text{CH-N})$, por si só não deva ter uma interpretação semelhante aquela dada para o cristal de taurina, no caso, acomodação das moléculas de cafeína. Isto dependerá de outras evidências que serão discutidas ao longo desta seção.

Como complementação da discussão do comportamento das bandas Raman na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1} , na figura 38 apresenta-se a evolução das freqüências com a pressão, bem como os ajustes lineares aos pontos experimentais.

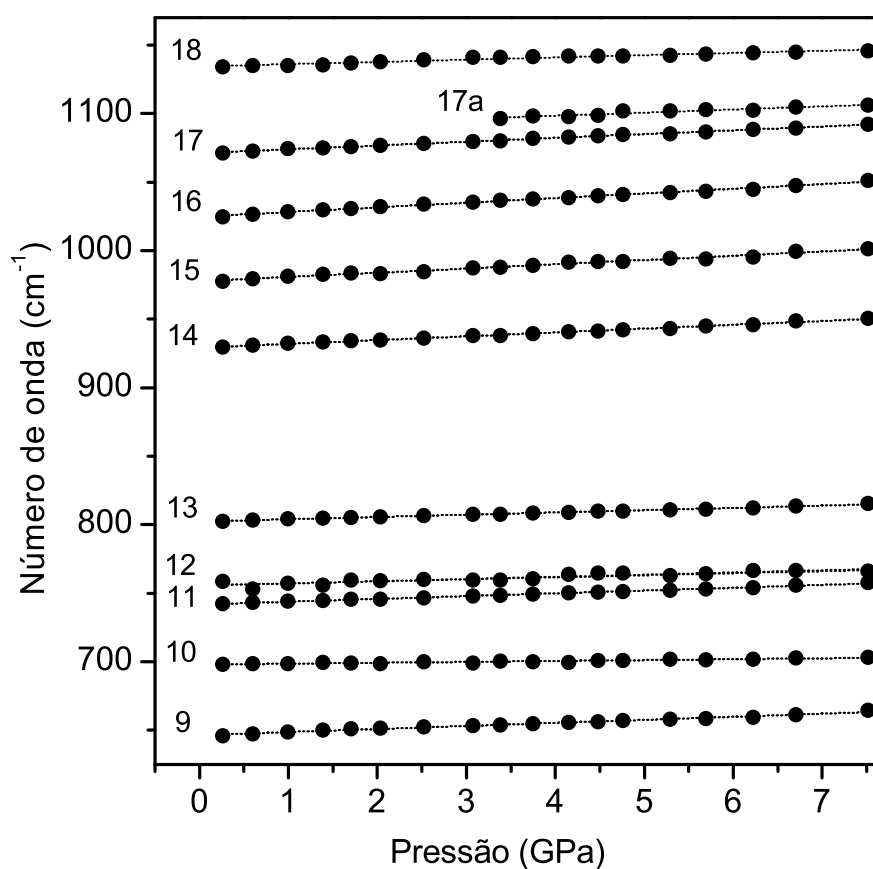


Figura 38: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1} .

Já a figura 39 apresenta os espectros Raman da cafeína anidra na região espectral entre 1400 e 1800 cm^{-1} num experimento de compressão para pressões de até $7,5\text{ GPa}$. Como nas outras regiões espectrais, observa-se um aumento das freqüências de todos os modos e um alargamento das bandas com o aumento da pressão. Em particular, na região onde estão várias bandas (marcadas de 19 a 21) é possível perceber que aquelas que estão presentes em $P = 0,3\text{ GPa}$ também aparecem no espectro em $P = 7,5\text{ GPa}$. Isto é melhor vislumbrado através da figura 40 onde as freqüências dos modos da região entre

1400 e 1800 cm^{-1} são graficados em função da pressão. Nesta última figura também são mostrados os ajustes lineares referentes aos pontos experimentais.

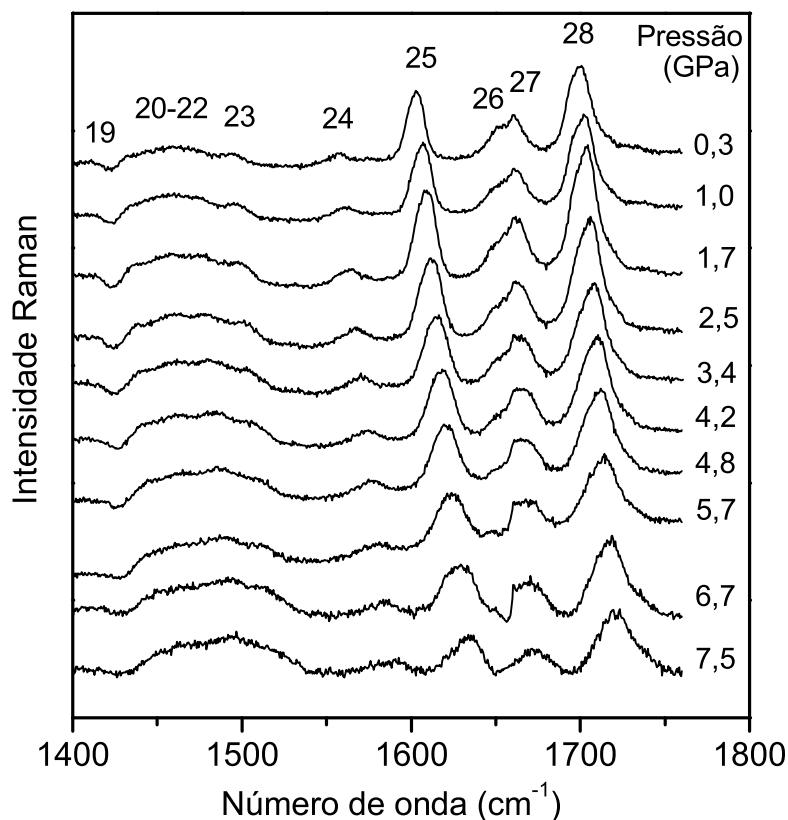


Figura 39: Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 1400 e 1800 cm^{-1} .

Na região espectral em torno de 3000 cm^{-1} a cafeína anidra possui modos vibracionais que estão associados a vibrações de estiramento do CH, como visto anteriormente. Neste estudo com pressão, entretanto, não foi possível acompanhar o comportamento destes modos de alta frequência porque utilizou-se como compressor o nujol. O nujol, ou óleo mineral, possui uma série de bandas intensas exatamente na região em torno de 3000 cm^{-1} . Assim, ao registrar-se os espectros da cafeína na região dos estiramentos do CH, obtêm-se uma mistura de bandas oriundas tanto do nujol quanto do material em estudo. Desta forma, não é possível acompanhar a evolução das bandas Raman da cafeína com a pressão na região de altas frequências.

Vamos agora discutir o comportamento das bandas de baixa frequência ($\omega \leq 200 \text{ cm}^{-1}$) da cafeína em função da pressão. Esta região é de fundamental importância para o entendimento do comportamento da célula unitária no que diz respeito à sua simetria. De acordo com a literatura disponível sobre a espectroscopia Raman em cristais orgânicos,

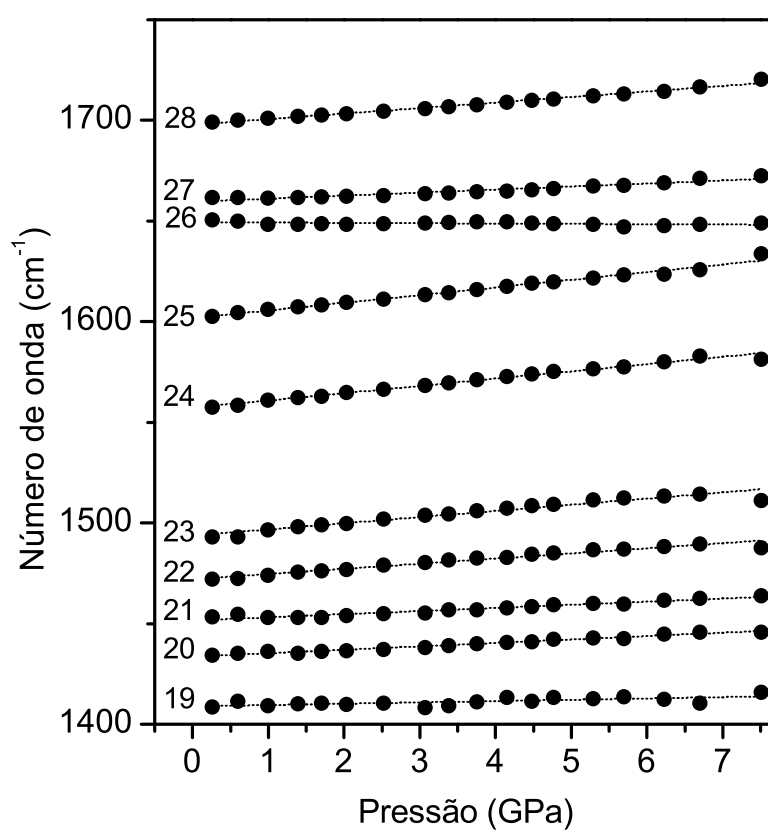


Figura 40: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática na região espectral entre 1400 e 1800 cm^{-1} .

mudanças no número de bandas ou variações bruscas nas frequências dos modos na região de baixa frequência devem estar associadas a transições de fase estruturais sofridas pelos cristais [32, 33, 34, 35]. Isto implica que mesmo quando ocorrem transições de fase bem sutis, quando fica difícil de serem definidas inclusive pela técnica de difração de raios-X, a espectroscopia Raman pode apontar positivamente para a ocorrência da mudança. Como exemplo, pode-se citar o estudo dos espectros Raman em função da temperatura realizado no cristal de taurina, onde observou-se que um salto na frequência estava relacionado a uma transição de fase inferida por medidas térmicas [29].

Levando-se em conta o conhecimento da relação entre os modos de baixa frequência (modos externos) de um cristal e a simetria da célula unitária, vamos discutir a influência da pressão na simetria da célula unitária do cristal de cafeína anidra. Para isso vamos discutir o comportamento dos modos externos, que estão apresentados na figura 41, para diversos valores de pressão entre 0,3 e 7,5 GPa num experimento de compressão.

Com o aumento da pressão observa-se nos espectros da figura 41a que em 0,3 GPa é possível inferir-se a existência de uma banda em aproximadamente 42 cm^{-1} . Isto não significa que nesta pressão não existam bandas de mais baixa energia, uma vez que abaixo de 25 cm^{-1} , por causa da descida da linha do laser, não foi possível enxergar bandas adicionais. A partir do espectro obtido em 1,0 GPa observa-se o aparecimento de uma outra banda. Com o aumento da pressão verifica-se o surgimento de uma banda em torno de 37 cm^{-1} , para um valor de pressão de 1,0 GPa como indica a figura 41b, caracterizando uma transição de fase estrutural no cristal de cafeína anidra. Estas bandas vão aumentando suas frequências conforme pode-se observar no gráfico da figura 35. Observa-se ainda nos espectros da figura 41a que com o aumento da pressão as bandas vão ficando cada vez mais largas até atingir-se a pressão de 6,2 GPa.

De uma forma geral o aumento da largura das bandas está associado a um aumento da desordem na estrutura cristalina que poderá levar a uma amorfização do material; este último ponto será discutido mais adiante. Na figura 41c fica bem claro que as duas bandas, apesar de irem aumentando de largura e diminuindo de intensidade, permanecem presentes até no espectro de 6,2 GPa, o que implica que no mínimo, até este valor de pressão, não ocorre nenhuma mudança estrutural. Entretanto entre 6,2 e 7,2 GPa são observadas claras mudanças nos espectros Raman na região de baixa frequência, conforme é mostrado na figura 41c. Entre estas mudanças pode-se citar o aumento de intensidade do espectro entre 25 e 50 cm^{-1} e, principalmente, uma grande descontinuidade na frequência de duas bandas de baixa energia como pode ser observado de forma clara na figuras 36

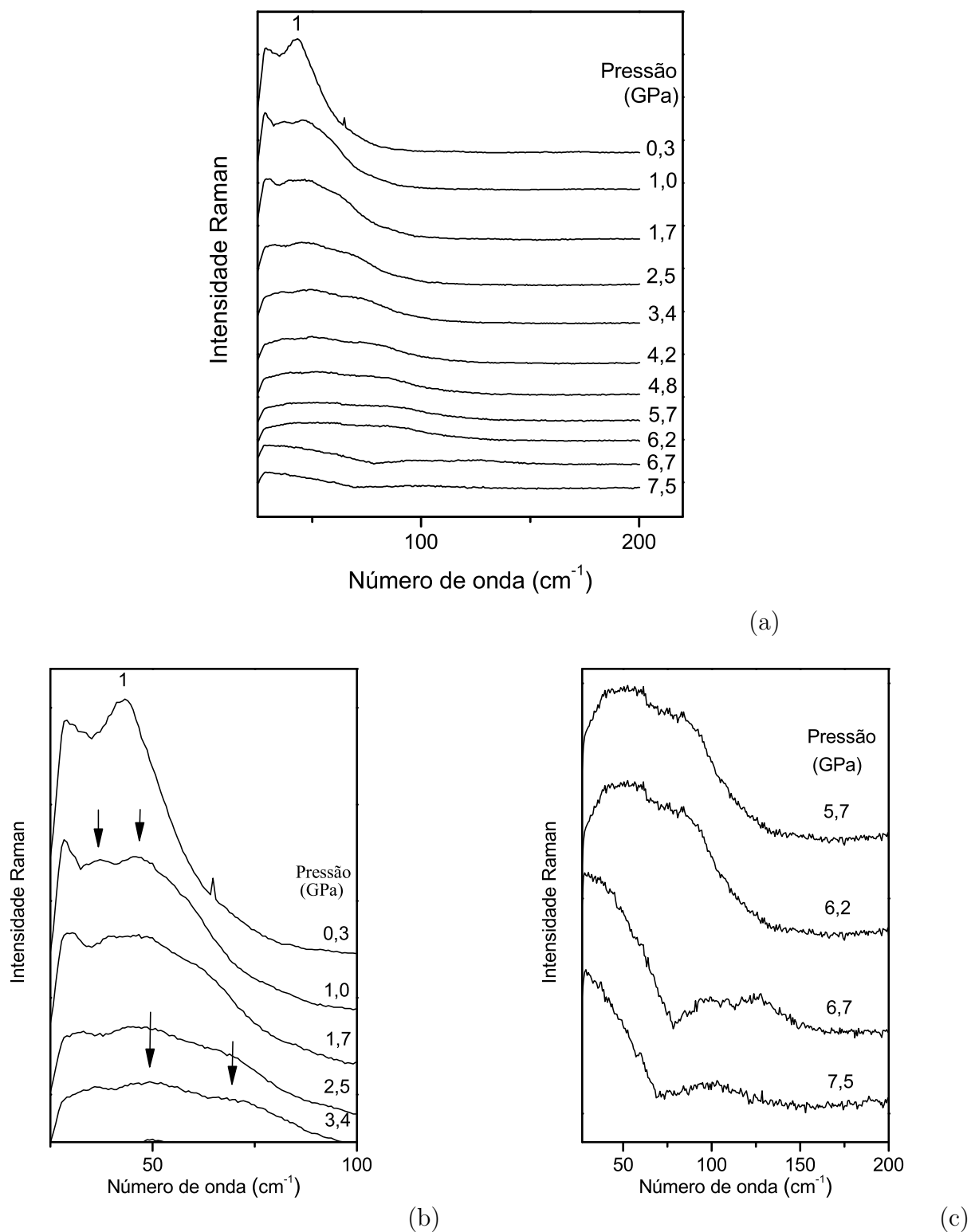


Figura 41: (a) Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de pressão na região espectral entre 30 e 200 cm^{-1} ; (b) Vista ampliada dos modos externos da cafeína para valores de pressão entre 0,3 e 3,4 GPa; (c) Vista ampliada dos modos externos da cafeína para valores de pressão entre 5,7 e 7,5 GPa

e 41c. Estas mudanças possivelmente devem estar associadas a uma transição de fase sofrida pelo cristal neste intervalo de pressão. Observe que no espectro tomado em $P = 7,5$ GPa as intensidades das bandas estão diminuídas.

A próxima etapa nesta investigação foi estudar os espectros Raman da cafeína com a diminuição da pressão conforme mostrado nas figuras 42 e 43. Baixou-se a pressão do valor mais alto atingido neste primeiro experimento ($P = 7,5$ GPa) até 1 atm ($P = 0,0$ GPa) tendo-se obtido os seguintes resultados. No que diz respeito aos modos internos observa-se que todos aqueles que eram visíveis no começo da experiência continuaram visíveis nos espectros após se relaxar a pressão. A diferença é que as intensidades no final do experimento estão ligeiramente menores, tanto na região entre 50 e 650 cm^{-1} quanto na região entre 650 e 1150 cm^{-1} , mostradas respectivamente nas figuras 42 e 43.

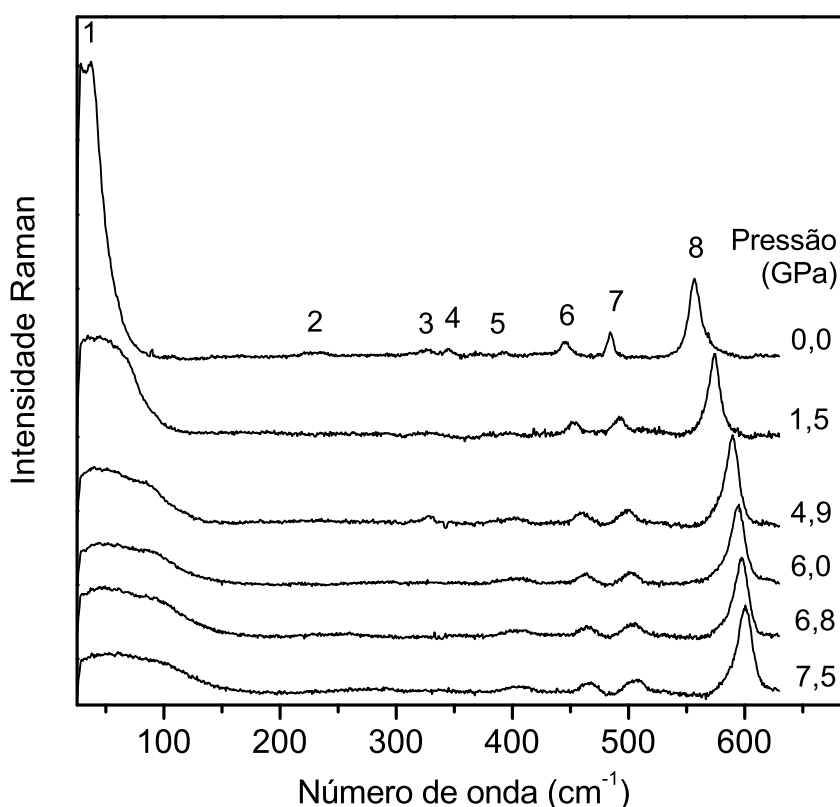


Figura 42: Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de decompressão na região espectral entre 50 e 650 cm^{-1} .

Com relação aos modos de frequências menores do que 150 cm^{-1} , quando se diminui a pressão as bandas também diminuem de frequência. Entretanto, no espectro tomado a pressão $P = 0,0$ GPa observa-se um intenso espalhamento próximo da linha do laser. Logo pode-se concluir que o efeito da pressão visto através dos espectros é reversível.

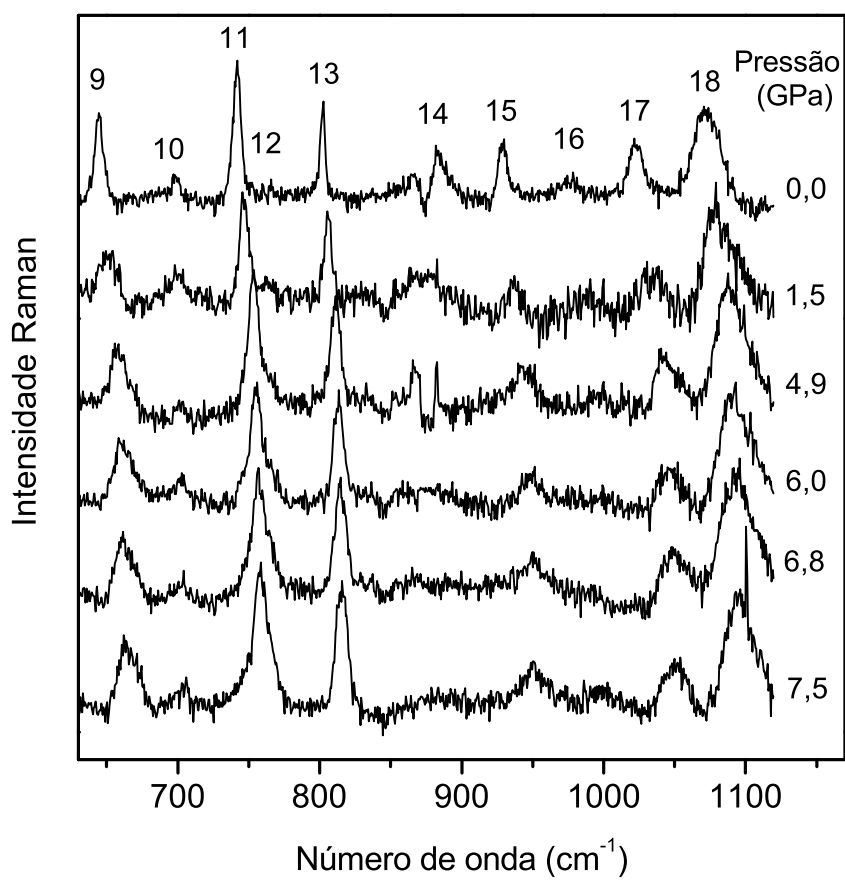


Figura 43: Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de decompressão na região espectral entre 650 e 1550 cm^{-1} .

4.5 Rota de Amorfização

Como explicitado anteriormente, um dos efeitos da aplicação de pressão hidrostática em materiais cristalinos, além de produzir transições de fase nas quais a ordem de longo alcance se preserva, é induzir a amorfização. Em outras palavras, isto significa que a pressão pode fazer com que o cristal perca a ordem de longo alcance (deixe de ser cristalino) e passe para um estado amorfo. O processo de amorfização é um fenômeno não completamente bem entendido e, portanto, resultados relacionados a este tópico são muito bem vindos.

Pode-se iniciar expondo como questão inicial: em que valor de pressão um determinado sólido torna-se amorfo? Na maioria das vezes a resposta a esta pergunta passa por um experimento em laboratório; os cálculos de primeiros princípios - pelo menos até o momento - dificilmente apontam para a pressão correta, naqueles exemplos onde ocorre o fenômeno.

Os cristais inorgânicos, de uma forma geral, conservam-se cristalinos em valores de pressão da ordem de 40 GPa ou mais. Por exemplo, o selênio apresenta uma série de transições de fase até cerca de 41 GPa, mas sem apresentar qualquer indício de amorfização [36]. O exemplo é o hidrogênio, que permanece sólido mesmo a pressões altíssimas da ordem de 342 GPa [37]. Isto não significa que todos os materiais inorgânicos se amorfizem em pressões extremamente elevadas. Como contra exemplo pode-se citar o molibdato de ascândio, que começa a se amorfizar em pressões da ordem de 6 GPa [38].

Com relação aos cristais orgânicos, na verdade, poucos estudos exploram o fenômeno de amorfização. Um cristal orgânico em que existem alguns indicativos de que sofra amorfização sob pressão é o topiramato. Num estudo de espectroscopia Raman neste fármaco, que é utilizado no controle da epilepsia, verificou-se que quase todas as bandas Raman alargam-se e desaparecem a altas pressões (~ 10 GPa), o que poderia significar a perda da ordem de longo alcance [39].

Com o objetivo de se verificar alguma evidência de amorfização no cristal de cafeína sob pressão, realizou-se um outro experimento, partindo-se agora da pressão $P = 7,3$ GPa e atingindo-se um máximo de $P = 10,6$ GPa. Nas figuras 44 e 45 apresentam-se os espectros Raman da cafeína anidra nas regiões espectrais entre 25 e 650 cm^{-1} e entre 750 e 1200 cm^{-1} , respectivamente. As pressões exploradas correspondem aos valores de 7,3; 8,5; 9,3; 10,0; 10,6 e 0,0 GPa, este último após retirar toda a pressão no final do experimento.

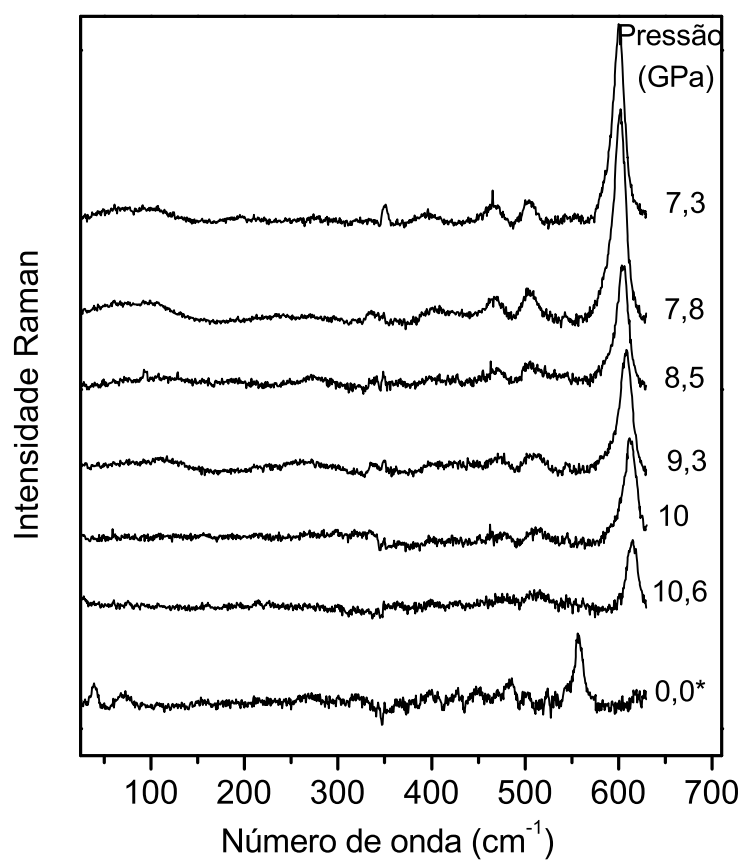


Figura 44: Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de compressão na região espectral entre 25 e 650 cm^{-1} .

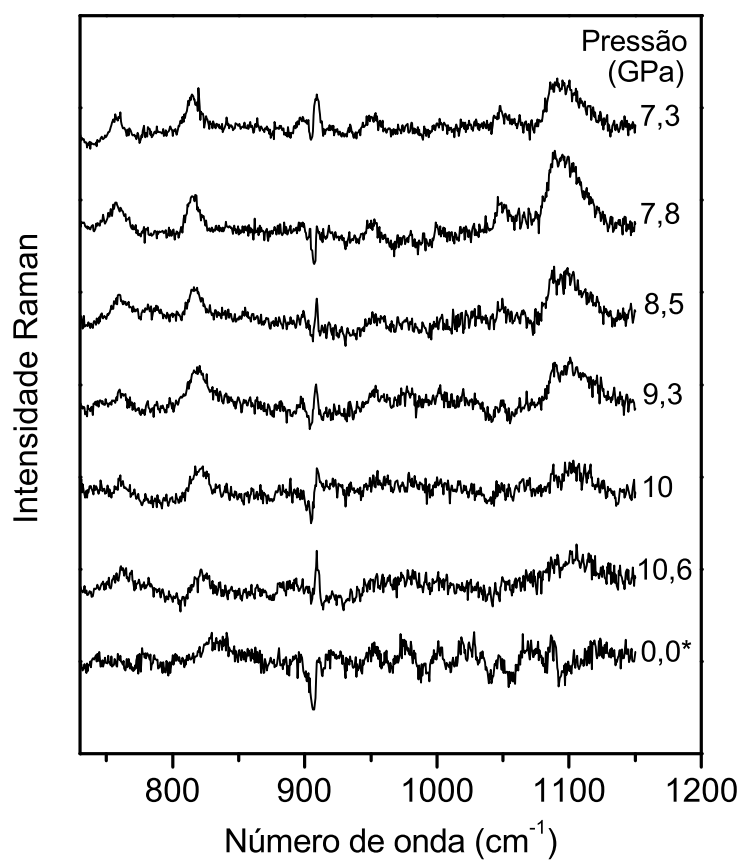


Figura 45: Espectros Raman da cafeína, para diversos valores de decompressão na região espectral entre 650 e 1200 cm^{-1} .

Destes espectros observa-se que à medida que a pressão aumenta todas as bandas vão ficando menos intensas. Em particular, nos espectros apresentados na figura 43 observa-se a ausência de bandas na região dos modos externos, como se a ordem de longo alcance - translação da rede - tivesse sido suprimida. Em outras palavras, é como se em torno de 10,0 GPa a cafeína tivesse amorfizado. Quando a pressão é relaxada novamente para a pressão atmosférica, as bandas Raman não recuperam as intensidades originais, como se grandes desordens tivessem sido introduzidas. Ficarão como perspectivas de trabalho futuro investigar a cafeína sob pressão com a técnica de difração de raios-X para se confirmar esta possível amorfização.

Tabela 5: Classificação dos modos da cafeína no interior da célula de pressão [8, 9].

Ordem do modo	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1	40	Rede
2	235	Deformações fora do plano dos anéis; pirimidina e imidazol + torção do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$ + deformação fora do plano do $\text{H}_3\text{C-N}$
3	317	Deformação (<i>bending</i>) simétrica do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$
4	372	Torção do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$ + deformações fora do plano dos anéis; pirimidina e imidazol + deformação para fora do plano do CH , $\delta(\text{CH})$
5	393	Deformação do CO , $\delta(\text{CO})$ + deformação do anel imidazol
6	446	Deformação do anel pirimidina + deformação do CNO , $\delta(\text{CNO})$ + deformação do CH , $\delta(\text{CH})$
7	486	Deformação do anel pirimidina + deformação do CNO , $\delta(\text{CNO})$ + deformação do CH , $\delta(\text{CH})$
8	560	Deformação do anel pirimidina + deformação do CNC , $\delta(\text{CNC})$ + torção do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$
9	646	Deformação do OCN , $\delta(\text{CNO})$ + deformação dos anéis pirimidina e imidazol
10	698	Deformações fora do plano dos anéis pirimidina e imidazol + deformação fora do plano C=O , $\delta(\text{C=O})$ + deformação fora do plano do CH , $\delta(\text{CH})$
11	742	Deformação dos anéis imidazol e pirimidina + deformação do CH_3 , $\delta(\text{CH}_3)$ + torção do (CH_3) , $\rho(\text{CH}_3)$
12	756	?
13	802	Deformação do anel pirimidina + deformação do C-N=C , $\delta(\text{C-N=C})$ + deformação no plano do C=O , $\delta(\text{C=O})$ + torção (<i>rocking</i>) do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$
14	929	Deformação do CH_3 , $\delta(\text{CH}_3)$
15	978	Deformação no plano dos anéis pirimidina e imidazol + torção (<i>rocking</i>) do CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$ + deformação no plano do C=O , $\delta(\text{C=O})$

Tabela 5: Classificação por comparação dos modos da cafeína (continuação).

Ordem do modo	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
16	1025	Torção (<i>rocking</i>) do (CH ₃), $\rho(\text{CH}_3)$ + estiramento do C-N, $\nu(\text{C-N})$ + deformação do C-N, $\delta(\text{C-N})$
17	1071	Deformação do CH-N, $\delta(\text{CH-N})$
18	1134	Deformação (<i>bending</i>) assimétrico do CH ₃ , $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
19	1409	Estiramento do CN, $\nu(\text{CN})$ + deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
20	1433	Deformação simétrica do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
21	1451	Deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
22	1472	Deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
23	1494	Deformação assimétrica do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$ + deformação do CH, $\delta(\text{CH})$ + estiramento assimétrico C ₈ -N ₇ , $\nu_{\text{C}_8\text{-N}_7}$
24	1557	Estiramento do anel pirimidina + deformação do CH ₃ , $\delta(\text{CH}_3)$
25	1601	Estiramento do CC, $\nu(\text{CC})$ + estiramento do C-N, $\nu(\text{C-N})$ + $\delta(\text{CH}_3)$
26	1649	?
27	1659	Estiramento do anel pirimidina + $\delta(\text{CH}_3)$
28	1698	Estiramento do CO, $\delta(\text{CO})$

Tabela 6: Coeficientes do ajustes lineares ($\omega(\text{P}) = \omega_0 + \alpha \cdot \text{P}$) para os modos Raman do cristal de cafeína em função da pressão hidrostática

Modo	Coeficientes do Ajuste Linear	
	$\omega(\text{P}) = \omega_0 + \alpha \cdot \text{P}$	
	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)
1	42	7,97958
2	235	4,02173
3	317	1,50022
4	372	3,06943
5	393	2,01527
6	446	2,4215
7	486	2,31983
8	560	5,20406

Tabela 6: Coeficientes do ajustes lineares (continuação).

Modo	Coeficientes do Ajuste Linear	
	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)
9	646	2,15252
10	698	0,65543
11	742	2,04118
12	756	1,46022
13	802	1,65084
14	929	2,78098
15	978	3,10241
16	1025	3,39228
17	1071	2,77982
18	1134	-0,00421
19	1409	0,65834
20	1433	1,70179
21	1451	1,55008
22	1472	2,55259
23	1494	3,06969
24	1557	3,83835
25	1601	3,97078
26	1649	-0,10343
27	1659	1,51615
28	1698	2,72766
29	1714	3,28166

5 Conclusões

Neste capítulo serão apresentados, de forma sucinta, os principais resultados oriundos dos experimentos realizados. Os modos vibracionais de amostras de policristais de cafeína anidra foram obtidos e suas identificações realizadas. A difração de raios-X permitiu encontrar a estrutura da mesma mediante comparação com difratogramas publicados, apesar de muitas possibilidades propostas na literatura para a estrutura da cafeína anidra.

Foram estudadas características estruturais e vibracionais em função da variação da temperatura e da pressão hidrostática nos policristais de cafeína anidra. Os policristais de cafeína anidra ($C_8H_{10}N_4O_2$) foram medidos por espectroscopia Raman em função da temperatura, entre 23 e 170 °C. De forma geral concluiu-se que nas região dos modos internos (200 a 3200 cm^{-1}) a cafeína não apresentou mudanças na quantidade de bandas Raman porém pode-se observar uma pequena diminuição na intensidade das mesmas. Já na região dos modos externos ao aumentar a temperatura até 140 °C, as bandas em aproximadamente 107, 143 e 164 cm^{-1} desaparecem. Após o resfriamento a temperatura de 23 °C os espectros Raman obtidos nas regiões entre 650 e 1200 cm^{-1} e entre 1200 e 1800 cm^{-1} , são diferentes daqueles obtidos no início do experimento indicando que a cafeína anidra não recupera a fase beta. Experimentos de DSC a altas temperaturas realizados em policristais de cafeína anidra indicam uma transição de fase estrutural em ~ 146 °C, o que confirma os resultados obtidos através de espectroscopia Raman.

Os experimentos com altas pressões foram realizados em policristais de cafeína anidra e varreram um intervalo entre 0,0 GPa e 10,6 GPa. Nos experimentos de compressão, compreendidos entre 0,3 e 7,5 GPa, pode-se concluir que para os modos internos as bandas sofreram aumentos na largura de linha e deslocamentos para regiões de maiores números de onda. Em particular, algumas bandas sofreram maiores aumentos na largura de linha. Uma banda associada a uma deformação do tipo $\delta(CH-N)$ separa-se em outra duas em pressões em torno de 5,7 GPa. Analisando-se a região dos modos externos pode-se concluir

que ocorreram duas transições de fase: a primeira devido ao surgimento de uma banda Raman em aproximadamente 37 cm^{-1} para um ponto de pressão em torno de 1 GPa e a segunda no intervalo de pressão compreendido entre 6,2 e 7,5 GPa. As principais evidências foram o aumento de intensidade dos espectros entre 25 e 50 cm^{-1} e ainda o surgimento de uma banda em 37 cm^{-1} na pressão de 1 GPa, relacionada a primeira transição e uma descontinuidade na frequência no intervalo de pressão entre 6,2 e 7,5 GPa. Na etapa de descompressão a pressão foi reduzida de 7,5 a 0,0 GPa e pode-se perceber tanto que o número de modos não sofreu variação como também houve uma leve diminuição na intensidade dos mesmos nas regiões entre 50 e 650 cm^{-1} e entre 650 e 1150 cm^{-1} . A descompressão na região de baixa frequência provocou uma diminuição na intensidade das bandas e um intenso espalhamento da linha do laser em 0,0 GPa. Um outro experimento de compressão foi realizado com o objetivo de se verificar uma possível amorfização da cafeína anidra. A pressão variou entre 7,3 e 10,6 GPa e logo após a pressão foi a 0,0 GPa. De tais experimentos pode-se concluir que as bandas vão perdendo intensidade. Observa-se a ausência de bandas na região dos modos externos, como se a ordem de longo alcance não existisse o que pode ensejar uma amorfização.

Como perspectivas de trabalhos futuros para investigar a cafeína, poderão ser realizadas medidas de análise térmica, difração de raios-X a altas temperaturas e espectroscopia Raman a baixas temperaturas. Pode-se ainda realizar medidas Raman a altas pressões e também a altas e baixas temperaturas na teobromina e na teofilina com o objetivo de caracterizar e estudar as propriedades vibracionais destas xantinas e ainda comparar com os resultados obtidos no presente trabalho.

Referências

- [1] ENRIGHT, G. D. et al. The Structure of Two Anhydrous Polymorphs of Caffeine from Single-Crystal Diffraction and Ultrahigh-Field Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy. *Crystal Growth & Design*, v. 7, p. 1406 – 1410, 2007.
- [2] EDWARDS, H. G. M. et al. Metamorphosis of caffeine hydrate and anhydrous caffeine. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, p. 1985 – 1990, 1997.
- [3] BALBUENA, P. B. et al. Vibrational Spectra of Anhydrous and Monohydrated Caffeine and Theophylline Molecules and Crystals. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, p. 10210 – 10219, 2008.
- [4] DEROLLEZ, P. et al. *ab initio* structure determination of the high-temperature phase of anhydrous caffeine by x-ray powder diffraction. *Acta Crystallographica*, B61, p. 329 – 334, 2005.
- [5] LEHMANN, C. H.; STOWASSER, F. The Crystal Structure of Anhydrous β -Caffeine as Determined from X-ray Powder-Diffraction Data. *Chemistry - A European Journal*, v. 13, p. 2908 – 2911, 2007.
- [6] FERNANDES, C. R. *Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspártico*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- [7] PINHEIRO, G. S. *Espetroscopia Vibracional em Cristais de L-histidina*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- [8] FRISCHKNECHT, P. M.; ULMER-DUFEK, J.; BAUMANN, T. W. Purine alkaloid formation in buds and developing leaflets of *Coffea arabica*: Expression of an optimal defence strategy? *Phytochemistry*, v. 25, p. 613 – 616, 1986.
- [9] EDWARDS, H. G. M.; MUNSHI, T.; ANSTIS, M. Raman spectroscopic characterisations and analytical discrimination between caffeine and demethylated analogues of pharmaceutical relevance. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, p. 1453 – 1459, 2005.
- [10] MOREAU, R. L. M.; SIQUEIRA, M. E. P. B. *Ciências Farmacêuticas - Toxicologia Analítica*. [S.l.]: Guanabara Koogan, 2008. ISBN 8527714329.
- [11] GUNASEKARAN, S.; SANKARI, G.; PONNUSAMY, S. Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives-theophylline, caffeine and theobromine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, p. 117 – 127, 2005.

- [12] THE Merck Index. Thirteenth edition. [S.l.].
- [13] ALTIMARI, L. R. et al. Caffeine and performance in anaerobic exercise. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 42, p. 17 – 27, 2006.
- [14] DESCAMPS, M. et al. Plastic and Glassy Crystal States of Caffeine. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 16092 – 16098, 2005.
- [15] CESARO, A.; STAREC, G. Thermodynamic properties of caffeine crystal forms. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 84 (11), p. 1345 – 1346, 1980.
- [16] PIRTTIMÄKIA, J. et al. Effects of grinding and compression on crystal structure of anhydrous caffeine. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 95, p. 93 – 99, 1993.
- [17] DONG, J.-X. et al. The standard molar enthalpy of formation, molar heat capacities, and thermal stability of anhydrous caffeine. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 39, p. 108 – 114, 2007.
- [18] RAMOS, J. J. M. et al. Dielectric Study of the Slow Motional Processes in the Polymorphic States of Anhydrous Caffeine. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 8268 – 8273, 2006.
- [19] STOWASSER, F.; LEHMANN, C. Structure determination of anhydrous caffeine $C_8H_{10}N_4O_2$ from X-ray powder diffraction data. *Acta Crystallographica*, A58, 2002.
- [20] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, n. 1, p. S253–S290, 1981.
- [21] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, v. 121, p. 501, 1928.
- [22] LANDSBERG, G. S.; MANDEKSTAM, L. I. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwiss*, v. 16, p. 557, 1928.
- [23] SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. [S.l.]: UNESP.
- [24] RIETVELD, H. M. Line Profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallography*, v. 22, n. 1, p. 151 – 152, 1967.
- [25] WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of x-ray powder diffraction patterns. *Journal of Applied Crystallography*, v. 14, n. 2, p. 149–151, 1981.
- [26] PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 17, n. 2, p. 39 – 52, 2004.
- [27] MAO, H. K. et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 6, p. 3276 – 3283, 1978.
- [28] JAYARAMAN, A. Diamond Anvil Cell and High-Pressure Physical Investigations. *Reviews of Modern Physics*, v. 55, n. 1, p. 65 – 108, 1983.

- [29] LIMA, R. J. C. et al. Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 32, n. 9, p. 751 – 756, 2001.
- [30] LIMA, J. A. *Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina, DL-alanina e de Nanotubos de Carbono*. Tese (Tese de Doutorado) — Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- [31] SILVA, B. L. *Estudo por meio de espalhamento Raman de cristais de L-treonina com temperatura e pressão hidrostática*. Tese (Tese de Doutorado) — Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.
- [32] TEIXEIRA, A. M. R. et al. High-pressure Raman study of L-alanine crystal. *Solid State Communications*, v. 116, n. 7, p. 405 – 409, 2000.
- [33] OLSEN, J. S. et al. Pressure-induced phase transformations in L-alanine crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. 7, p. 1641 – 1645, 2008.
- [34] MORENO, A. J. D. et al. Pressure-induced phase transitions in monohydrated L-asparagine aminoacid crystals. *Solid State Communications*, v. 103, n. 12, p. 655 – 658, 1997.
- [35] SILVA, J. H. et al. Stability of the crystal structure of L-valine under high pressure. *Physica Status Solidi (B)*, v. 246, n. 3, p. 553 – 557, 2009.
- [36] PARTHASARATHY, G.; HOLZAPFEL, W. B. Structural phase transitions and equations of state for selenium under pressure. *Physical Review B*, v. 38, n. 14, p. 10105 – 10108, 1988.
- [37] NARAYANA, C. et al. Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal. *Nature*, v. 393, n. 28, p. 46 – 49, 1998.
- [38] PARAGUASSU, W. et al. Raman scattering study of $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ crystal under high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 28, p. 5151, 2004.
- [39] SENA, D. M. et al. Raman spectroscopy of topiramate under high pressure conditions. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, n. 3, p. 356 – 359, 2009.