

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**ANDRÉ LUÍS DE OLIVEIRA CAVAINAC**

ESTUDO COMPARATIVO DOS CRISTAIS DE L-ALANINA, L-TREONINA E  
TAURINA COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURAS POR ESPECTROSCOPIA  
RAMAN

IMPERATRIZ

2015

**ANDRÉ LUÍS DE OLIVEIRA CAVAINAC**

ESTUDO COMPARATIVO DOS CRISTAIS DE L-ALANINA, L-TREONINA E  
TAURINA COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURAS POR ESPECTROSCOPIA  
RAMAN

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Dsc. Ricardo Jorge Cruz Lima

IMPERATRIZ

2015

C376e Cavaignac, André Luís de Oliveira.

Estudo comparativo dos cristais de L-ALANINA, L-TREONINA e TAURINA com variação de temperatura por Espectroscopia Raman/ André Luís de Oliveira Cavaignac. Imperatriz: UFMA, 2015.

66 p.: il. color.

Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Maranhão, 2015.

1. Aminoácidos. 2. Pontes de Hidrogênio. 3. Anarmonicidade. 4. Degradação térmica. 5. Espectroscopia Raman. 6. L-alanina. 7. L-treonina. 8. Taurina. I. Lima, Ricardo Jorge Cruz (Orientador). II. Título.

CDU: 538.9:577.354

**ESTUDO COMPARATIVO DOS CRISTAIS DE L-ALANINA, L-TREONINA E  
TAURINA COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURAS POR ESPECTROSCOPIA  
RAMAN**

**André Luís de Oliveira Cavaignac**

Prof. Dsc. Ricardo Jorge Cruz Lima

(Presidente da mesa e orientador)

Prof. Dsc. Pedro Freitas Façanha Filho

(Membro da Banca Examinadora)

Prof. Dsc. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

(Membro da Banca Examinadora)

*Ao grande relojoeiro universal.*

## AGRADECIMENTOS

Ao grande relojoeiro universal, responsável pela grande harmonia da energia, que nós, simples bichos, esforçamo-nos apenas para entender.

À minha família, pelo apoio incondicional e pelo valor de sempre colocar a educação em primeiro plano.

À minha esposa, pela escora confiável nos momentos difíceis. Sem o seu apoio e incentivo, nada disso seria possível.

Aos membros do programa de pós-graduação em Ciências dos Materiais, queridos colegas e parceiros de caminhada, *Leal e Jhonatan, Sérgio, Jailton e Lídia, Edson, Glauco e Julieth, Renato e Laurerthan.*

Ao prof. Dsc. Adenilson Oliveira dos Santos, coordenador do programa de pós-graduação em Ciências dos Materiais, pelo apoio durante todo o curso. Na sua pessoa agradeço a todos os professores do programa.

Ao Prof. Dsc. Ricardo Jorge Cruz Lima, orientador deste trabalho, pelo companherismo sempre presente. As lições de ciências e de vida levarei sempre adiante.

Aos Professores Dsc. Pedro Freitas Façanha Filho e Dsc. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, membros desta banca examinadora.

À todas as pessoas que me ajudaram neste trabalho.

*O mundo e o universo são lugares extremamente belos, e quanto mais os compreendemos mais belos eles parecem. (Richard Dawkins)*

## RESUMO

Nesse estudo comparativo, cristais de L-alanina, L-treonina e taurina foram submetidos a aumento de temperatura e tiveram seu comportamento estudado através da espectroscopia Raman. As três amostras foram caracterizadas através de difração de raios-x e tiveram sua estrutura confirmada. Análises térmicas também foram efetuadas e os resultados estão de acordo com a literatura. A evolução das bandas Raman em função da temperatura foi comparada entre os três aminoácidos. A diferença de comportamento das bandas Raman foi correlacionada com a força das ligações de hidrogênio das estruturas dos aminoácidos. As bandas Raman da L-alanina se deslocaram para um menor número de onda de uma forma maior do que as bandas Raman da L-treonina e taurina, o que demonstrou um maior enfraquecimento das ligações de hidrogênio da L-alanina, em comparação com os outros dois aminoácidos. Este fato observado pode ser relacionado com a forte anarmonicidade dos modos externos da L-alanina, descritos na literatura. Deste modo, a alta anarmonicidade das ligações de hidrogênio da L-alanina pode ser relacionada com sua baixa estabilidade térmica, em relação a L-treonina e principalmente a taurina, sendo este comportamento anarmônico apontado como caminho ou rota para a degradação.

Palavras-chave: Aminoácidos, Pontes de Hidrogênio, anarmonicidade, degradação térmica, Espectroscopia Raman, L-alanina, L-treonina, taurina.

## ABSTRACT

In this comparative study, crystals of L-alanine, L-threonine and taurine were subjected to increased temperature and their behavior were studied by Raman spectroscopy. The three samples were characterized by x-ray diffraction and had a confirmed structure. Thermal analyzes were also performed and the results are in agreement with the literature. The evolution of the Raman bands as a function of temperature was compared to the three amino acids. The bands of behavioral difference Raman was correlated with the strength of hydrogen bonds of amino acid structures. The Raman bands of L-alanine shifted to a lower wave number in a more aggressive manner than the Raman bands of L-threonine and taurine, which showed a greater weakening of the hydrogen bonds of L-alanine, compared with the other two amino acids. This fact observed may be related to the strong anharmonicity of the external modes of L-alanine, described in the literature. Thus, the high anharmonicity of L-alanine hydrogen bonds can be related to its low thermal stability, for L-threonine and especially taurine, which is indicated as anharmonic behavior path or route for the degradation.

Keywords: Amino Acids, Hydrogen Bridges , anharmonicity , thermal degradation , Raman spectroscopy , L- alanine, L- threonine , taurine .

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Arranjo atômico da molécula de L-alanina ..... p. 17
- Figura 1.2.** Arranjo cristalino da L-alanina..... p. 18
- Figura 1.3.** Arranjo atômico da molécula de L-treonina..... p. 19
- Figura 1.4.** Arranjo cristalino da L-treonina..... p. 20
- Figura 1.5.** Arranjo atômico da molécula de taurina..... p. 22
- Figura 1.6.** Arranjo cristalino da taurina..... p. 23
- Figura 1.7.** Gráfico mostrando a evolução das bandas Raman de L-alanina, L-treonina e taurina, quando submetidas a aumento de pressão..... p. 25
- Figura 1.8.** Gráfico mostrando variação do número de onda das bandas Raman de L-alanina (quadrado), L-treonina (círculos vazados) e taurina (círculos preenchidos), quando submetidas a aumento de pressão.....p. 27
- Figura 1.9.** Gráfico mostrando a dilatação térmica, mutualmente nos três eixos, da L-alanina em forma cristalina..... p. 28
- Figura 1.10.** Gráfico mostrando a dilatação térmica, mutualmente nos três eixos, da L-treonina em forma cristalina..... p. 29
- Figura 1.11.** Gráfico mostrando a dilatação térmica, mutualmente nos três eixos, da taurina em forma cristalina..... p. 29
- Figura 2.1.** Fluxograma resumido para obtenção de cristais de aminoácidos..... p. 33
- Figura 2.2.** Cristal de L-alanina obtido através do método de evaporação lenta..... p. 34
- Figura 2.3.** Porta-amostra “vidro de vacina” contendo L-treonina disposto no casulo termo resistente do forno resistivo..... p. 36

<b>Figura 2.4.</b> Espectrômetro Raman <i>Pricenton Instruments</i> com <i>Laser HeNe</i> de 75mW e comprimento de onda de 632,8 nm. ....	<b>p. 37</b>
<b>Figura 2.5.</b> Gráfico resumido do método de aquecimento das amostras.....	<b>p. 38</b>
<b>Figura 3.1.</b> Espectro Raman da L-alanina a 298K.....	<b>p. 39</b>
<b>Figura 3.3.</b> Espectro Raman da L-treonina a 298K.....	<b>p. 40</b>
<b>Figura 3.3.</b> Espectro Raman da taurina a 298K.....	<b>p. 41</b>
<b>Figura 3.4.</b> Difratoograma da L-alanina a 298K.....	<b>p. 42</b>
<b>Figura 3.5.</b> Difratoograma da L-treonina a 298K.....	<b>p. 43</b>
<b>Figura 3.6.</b> Difratoograma da taurina a 298K.....	<b>p. 43</b>
<b>Figura 3.7.</b> Termogravimetria e análise termodiferencial da L-alanina .....	<b>p. 45</b>
<b>Figura 3.8.</b> Termogravimetria e análise termodiferencial da L-treonina.....	<b>p. 46</b>
<b>Figura 3.9.</b> Termogravimetria e análise termodiferencial da taurina.....	<b>p. 47</b>
<b>Figura 3.10.</b> Análises de <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC) da (a) L-alanina, (b) L-treonina e (c) taurina.....	<b>p. 48</b>
<b>Figura 4.1.</b> Espectro Raman do pó de aminoácido L-alanina.....	<b>p. 49</b>
<b>Figura 4.2.</b> Espectro Raman do pó de aminoácido L-treonina.....	<b>p. 50</b>
<b>Figura 4.3.</b> Espectro Raman do pó de aminoácido taurina.....	<b>p. 51</b>
<b>Figura 4.4.</b> Gráfico com o decréscimo de onda dos picos da L-alanina.....	<b>p. 52</b>
<b>Figura 4.5.</b> Gráfico com o decréscimo de onda dos picos da L-treonina.....	<b>p. 53</b>
<b>Figura 4.6.</b> Gráfico com o decréscimo de onda dos picos da taurina.....	<b>p. 54</b>
<b>Figura 4.7.</b> Posição das bandas Raman da L-alanina (Ala), L-treonina (Thr) e taurina (Tau) a temperatura ambiente.....	<b>p. 57</b>

**Figura 4.8.** Evolução das bandas Raman da L-alanina (Ala), L-treonina (Thr) e taurina (Tau) com aumento de temperatura, relacionando largura do pico, em número de onda, e temperatura, em kelvin..... **p. 58**

**Figura 4.9.** Evolução da banda Raman da L-alanina, situada a  $535\text{ cm}^{-1}$  em 298K, em função da temperatura..... **p. 59**

**Figura 4.10.** Evolução da banda Raman da L-treonina, situada a  $570\text{ cm}^{-1}$  em 298K, em função da temperatura..... **p. 60**

**Figura 4.11.** Evolução da banda Raman da taurina, situada a  $517\text{ cm}^{-1}$  em 298K, em função da temperatura..... **p. 61**

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.1.</b> Ligações de hidrogênio na L-alanina.....	<b>p. 18</b>
<b>Tabela 1.2.</b> Ligações de hidrogênio na L-treonina.....	<b>p. 21</b>
<b>Tabela 1.3.</b> Ligações de hidrogênio na Taurina.....	<b>p. 24</b>
<b>Tabela 1.4.</b> Informações estruturais e térmicas da L-alanina, L-treonina e taurina.....	<b>p. 27</b>
<b>Tabela 1.5.</b> Dilatação térmica da L-alanina, L-treonina e taurina. Linear e Volumétrica.....	<b>p. 30</b>
<b>Tabela 4.1.</b> Coeficiente angular das funções lineares.....	<b>p. 55</b>
<b>Tabela 4.2.</b> Posição inicial dos picos a temperatura ambiente e coeficiente angular, relacionando posição do pico com aumento de temperatura.....	<b>p. 55</b>
<b>Tabela 4.3.</b> Posição inicial dos picos a temperatura ambiente.....	<b>p. 58</b>

## ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução .....</b>	<b>p. 15</b>
<b>1.1 Estrutura dos cristais .....</b>	<b>p. 15</b>
<b>1.1.1 Os cristais de L-alanina .....</b>	<b>p. 16</b>
<b>1.1.2 Os cristais de L-treonina .....</b>	<b>p. 18</b>
<b>1.1.3 Os cristais de taurina .....</b>	<b>p. 20</b>
<b>1.2 trabalhos anteriores .....</b>	<b>p. 23</b>
<b>Capítulo II – Materiais e métodos .....</b>	<b>p. 31</b>
<b>2.1 Crecimento de cristais de aminoácidos .....</b>	<b>p. 31</b>
<b>2.2 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>p. 33</b>
<b>2.3 Análises térmicas .....</b>	<b>p. 37</b>
<b>2.4 Difração de Raios-X .....</b>	<b>p. 37</b>
<b>Capítulo III – Caracterização .....</b>	<b>p. 38</b>
<b>3.1 Espectroscopia Raman .....</b>	<b>p. 38</b>
<b>3.2 Difração de Raios-X .....</b>	<b>p. 40</b>
<b>3.3 Análises térmicas .....</b>	<b>p.42</b>
<b>Capítulo IV – Resultados .....</b>	<b>p. 46</b>
<b>Capítulo V – Discussões .....</b>	<b>p. 62</b>
<b>Referências .....</b>	<b>p. 65</b>
<b>Apêndice I – O Efeito Raman .....</b>	<b>p. 72</b>
<b>Apêndice II – Aminoácidos .....</b>	<b>p. 77</b>

## Capítulo I

### INTRODUÇÃO

Neste capítulo são descritas as estruturas dos cristais de L-alanina, L-treonina e taurina, enfatizando as ligações de hidrogênio e serão discutidos os trabalhos já publicados que tratam comparativamente o comportamento desses cristais submetidos a altas pressões e altas temperaturas a partir de análises de espectroscopia e análises térmicas.

#### 1.1 Estrutura dos cristais

As moléculas que possuem uma carga positiva de um grupo amônia  $\text{NH}_3^+$  e a carga negativa da unidade  $\text{CO}_2^-$  são denominados *zwitterions*. Estas moléculas podem formar pontes de hidrogênio e essa ligação compõe o processo de cristalização de cristais de aminoácidos, junto com interações de van der Waals e forças eletrostáticas[1][2][3]. Esta característica, além de atribuir um caráter anfótero a essas moléculas, facilita a sua cristalização[4].

Os cristais orgânicos têm despertado muito interesse pelo fato de apresentarem características que somente cristais inorgânicos, difíceis de sintetizar, apresentam. A qualidade dos cristais orgânicos é mensurada através de um baixo número de defeitos cristalinos, pela baixa flutuação estrutural e pela ausência de centros espalhadores. [4] [5][6].

Os cristais orgânicos possuem forças intermoleculares de interações de Van der Waals ou dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, que são ligações relativamente fracas. Esta característica determina seu baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor, baixa dureza e baixa estabilidade térmica. Deste modo, ocorre a desestruturação ou desnaturação do cristal a uma temperatura menor que seu ponto de fusão. A maioria das moléculas orgânicas é solúvel em um grande número de solventes, o que permite o crescimento dos cristais a

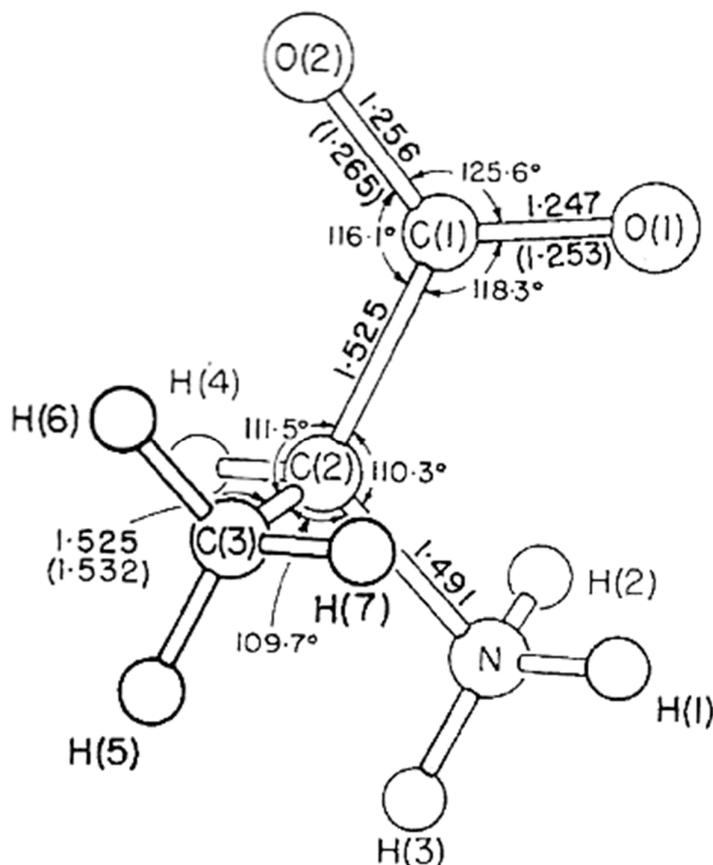
partir da solução, mas a elevada natureza polar das moléculas torna a interação solvente-soluto importante[7] [8].

Além da sua importância como parte fundamental à vida, os aminoácidos, principalmente na sua forma cristalina, tem ganho forte destaque na área tecnológica e de comunicações, devido a sua capacidade de geração de segundo harmônico, como materiais ópticos não lineares. Esta característica leva os cristais de aminoácidos a serem aplicados em áreas de comunicação óptica e armazenamento de dados ópticos [9][10][11].

Devido a esta gama de interesses, os aminoácidos tem sido objeto de estudo nas últimas décadas. Com o aumento do interesse das indústrias farmacêuticas, alimentícias e de tecnologia na produção de aminoácidos, houve um crescimento no número de estudos que tentam elucidar o comportamento dessas ligações. As condições ótimas de crescimento, dopagens com materiais orgânicos e inorgânicos, suas características mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas tem sido estudadas a fim de produzir conhecimento e que promova o melhor uso da capacidade destes materiais.

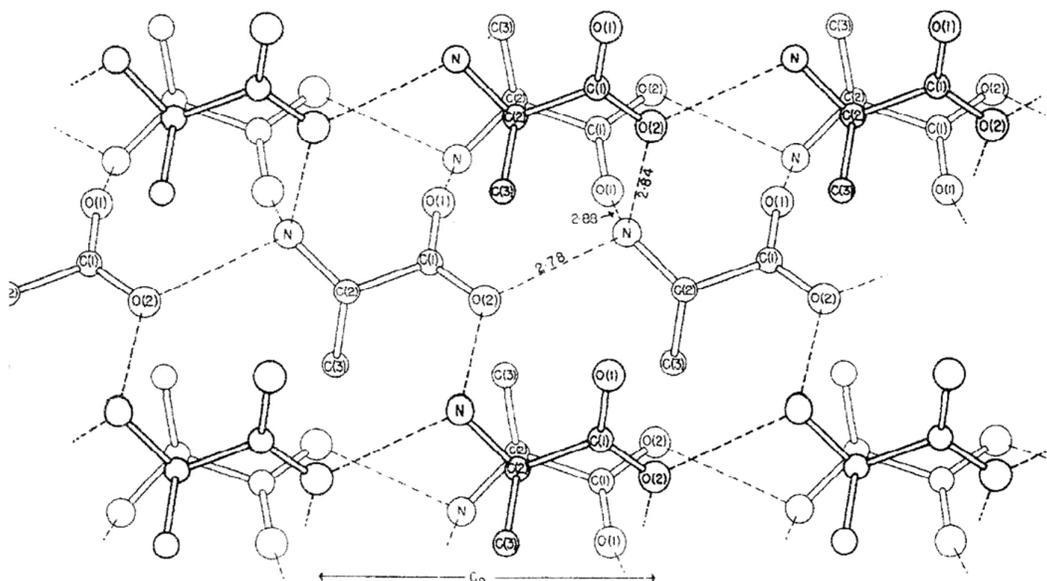
#### 1.1.1 Os cristais de L-alanina

Os cristais de L-alanina tem sua estrutura cristalina composta de células unitárias ortorrômbicas, de grupo espacial  $P2_1P2_1P2_1$ , com dimensões de  $a=6,032$ ,  $b=12,343$  e  $c=5,784$  Å. Possuindo fórmula química  $C_3H_7O_2N$ , sua molécula é arranjada da forma mostrada na Figura 1.1, sendo importante ressaltar a existência de três átomos  $H^+$  ligados ao nitrogênio. Estes átomos serão fundamentais para a cristalização da L-alanina [12].



**Figura 1.1. Arranjo atômico da molécula de L-alanina. Fonte [12].**

A Figura 1.2 mostra a estrutura cristalina da L-alanina. O arranjo cristalino da L-alanina se dá através dos átomos hidrogênio pertencentes ao grupo amino, ligados aos oxigênios da carboxila por uma ligação de hidrogênio. Cada nitrogênio possui dois átomos ligados ao O(2) diferentes e um átomo ligado a um O(1). Uma das ligações N-H...O(2) ligam moléculas para formar uma coluna através da direção *c*. As outras duas ligações ligam moléculas em direções diferentes, formando uma estrutura tridimensional [12].



**Figura 1.2. Arranjo cristalino de L-alanina. Fonte [12].**

As distâncias das ligações de hidrogênio do cristal de L-alanina estão descritas na tabela 1.1. Importante frisar que a ligação entre o hidrogênio (2) e o oxigênio (2) tem angulação bastante aguda.

Tabela. 1.1 Ligações de hidrogênio na L-alanina.

	Ligações	$r(\text{N}\cdots\text{O})$	$r(\text{O}\cdots\text{H})$	$\alpha(\text{N-H}\cdots\text{O})$
I	N-H(2)···O(2)	2,84 Å	2,00 Å	157°
II	N-H(1)···O(1)	2,88 Å	1,92 Å	166°
III	N-H(3)···O(2)	2,78 Å	1,91 Å	173°

### 1.1.2 Os cristais de L-treonina

A molécula de L-treonina possui fórmula molecular  $C_4H_9O_3N$ , tem sua estrutura cristalina formada por células unitárias ortorrômbicas de grupo espacial  $P2_1P2_1P2_1$ , com dimensões de  $a=13,611 \text{ \AA}$ ,  $b=7,738 \text{ \AA}$  e  $c=5,144 \text{ \AA}$ . Sua molécula é arranjada como mostrado na Figura 1.3. Vale ressaltar a presença dos grupos amina e carboxila, de forma a propiciar a formação de cristais[3][13].

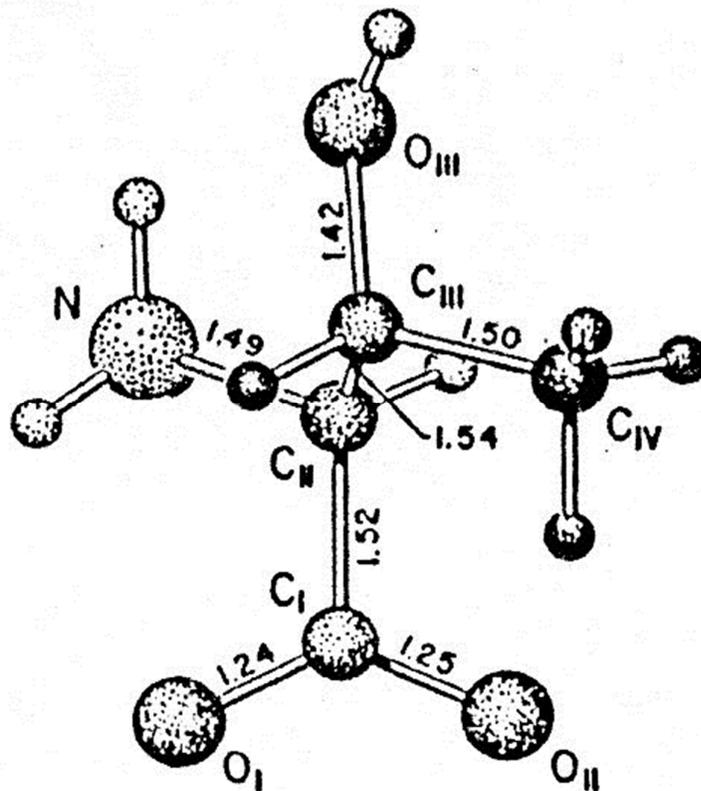


Figura 1.3. Arranjo atômico da molécula de L-treonina. Fonte: [13].

O arranjo cristalino da L-treonina é mostrado na Figura 1.4. Em sua forma cristalina, a L-treonina possui o seu O<sub>II</sub> ligado a dois átomos de hidrogênio de amina de duas moléculas diferentes. Cada amina possui dois átomos ligados a dois O<sub>II</sub> de moléculas diferentes. O O<sub>I</sub> possui uma ligação com o átomo da hidroxila do O<sub>III</sub>, formando a ligação O-H $\cdots$ O, bastante curta,

de 2,660 Å e os demais valores são mostrados na tabela 1.2. Na estrutura da L-treonina as moléculas são unidas em duas dimensões pelas ligações de hidrogênio entre grupos aminos e carboxílicos, e na terceira principalmente por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxílicos e carboxílicos. Um fato incomum observado nessa estrutura é que um átomo de hidrogênio (amino) não participa de ligações de hidrogênio. [14].

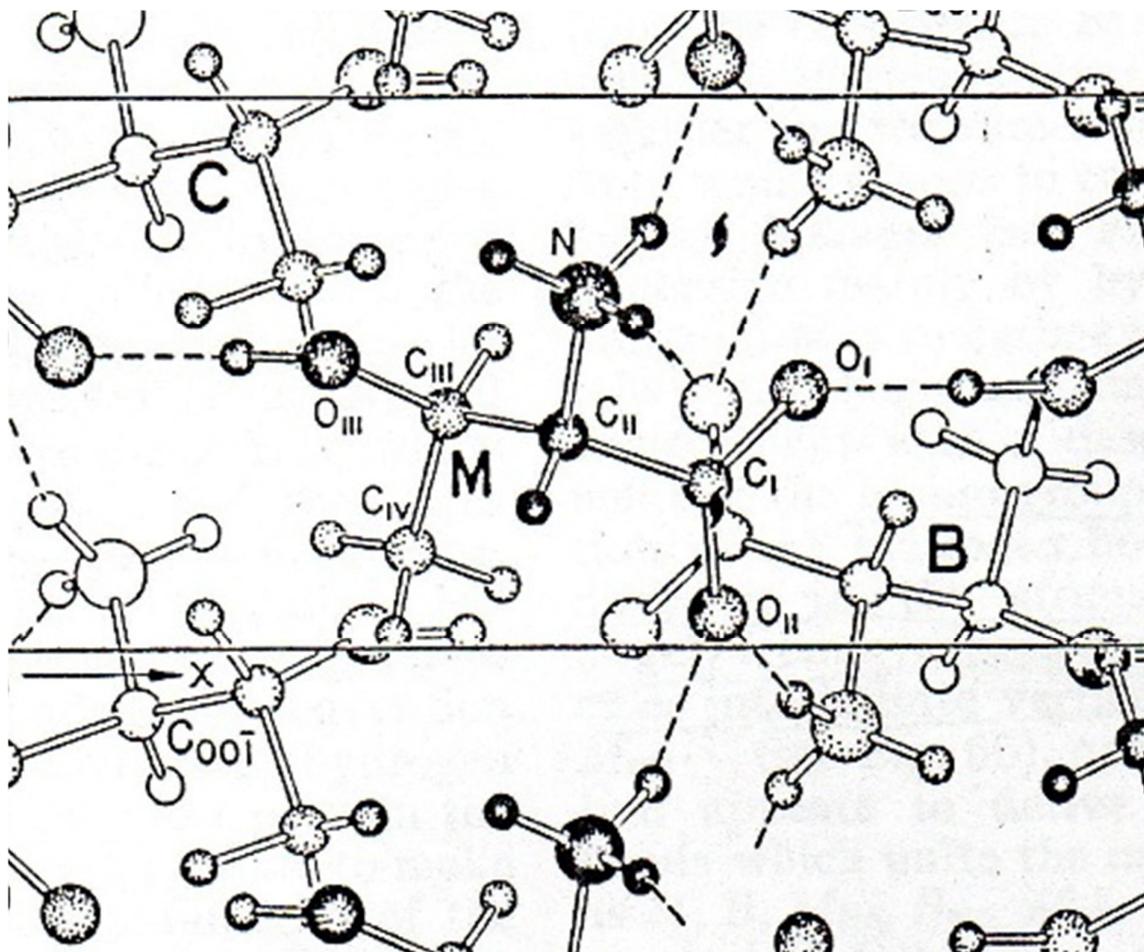


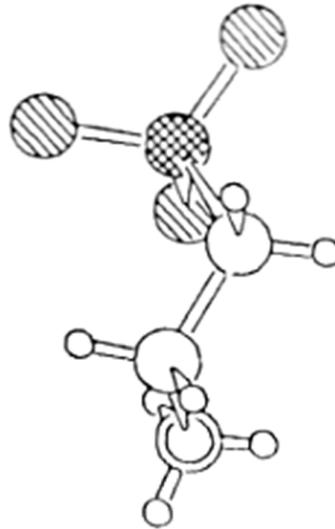
Figura 1.4. Arranjo cristalino da L-treonina. Fonte: [13].

Tabela. 1.2 Ligações de hidrogênio na L-treonina.

	Ligações	r(N $\cdots$ O)	$\alpha$ (N-H $\cdots$ O)
I	O(III)-H $\cdots$ O(I)	2,66 Å*	133°
II	N-H $\cdots$ O(III)	3,10 Å	120°
III	N-H $\cdots$ O(II)	2,80 Å	122°
IV	N-H $\cdots$ O(II)	2,90 Å	128°

### 1.1.3 Os cristais de taurina

A taurina foi isolada primeiramente a partir da bile do boi em 1827, onde se encontra em concentração elevada, explicando assim a origem do nome derivado do latim *Taurus*. No organismo é encontrada na forma livre: H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, não participando na formação de proteínas. Possui importantes funções no metabolismo e é usada em diversas aplicações clínicas [14]. A Figura 1.5 mostra a estrutura molecular da taurina, onde é importante frisar a presença de um átomo de enxofre [14][15].



**Figura 1.5. Arranjo atômico da molécula da taurina. Círculos: Carbono; Círculos duplos: nitrogênio; Listrados: Oxigênio; Quadriculado: Enxofre. Fonte: [15]**

As interações intermoleculares do cristal de taurina são feitas por um extensivo sistema tridimensional de ligações de hidrogênio do tipo  $N-H\cdots O$ , além da interação coulombiana entre os *zwitterion*. No estado sólido, a molécula de taurina apresenta a configuração semelhante à de um aminoácido, isto é, de um íon dipolar (*zwitterion*)  $H_3^+N-CH_2-CH_2-SO_3^-$  [14]

Na Fig. 1.6 são mostradas ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da Taurina. A estrutura cristalina é monoclinica pertencente ao grupo espacial  $P2_1/a$  com  $a = 7,9250 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,64(5) \text{ \AA}$  e  $c = 5,2780 \text{ \AA}$  [3]. Os átomos de hidrogênio H(5) e H(6), formam ligações de hidrogênio intermoleculares I e II com átomos de oxigênio O(1) e O(3). O terceiro hidrogênio, H(7), pode formar ligações de hidrogênio com três formas distintas com O(3): uma ligações de hidrogênio intermolecular (Ponte IV), uma ligação de hidrogênio intramolecular (Ponte V) ou (iii) uma ligação de hidrogênio bifurcada (Ponte VI-V) [15].

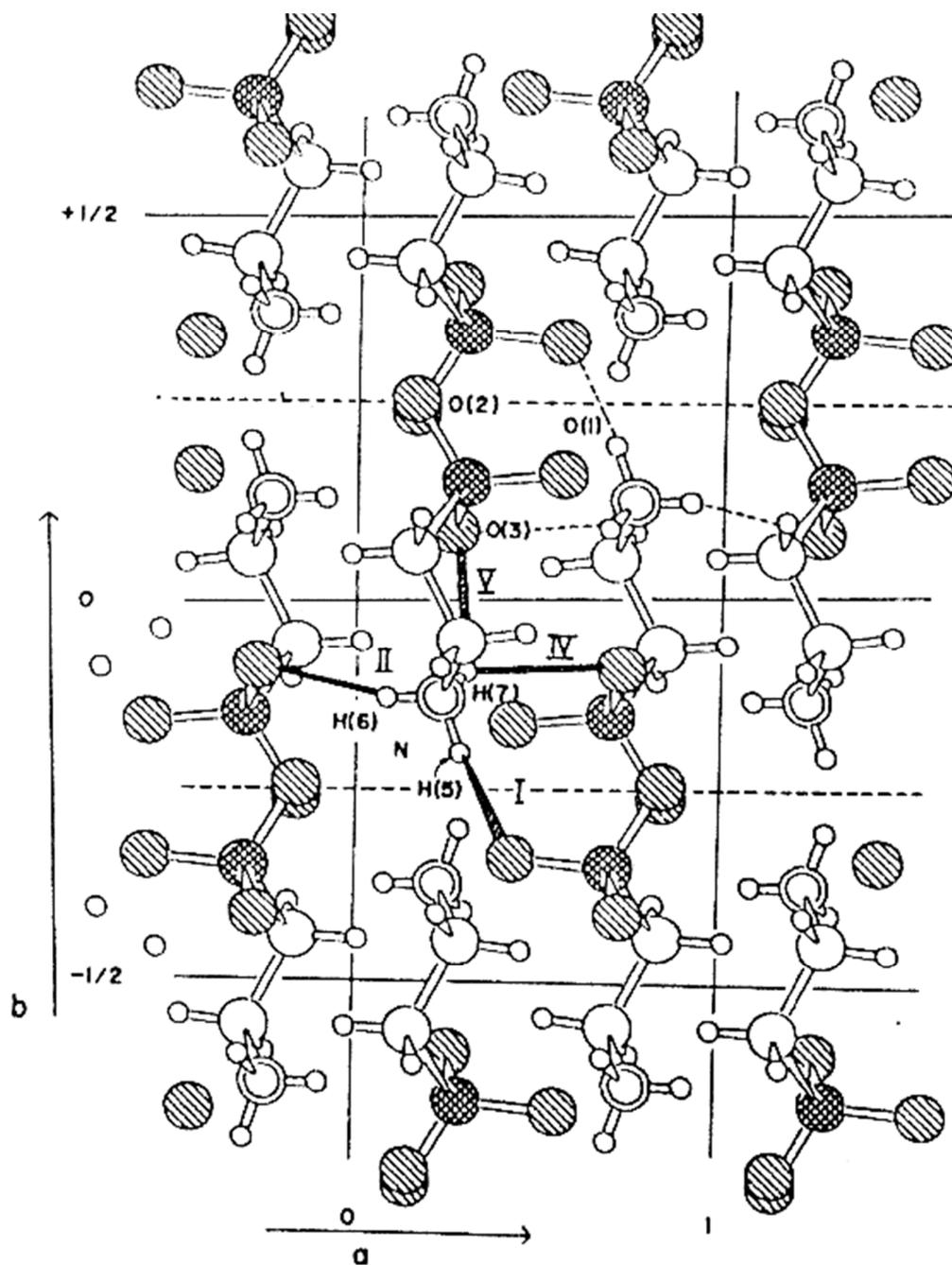


Figura 1.6. Arranjo cristalino da taurina. Círculos: Carbono; Círculos duplos: nitrogênio; Listrados: Oxigênio; Quadriculado: Enxofre. Fonte: [15]

As distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio observados a partir do trabalho de [15] são mostrada na Tabela 1.3. É importante notar que a

ligação de hidrogênio III não é estável, em condições ambiente, pelo fato de ter uma ângulo  $\alpha(\text{N-H}\cdots\text{O})$  muito agudo de  $110^\circ$ .

Tabela. 1.3 Ligações de hidrogênio na taurina.

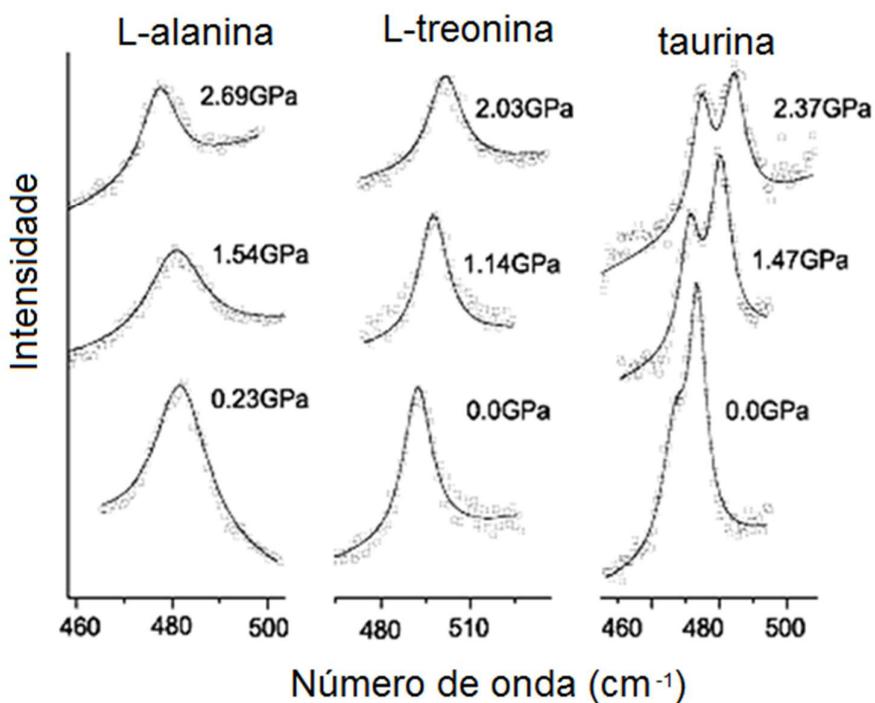
	Ligações	$r(\text{N}\cdots\text{O})$	$r(\text{O}\cdots\text{H})$	$\alpha(\text{N-H}\cdots\text{O})$
I	N-H(5) $\cdots$ O(1)	2,79(3) Å	1,9(2) Å	$166^\circ$
II	N-H(6) $\cdots$ O(3)	2,89(3) Å	2,1(2) Å	$162^\circ$
III	N-H(6) $\cdots$ O(2)	2,93(9) Å	2,9(4) Å	$110^\circ$
IV	N-H(7) $\cdots$ O(3)	3,01(6) Å	2,3(8) Å	$132^\circ$
V	N-H(7) $\cdots$ O(3)	2,92(6) Å	2,2(9) Å	$133^\circ$

## 1.2 Trabalhos anteriores

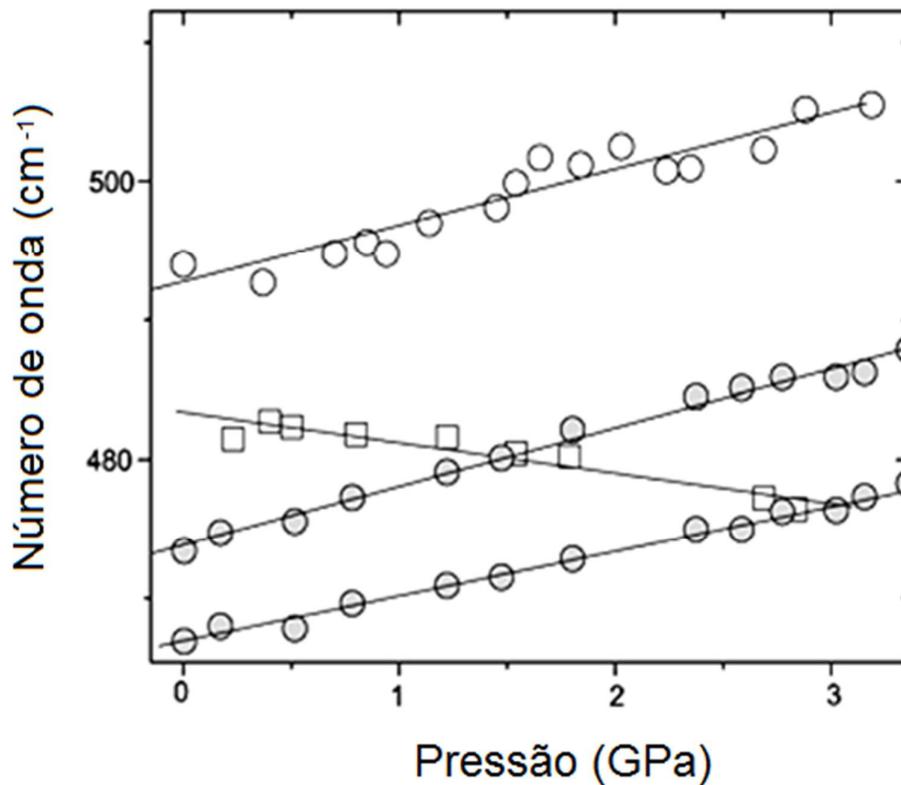
Estudos anteriores sobre o comportamento das moléculas em forma de *zwitterions* relataram um problema na dinâmica molecular dos grupos amônia  $\text{NH}_3^+$  entre os cristais de aminoácidos L-alanina, L-treonina e taurina[16] Quando submetido a um aumento de pressão hidrostática, espera-se que os *zwitterions* dos cristais de aminoácidos se aproximem e se tornem mais fortemente ligados. Este comportamento é detectado pelo aumento do número de onda da posição das bandas Raman relacionadas a estas ligações.

Neste estudo (Freite *et al.*, 2007), foi mostrado que o número de onda da L-treonina e taurina, relacionadas com a vibração torsional do  $\text{NH}_3^+$  aumenta, ao contrario da L-alanina, onde há um decréscimo de número de onda, como

mostra a Figura 1.7. Deste modo, interpreta-se que as ligações zwitteriônicas dos cristais de L-alanina enfraqueceram-se quando submetidas a um aumento de pressão, o que demonstra um comportamento anômalo. A partir deste comportamento, pode-se inferir que as ligações da L-alanina, quando submetidas a altas pressões, se dobram ao invés de se aproximarem, deste modo, enfraquecendo-se[17]. A Figura 1.8 mostra a evolução das bandas em relação ao aumento de pressão.



**Figura 1.7.** Gráfico mostrando a evolução das bandas Raman de L-alanina, L-treonina e taurina, quando submetidas a aumento de pressão. Fonte: [17] Adaptado.



**Figura 1.8.** Gráfico mostrando a variação do número de onda das bandas Raman de L-alanina (quadrado), L-treonina (círculos vazados) e taurina (círculos preenchidos), quando submetidas a aumento de pressão. Fonte: [17] Adaptado.

A tabela 1.4 mostra valores de temperatura de degradação e distância média entre as ligações de hidrogênio dos cristais de L-alanina, L-treonina e taurina. A temperatura de degradação da L-alanina, quando comparada com a L-treonina e taurina, também demonstra um comportamento anômalo em especial comparada com a taurina. Apesar de possuir ligações de hidrogênio mais curtas do que a taurina, sua temperatura de degradação é menor, aproximadamente 40K. A temperatura de degradação da L-alanina é maior do que a da L-treonina, contudo, a L-treonina possui uma ligação de hidrogênio mais longa que as demais, de 2,917 Å e ligações de hidrogênio com ângulos mais agudos [3] [13].

Tabela 1.4. Informações estruturais e térmicas da L-alanina, L-treonina e taurina.

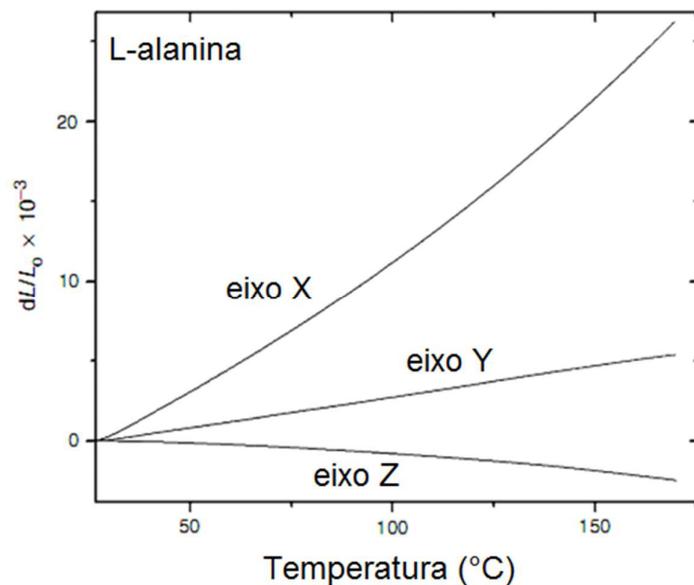
Cristal	Pontes de hidrogênio		Degradação
	N-H <sup>···</sup> O	O-H <sup>···</sup> O	Pico endotérmico
<b>L-alanina</b>	Três ligações de 2,83 Å (média)	---	~570K
<b>L-treonina</b>	Três ligações de 2,86 Å* (média)	Uma ligação de 2,66 Å	~550K
<b>Taurina</b>	Quatro ligações de 2,90 Å (média)	--	~610K

\*a L-treonina possui uma ligação N-H<sup>···</sup>O com 2,917 Å de distância

Fonte:[3]

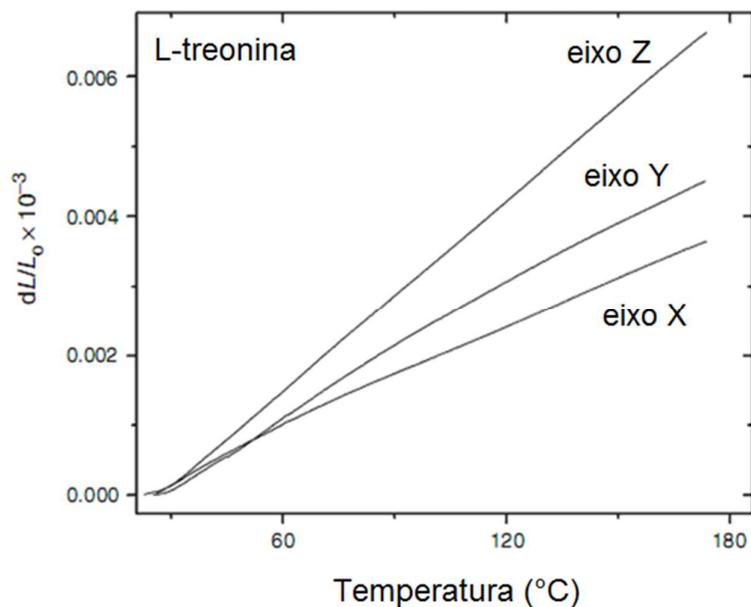
É fato que a expansão térmica é correlacionada com a anarmonicidade das interações atômicas. Quanto à dilatação, é esperado que, quando submetido a aumento de temperatura, fortes e simétricas ligações moleculares dilatam em uma taxa menor do que ligações assimétricas e mais fracas [18]. Em compostos zwitteriônicos, as ligações de hidrogênio podem ser definidas como ligações assimétricas e são basicamente responsáveis pelo fenômeno da dilatação destes compostos. De fato, inúmeros estudos são dedicados a estudar o efeito da anarmonicidade das ligações de hidrogênio no fenômeno da expansão térmica [19].

A L-alanina, em estudos anteriores, demonstrou que possui um comportamento anômalo quanto à sua dilatação. As Figuras 1.9, 1.10 e 1.11 mostram a dilatação térmica da L-alanina, L-treonina e taurina, respectivamente, relacionando coeficiente de dilatação com aumento de temperatura. Em um eixo específico, quando submetida a um aumento de temperatura, a L-alanina dilata mais que a L-treonina e taurina. Além disso, a L-alanina possui um eixo que contrai quando aquecido [3].



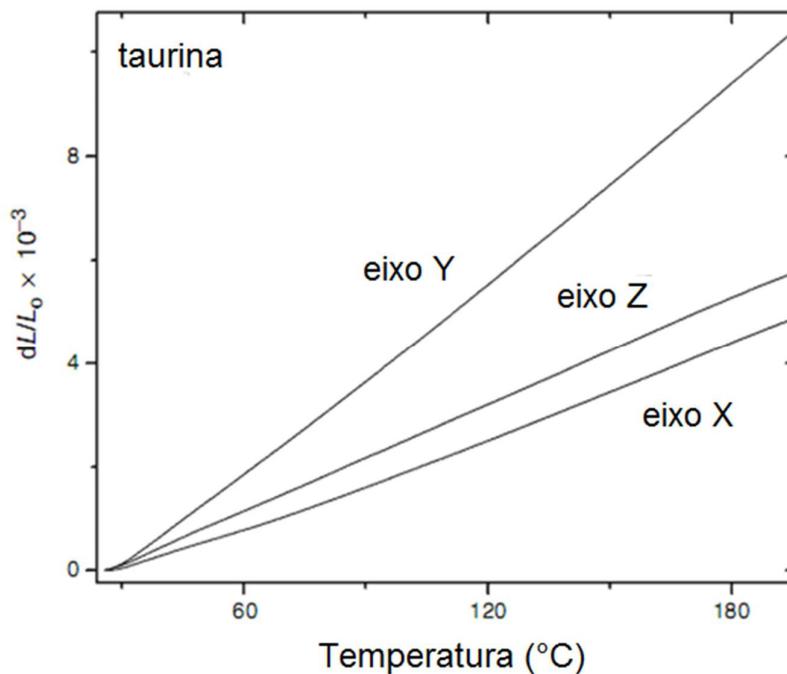
**Figura 1.9.** Gráfico mostrando a dilatação térmica, mutualmente nos três eixos, da L-alanina em forma cristalina.

Fonte: [3]. Adaptado.



**Figura 1.10.** Gráfico mostrando a dilatação térmica, mutualmente nos três eixos, da L-treonina em forma cristalina.

Fonte: [3]. Adaptado.



**Figura 1.11. Gráfico mostrando a dilatação térmica, mutualmente nos três eixos, da taurina em forma cristalina.**

Fonte: [3]. Adaptado.

A tabela 1.5 mostra quantitativamente a dilatação térmica da L-alanina L-treonina e taurina. Percebe-se que no eixo x, o coeficiente de expansão linear da L-alanina é cerca de três vezes maior que dos outros cristais de aminoácidos. Quanto ao aumento volumétrico, a L-alanina possui um coeficiente de expansão volumétrica menor que a taurina e maior que a L-treonina, contudo, isso é creditado ao fato que a L-treonina possui uma ligação de hidrogênio a mais, do tipo O-H-O, de 2,66 Å [3].

Tabela 1.5. Dilatação térmica da L-alanina, L-treonina e taurina. Linear e Volumétrica

Coeficiente de expansão	Cristais		
	L-alanina	L-treonina	taurina
Linear $\alpha_x$	$9,36629 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$3,08917 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$2,98578 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Linear $\alpha_y$	$3,85 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$2,38 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$6,26243 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Linear $\alpha_z$	$-1,686 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$4,54049 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$3,43823 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Volumétrico $\alpha_v$	$11,53029 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$10,01275 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$12,68644 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

\*a L-treonina possui uma ligação N-H-O com 2,917 Å de distância

Fonte:[3]

Neste sentido, o presente trabalho busca contribuir para elucidar a problemática do comportamento das pontes de hidrogênio, efetuando um estudo comparativo entre cristais de L-alanina, L-treonina e taurina, em altas temperaturas, através da espectroscopia Raman. Para a realização deste trabalho, será feito o crescimento dos monocristais de L-alanina, L-treonina e taurina, através do método de evaporação lenta do solvente. Após o crescimento e maceração dos mesmos, será realizada uma bateria de experimentos utilizando um equipamento de espectroscopia Raman, sob variação de temperatura. Com os dados obtidos, serão produzidos gráficos e o comportamento das bandas Raman será estudado e comparado. E a partir destes dados, será formulada uma hipótese acerca da problemática supracitada.

## Capítulo 2

### MATERIAIS E MÉTODOS

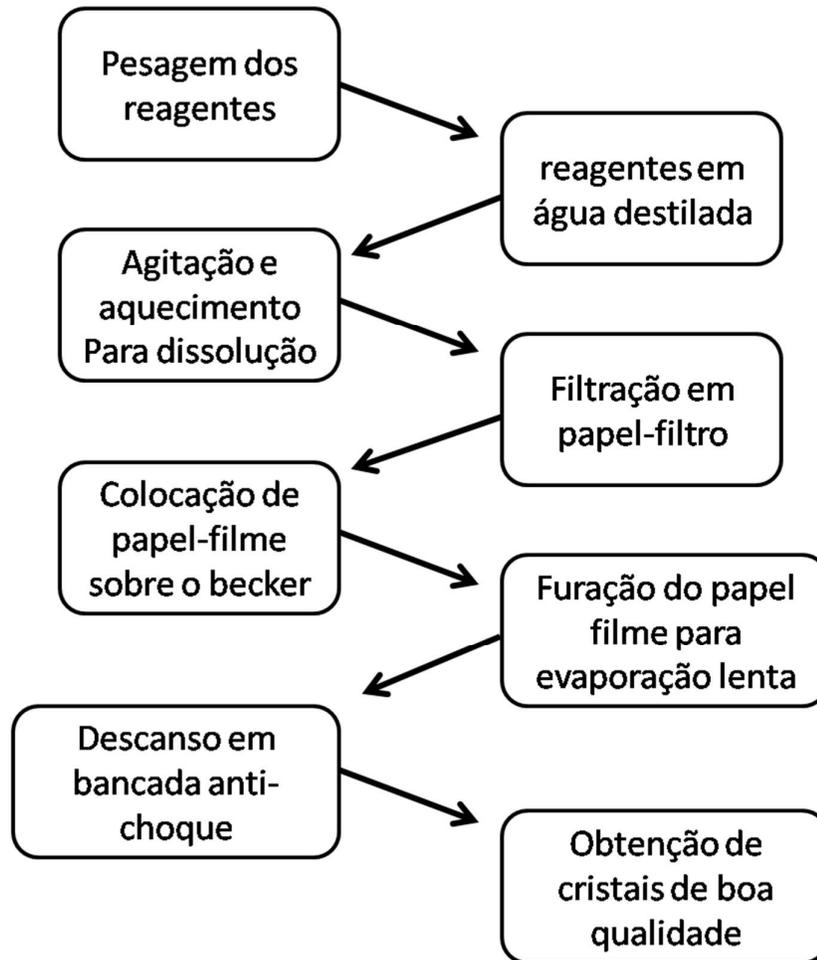
Neste capítulo serão descritos todos os materiais utilizados para a realização deste trabalho, assim como os equipamentos e *softwares* utilizados para obtenção e tratamento de dados.

#### 2.1 Crescimento dos cristais de aminoácidos

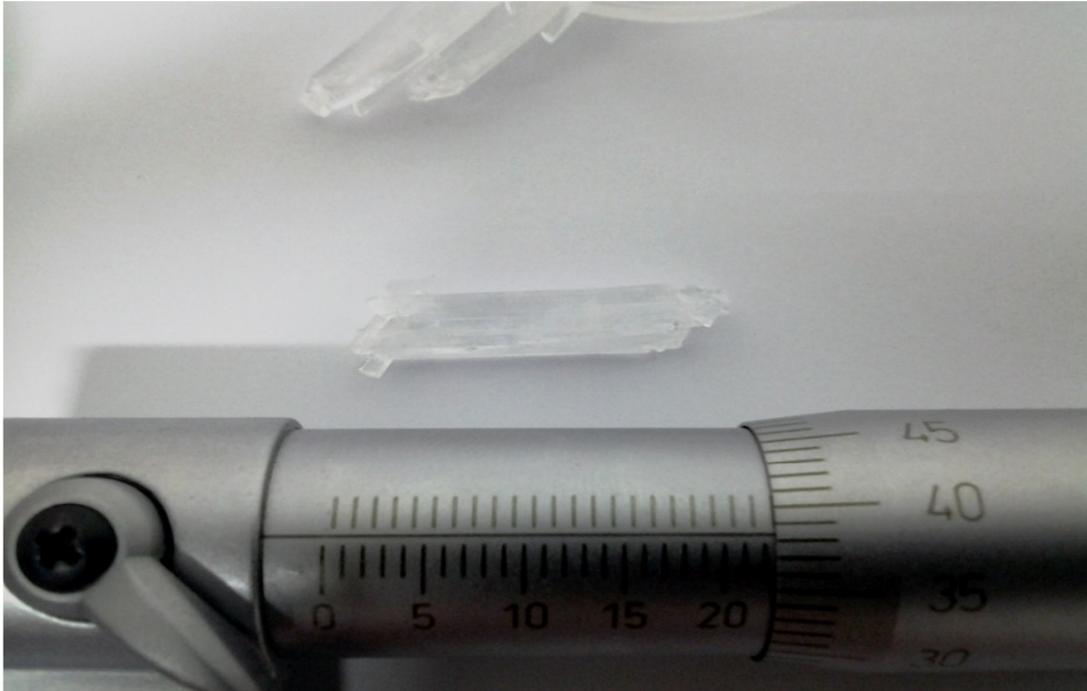
Para o crescimento dos cristais de L-alanina, foi utilizado o aminoácido em sua forma cristalina, granulada, da *Ajinomoto Inc.*, com 99,98% de pureza. Para a obtenção dos cristais de L-treonina foi utilizado reagente da *Sigma Aldrich Co.*, com 98% de pureza. Para obtenção dos cristais de taurina, foi utilizado reagentes da *Sigma Aldrich Co.*, com 99% de pureza.

O método de recristalização utilizado para os três casos foi o da evaporação lenta do solvente a temperatura ambiente. O reagente foi dissolvido em um *becker* com água destilada, sob um agitador magnético, sob leve aquecimento, nunca ultrapassando a temperatura de 315K, até que haja o início de precipitação no fundo da vidraria. Logo em seguida, a solução supersaturada é transferida para um novo *becker*, passando por um sistema de *filtração*, constituído de funil, papel de filtro de 100 micrometros, e suporte com garras, onde se busca evitar que pequenos núcleos não-dissolvidos passem para o novo frasco e ocasionem um crescimento anômalo de cristais. Logo em seguida o frasco contendo a solução filtrada foi tampado com papel-filme de *PVC*, e foram realizados alguns furos neste filme, a fim de restringir a interação da solução com o ambiente e provocar a evaporação lenta desta solução. Em seguida o frasco já tampado é colocado em uma bancada anti-choque, para que não haja interferência de pequenos impactos e vibrações no frasco, que ocasionariam uma precipitação indesejada da solução e o crescimento de cristais com menor qualidade. O método é descrito sucintamente na Figura 2.1

a seguir. A Figura 2.2 mostra um cristal de L-treonina crescido a partir do método de evaporação lenta.



**Figura 2.1:** Fluxograma resumido para obtenção de cristais de aminoácidos



**Figura 2.2: Cristal de L-treonina obtido através do método de evaporação lenta.**

Após a obtenção dos cristais, cada amostra foi pulverizada para que fosse usada na etapa seguinte, no espectrômetro Raman.

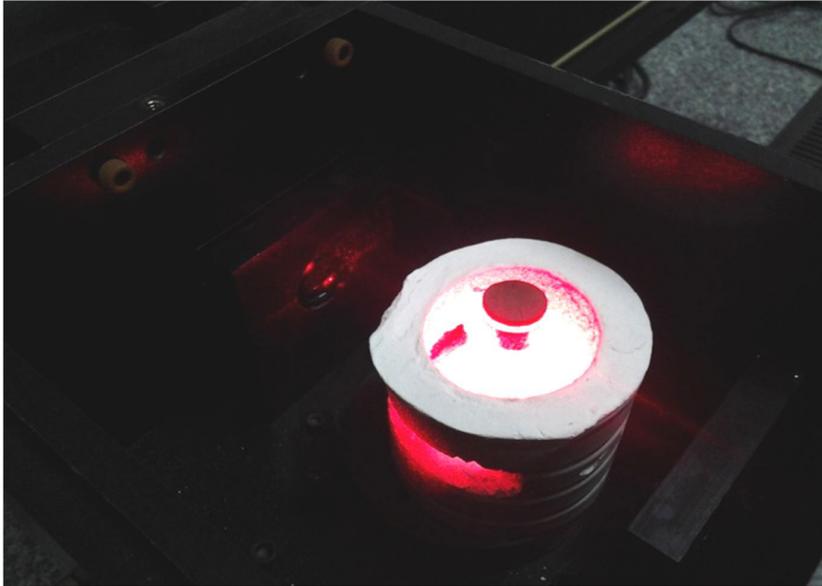
## **2.2 Espectroscopia Raman**

A realização dos experimentos de espectroscopia Raman para as três amostras transcorreu de modo igual, tal como descrito a seguir.

Após a obtenção do pó, através da maceração dos reagentes recristalizados, o pó foi acondicionado em porta-amostras, feitos de vidro no formato de "vidros de vacina", até o nível necessário à realização do teste.

Para o estudo do aumento da temperatura, os porta-amostras foram colocados em um *forno resistivo*, adaptável ao equipamento Raman, com

controle digital de temperatura e precisão de  $\pm 1\text{K}$ . A Figura 2.3 mostra o sistema de testes montado no suporte de amostras do espectrômetro Raman.



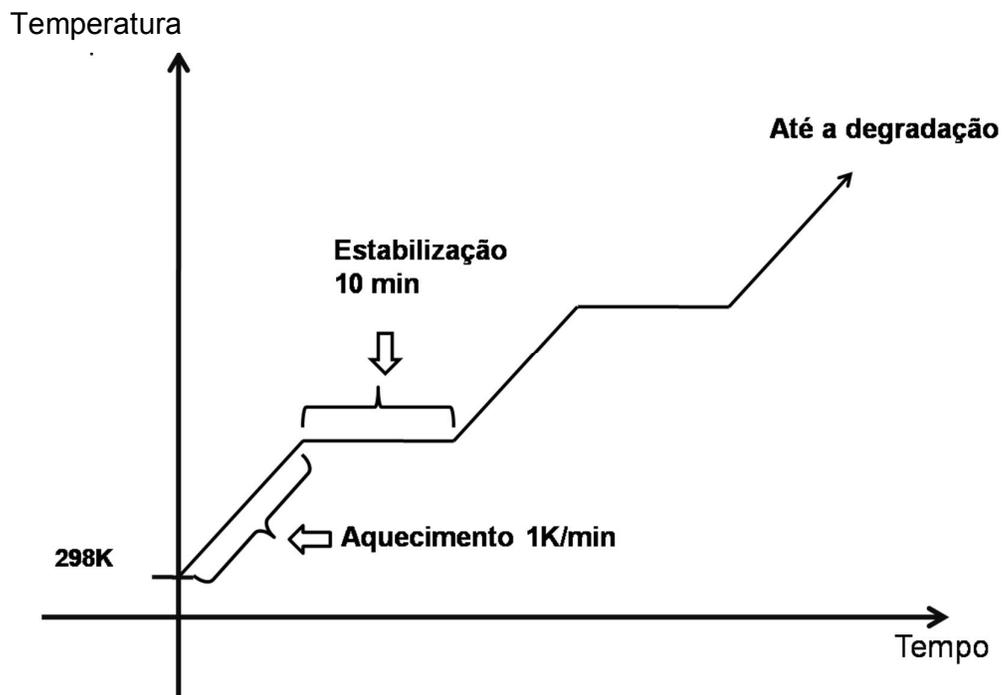
**Figura 2.3: Porta-amostra “vidro de vacina” contendo L-treonina disposto no casulo termo resistente do forno resistivo.**

Para a obtenção dos espectros Raman foi utilizado um espectrômetro Raman da marca *Pricenton Instruments* com três estágios, equipado com CCD (*Charge Coupled Device*) modelo *PRIXIS 256*, com resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ , e também equipado com *laser* de Hélio-Neônio, de comprimento de onda de  $632,8\text{ nm}$  e potência de  $75\text{mW}$ . A Figura 2.4 mostra o equipamento.



**Figura 2.4: Espectrômetro Raman *Pricenton Instruments* com *Laser HeNe* de 75mW e comprimento de onda de 632,8 nm**

O aquecimento das amostras foi feito a partir da temperatura ambiente até a degradação da sua estrutura cristalina, para assim ser possível o estudo da evolução das suas bandas Raman neste intervalo de temperatura. O aumento de temperatura foi feito com rampa de aumento de aproximadamente 1K por minuto, e os testes Raman foram feitos, a partir da temperatura ambiente, com aquecimento de 10K, obedecendo um período de aproximadamente 10 minutos para estabilização e distribuição homogênea da temperatura na amostra. Com as temperaturas de degradação das amostras em torno de 420-480K, para cada amostra foram realizados aproximadamente de 14 a 16 medidas. O método de aquecimento das amostras está descrito a seguir na Figura 2.5.



**Figura 2.5: Gráfico resumido do método de aquecimento das amostras**

Para as amostras de L-alanina foi usado um tempo de exposição do CCD de 60 segundos, o mesmo para a L-treonina. A taurina teve um tempo de exposição de 40 segundos para cada espectro obtido. Para a obtenção de espectros com boa leitura e baixo ruído, foi necessário apenas uma repetição de leitura do CCD.

### 2.3 Difração de Raios-X

Para a caracterização das amostras de L-alanina, L-treonina e taurina foi usado um difratômetro de raios-X Rigaku modelo Miniflex II, com eletrodo de  $\text{CuK}\alpha$ , de comprimento de onda 0,1542 nm, de  $0^\circ$  a  $80^\circ$ , de geometria *Bragg*  $2\theta$ . As amostras foram submetidas à difração de raios-X pulverizadas.

## 2.4 Análise Térmica

As amostras foram submetidas a análises térmicas termogravimétricas (TG) em um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60, com fluxo de  $100\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , e em equipamento de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) da marca Shimadzu com cadinho de alumínio como referência.

### Capítulo 3

## CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

### 3.1 Caracterização por espectroscopia Raman

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram espectros Raman, a 298 K, da L-alanina, L-treonina e taurina, respectivamente. A caracterização Raman se dá através da comparação entre os modos vibracionais das amostras com espectros Raman contidos na literatura.

Para a L-alanina, as bandas abaixo de  $180\text{ cm}^{-1}$  são relacionados aos modos externos, como  $111\text{ cm}^{-1}$ ,  $118\text{ cm}^{-1}$ ,  $142\text{ cm}^{-1}$ ,  $164\text{ cm}^{-1}$ . Bandas associadas a modos internos aparecem com frequência em  $290\text{ cm}^{-1}$  (deformação CCNC),  $297\text{ cm}^{-1}$  (torção do  $\text{CH}_3$ ),  $326$  e  $403\text{ cm}^{-1}$  (deformação CCNC),  $486\text{ cm}^{-1}$  (torção do  $\text{NH}_3$ ),  $535\text{ cm}^{-1}$  (*rocking* do  $\text{CO}_2$ ) e  $654\text{ cm}^{-1}$  (*wagging* do  $\text{CO}_2$ ),  $780\text{ cm}^{-1}$  (*bending*  $\text{CO}_2$ ),  $857\text{ cm}^{-1}$ ,  $928\text{ cm}^{-1}$ ,  $1020$  e  $1029\text{ cm}^{-1}$  (modo externo de segunda ordem),  $1053\text{ cm}^{-1}$  (*stretching* do CN) e  $1154\text{ cm}^{-1}$  (*rocking* do  $\text{NH}_3$ ), observados [20] [21].

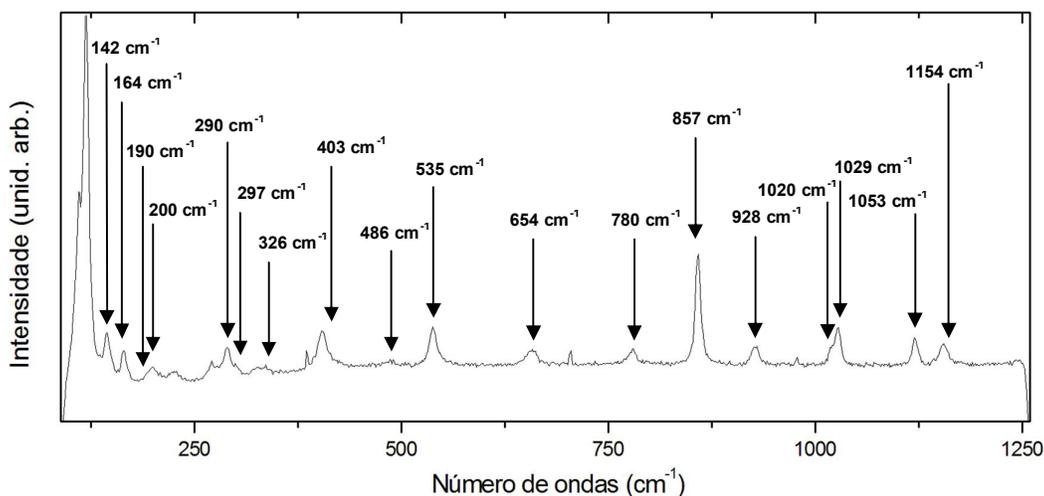
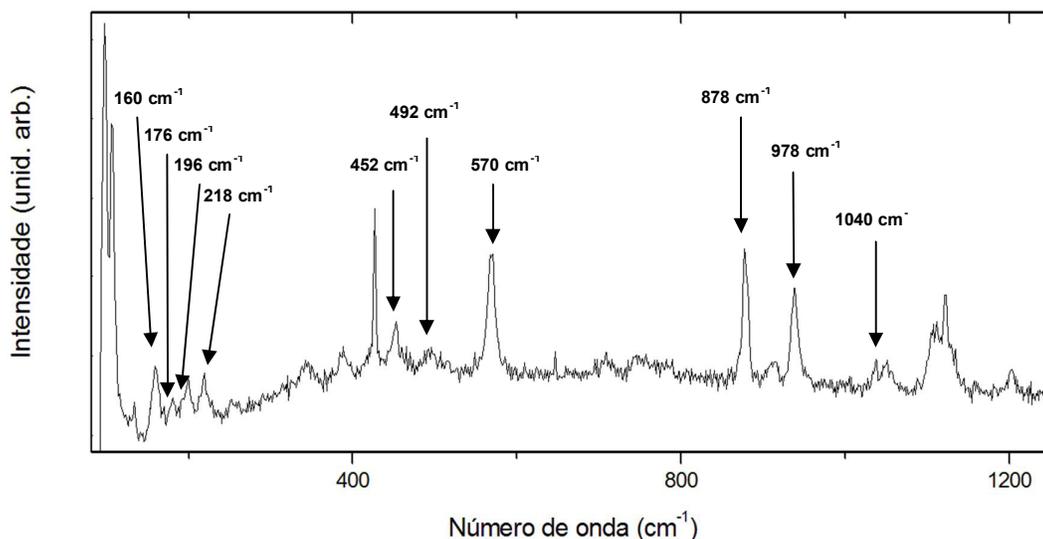


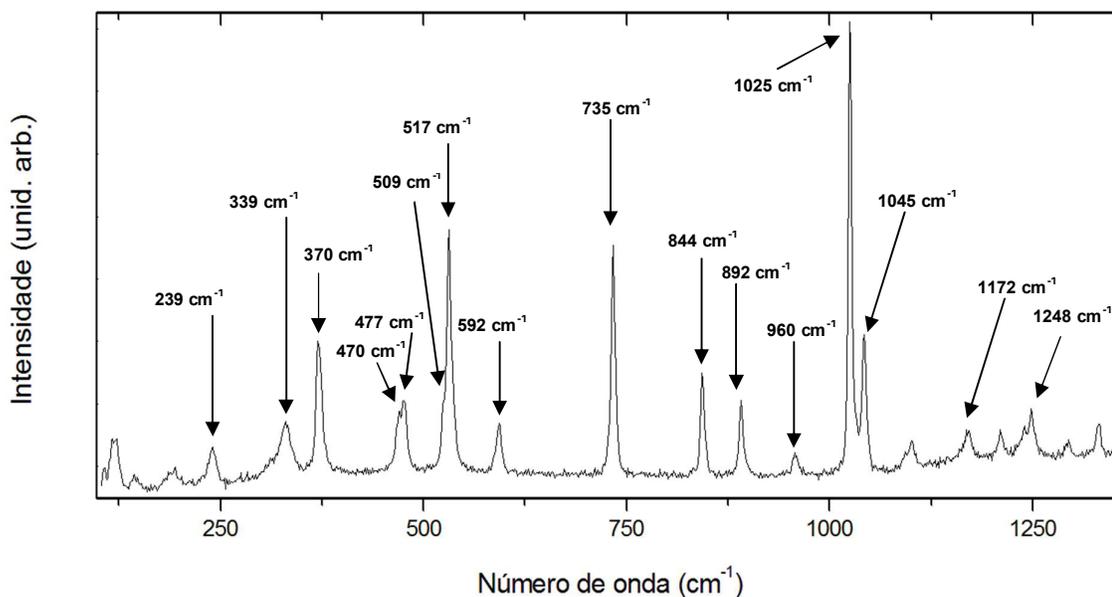
Figura 3.1. Espectro Raman da L-alanina a 298K

Para a L-treonina, as bandas a  $160$ ,  $176$  e  $198$   $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados aos modos externos. As bandas a  $452$   $\text{cm}^{-1}$  (deformação CC),  $495$   $\text{cm}^{-1}$  (torção do  $\text{NH}_3$ ),  $570$   $\text{cm}^{-1}$  (*rocking* do  $\text{CO}_2$ ) são observadas [22]. Bandas correlacionadas ao *stretching* do CCN  $878$   $\text{cm}^{-1}$  e ao *stretching* CC  $978$   $\text{cm}^{-1}$  e ao *stretching* do C com N do grupo amino em  $1040$   $\text{cm}^{-1}$  estão associadas a modos internos[23].



**Figura 3.2. Espectro Raman da L-treonina a 298K**

Para a taurina, as bandas em  $239$   $\text{cm}^{-1}$  (*bending* do NCC),  $339$   $\text{cm}^{-1}$  (torção do CSH),  $369$   $\text{cm}^{-1}$  (*stretching* do NCC),  $470$   $\text{cm}^{-1}$  e  $477$   $\text{cm}^{-1}$  (torção do  $\text{NH}_3$ ),  $509$  e  $517$   $\text{cm}^{-1}$  e  $592$   $\text{cm}^{-1}$  (*antisymmetric stretching* do  $\text{SO}_3$ ),  $735$   $\text{cm}^{-1}$  (*rocking* do  $\text{CH}_2$ ),  $844$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $892$   $\text{cm}^{-1}$  e  $960$   $\text{cm}^{-1}$  (*antisymmetric stretching* do  $\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $1172$   $\text{cm}^{-1}$  (*rocking*  $\text{NH}_3$ )  $1248$   $\text{cm}^{-1}$  (*wagging* do  $\text{CH}_2$ ) são observadas [24] [25].

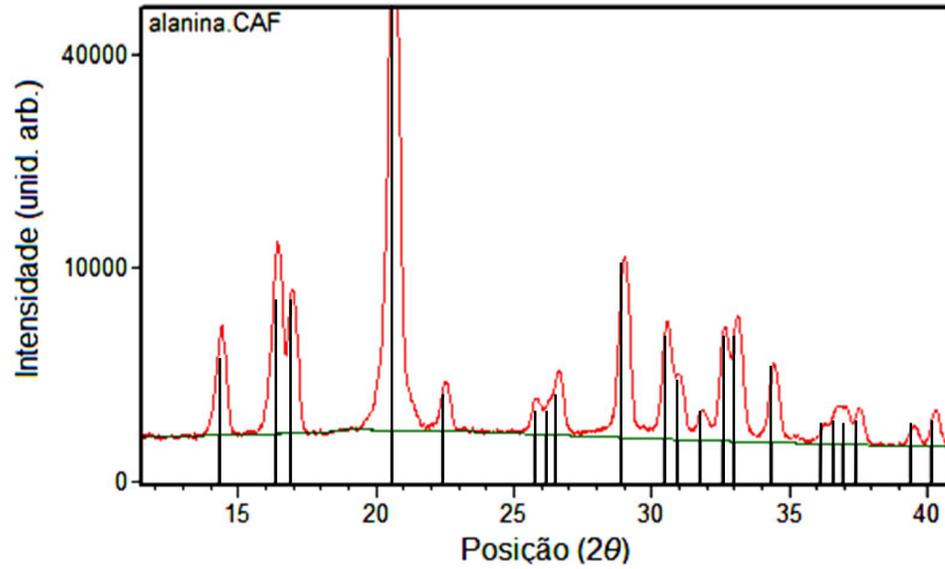


**Figura 3.3. Espectro Raman da taurina a 298K**

### 3.2 Caracterização por difração de raios-X

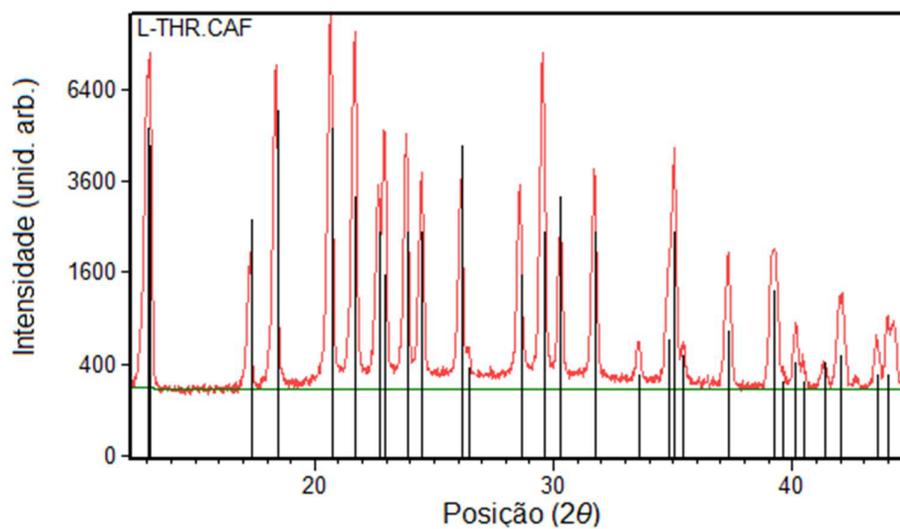
As Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 mostram os difratogramas obtidos para a L-alanina, a L-treonina e a taurina, respectivamente. Os difratogramas obtidos são comparados com o banco de dados do *ICDD (International Centre for Diffraction Data)*, o *PDF (Powder Diffraction Files)*. A semelhança dos difratogramas é observada para os três casos, de forma satisfatória, caracterizando assim o material.

Para a L-alanina, a caracterização por difração de raios-x mostrou um sistema cristalino ortorrômbico, com grupo espacial  $P2_12_12_1$ , com parâmetros de rede, em ângstroms,  $a=6,0310 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,3510 \text{ \AA}$ , e  $c = 5,7820 \text{ \AA}$ , com todos os ângulos em  $90^\circ$ . As informações constam na ficha N° 28-1508:PDF.



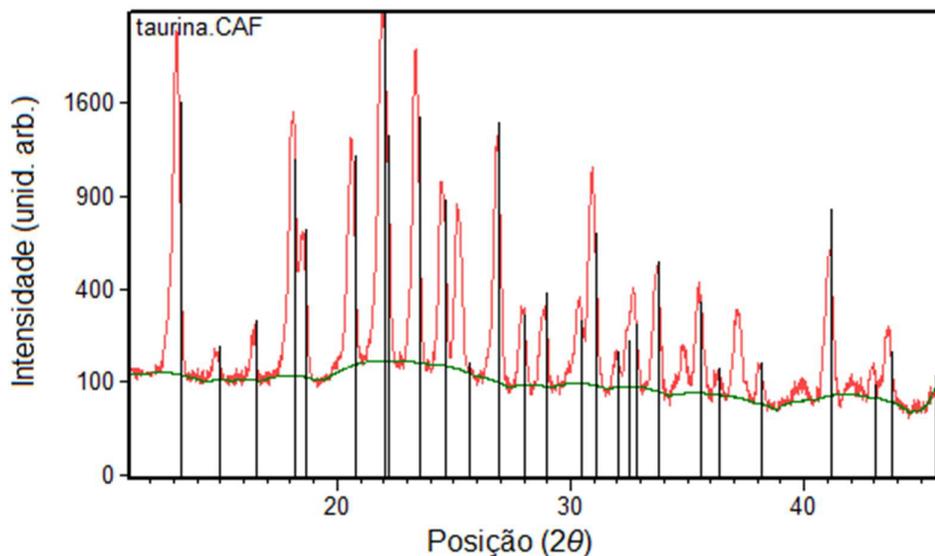
**Figura 3.4. Difratograma da L-alanina**

Para a L-treonina, a caracterização por difração de raios-x mostrou um sistema cristalino ortorrômbico, com grupo espacial  $P2_12_12_1$ , com parâmetros de rede, em ângstrons,  $a=7,7380 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,6250 \text{ \AA}$ , e  $c = 5,1370 \text{ \AA}$ , com todos os ângulos em  $90^\circ$ . As informações constam na ficha N° 32-1923:PDF.



**Figura 3.5. Difratograma da L-treonina**

Para a taurina, a caracterização por difração de raios-x mostrou um sistema cristalino monoclinico, com grupo espacial  $P2_1/a$ , com parâmetros de rede, em ângstroms,  $a=7,9250 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,6400 \text{ \AA}$ , e  $c = 5,2780 \text{ \AA}$ , com os ângulos  $\alpha$  e  $\gamma$  em  $90^\circ$ , e  $\beta$  em  $94,09^\circ$ . As informações constam na ficha N° 31-1914:PDF.



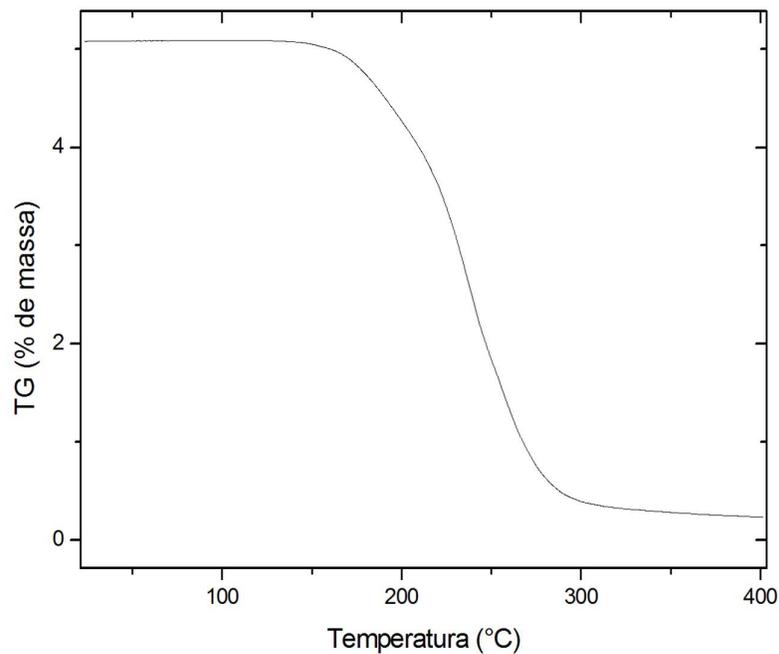
**Figura 3.6. Difratograma da taurina**

### 3.3 Caracterização térmica

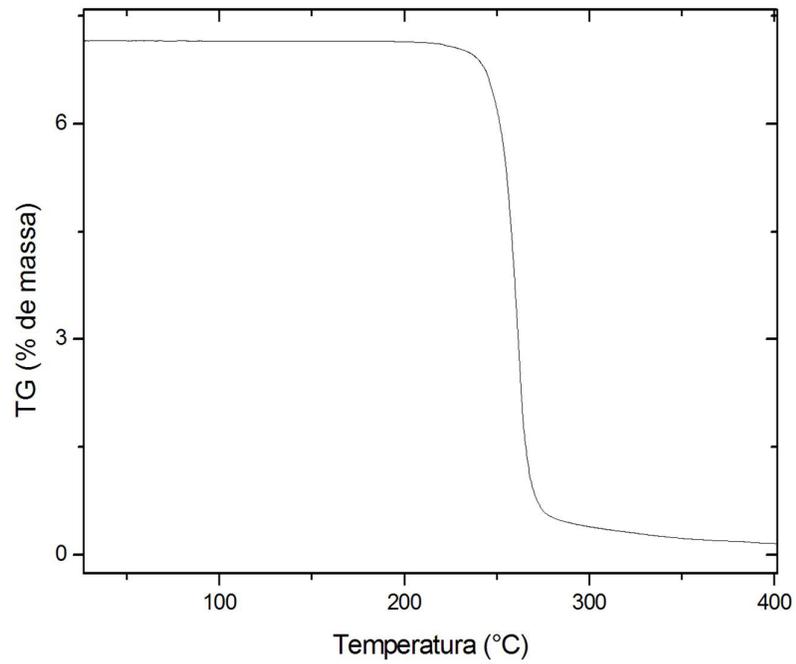
As Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 mostram os testes de TG (termogravimetria) realizados com a L-alanina, a L-treonina e a taurina, respectivamente. A L-alanina tem seu processo de decomposição iniciado em torno de  $155^\circ\text{C}$  e mostra sua total decomposição em aproximadamente  $295^\circ\text{C}$ . A L-treonina tem seu processo de decomposição iniciado em  $240^\circ\text{C}$  e mostra sua total decomposição em aproximadamente  $270^\circ\text{C}$  e a taurina inicia em torno de  $340^\circ\text{C}$  e tem sua total decomposição em aproximadamente  $398^\circ\text{C}$ . Observa-se

que a ordem de decomposição das amostras é mantido, onde primeiro se decompõe a L-treonina, em uma temperatura maior a L-alanina e, em uma temperatura maior entre as três, a taurina. Os dados estão coerentes com a literatura [3] [26] [23].

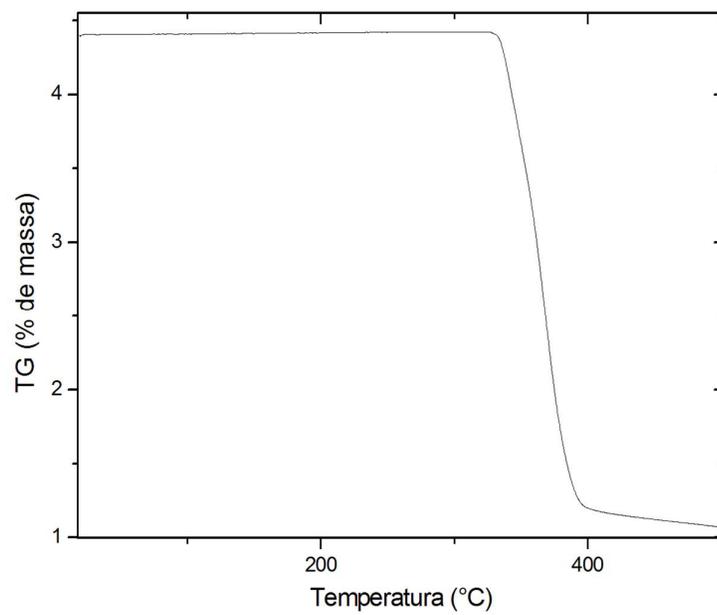
A Figura 3.10 mostram as análises de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) para as três amostras. Observou-se que não há nenhuma transição de fase da temperatura ambiente até a temperatura na faixa de 200°C (473 K), o que também foi observado no experimento Raman.



**Figura 3.7. Termogravimetria (TG) da L-alanina**



**Figura 3.8. Termogravimetria (TG) da L-treonina**



**Figura 3.9. Termogravimetria (TG) da taurina**

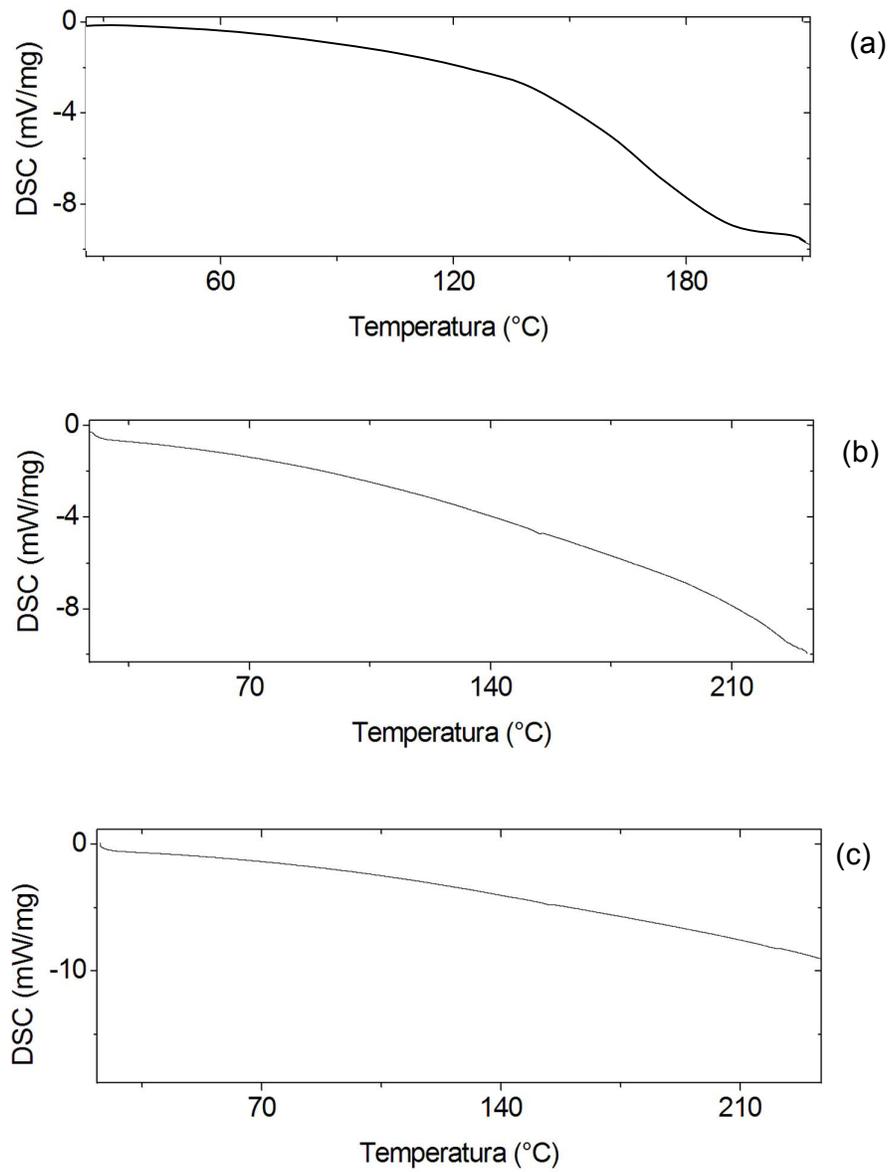


Figura 3.10. análises de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) da (a) L-alanina, (b) L-treonina e (c) taurina.

## Capítulo 4

### RESULTADOS

Os espectros obtidos pela espectroscopia Raman estão mostrados na Figura 4.1, Figura 4.2 e na Figura 4.3. Os gráficos foram produzidos a partir dos espectros Raman, e são colocados, de forma ascendente, os espectros obtidos com o aumento de temperatura. Foram utilizados cinco espectros em cada gráfico, de forma a abranger o intervalo de temperatura utilizado que mantivesse a mínima condição de leitura e ajuste. Para as temperaturas acima das máximas mostradas para cada amostra, os espectros se tornavam indefinidos, denotando perda da estrutura cristalina.

Como esperado, observou-se durante os testes que a estrutura cristalina dos aminoácidos se desfaz antes da temperatura de degradação observada em experimentos anteriores[27] [3]. A temperatura de cada espectro é mostrada ao lado de cada curva, em *kelvins*. Os picos *A* e *B* são relacionados aos modos externos dos cristais de L-alanina, L-treonina e taurina. Observa-se uma diminuição no número de onda dessas bandas para as três amostras, em relação ao aumento da temperatura durante o teste.

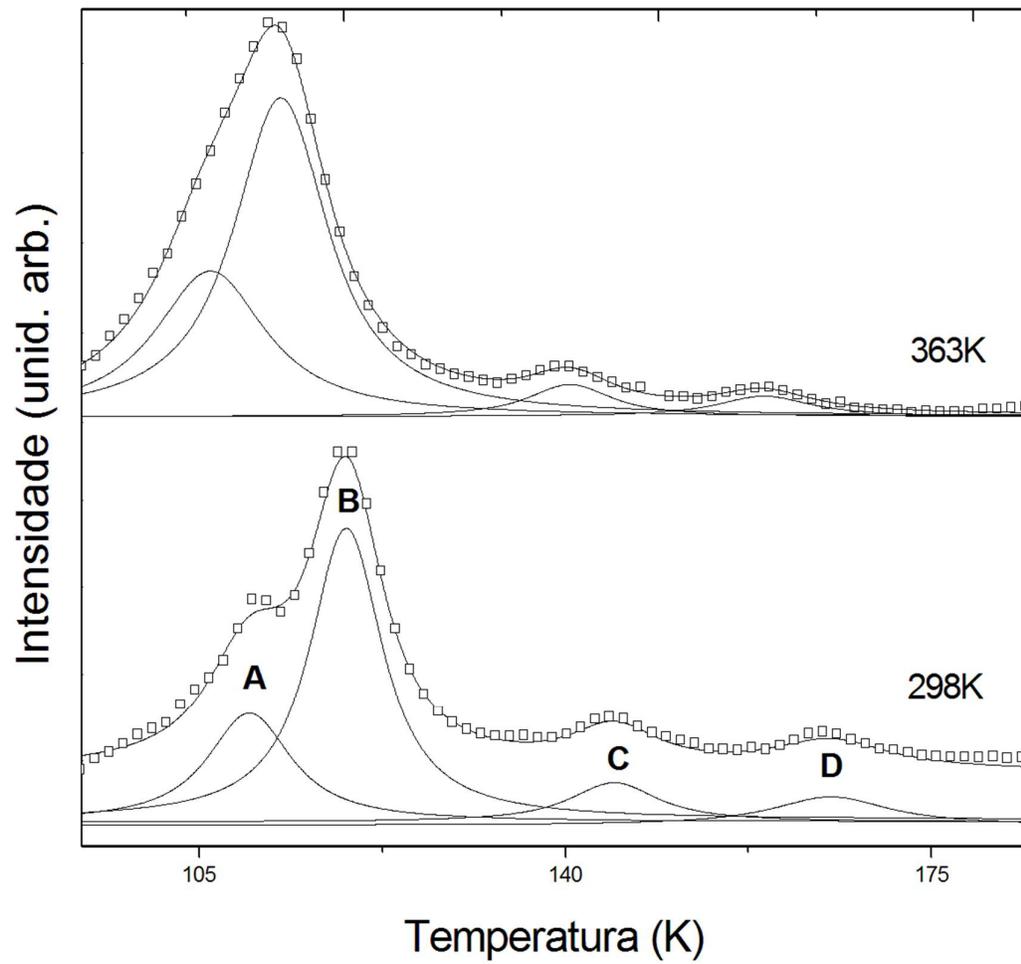


Figura 4.1: Espectro Raman do pó de aminoácido L-alanina no intervalo espectral entre 100 e 180  $\text{cm}^{-1}$  para duas temperaturas.

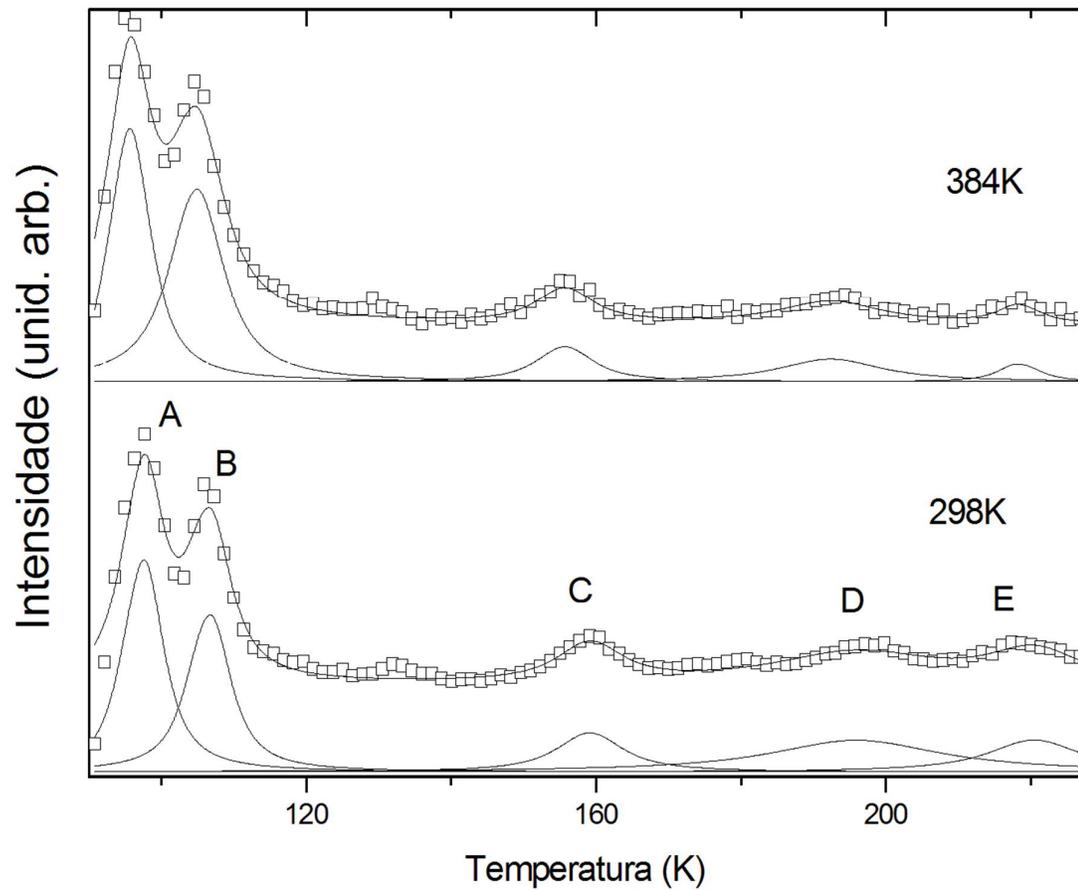
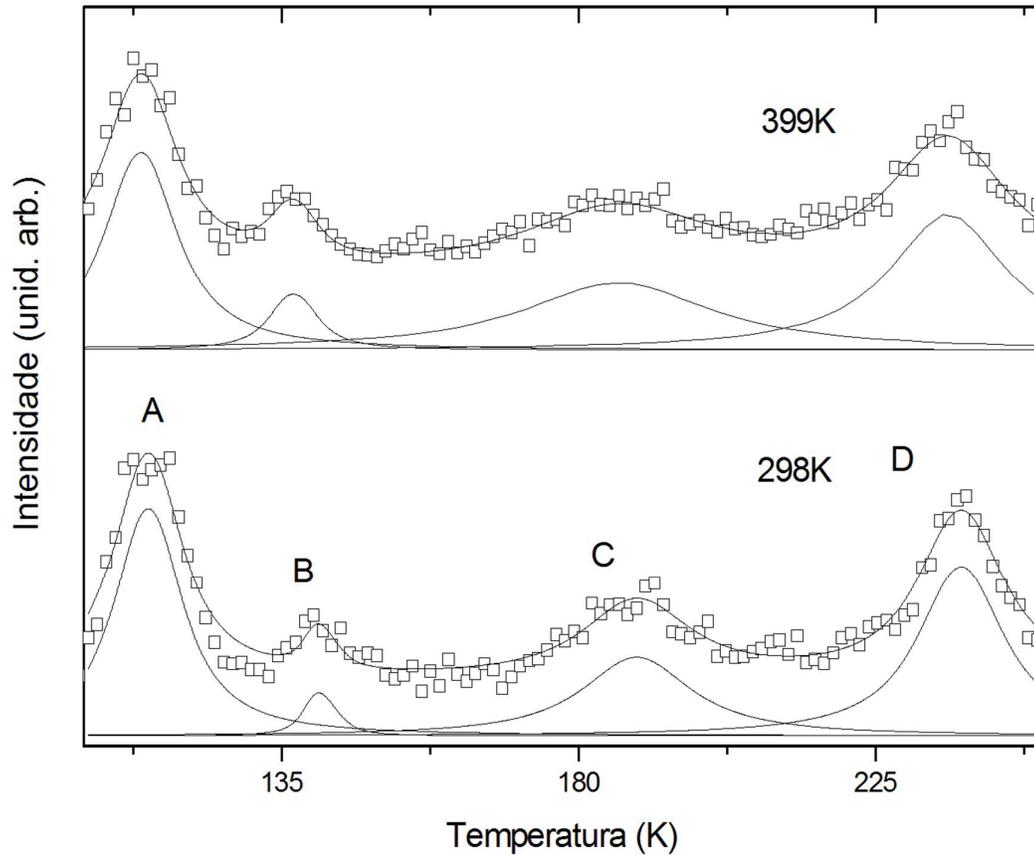
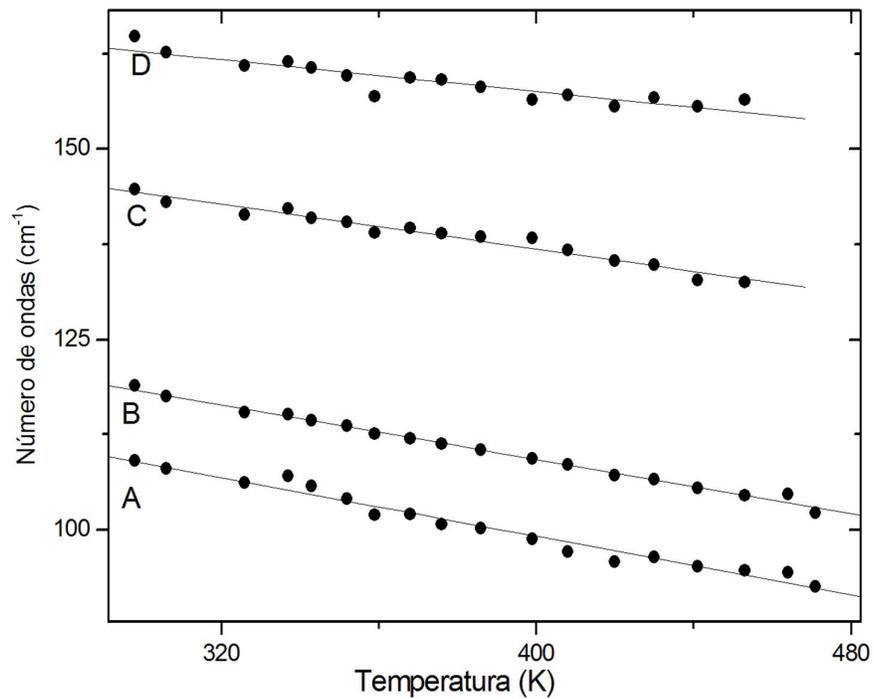


Figura 4.2: Espectro Raman do pó de aminoácido L-treonina no intervalo espectral entre 90 e 225 cm<sup>-1</sup> para duas temperaturas.



**Figura 4.3: Espectro Raman do pó de aminoácido taurina no intervalo espectral entre 110 e 248  $\text{cm}^{-1}$  para duas temperaturas.**

A variação do número de onda das bandas Raman pode ser expressa como uma função linear da temperatura, como mostrado nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Os gráficos abaixo foram produzidos a partir do ajuste dos espectros Raman de cada amostra. Nestes gráficos é possível observar a tendência à diminuição do número de onda da posição do centro de cada pico tomado, à medida que a temperatura das amostras aumenta. Cada grupo de pontos de cada pico estudado passou por um ajuste linear, e nos três casos possuía inclinação negativa.



**Figura 4.4:** gráfico dos números de onda dos modos Raman da L-alanina na região espectral de 80 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

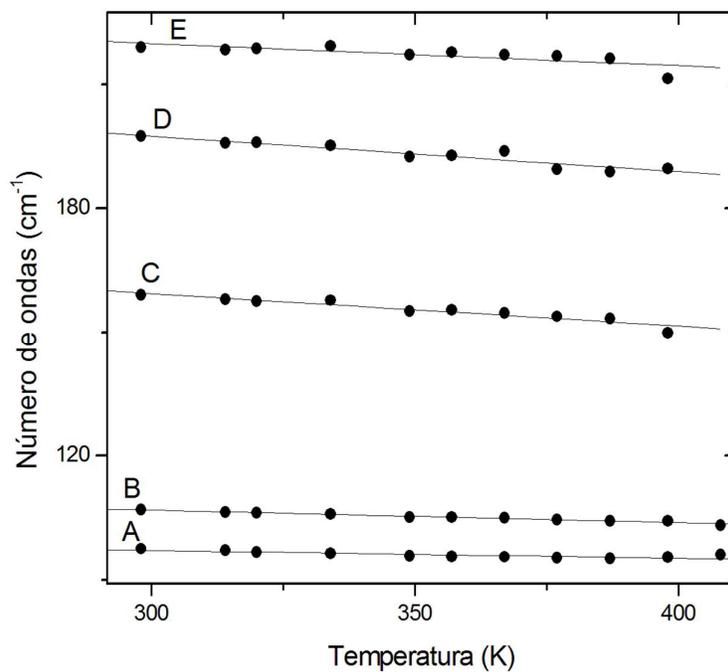


Figura 4.5: gráfico dos números de onda dos modos Raman da L-treonina na região espectral de 90 a 220  $\text{cm}^{-1}$ .

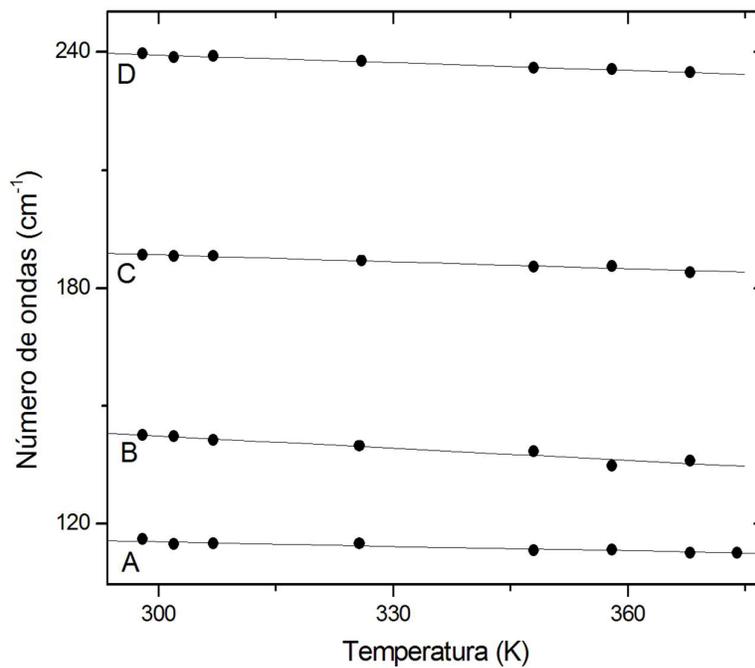


Figura 4.6: gráfico dos números de onda dos modos Raman da taurina na região espectral de 110 a 245  $\text{cm}^{-1}$ .

Os valores dos coeficientes angulares da variação do número de onda em função da temperatura estão nas Tabelas 4.1 e 4.2. A L-alanina apresenta um coeficiente angular maior que a L-treonina, na ordem de cinco vezes maior em seu pico A e três vezes maior em seu pico B. A L-alanina também apresenta um coeficiente angular maior do que a taurina, cerca de 20% maior em seu pico A e aproximadamente duas vezes e meio maior em seu pico B.

Tabela 4.1 – Coeficiente angular das funções lineares

<i>Amostra</i>	<i>Coeficiente angular (d<math>\omega</math>/dT)</i>	
	<i>Pico A</i>	<i>Pico B</i>
L-alanina	-0.096	-0.089
L-treonina	-0.020	-0.031
Taurina	-0.079	-0.037

Tabela 4.2 – Posição inicial dos picos a temperatura ambiente e coeficiente angular, relacionando posição do pico com aumento de temperatura.

L-alanina		L-treonina		taurina	
$\omega(298K)$	$d\omega/dT$ (cm <sup>-1</sup> /K)	$\omega(298K)$	$d\omega/dT$ (cm <sup>-1</sup> /K)	$\omega(298K)$	$d\omega/dT$ (cm <sup>-1</sup> /K)
109 (A)	- 0,096	97 (A)	- 0,02	116 (A)	-0,08
119 (B)	- 0.089	107 (B)	-0,03	142 (B)	-0,037
145 (C)	- 0,073	161 (C)	- 0,08	188 (C)	-0,06
165 (D)	- 0,052	197 (D)	-0,086	239 (D)	-0,064
		219 (E)	-0,054		

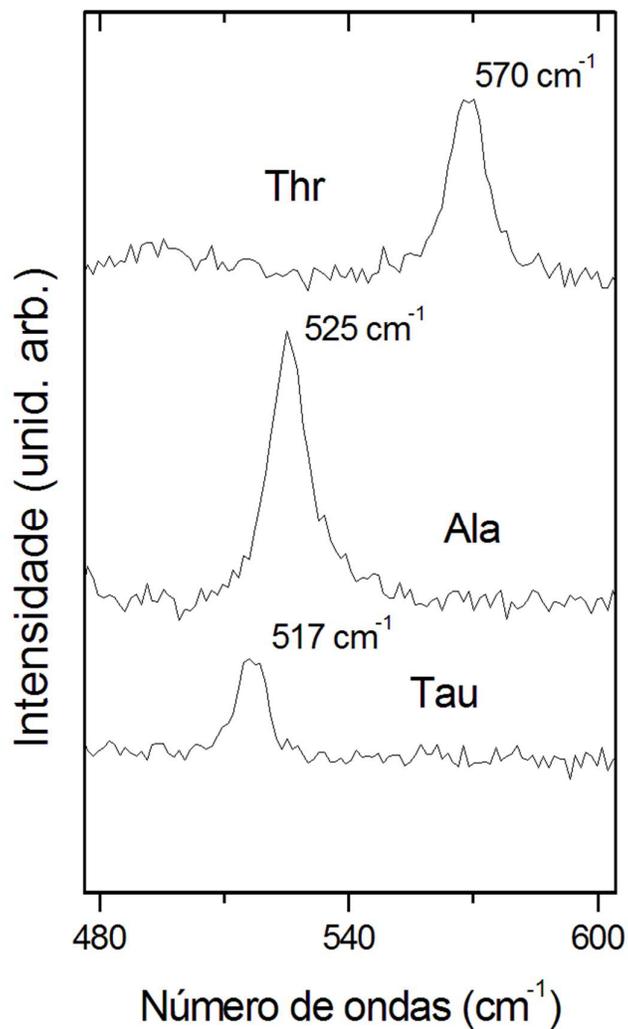
Observando essas medidas, pode-se afirmar que as ligações de hidrogênio da L-alanina sofrem uma maior influência do aumento de

temperatura, enfraquecendo mais rapidamente do que as ligações da L-treonina e da taurina, apesar da L-alanina possuir ligações de hidrogênio mais curtas, deste modo, mais fortes [3].

No caso da L-alanina, o coeficiente angular maior pode ser interpretado como caminho ou rota para uma baixa temperatura de decomposição térmica, quando comparado com a taurina, que apresenta ligações de hidrogênio mais fracas.

Foi também realizado uma comparação do comportamento de modos internos dos três cristais de aminoácidos. Nessa parte, foi estudada a evolução da largura de linha a meia altura, em relação ao aumento de temperatura. A Figura 4.7 contém os picos escolhidos para o estudo comparativo. Para a escolha dos picos foi levado em consideração a necessidade de que haja picos aproximadamente na mesma região de número de onda, sem bandas sobrepostas e que se mantivessem legíveis durante todo o intervalo de temperatura dos testes.

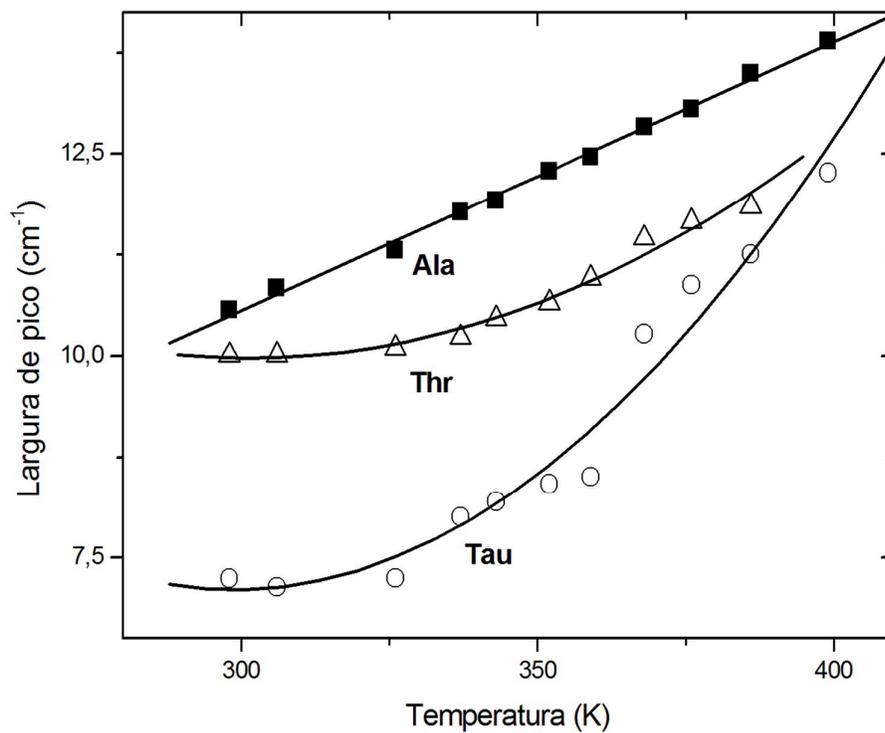
Da L-alanina foi estudado o pico situado a  $525\text{ cm}^{-1}$ , que é relacionado ao *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ . A banda situada a  $570\text{ cm}^{-1}$  da L-treonina também é atribuída ao *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ . A banda situada a  $517\text{ cm}^{-1}$  da taurina é atribuída ao *stretching* do  $\text{SO}_3^-$  [28]. A posição dos picos a 298K e o modo vibracional de cada um está descrita na Tabela 4.3. O comportamento da evolução das larguras de pico a meia altura das bandas Raman dos cristais de L-alanina, L-treonina e taurina, relacionado com o aumento de temperatura das amostras, está descrito na Figura 4.8. A evolução das bandas estudadas, em cada amostra, pode ser observada nas Figuras 4.9, para a L-alanina, 4.10, para a L-treonina, e 4.11, para a taurina.



**Figura 4.7:** Posição das bandas Raman da L-alanina (Ala), L-treonina (Thr) e taurina (Tau) a temperatura ambiente.

Tabela 4.3 – Posição inicial dos picos a temperatura ambiente.

<b>Cristal</b>	<b>Posição do pico (cm<sup>-1</sup> a 298K)</b>	<b>Modo vibracional</b>
L-alanina	525	$r(\text{CO}_2)^-$
L-treonina	570	$r(\text{CO}_2)^-$
Taurina	517	$\nu(\text{SO}_3)^-$



**Figura 4.8:** Evolução das bandas Raman da L-alanina (Ala), L-treonina (Thr) e taurina (Tau) com aumento de temperatura, relacionando largura do pico, em número de onda, e temperatura, em kelvin.

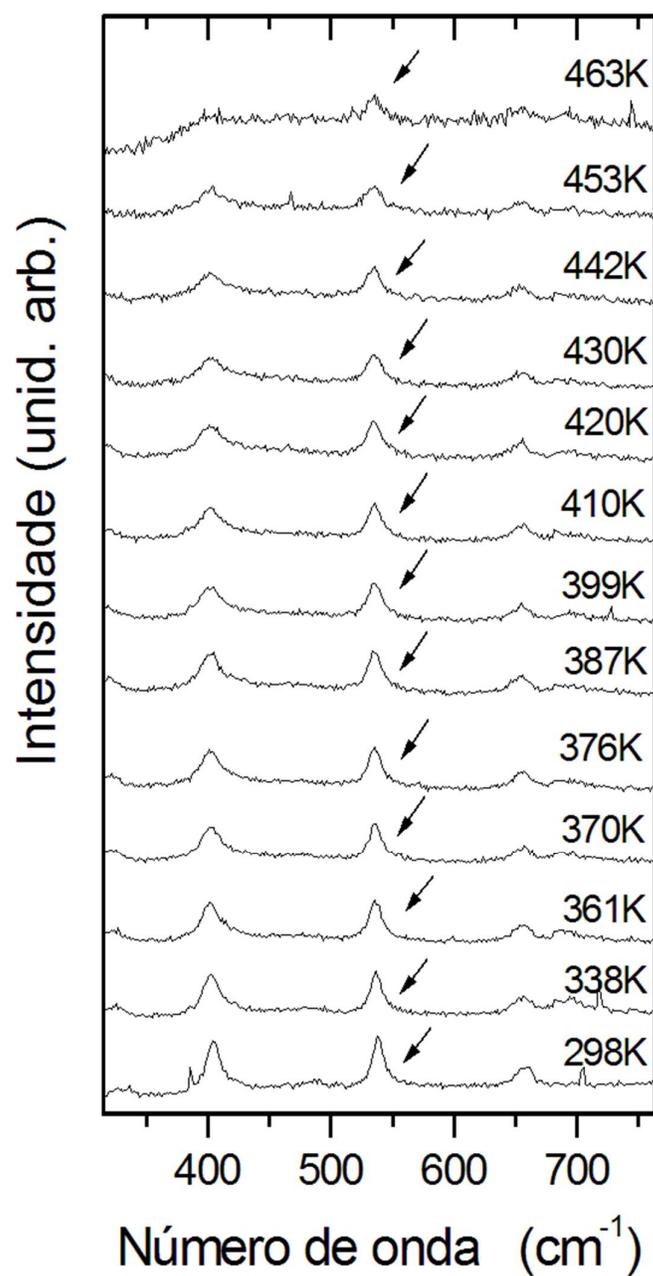


Figura 4.9: Evolução da banda Raman da L-alanina, situada a 535 cm<sup>-1</sup> em 298K, em função da temperatura.

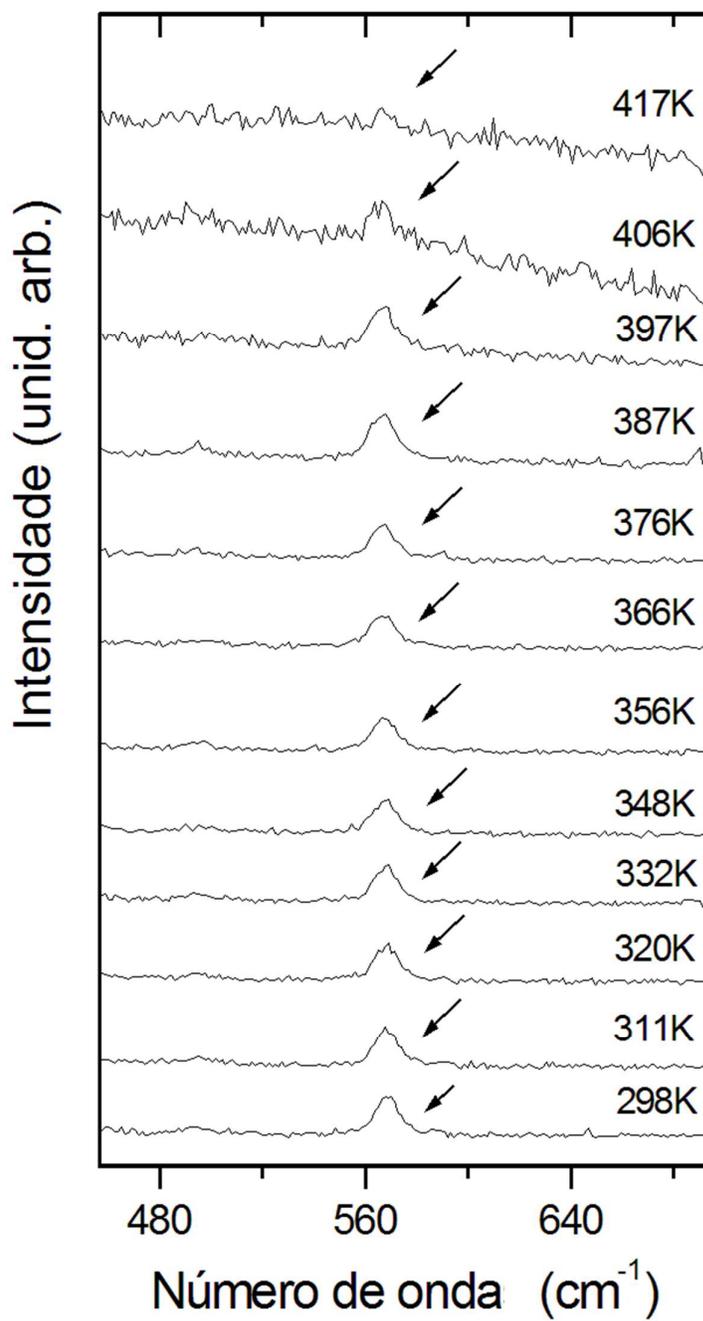


Figura 4.10: Evolução da banda Raman da L-treonina, situada a 570 cm<sup>-1</sup> em 298K, em função da temperatura.

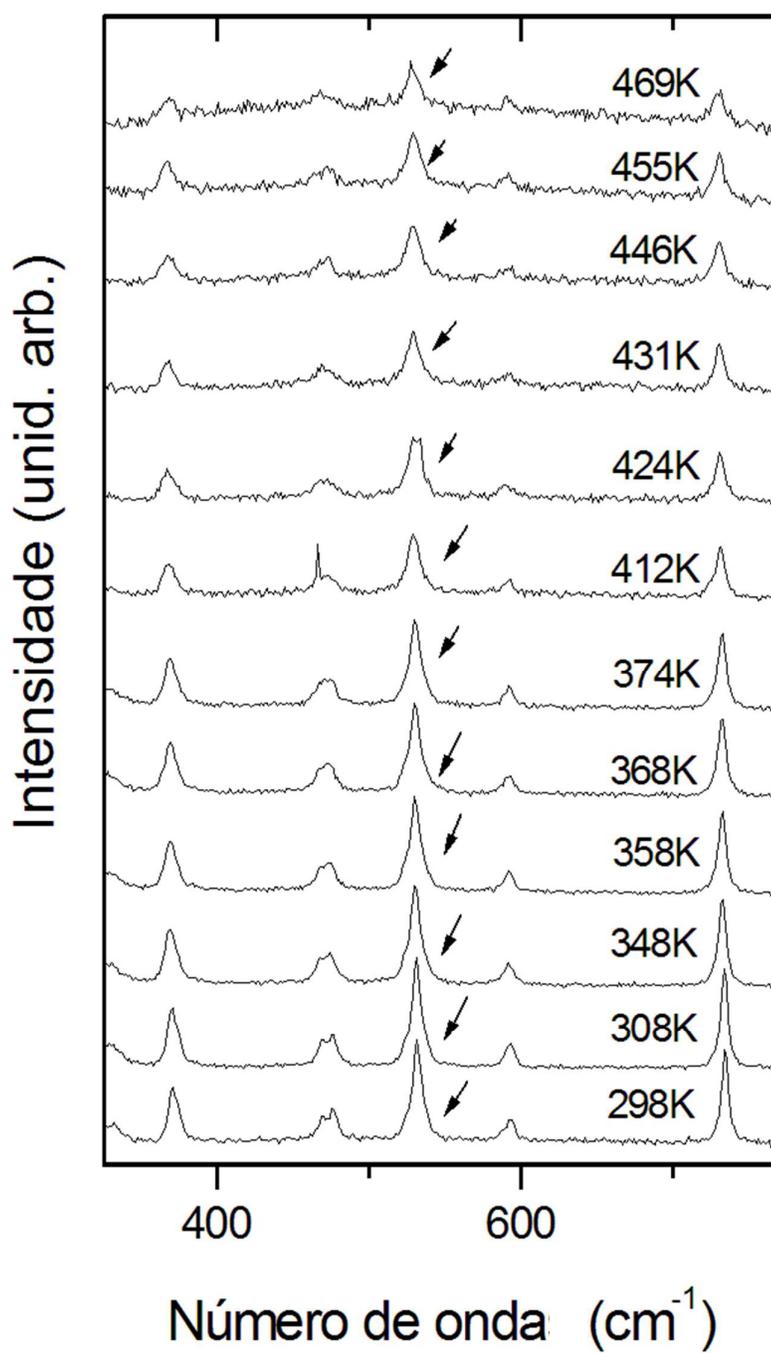


Figura 4.11: Evolução da banda Raman da taurina, situada a 517 cm<sup>-1</sup> em 298K, em função da temperatura.

## Capítulo 5

### DISCUSSÕES

As análises térmicas mantiveram a ordem de decomposição das amostras de L-alanina, L-treonina e taurina que constam na literatura [3]. Quando submetidas a aumento de temperatura, a L-treonina tem sua total decomposição em torno de 270°C, em seguida, a L-alanina tem sua decomposição em torno de 300°C e por último a taurina tem sua decomposição em torno de 398°C. A estabilidade térmica dos três aminoácidos pode ser observada a partir dos dados da análise termogravimétrica (TG) e *Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

A L-alanina, apesar de possuir temperatura de decomposição mais alta do que a L-treonina, começa a se decompor a uma temperatura menor do que a L-treonina e a taurina, em aproximadamente 158°C, observados nas curvas de TG e DSC, mostrando assim uma menor estabilidade térmica, comparativamente. Esta baixa estabilidade da L-alanina é reforçada pelos experimentos Raman, onde o espectro a partir da temperatura de 463K (165°C) se tornam ilegíveis.

A L-treonina, apesar de se decompor a uma temperatura mais baixa, mantém-se estável em um maior intervalo de temperatura do que a L-alanina, começando a se decompor muito próximo da temperatura de decomposição total, 270°C. As curvas das análises de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) não mostram picos de nenhuma natureza antes da temperatura de decomposição. Este fato reforça o grande potencial do uso da L-treonina como gerador de segundo harmônico em dispositivos.

Quanto ao Raman, a diminuição do número de onda referente aos modos vibracionais externos com o aumento da temperatura denota um enfraquecimento nessas ligações. Contudo, no caso da L-alanina há um enfraquecimento mais acentuado, explicitado pelo maior coeficiente angular da função linear do número de onda em relação a temperatura.

Este maior coeficiente pode ser interpretado como sendo um indicador do caminho ou rota de degradação. Este enfraquecimento maior das ligações da L-alanina em relação a L-treonina e taurina se relaciona com o fato da L-alanina possuir uma temperatura de degradação mais baixa do que a taurina, apesar de a L-alanina possuir ligações de hidrogênio mais fortes.

Este maior coeficiente angular mostra um forte comportamento anarmônico das ligações zwitteriônicas no cristal de L-alanina em comparação a L-treonina e taurina, quando submetido a um aumento de temperatura. A alta anarmonicidade das ligações zwitteriônicas da L-alanina podem ser interpretadas como um acelerador do processo de degradação. Este processo de degradação acelerado pela anarmonicidade pode ser associado ao fato de que a temperatura de degradação da L-alanina é menor, em relação a taurina, apesar da L-alanina possuir pontes de hidrogênio mais curtas, o que faria se esperar uma temperatura de degradação maior. A degradação da L-alanina, que ocorre próximo a temperatura de 570K, é menor que a temperatura da taurina, que ocorre próximo a 610K[3].

A temperatura de degradação da L-alanina, de aproximadamente 570K quando comparada com a L-treonina, de 550K, é maior. Contudo este comportamento pode ser associado ao fato de que a L-treonina possui uma ponte de hidrogênio mais distante que as demais, com 2,917 Å, sendo este um fator estrutural que acelera a degradação do material [3] [29].

A partir do estudo dos modos internos foi possível observar uma evidência da hierarquia da anarmonicidade. Sendo os grupos  $\text{CO}_2^-$ , da L-alanina e L-treonina, e o  $\text{SO}_3^-$  da taurina, participantes das interações de pontes de hidrogênio dos cristais de aminoácidos, a sua observação é parte fundamental para o entendimento do comportamento destas ligações intermoleculares.

A partir do estudo da largura de linha a meia altura das bandas Raman dos modos internos dos cristais de L-alanina, L-treonina e taurina foi possível fazer o ajuste que mais se adequasse ao formato da curva. Para a L-alanina, foi observado que um ajuste linear se adequaria melhor, sendo isto uma

característica de comportamento anarmônico. Já para a L-treonina e taurina, um ajuste não-linear foi necessário.

A variação do número de onda com a temperatura (*wavenumber shift*) possui duas componentes, uma é componente de dilatação, e outra é componente de anarmonicidade [30]. De acordo com a expansão térmica, realizada nos trabalhos anteriores, a taurina deveria possuir um maior coeficiente angular se fosse só o termo de expansão térmica a influenciar na variação do número de onda [3]. Porém, como há um componente anarmônico na variação de número de onda com a temperatura, aliado ao fato já descrito na literatura de que a L-alanina possui um forte comportamento anarmônico [31], maior do que os outros dois cristais, nos faz concluir que o componente anarmônico domina o processo de decomposição térmica.

## REFERÊNCIAS

1. MORENO, A. J. D. et al. Low-temperature Raman spectra of monohydrated L-asparagine crystals. **J. Raman Spectrosc.**, v. 35, p. 236, 2004.
2. LIMA-JÚNIOR, J. A. et al. High pressure Raman spectra of L-methionine crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 1356, 2008.
3. LIMA, R. J. C.; SANTOS JÚNIOR, E. C. Thermal study of L-alanine, L-threonine, and taurine crystals. **Journal of Thermal Analytical Calorimetry**, p. 627-631, 2012.
4. MORENO, A. J. D. et al. Raman Scattering Studies of Monohydrated L-Asparagine. **Brazilian Journal of Physics**, v. 29, 1999.
5. MISOGUTI, L. et al. Optical properties of L-alanine organic crystals. **Opt. Mater.**, v. 6, p. 147, 1996.
6. BELO, E. A. et al. High-pressure Raman spectra of racemate DL-alanine crystals. **Vibrational Spectroscopy**, v. 54, p. 107, 2010.
7. MISOGUTI, L. **Estudo das propriedades Ópticas Lineares e Não-lineares de Cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina**. São Paulo. 1999. Tese de doutorado.
8. FERNANDES, C. R. **ESPALHAMENTO RAMAN DEPENDENTE DA TEMPERATURA EM CRISTAIS DE ÁCIDO DL-ASPÁRTICO**. Fortaleza. 2010. Dissertação de mestrado.
9. ROJAS, G. A. Q. Polarização eletrotérmica de vidros e fibras ópticas. Rio de Janeiro: PUC; Departamento de Física, 2005.
10. SILVA, L. P. C.. **Interferômetros recuperadores de baixa tensão de meia onda para sistemas interferométricos de luz branca utilizando moduladores eletro-ópticos**. Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011. Tese de Doutorado.
11. BARBOZA, F. M. **ESPECTROSCOPIA RAMAN NA L-VALINA DEUTERADA A BAIXAS TEMPERATURAS**. Fortaleza. 2012.
12. SIMPSON, J. H.; R.E., M. The structure of L-alanine, Pasadena, CA, 1966.

13. SHOEMAKER, D. P. et al. The Crystal Structure of L-threonine, v. 72, n. 2328, 1950.
14. LIMA, R. J. C. . **ESTUDOS ESTRUTURAIS DE NOVOS CRISTAIS DA FAMÍLIA DOS SULFATOS E ESTUDOS DOS EFEITOS ISOTÓPICOS, DE TEMPERATURA E DE PRESSÃO EM CRISTAIS DE TAURINA**. Fortaleza. 2004.
15. OKAYA Y. Refinement of the crystal structure of taurine 2-aminoethylsulfonic acid. An example of Computer-controlled Experimentation, New York, v. 21, n. 726, 1966.
16. FREIRE, P. T. C. et al. The Behavior of NH<sub>3</sub> Torsional Vibration of L-Alanine, L-Threonine and Taurine Crystals under high Pressure: A Raman Spectroscopy Study. **Vibrational Spectroscopy**, 21 Maio 2007. 99-102.
17. FREIRE, P. T. C. et al. The behavior of NH<sub>3</sub> torsional vibration of L -alanine, L -threonine and taurine crystals under high pressure: A Raman spectroscopic study. **Vibrational Spectroscopy**, 45, 2007. 99.
18. SPEYER, R. **Thermal analysis of materials**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994.
19. SHCHEPKIN, D. Anharmonic effects in the spectra of complexes with a hydrogen bond., Leningrad, 1987.
20. WANG, C. H. . S. R. D. . **J. Chem. Phys.**, 1971.
21. MACHIDA, K. . K. A. . Y. S. . U. T. . Polarized Raman spectra and intermolecular potencial of l-alanine cystal. **Spectrochimica Acta.**, 34, 1977.
22. SILVA, B. L. . F. P. T. C. . M. F. E. A. . P. M. A. . D. M. S. S. . High-pressure Raman spectra of L-threonine. **Journal of Raman Spectroscopy**, 2000.
23. KUMAR, G. R. . G. R. S. R. S. R. M. S. P. R. J. Growth, structural, optical and thermal studies of non-linear optical l-threonine single crystals. **Journal of Crystal Growth**, 267, 2004.
24. LIMA, R. J. C. . T. A. M. R. . F. P. T. C. . S. J. M. . A. A. P. . M. F. E. A. . M. F. J. . High Pressure Raman study of taurine crystals. **Journal of raman spectroscopy**, fortaleza, 2001.
25. FREIRE, P. T. C. . M. F. E. A. . M. F. J. Polarized Raman and infrared spectra of taurine crystals. **Journal of raman spectroscopy**, fortaleza, 27,

- 1996.
26. CAROLINE, M. L. . S. R. . I. R. M. . V. S. Growth, optical, thermal and dielectric studies of an amino acid organic nonlinear optical material: L-Alanine. **Materials chemistry and physics**, 2009.
  27. LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2011. 75-115 p.
  28. FREIRE, P. T. C. . M. F. E. A. M. F. J. . Polarized Raman and Infrared Spectra of Taurine Crystals, Fortaleza, v. 27, 1996.
  29. RAMANADHAM, M. S.; SIKKA, K.; CHIDAMBARAM., R. Structure determination of Ls-threonine by neutron diffraction, *Pramana*, v. 6, p. 273, 1973.
  30. DEROLLEZ, P. et al. Anharmonic properties of the AgGaSe<sub>2</sub> compound. **physica B**, Mérida, 2001. 191-196.
  31. KWORK, R. S. . P. M. E. M. A. Thermal conductivity of single crystal L-alanine. **Solid State communications**, Los Alamos, 74, 1990.
  32. SZYMANSKI, L. A. **Raman spectroscopy: theory and practice**. Oxford: Springer, v. 1, 1967.
  33. CORNEL, J.; LINDENBERG, C.; MAZZOTTI, M. Quantitative Application of in Situ ATR-FTIR and Raman Spectroscopy in Crystallization Processes. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 47, p. 4870, 2008.
  34. VANDENABEELE, P. a decade of Raman spectroscopy in art and archaeology. **Anal Bioanal Chem.**, v. 397, p. 2629, 2010.
  35. RAYLEIGH, L. **Phil. Mag.**, **XLI**, v. 274, p. 447, 1871.
  36. FAÇANHA, P. D. F. **Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões**, Fortaleza, n. 129f., tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2007.
  37. RAMAN, C. V.; KRISHNAM, K. S. The optical analog of the Compton effect. **Nature**, v. 121, p. 711, 1928.
  38. CLARK, R. J. H. Rayleigh, Ramsay, Rutherford and Raman –their connections with, and contributions to, the discovery of the Raman effect. **Analyst**, v. 138, p. 729, 2013.

39. SMEKAL, A. The quantum theory of dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, p. 873, 1923.
40. KRAMERS, H. A.; HEISENBERG, W. Z. *Phys.*, v. 31, p. 681, 1925.
41. MORENO, A. J. D. D. Estudo de transições de fase por espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina monohidratada. **Tese de doutorado**, Fortaleza, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 1996.
42. KUDELSKI, A. Analytical applications of Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 76, p. 1, 2008.
43. SOLOMONS, T. W. G.; FRYLE, C. B. **Química orgânica, vol. 1 e 2. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 10. ed.** Rio de Janeiro: LTC, v. 1 e 2, 2012.
44. AMEND, J. P.; HELGESON, H. C. Solubilities of the common L- $\alpha$ -amino acids as a function of temperature and solution pH. **Pure & Appl. Chem.**, v. 69, p. 935, 1997.
45. FORSS, S. A Raman Spectroscopic Temperature Study of NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Torsional Motion as Related to Hydrogen Bonding on the L-Alanine Crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**, 12, n. 3, 5 Outubro 1982. 266-273.
46. GERRARD, D. L.; BIRNIE, J. Raman spectroscopy. **Anal. Chem.**, v. 62, p. 140, 1990.
47. DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, p. 163, 2011.
48. COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus componentes. 3. ed.** Porto Alegre: Artmed, 2004.
49. RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos. 2. ed.** São Paulo: Blucher, 2007.
50. GONÇALVES, R. D. O. **Espalhamento Raman em Cristais de L-alanina deuteradas sob pressão**, dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
51. GONÇALVES, R. O. **Espalhamento Raman polarizado em cristais de L-arginina.HCl.H<sub>2</sub>O e estudo da L-arginina.2H<sub>2</sub>O sob altas pressões e sob altas temperaturas**, tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

52. FAÇANHA-FILHO, P. F. et al. Structure–property relations in crystalline L-leucine obtained from calorimetry, X-rays, neutron and Raman scattering. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 6576, 2011.
53. FAÇANHA-FILHO, P. F. et al. Pressure-induced phase transitions in L-leucine Crystal. **J. Raman Spectrosc.**, v. 40, p. 46, 2009.
54. SUN, Z. H. et al. Growth and characterization of the nonlinear optical single crystal: L-lysine acetate. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 2842, 2008.
55. KUMAR, G. R. et al. Growth, structural and spectral analyses of nonlinear optical L-threonine single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. e1947, 2005.
56. F., M. J. **Espalhamento Raman e Transição de fase  $\beta$  – LiIO<sub>3</sub>**, tese (Doutorado em Física), Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.