



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS DE BACABAL – CCBa
CURSO DE LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS – FÍSICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DE CRISTAIS
DE L-ALANINA PURA E L-ALANINA COMPLEXADA COM ÁCIDO NÍTRICO**

BACABAL

2024

MARCUS PAULO FERREIRA CARDOSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DE CRISTAIS
DE L-ALANINA PURA E L-ALANINA COMPLEXADA COM ÁCIDO NÍTRICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais – Física, como requisito exigido para a obtenção do título de Licenciado em Ciências Naturais com habilitação em Física.
Orientador: Prof. Dr. Ariel Nonato de Abreu Silva.

BACABAL

2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Cardoso, Marcus.

Síntese e Caracterização Estrutural e Vibracional de Cristais de L-alanina e L-alanina Complexada Com Ácido Nítrico / Marcus Cardoso. - 2024.

45 p.

Orientador(a): Ariel Silva.

Curso de Ciências Naturais - Física, Universidade Federal do Maranhão, Ufma - Bacabal, 2024.

1. L-alanina. 2. Espectroscopia Raman. 3. Difração de Raio X. 4. . 5. . I. Silva, Ariel. II. Título.

MARCUS PAULO FERREIRA CARDOSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DE CRISTAIS
DE L-ALANINA PURA E L-ALANINA COMPLEXADA COM ÁCIDO NÍTRICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Ciências Naturais – Física, da Universidade Federal do Maranhão – UFMA como requisito final e título de Licenciado em Ciências Naturais com habilitação em Física.

Orientador: Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva

Aprovado em: ____/____/____

Nota: _____

Prof. Dr. ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA

Coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais – Física – UFMA – Bacabal

Prof. Dr. DIEGO AUGUSTO BATISTA BARBOSA

Coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais – Física – UFMA – Bacabal

Prof. Dr. ROSIVALDO XAVIER DA SILVA

Coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais – Biologia – UFMA – Codó

AGRADECIMENTOS

A realização desta monografia é fruto de um percurso que contou com o apoio e incentivo de diversas pessoas às quais expresso minha profunda gratidão.

Primeiramente, agradeço a Deus pela força e sabedoria concedidas ao longo desta jornada acadêmica.

Agradeço também à Universidade Federal do Maranhão (UFMA), pela oportunidade de estudar nesta instituição e pelo ambiente acadêmico propício ao desenvolvimento intelectual e pessoal, pelo suporte e recursos disponibilizados, que foram de grande ajuda para a realização deste trabalho.

Agradeço à minha família, pelo amor incondicional, pelo exemplo de determinação e pelos inúmeros sacrifícios feitos para que eu pudesse chegar até aqui. Agradeço o suporte emocional que foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

À minha querida namorada, Ana Beatriz dos Santos Sousa pelo amor, compreensão e apoio incondicional ao longo deste período. Sua presença foi uma fonte constante de motivação e equilíbrio.

Aos meus amigos e colegas de curso, pela parceria, pelas horas de estudo compartilhadas e pelas palavras de encorajamento nos momentos de dificuldade.

Ao meu Professor Dr. Ariel Nonato, por sua paciência, dedicação e orientação precisa durante todo o processo de elaboração desta monografia. Suas valiosas contribuições foram essenciais para a qualidade deste trabalho.

Aos professores do curso de Ciências Naturais que com seu conhecimento e comprometimento contribuíram significativamente para minha formação acadêmica. Cada aula foi uma fonte de aprendizado e inspiração.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a concretização desta monografia. Este trabalho é um reflexo da colaboração e do apoio de muitas pessoas, e a todos deixo aqui meu sincero agradecimento.

RESUMO

A L-alanina é um aminoácido não essencial que desempenha papéis cruciais na síntese de proteínas, hormônios e neurotransmissores. Além de contribuir para a saúde muscular, ela influencia o sistema imunológico e o funcionamento do sistema nervoso central. Monocristais de L-alanina apresentam propriedades ópticas não lineares interessantes, permitindo sua aplicação em tecnologias como comunicações ópticas e processamento de informações. Neste trabalho, foi realizado o estudo da síntese, caracterização estrutural e vibracional da L-alanina pura (LA) e da L-alanina complexada com ácido nítrico (LAN). Para o crescimento dos cristais, utilizou-se o método de evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente. As estruturas dos cristais obtidos foram confirmadas por análise de difração de raios X em pó. Além disso, investigamos suas propriedades vibracionais por meio da técnica de espectroscopia Raman à temperatura ambiente. O estudo de difração de raios X confirma que o sistema LA apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial $P2_12_12_1$, enquanto os cristais de LAN apresentam estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1$, na qual o sistema complexado está arranjado na proporção 2:1. A análise dos espectros Raman das amostras permitiu uma análise comparativa dos modos normais de vibração nos sistemas LA e LAN. A espectroscopia Raman evidenciou alterações significativas no perfil dos espectros de LA e LAN. No entanto, o número de modos observados experimentalmente para LA e LAN foi de 37 e 35 modos, respectivamente, um número bastante inferior ao previsto pela teoria de grupos, 183 e 153, respectivamente. Por fim, atribuímos as alterações dos espectros observadas no sistema LAN às novas interações moleculares formadas a partir das interações de pontes de hidrogênio com o ácido nítrico.

Palavras-chave: L-alanina, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Ácido Nítrico.

ABSTRACT

L-alanine is a non-essential amino acid that plays crucial roles in the synthesis of proteins, hormones, and neurotransmitters. In addition to contributing to muscle health, it influences the immune system and the functioning of the central nervous system. L-alanine single crystals exhibit interesting nonlinear optical properties, enabling their application in technologies such as optical communications and information processing. In this work, we studied the synthesis, structural, and vibrational characterization of pure L-alanine (LA) and L-alanine complexed with nitric acid (LAN). The slow solvent evaporation method at room temperature was employed for crystal growth. The structures of the obtained crystals were confirmed by powder X-ray diffraction analysis. Furthermore, we investigated their vibrational properties using Raman spectroscopy at room temperature. The X-ray diffraction study confirms that the LA system presents an orthorhombic structure with space group $P2_12_12_1$, while the LAN crystals exhibit a monoclinic structure with space group $P2_1$, with the complexed system arranged in a 2:1 ratio. Raman spectra analysis allowed for a comparative study of the normal vibration modes in the LA and LAN systems. Raman spectroscopy revealed significant changes in the spectral profiles of LA and LAN. However, the number of experimentally observed modes for LA and LAN was 37 and 35 modes, respectively, which is considerably lower than the group theory predictions of 183 and 153, respectively. Finally, we attribute the observed spectral changes in the LAN system to new molecular interactions formed by hydrogen bond interactions with nitric acid.

Keywords: L-alanine, Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, Nitric Acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura básica dos aminoácidos.....	11
Figura 2 - Estrutura molecular da L-alanina em sua forma catiônica, zwitteriônica e aniônica, respectivamente.	13
Figura 3 - Estrutura cristalina e estrutura amorfa.	15
Figura 4 - Os 7 sistemas cristalinos.	16
Figura 5 - Método de caracterização por estrutura cristalina para difração de raios X.	17
Figura 6 - Esquema da Lei de Bragg.	18
Figura 7 - Esquema do espalhamento Raman.	19
Figura 8 - Difrátômetro utilizado nas medidas de DRX.....	22
Figura 9 - Espectrômetro utilizado nas medidas Raman	23
Figura 10 - Cristal de L-alanina pura.....	24
Figura 11 - Cristal de L-alanina complexada com ácido nítrico	25
Figura 12 - Célula unitária da L-alanina pura.....	26
Figura 13 - Célula unitária da L-alanina complexada com ácido nítrico.	28
Figura 14 - DRX da L-alanina pura à temperatura ambiente.	30
Figura 15 - DRX L-alanina complexada à temperatura ambiente.....	31
Figura 16 - Espectro Raman da L-alanina pura à temperatura ambiente	32
Figura 17 - Espectro Raman da L-alanina pura no intervalo entre 70 e 600cm ⁻¹	33
Figura 18 - Espectro Raman da L-alanina pura no intervalo entre 600 e 1600cm ⁻¹	34
Figura 19 - Espectro Raman da L-alanina pura no intervalo entre 2850 a 3050cm ⁻¹	35
Figura 20 - Espectro Raman da L-alanina complexada com ácido nítrico à temperatura ambiente	37
Figura 21 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 70 e 600cm ⁻¹	38
Figura 22 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 600 e 1200cm ⁻¹	39
Figura 23 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 1200 e 1700cm ⁻¹ ...	40
Figura 24 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 2850 e 3050cm ⁻¹ ...	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos respectivos aminoácidos.....	12
Tabela 2 - Análise da teoria de grupos para o cristal de L-alanina pura	27
Tabela 3 - Análise da teoria de grupos para o cristal de LAN.....	29
Tabela 4 - Identificação dos modos normais de vibração da L-alanina à temperatura ambiente	35
Tabela 5 - Identificação dos modos normais de vibração da LAN à temperatura ambiente	41

Sumário

1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 Estrutura Cristalina: cristais	14
2.2 Difração de Raios X	16
2.2.1 Histórico	16
2.2.2 Teorias da difração de Raios X	17
2.3 Espectroscopia Raman	18
2.3.1 Teoria Clássica do Espalhamento Raman	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Medidas de Difração de Raios X (DRX)	22
3.2 Medidas de Espectroscopia Raman	22
3.3 Síntese dos cristais de L-alanina pura	23
3.4 Síntese dos cristais de L-alanina complexada com ácido nítrico	24
4 ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS	25
4.1 Estrutura cristalina da L-alanina pura	25
4.2 Teoria de grupos para L-alanina pura à temperatura ambiente	26
4.3 Estrutura cristalina da L-alanina complexada com ácido nítrico	27
4.4 Teoria de grupos para L-alanina complexada à temperatura ambiente	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 DRX à temperatura ambiente	30
5.2 Espectro Raman da L-alanina pura à Temperatura Ambiente	32
5.2.1 Região espectral entre 70 e 600 cm ⁻¹	32
5.2.2 Região espectral entre 600 e 1600 cm ⁻¹	33
5.2.3 Região espectral entre 2850 e 3050 cm ⁻¹	34
5.3 Espectro Raman da L-alanina complexada à temperatura ambiente	36
5.3.1 Região espectral entre 70 e 600 cm ⁻¹	37
5.3.2 Região espectral entre 600 e 1200 cm ⁻¹	38
5.3.3 Região espectral entre 1200 e 1700 cm ⁻¹	39
5.3.4 Região espectral entre 2850 e 3050 cm ⁻¹	40
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS	44

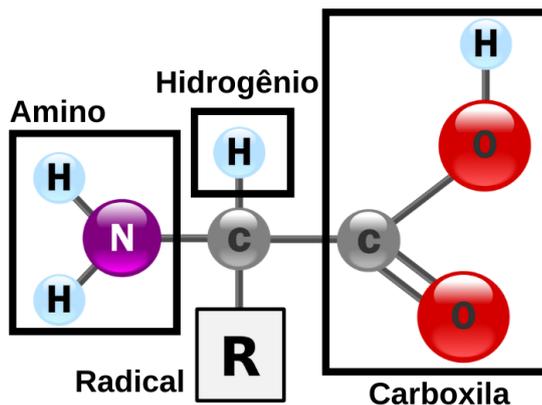
1 INTRODUÇÃO

Os aminoácidos são as unidades básicas formadoras dos peptídeos e proteínas, que são indispensáveis à vida, e desempenham um papel em quase todos os sistemas do nosso corpo. Os aminoácidos garantem o armazenamento de nutrientes como carboidratos, minerais, vitaminas, proteínas, gorduras e água. Com um equilíbrio ideal de aminoácidos é menos provável que ocorram problemas de saúde como diabetes, insônia, disfunção erétil e colesterol alto são menos prováveis de ocorrer (D’Mello, 2011).

Uma vez que grande parte de nossas células, músculos e tecidos são compostos por aminoácidos, eles desempenham muitas funções importantes em nosso corpo. Além disso, os aminoácidos são os blocos de construção das proteínas. Especificamente, uma proteína é composta de uma ou mais cadeias lineares de aminoácidos, cada uma das quais é chamada de polipeptídeo. Eles são essenciais para a cicatrização de feridas e reparação de tecidos musculares, ossos, pele e cabelo e para neutralizar os problemas associados a distúrbios metabólicos (Medina, 2014).

Cada aminoácido tem a mesma estrutura fundamental, que consiste em um átomo de carbono central, também conhecido como carbono alfa (C), ligado a um grupo amino (NH_2), um grupo carboxila (COOH) e a um átomo de hidrogênio. No ambiente aquoso da célula, tanto o grupo amino quanto o grupo carboxila são ionizados em condições fisiológicas, e assim possuem as estruturas (NH_3^+) e (COO^-), respectivamente. Também, cada aminoácido possui outro átomo ou grupo de átomos ligados ao átomo central conhecido como grupo Radical. Este grupo R, chamado de cadeia lateral, dá a cada proteína de aminoácidos características específicas, incluindo tamanho, polaridade e pH (JÚNIOR, 2008), conforme representado na figura 1.

Figura 1 - Representação da estrutura básica dos aminoácidos



Fonte: farmaceuticodigital.com

Os aminoácidos são diferenciados pela grande variedade de compostos presentes na cadeia lateral e sendo a outra causa responsável pelas formas estruturais e, por consequência, a grande variedade funcional das moléculas finais (Santos, 2022, pág. 36).

Na tabela 1 podemos observar os 20 aminoácidos encontrados nas proteínas, esses aminoácidos também são classificados em dois grupos: essenciais e não essenciais. Os aminoácidos essenciais não são produzidos pelo corpo e devem vir de fontes alimentares, enquanto os aminoácidos não essenciais são sintetizados pelo próprio organismo, ou seja, o corpo é capaz de produzi-los sem precisar de complementação alimentar (Vieira, 2011).

Tabela 1 - Classificação dos respectivos aminoácidos.

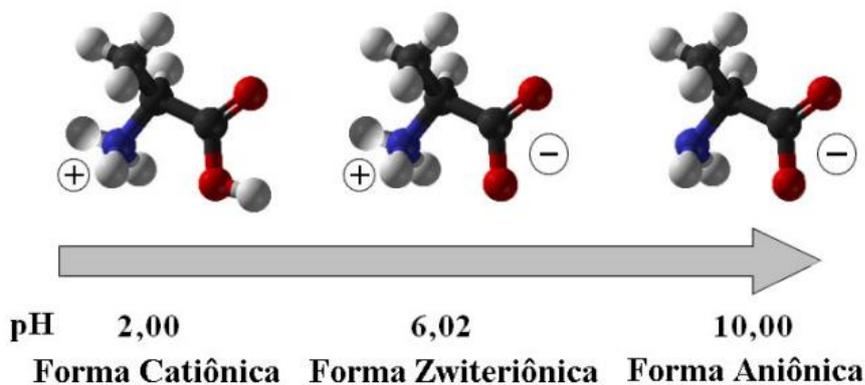
ESSENCIAIS	NÃO ESSENCIAIS
Arginina	Alanina
Histidina	Arginina
Isoleucina	Asparagina
Leucina	Cisteína
Lisina	Ácido aspártico
Metionina	Glutamina
Fenilalanina	Glicina
Treonina	Prolina
Triptofano	Serina
Valina	Tirosina

Dentre os aminoácidos podemos destacar a L-alanina, que é um aminoácido neutro, não essencial, ou seja, é produzido pelo organismo a partir de outros nutrientes. A L-alanina é usada para sintetizar outros aminoácidos, proteínas, hormônios e neurotransmissores. Além disso, ela é responsável por fornecer energia ao organismo, pois pode ser convertida em glicose no fígado (Misoguti, 1999).

Conforme apresentado na figura 2 a L-alanina pode mudar sua configuração de carga em função do pH da solução, essa característica dos aminoácidos confere a eles a capacidade de se associarem a moléculas tanto com carga positiva quanto com carga negativa, onde a forma predominante dos aminoácidos está relacionada com o pH da solução em que ele estiver contido. Em soluções com o pH abaixo de 6,02, a estrutura da L-alanina se apresenta na forma

catiônica pois sua carga é positiva, já em soluções com pH acima de 6,02, a estrutura apresenta forma aniônica pois sua carga é negativa e em soluções com pH = 6,02 apresenta a forma zwitteriônica pois ela possui carga líquida nula (Baldez, 2016).

Figura 2 - Estrutura molecular da L-alanina em sua forma catiônica, zwitteriônica e aniônica, respectivamente.



Fonte: UFMA (2016).

A alanina é um aminoácido glicogênico, ou seja, converte-se em glicose no fígado, auxilia o aumento da imunidade, fornece energia para o tecido muscular, cérebro e sistema nervoso central e desempenha um papel importante na manutenção do equilíbrio de açúcar no sangue do corpo (Araújo, 2014). Devido a sua notável importância nas funções biológicas do corpo humano, diversos trabalhos têm se dedicado a realizar estudos das propriedades físico-químicas deste aminoácido.

Diversos estudos apontam que estes cristais aminoácidos apresentam propriedades adequadas para aplicação em óptica não linear (De Moraes, 1998). Revela-se que esses materiais são termicamente e mecanicamente estáveis, crescem com boa qualidade óptica e transparência ideal (Vieira, 2011). Além disso, os cristais de aminoácidos são susceptíveis a uma grande variabilidade composicional que permite combiná-los com muitas outras moléculas, como: metais, ácidos, moléculas orgânicas, incluindo outros aminoácidos, para formar polipeptídios, ou complexos orgânico-inorgânicos com propriedades distintas (Fujita, 2012).

Portanto, estudar os cristais de L-alanina pode ajudar a entender e compreender melhor a estrutura cristalina e suas propriedades físico-químicas, o que pode ajudar a desenvolver tecnologias em sistemas ópticos não lineares. Além disso, o estudo da complexação da estrutura da L – alanina com outros compostos orgânicos é um campo bastante fértil a ser explorado, pois

permite a descoberta de novas estruturas e propriedades que podem ter aplicações em áreas multidisciplinares da ciência (Soares, 2017).

Nesse sentido, as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e a Espectroscopia Raman (ER) são ferramentas essenciais para explorar as propriedades e modificações em aminoácidos, devido à sua capacidade de fornecer informações complementares sobre a estrutura e a composição química dessas estruturas orgânicas. Com o DRX é possível determinar a estrutura cristalina dos aminoácidos, permitindo a identificação de conformações específicas e arranjos moleculares em sistemas complexados, informações fundamentais para compreender suas propriedades físicas e comportamentais. Por outro lado, a Espectroscopia Raman oferece uma análise detalhada das vibrações moleculares, permitindo compreender as características das vibrações e suas relações com outras propriedades físico-químicas da matéria. Além disso, a ER permite adequadamente compreender mudanças nas interações intramoleculares devido a complexação com outras estruturas orgânicas e/ou inorgânicas.

Assim, neste trabalho realizamos o estudo da síntese, caracterização estrutural e vibracional de cristais da L-alanina pura e da L-alanina complexada com ácido nítrico. A síntese dos cristais de LA e LAN foi realizada através do método de evaporação lenta do solvente. O estudo das propriedades estruturais e vibracionais dos sistemas, foi realizado através de medidas Difração de Raios X em pó (DRX) e de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente.

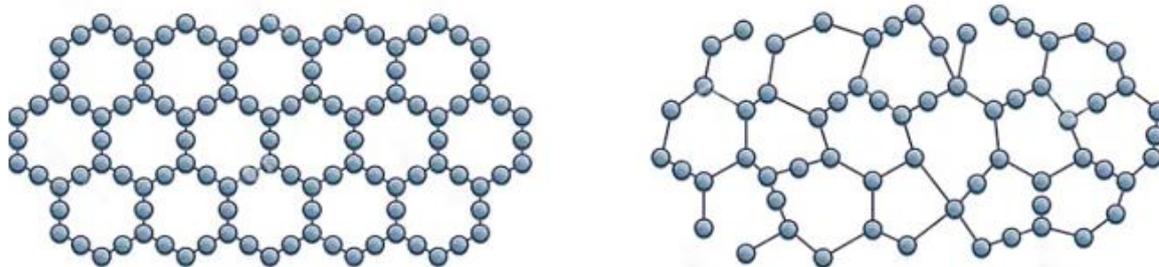
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estrutura Cristalina: cristais

Os cristais são compostos por um conjunto de átomos, moléculas ou íons, organizados de maneira periódica, formando uma rede, denominada estrutura cristalina. Esta estrutura ordenada é responsável pelas características dos cristais, como cor, dureza, densidade, condutividade térmica e elétrica, entre outras (Kittel, 2012). Quando se considera o ordenamento estrutural dos átomos, encontramos duas formas que se diferenciam, a estrutura cristalina e a estrutura amorfa. Comparativamente, a estrutura cristalina está disposta de ordem regular onde apresenta um padrão que se repete de maneira organizada, enquanto uma estrutura amorfa é irregular e não possui o padrão repetitivo que encontramos numa rede cristalina (Tilley, 2020). Na figura 3, é possível observar as duas estruturas, em que fica evidente o

ordenamento e o padrão de repetição da estrutura cristalina, enquanto na estrutura amorfa esse ordenamento não acontece, estando os átomos dispostos de forma desorganizada.

Figura 3 - Estrutura cristalina e estrutura amorfa.



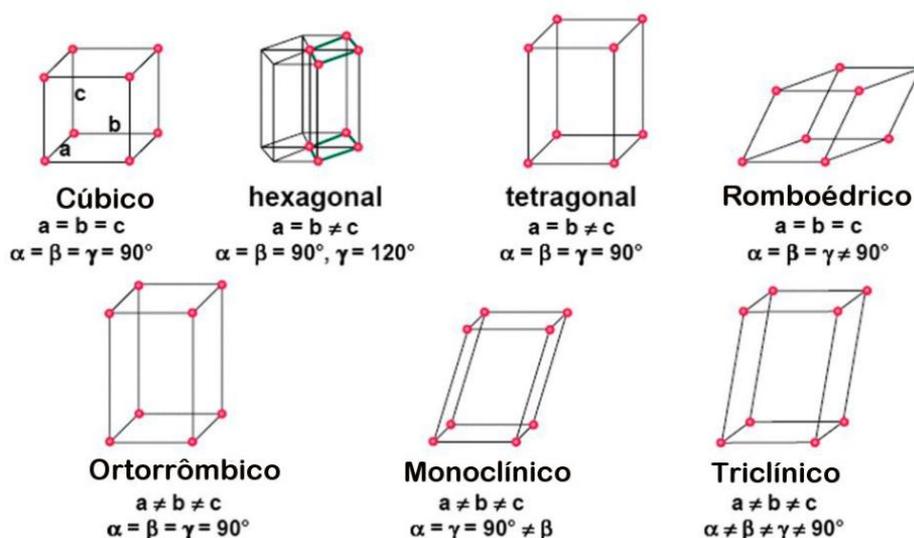
Fonte: UNIFAL-MG (2018)

Na figura 3, podemos verificar um pequeno grupo repetitivo dentro da estrutura atômica, o qual é denominado como célula unitária da estrutura, ou seja, um agrupamento de átomos que forma o bloco de construção da estrutura cristalina, ou seja, um átomo ou grupo molecular que se replica sobre toda a extensão do espaço formando a rede cristalina (Lopes, 2013). Em relação à simetria da rede cristalina, se considera as posições dos átomos em relação aos eixos principais (a , b e c), suas arestas dos eixos principais e o ângulo entre as células unitárias (α , β e γ). Esse conjunto de informações definem os parâmetros de rede (Fook; Cardoso, 2015).

Um dos estudos de grande referência sobre estruturas cristalinas foi realizado pelo cientista francês A. Bravais, que propôs uma associação entre as unidades de medida nos eixos de referência e os ângulos formados por esses eixos (Lopes, 2013). Bravais identificou que os cristais podem ser descritos em termos de sete sistemas cristalinos, cada um com uma configuração distinta de eixos e ângulos. Esses sistemas cristalinos, ilustrados na Figura 4, incluem: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, hexagonal e romboédrico.

Vale destacar que cada uma destas células unitárias tem certas características que ajudam a diferenciá-las das demais. Além do mais, tais características também auxiliam na definição das propriedades de um material particular (Lima, 2006).

Figura 4 - Os 7 sistemas cristalinos.



Fonte: sites.ifi.unicamp.br (2021).

2.2 Difração de Raios X

2.2.1 Histórico

Wilhelm Röntgen, descobriu os raios X em 1895 de forma acidental enquanto realizava testes para saber se os raios catódicos poderiam atravessar o vidro. O tubo catódico usado no experimento estava coberto com um papel preto pesado, mas para a surpresa de Röntgen uma luz verde incandescente escapou e se projetou em uma tela fluorescente próxima. Por meio de variados testes, ele descobriu que a luz misteriosa passaria pela maioria das substâncias, mas deixaria sombras de objetos sólidos. Por não saber o que eram os raios, ele os chamou de 'X', que significa raios 'desconhecidos' (Martins, 1997). Desta forma, o cientista se dedicou a estudar arduamente as propriedades da radiação:

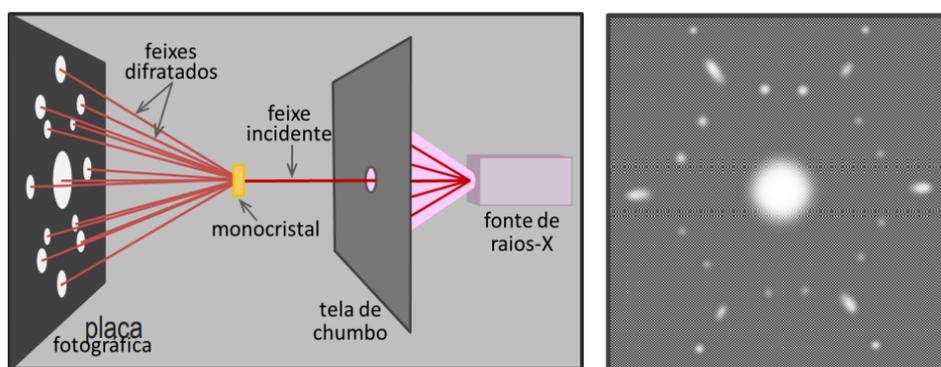
Percebendo que se tratava de algo novo, a radiação passou, a ser estudada exaustivamente por ele, e dessa forma descobriu-se as suas principais propriedades, como a propagação em linha reta, alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. (Bleicher; Sasaki, 2000, p. 02).

Röntgen rapidamente descobriu que os raios X também passariam pelo tecido humano, tornando visíveis os ossos e tecidos abaixo. A notícia de sua descoberta se espalhou pelo mundo e, em um ano, médicos na Europa e nos Estados Unidos estavam usando raios X para localizar tiros, fraturas ósseas, cálculos renais e objetos engolidos. Seu trabalho teve notável reconhecimento, incluindo o primeiro Prêmio Nobel de física em 1901.

2.2.2 Teorias da difração de Raios X

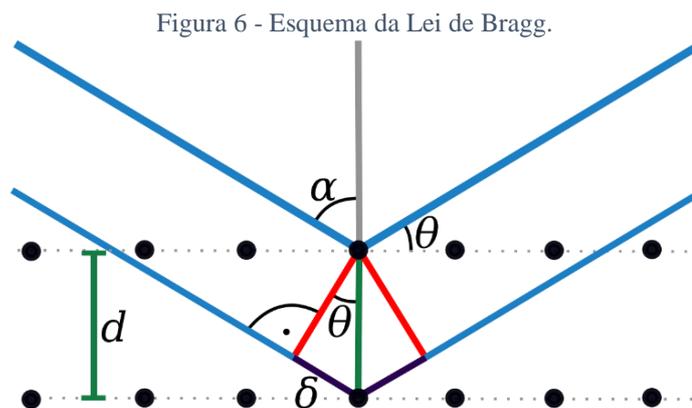
Após a descoberta dos Raios X, em 1912, o físico Max Von Laue, usou o método de caracterização onde a estrutura cristalina (monocristal) poderia ser usada para difratar raios X, no qual as radiações difratadas são detectadas por meio de uma chapa fotográfica (Lima, 2006). Completou dizendo que os átomos tinham uma estrutura regular e periódica com distâncias interatômicas da ordem de 1Å . Para melhor exemplificar, a figura 5 ilustra um experimento de difração de raios X, onde um feixe de raios X é direcionado a um monocristal, que difrata os raios devido à sua estrutura atômica. Esses feixes difratados formam um padrão de pontos em uma placa fotográfica, revelando informações sobre a estrutura cristalina do material. A análise do padrão de difração permite determinar a orientação, espaçamento dos planos atômicos, e simetria do cristal, sendo essencial para a caracterização de materiais na ciência dos materiais.

Figura 5 - Método de caracterização por estrutura cristalina para difração de raios X.



Fonte: USP (2020)

Em 1913 W. L. Bragg, ao estudar a difração de raios X em cristais, elaborou a lei de Bragg que relaciona o comprimento de onda dos raios X com o ângulo de reflexão da onda. Ele verificou que para certos comprimentos de onda e certas direções se observavam picos. Bragg supôs que as ondas incidentes eram refletidas e que os raios refletidos produziam uma interferência construtiva (Bleicher e Sasaki, 2000). Esse efeito está representado esquematicamente na figura 06.



Fonte: gratispng.com (2020)

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam quando a diferença de caminho percorrido pelas ondas “refletidas” no plano seja igual a um número inteiro de comprimento de onda (Ashcroft e Mermin, 1976). Desta forma a condição de Bragg é dada por:

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (1.0)$$

Essa relação matemática é usada para descrever a reflexão de ondas eletromagnéticas de um material, onde m é o número de ondas refletidas, λ é o comprimento de onda, d é a distância entre os planos de reflexão e θ é o ângulo de incidência da onda. Esta condição é atendida quando a diferença de caminho óptico entre os dois feixes precisa ser igual a n vezes o comprimento de onda (Almeida, 2006).

2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi descoberta pelo físico indiano Chandrasekhara V. Raman em 1917, ao perceber que quando a luz intensa passava através de um meio transparente, uma pequena fração dessa luz era espalhada em todas as direções (Faria, Afonso e Edwards, 2002). Raman observou que as frequências eram ligeiramente diferentes daquela do feixe incidente, e novas linhas também eram observadas, o que foi chamado de espalhamento inelástico da luz. Através dos seus estudos, o cientista pôde se consolidar no meio científico trazendo ricas contribuições para essa área da física, tanto que em 1929 sua descoberta foi amplamente reconhecida, o que lhe gerou o prêmio Nobel de Física:

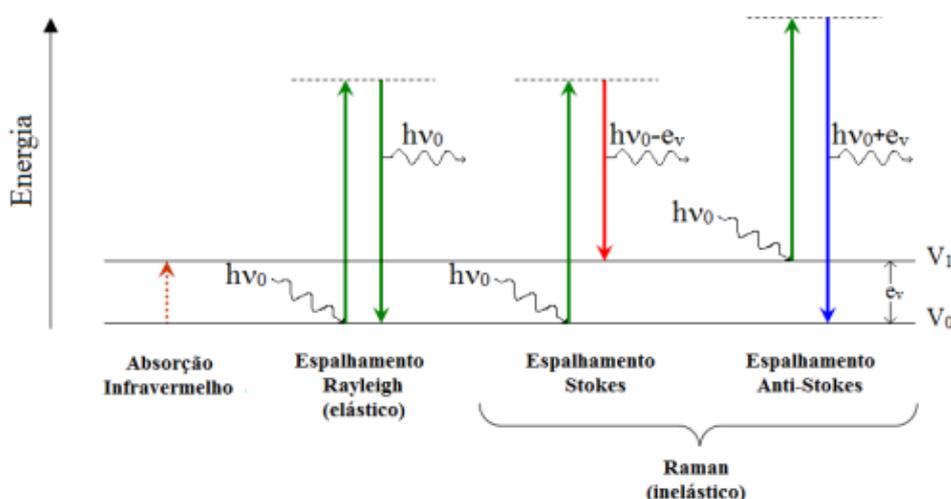
Raman publicou um artigo onde descrevia a observação experimental do espalhamento inelástico da luz visível, feito este que lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1930. [...] a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular. (Millen et al., 2005, p. 289).

A partir daí a Espectroscopia Raman vem sendo muito utilizada, onde a luz espalhada é usada para medir os modos de energia vibracional de uma amostra, no qual pode fornecer informações químicas e estruturais, bem como a identificação de substâncias por meio de seus modos vibracionais (Soares, 2017).

A espectroscopia Raman extrai as informações através da detecção do efeito Raman da amostra. Quando a luz é espalhada pela molécula, o campo eletromagnético oscilante de um fóton induz uma polarização da nuvem de elétrons moleculares que deixa a molécula em um estado de maior energia com a energia do fóton transferida para a molécula. (Tavira, 2020).

Conforme ilustrado na figura 07, o espalhamento Rayleigh, descrito pela teoria clássica de dispersão de luz, é o fenômeno predominante onde a luz incidente interage com as moléculas da amostra sem alterar sua energia. Isso resulta na dispersão de luz com a mesma energia e frequência da luz incidente. Por outro lado, o espalhamento Stokes ocorre quando a luz dispersa tem menor energia do que a luz incidente, devido à transferência de energia das moléculas para as vibrações. Este fenômeno revela informações sobre as frequências de vibração moleculares. Já o espalhamento anti-Stokes ocorre quando a luz dispersa tem maior energia do que a luz incidente, indicando uma absorção de energia pelas moléculas

Figura 7 - Esquema do espalhamento Raman.



Fonte: UFRGS (2015)

2.3.1 Teoria Clássica do Espalhamento Raman

Para simplificar a descrição matemática, o efeito Raman a atividade está relacionada à variação do momento de dipolo induzido P na molécula pelo campo elétrico da radiação que nela incide. Classicamente, o vetor de dipolo induzido oscila em sobreposição de frequências e escrito como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.0)$$

Com α sendo a polarizabilidade eletrônica da molécula e E corresponde ao vetor de campo elétrico da radiação monocromática incidente e α é o tensor de polarizabilidade eletrônica.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.1)$$

Considerando o campo elétrico E e a coordenada generalizada q como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \text{ e } E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.2)$$

Onde ν_v e ν_0 são respectivamente a frequência vibracional e a radiação incidente, portanto o momento de dipolo será dado por:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.3)$$

Considerando ainda a relação do produto dos cossenos, dada por:

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)] \quad (2.4)$$

Desprezando os termos de maior ordem na eq. (2.3), obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.5)$$

O primeiro termo corresponde ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) pois contém apenas a frequência da radiação incidente. No segundo termo aparecem as radiações espalhadas $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento anti-stokes) e $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento stokes).

Quando introduzimos a polarizabilidade a seguinte expressão:

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (2.6)$$

A relação entre os componentes do momento de dipolo induzido e campo elétrico serão dadas por:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (2.7)$$

As componentes α_{ij} do efeito Raman formam tensores simétricos, portanto $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. E para haver atividade Raman pelo menos um dos componentes das 6 integrais de transição deve ser diferente de zero.

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (2.8)$$

Expandindo a integral em série de Taylor temos que:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.9)$$

No espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes, os estados vibracionais m e n são diferentes e a primeira integral do segundo membro é igual a zero, pela ortogonalidade entre Ψ_m e Ψ_n .

Para que haja atividade Raman, é crucial que tanto Ψ_m quanto Ψ_n tenham paridades que resultem em um produto ímpar. Além disso, é necessário que haja uma polarizabilidade com uma leve vibração em torno da posição de equilíbrio, indicada pela não nulidade da derivada da polarizabilidade em relação à coordenada de deslocamento q . Caso contrário, como a coordenada de deslocamento é uma função ímpar, o produto de Ψ_m com Ψ_n resultará em uma função ímpar, levando a uma integral nula, e conseqüentemente, à ausência de atividade no espectro Raman. (Joya, 2008)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização dos cristais, bem como a descrição detalhada de todos os materiais e equipamentos empregados para a realização deste estudo, incluindo os procedimentos para obtenção e tratamento de dados.

3.1 Medidas de Difração de Raios X (DRX)

Para realizar a caracterização estrutural dos cristais sintetizados nesse trabalho, foi empregada a técnica de Difração de raios X em Pó (XRPD – do inglês *X-ray powder diffraction*). Para isso, utilizamos um equipamento Bruker D8 Advance (Figura 8), aplicamos uma radiação Cu ($K\alpha$) = 1,5418 Å a uma voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. As medidas foram realizadas com passos de 0,02 graus (2θ) (varredura lenta), sendo de 0,3 segundo a duração de cada passo.

Figura 8 - Difratorômetro utilizado nas medidas de DRX

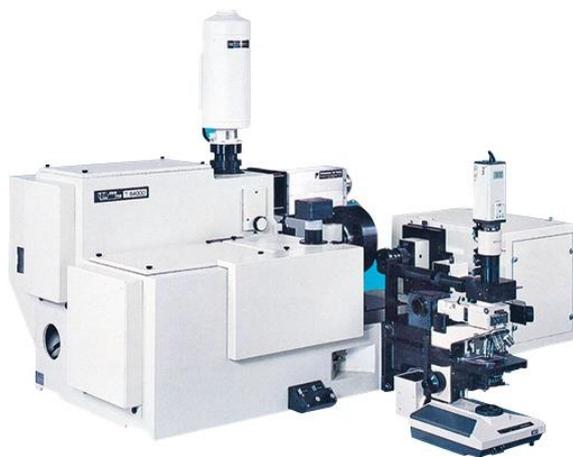


3.2 Medidas de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro triplo Jobin-Yvon modelo T64000, equipado com um microscópio Olympus modelo BX40 com lente objetiva MPLN 100x e uma CCD (detector de carga acoplada) resfriada com nitrogênio

líquido (Figura 9). Os espectros foram medidos com um laser de argônio com comprimento de onda 514,5 nm (laser verde) e potência de 14 mW, modelo Innova 70 (Coherent Inc.). O ponto da luz espalhada foi limitado pela fixação confocal.

Figura 9 - Espectrômetro utilizado nas medidas Raman

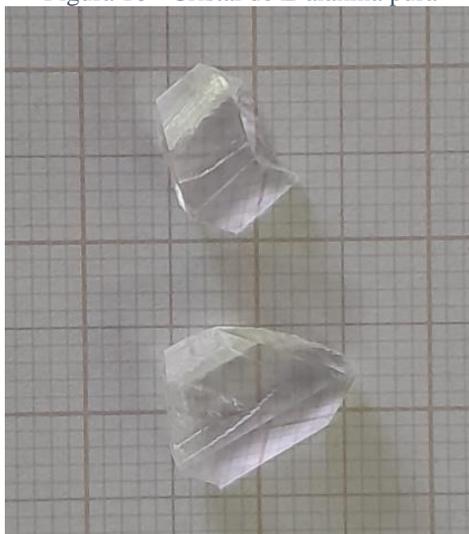


3.3 Síntese dos cristais de L-alanina pura

A amostra de L-alanina foi sintetizada usando o método de crescimento de cristais por evaporação lenta, onde foi utilizado o reagente do aminoácido ($C_3H_7NO_2$) em sua forma em pó com 99% de pureza. Inicialmente, o reagente foi dissolvido em um Becker com 10 ml de água destilada, que ficou sob uma agitação magnética durante aproximadamente três horas, para garantir uma boa solubilidade e homogeneização do aminoácido na solução. Em seguida, a solução supersaturada é transferida para um novo Becker, passando por uma filtração que é importante para remover quaisquer impurezas ou partículas sólidas que possam estar presentes na solução. Para a filtração foi usado um funil e um papel filtro de gramatura 80g/m². Por fim, o frasco contendo a solução filtrada foi tampado com papel filme, onde foram feitos orifícios para controle da evaporação do solvente. Isso permite que os cristais de L-alanina se formem gradualmente à medida que a concentração da substância na solução aumenta. Em seguida o Becker foi colocado em uma estufa para manter uma temperatura constante durante o processo de crescimento dos cristais. Após, aproximadamente 30 dias os cristais de L-alanina pura foram formados, conforme mostra a figura 10.

A seguir a figura 10 mostra um cristal de L-alanina obtido através do método de evaporação lenta.

Figura 10 - Cristal de L-alanina pura



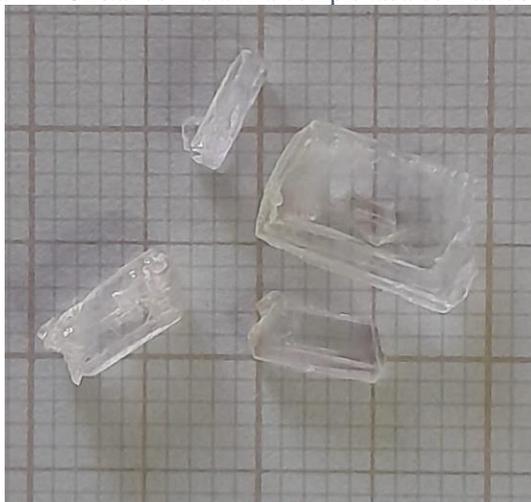
3.4 Síntese dos cristais de L-alanina complexada com ácido nítrico

A solução para crescimento de cristais de l-alanina complexada foi sintetizada a partir dos reagentes L-alanina ($C_3H_7NO_2$) com 99% de pureza e ácido nítrico (HNO_3) numa proporção molar de 2:1. O método utilizado foi o mesmo empregado para síntese da amostra pura, que consiste no método de evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente. Neste tipo de método, parâmetros de crescimento como temperatura e perturbações mecânicas são mantidos sobre controle, o solvente (água destilada) presente na solução evapora, favorecendo o crescimento dos cristais.

Para a preparação da solução inicial, foram dissolvidos 1,6 g de pó de L-alanina em 10 ml de água destilada. Em seguida, foram adicionados 0,6 g de ácido nítrico, de modo a obter uma mistura contendo a quantidade necessária de L-alanina e ácido nítrico para a formação dos cristais desejados. As quantidades exatas dos reagentes foram calculadas e dissolvidas em água destilada para garantir uma mistura homogênea. A solução resultante foi então filtrada para remover qualquer excesso de soluto ou impurezas que pudessem prejudicar o crescimento dos cristais. Em seguida, a solução foi parcialmente vedada com um papel filme com alguns orifícios para promover uma evaporação mais lenta do solvente, o que, geralmente propicia o crescimento de cristais

de boa qualidade. Posteriormente a solução foi levada para uma estufa onde acontece o crescimento de cristais, com temperatura ambiente, onde a solução ficou em repouso. Esse processo teve a finalidade de que o solvente se evapora lentamente, sem perturbações, provocando, assim, uma supersaturação. No período de 30 dias obtivemos os cristais de L-alanina complexada com ácido nítrico (LAN), conforme a figura 11.

Figura 11 - Cristal de L-alanina complexada com ácido nítrico

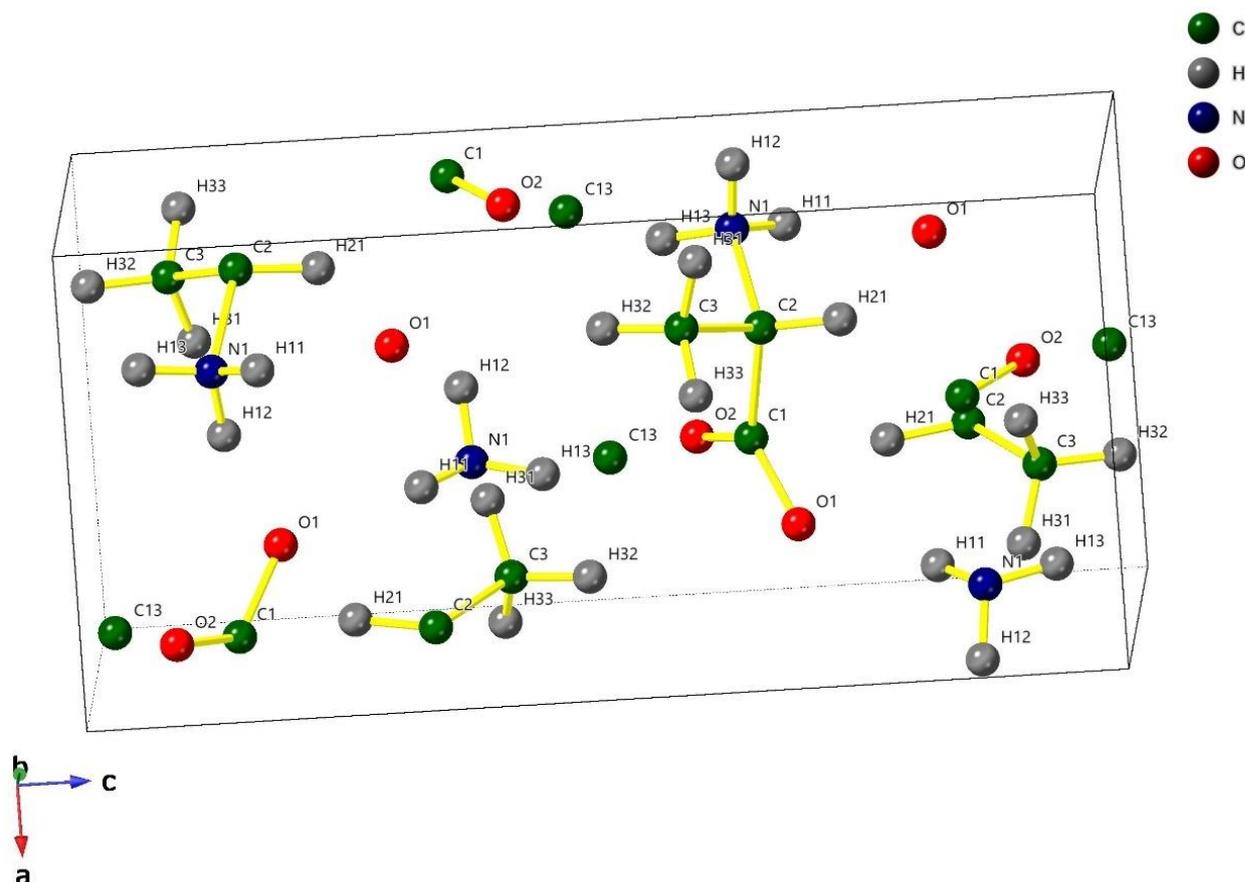


4 ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS

4.1 Estrutura cristalina da L-alanina pura

A temperatura ambiente a L-alanina ($C_3H_7NO_2$) comumente cristaliza-se em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4), apresentando parâmetros de rede: $a = 6,032$ $b = 12,343$ e $c = 5,784$ Å. Além disso a célula unitária desse cristal é composta por quatro moléculas ($Z = 4$) conforme Kumar *et al.* (2011). Estas informações foram obtidas através do CIF da estrutura da L –alanina (Cod. 2104784) do Banco de Dados Aberto de Cristalografia (COD do inglês, *Crystallography Open Database*).

Figura 12 - Célula unitária da L-alanina pura.



Na figura 12 é apresentada a célula unitária do cristal de L-alanina na fase ortorrômbica. A estrutura do aminoácido é composta por um esqueleto de três átomos de carbono, dos quais um desses carbonos está ligado diretamente ao agrupamento amina (NH_2) identificado como C2, enquanto o outro carbono, denominado por C1 está ligado diretamente ao agrupamento carboxila (COO^-). Essa estrutura permite que as moléculas estabeleçam ligações a partir de pontes de hidrogênio, que assumem um papel importante no processo de formação de cristais de aminoácidos (Sousa, 2016).

4.2 Teoria de grupos para L-alanina pura à temperatura ambiente

A L-alanina é uma molécula composta por 13 átomos, e a sua célula unitária contém quatro moléculas. Como já discutido anteriormente, a célula unitária da L-alanina pertence ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4). Nessa fase a L-alanina apresenta 156 modos normais de vibração, que estão distribuídos em termos das representações irredutíveis do

grupo fator D_2 do grupo espacial $P2_12_12_1$ considerando a simetria de cada sítio ocupado na estrutura. Dessa forma, utilizando a Tabela (B) de Rousseau, 1981. Podemos definir a contribuição de cada sítio na distribuição dos modos conforme mostrado na Tabela 02. A classificação dos modos quanto a sua atividade (Raman, Infravermelho e acústico) foi feita com base na tabela de caracteres do grupo fator D_2 (ver tabelas E de Rousseau, 1981).

Tabela 2 - Análise da teoria de grupos para o cristal de L-alanina pura

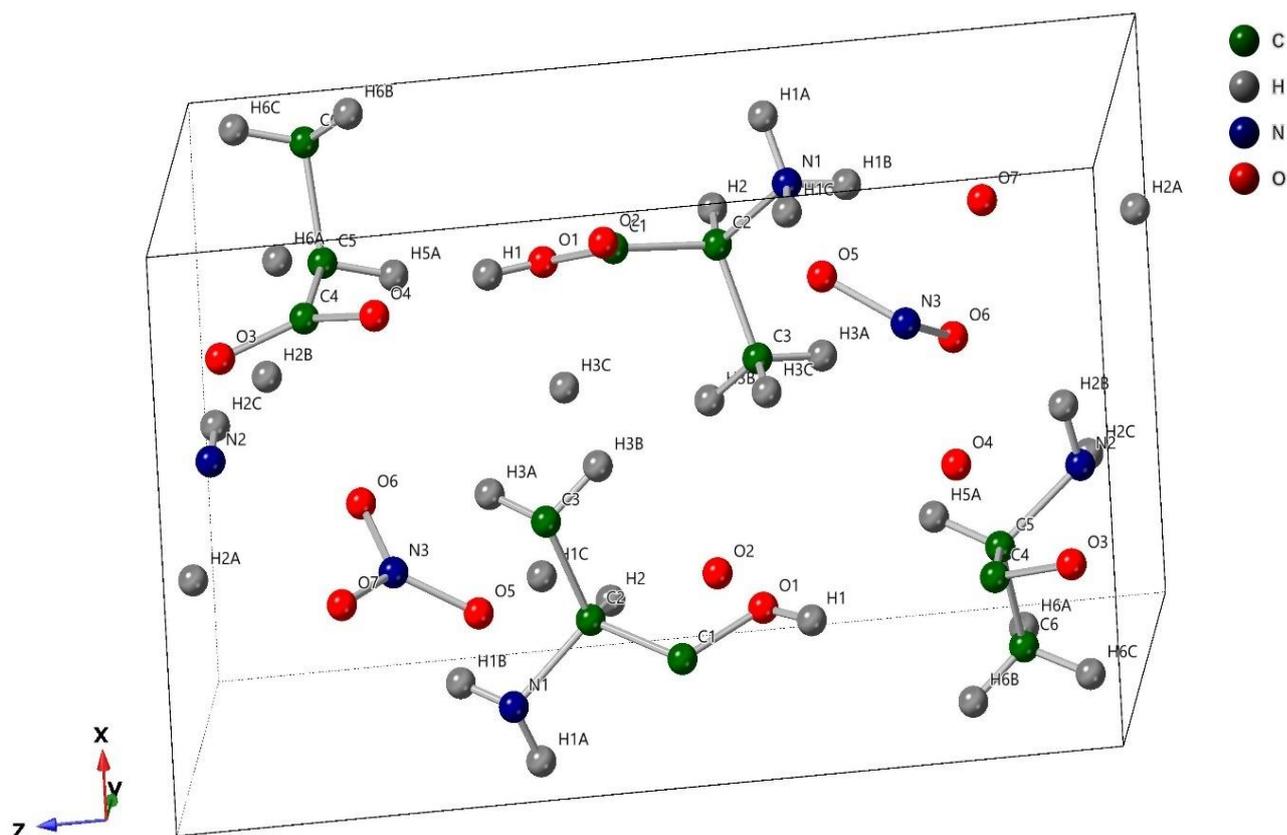
ÁTOMOS	SÍTIO	SIMETRIA	CONTRIBUIÇÕES DE REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEIS
3 C	4a	C_1	$9A \oplus 9B_1 \oplus 9B_2 \oplus 9B_3$
7 H	4a	C_1	$21A \oplus 21B_1 \oplus 21B_2 \oplus 21B_3$
1 N	4a	C_1	$3A \oplus 3B_1 \oplus 3B_2 \oplus 3B_3$
2 O	4a	C_1	$6A \oplus 6B_1 \oplus 6B_2 \oplus 6B_3$
Γ TOTAL			$39A \oplus 39B_1 \oplus 39B_2 \oplus 39B_3$
Γ ACOUSTIC			$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$
Γ RAMAN			$39A \oplus 38B_1 \oplus 38B_2 \oplus 38B_3$
Γ INFRAVERMELHO			$39A \oplus 37B_1 \oplus 37B_2 \oplus 37B_3$

Dessa forma, de acordo com a Tabela 02, 153 modos são Raman ativos e 150 são infravermelho ativos e 3 são acústicos. Como a estrutura da L-alanina é não-centrossimétrica, o princípio de exclusão mútua reivindica que algumas representações irredutíveis podem ser Raman e Infravermelho ativas simultaneamente, como são os casos de B_1 , B_2 e B_3 .

4.3 Estrutura cristalina da L-alanina complexada com ácido nítrico

A temperatura ambiente, o cristal de LAN cristaliza em uma estrutura monoclinica, com grupo espacial $P2_1$ (C_2^2). Os parâmetros de rede da célula unitária são: $a = 7,7153$, $b = 5,4523$ e $c = 12,7639$, composta por duas moléculas na célula unitária ($Z = 2$). Estas informações foram obtidas através do CIF da estrutura da L-alanina complexada com ácido nítrico na proporção 2:1 (Cod. 7201111) do Banco de Dados Aberto de Cristalografia (COD do inglês, *Crystallography Open Database*). A figura 13 apresenta a célula unitária da LAN.

Figura 13 - Célula unitária da L-alanina complexada com ácido nítrico.



Segundo Aravindan *et al.* (2008), essa estrutura consiste em dímeros de L-alanina equilibrados pela presença dos íons nitrato, esses dímeros de alanina estão ligados através dos grupos carboxila por uma forte ligação de hidrogênio, estabilizando a estrutura. As ligações de hidrogênio, geralmente as ligações de menor intensidade, ocorrem entre os grupos carboxila (COOH) e amino (NH₂) das moléculas de¹ L-alanina, bem como entre os oxigênios do ácido nítrico e os hidrogênios da L-alanina.

4.4 Teoria de grupos para L-alanina complexada à temperatura ambiente

Conforme discutido anteriormente, a LAN pode se cristalizar em uma estrutura monoclínica com grupo espacial P2₁ (C₂²). Os modos observados para esta fase são fornecidos a partir das representações irredutíveis grupo fator C₂ considerando a simetria

¹ Dímeros de L-alanina são pares de moléculas de L-alanina que se associam principalmente por meio de ligações de hidrogênio, contribuindo para a formação e estabilidade da estrutura cristalina do composto.

de cada sítio ocupado na estrutura para esta fase. Dessa forma, utilizando novamente a Tabela B de Rousseau, 1981. Podemos definir a contribuição de cada sítio na distribuição dos modos conforme a Tabela 03. A classificação dos modos quanto a sua atividade (Raman, Infravermelho e acústico) foi feito com base na tabela de caracteres do grupo C_2 (ver tabela E de Rousseau, 1981).

Tabela 3 - Análise da teoria de grupos para o cristal de LAN

ÍON	SÍTIO	SIMETRIA	CONTRIBUIÇÕES DE REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEIS
6 C	2a	C_1	$18A \oplus 18B$
15 H	2a	C_1	$45A \oplus 45B$
3 N	2a	C_1	$9A \oplus 9B$
7 O	2a	C_1	$21A \oplus 21B$
Γ TOTAL			$93A \oplus 93B$
Γ ACOUSTIC			$A \oplus 2B$
Γ RAMAN			$92A \oplus 91B$
Γ INFRAVERMELHO			$91A \oplus 89B$

De acordo com a Tabela 03, 183 modos são Raman ativos, 180 são infravermelho ativos e 3 são acústicos. Similarmente a estrutura da L-alanina pura, a estrutura da LAN é não-centrossimétrica, dessa forma o princípio de exclusão mútua reivindica que algumas representações irredutíveis podem ser Raman e Infravermelho ativas simultaneamente, como são os casos de A e B.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

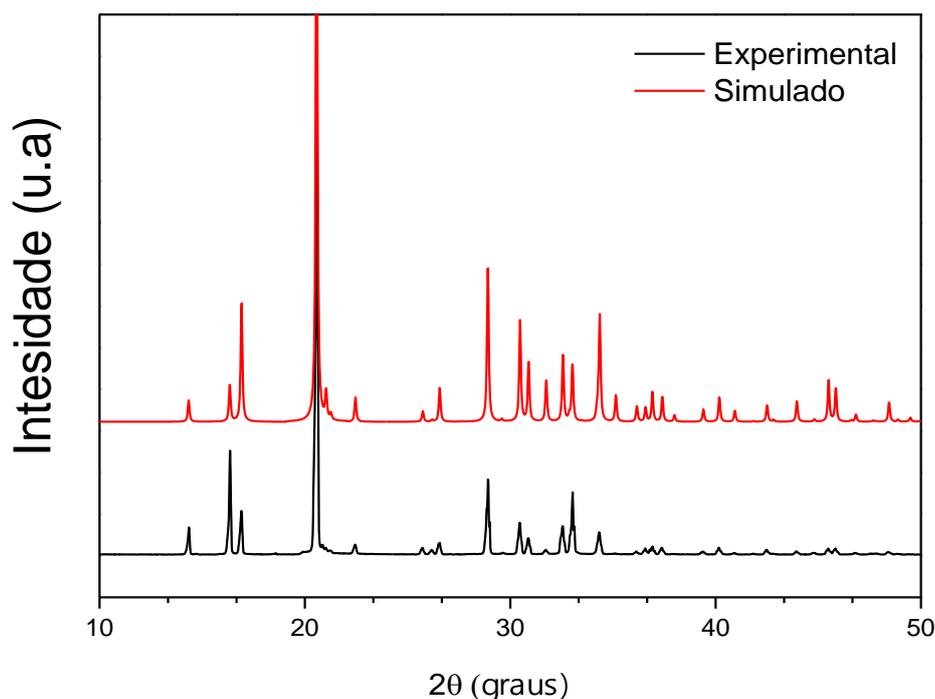
Neste capítulo, apresentaremos uma discussão dos resultados obtidos neste trabalho no que concerne as propriedades estruturais e vibracionais dos cristais de L-alanina pura (LA) e LAN. Primeiramente, discutiremos as análises estruturais, abordando as características das estruturas cristalinas observadas pela técnica de difração de raios X. Em seguida, exploraremos as propriedades vibracionais dos materiais, destacando os modos de vibração identificados por espectroscopia Raman. Serão analisadas as diferenças entre os cristais de LA e LAN. Por fim, será realizada uma comparação crítica com estudos anteriores, contextualizando os resultados obtidos

5.1 DRX à temperatura ambiente

A estrutura dos cristais foi confirmada por meio de medidas de difração de Raios X (DRX). Para isso, foram comparados os difratogramas obtidos experimentalmente com os padrões simulados através do CIF da estrutura da L-alanina pura e L-alanina complexada com ácido nítrico disponibilizado no banco de dados do ICSD (do inglês – *inorganic Crystal structure data base*).

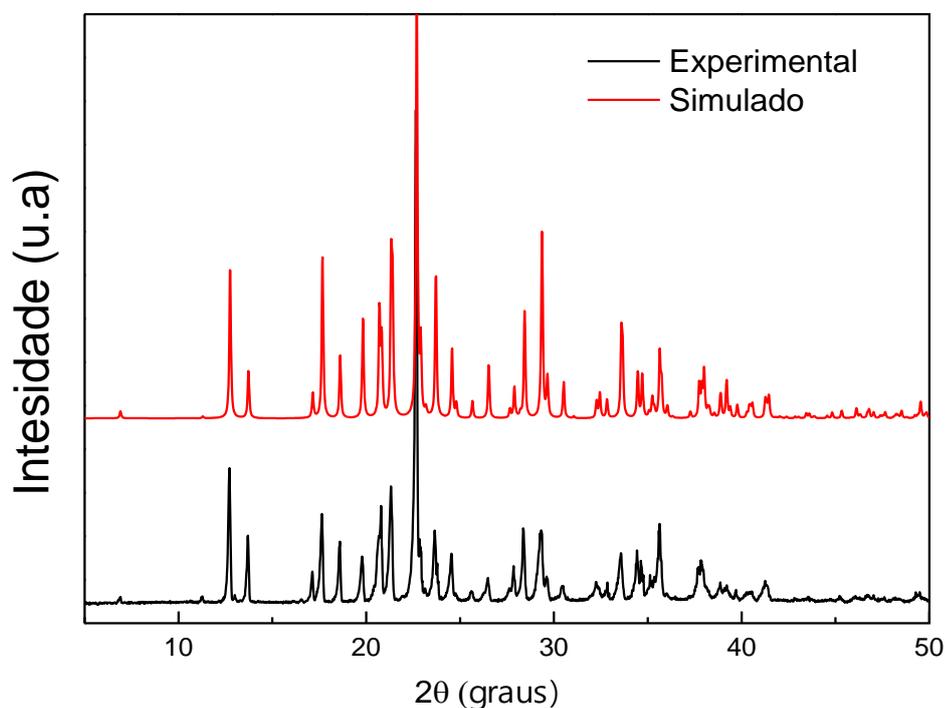
Na figura 14, são apresentados os padrões de difração de raios X da L-alanina pura em condições ambientais, juntamente com o padrão simulado obtido através do CIF da estrutura da L-alanina. Conforme pode ser observado, o difratograma obtido experimentalmente concorda bem com o simulado, apresentando os picos de reflexão nas mesmas posições, evidenciando que a L-alanina cristaliza no grupo espacial $P2_12_12_1$. Também, observa-se que os difratogramas experimentais e simulados não mostram uma exata correlação entre as intensidades, revelando que efeitos de orientação preferencial estão presentes nas medições. Portanto, podemos concluir que os dois padrões de difração correspondem à mesma estrutura cristalina.

Figura 14 - DRX da L-alanina pura à temperatura ambiente.



A figura 15 apresenta os padrões de difração de raios X da LAN à temperatura ambiente, juntamente com o difratogramas simulado através do CIF da estrutura LAN na proporção (2:1). Como pode ser observado, esses padrões de difração apresentam uma boa concordância em seu perfil e as posições dos planos de reflexão aparecem nas mesmas posições. Portanto, fica evidenciado que a estrutura da L – Alanina complexou com ácido nítrico e, portanto, apresenta uma nova estrutura cristalina com grupo espacial $P2_1$.

Figura 15 - DRX L-alanina complexada à temperatura ambiente

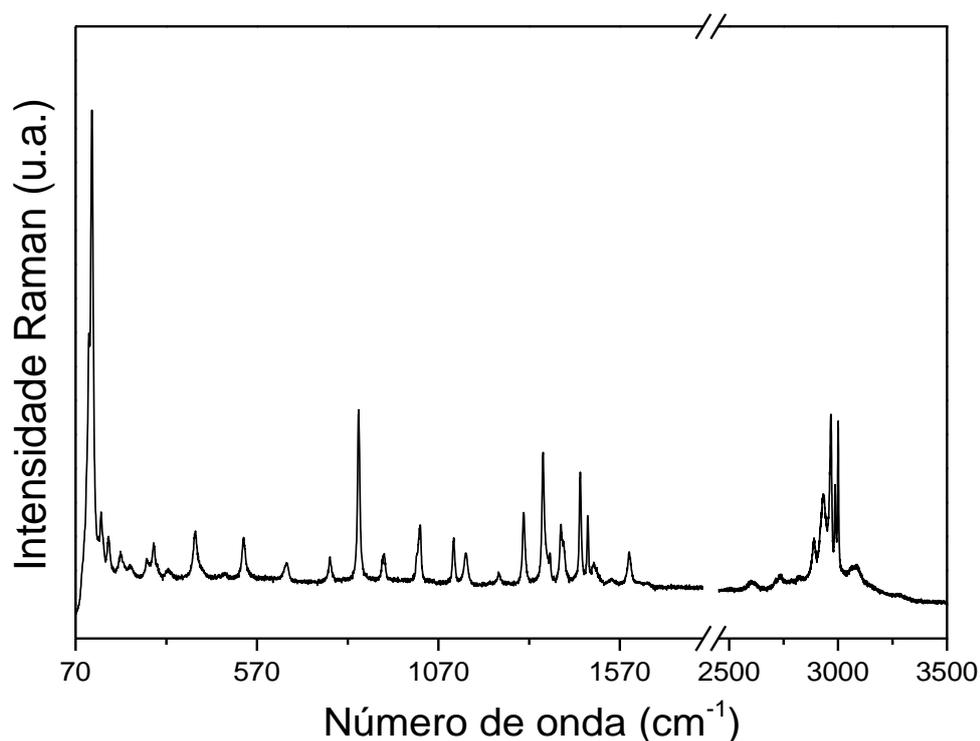


De acordo com as informações que são obtidos com o banco de dados do COD (do inglês - *Crystallography Open Database*). Os padrões de difração de raios X da L-alanina pura segundo Araújo *et al.* (2014), apresentam parâmetros de rede: $a = 5,6999$ $b = 5,772$ e $c = 12,161$ Å, enquanto a L-alanina complexada apresenta parâmetros de rede de: $a = 7,7153$, $b = 5,4523$ e $c = 12,7639$ Å, conforme mencionado por Caroline *et al.* (2008).

5.2 Espectro Raman da L-alanina pura à Temperatura Ambiente

A Figura 16 mostra o espectro Raman da L-alanina pura à temperatura ambiente observado na faixa de 70 a 3500 cm^{-1} . Como trata-se de um espectro que cobre uma faixa de frequência muito ampla, neste trabalho iremos analisar esse espectro dividido em três regiões, conforme será discutido mais a diante. Procedemos a classificação detalhada dos modos vibracionais do espectro Raman, conforme descrito em outros trabalhos da literatura (Araújo, 2014; Cavaignac, 2015).

Figura 16 - Espectro Raman da L-alanina pura à temperatura ambiente

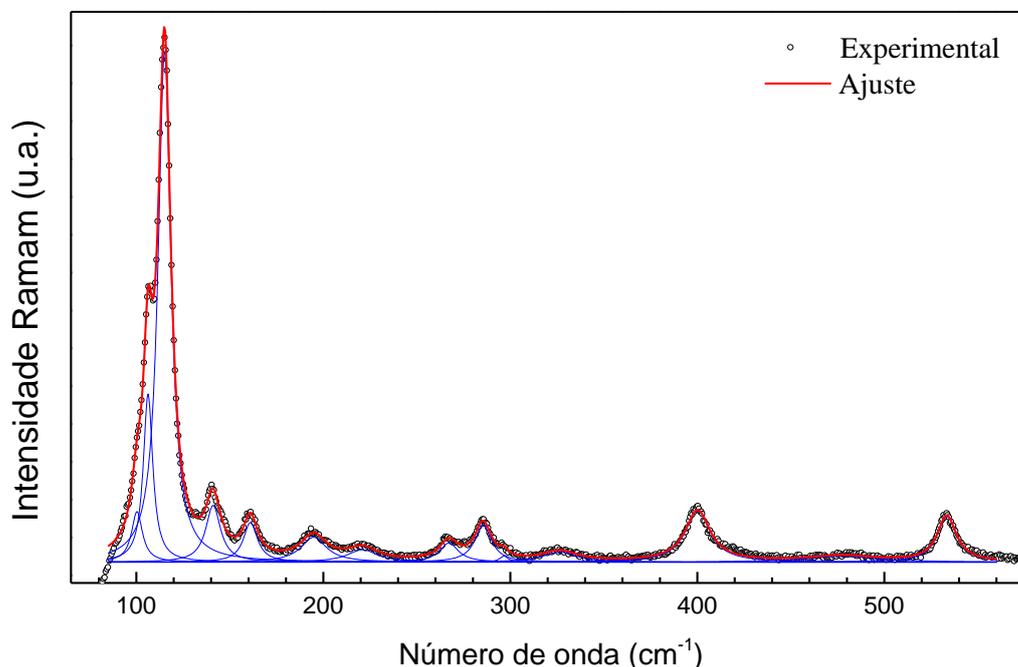


5.2.1 Região espectral entre 70 e 600 cm^{-1}

Inicialmente, na figura 17, apresentamos os modos observados na região entre 70 e 600 cm^{-1} . Como pode ser visto, essa primeira região é caracterizada por uma banda principal, entre 60 e 140 cm^{-1} , que representa a região com picos de mais alta intensidade

do espectro. Essa região é caracterizada pelos modos externos ou modos da rede², conforme descrito em trabalhos anteriores (Araújo, 2014 e Cavaignac, 2015). Comumente, estes modos aparecem nas regiões abaixo de 180 cm^{-1} segundo Cavaignac *et al.* (2015). Portanto, os modos externos foram identificados nas posições: 100, 105, 114, 140 e 163 cm^{-1} . Por outro lado, na faixa que se estende de 200 a 600 cm^{-1} , é caracterizada principalmente por modos vibracionais internos segundo Araújo *et al.* (2014). Assim, o modo observado em 285 cm^{-1} pode ser atribuído à torção do grupo interno CH_3 [$\tau(\text{CH}_3)$], e os modos observados em 325 e 398 cm^{-1} são atribuídos a deformação do grupo CCNC [$\delta(\text{CCNC})$]. Por fim, o modo em 482 cm^{-1} é associado à torção do grupo NH_3^+ [$\tau(\text{NH}_3^+)$] e modo em 531 cm^{-1} é associado a vibração do tipo *rocking* do grupo CO_2^- [$r(\text{CO}_2^-)$].

Figura 17 - Espectro Raman da L-alanina pura no intervalo entre 70 e 600 cm^{-1}

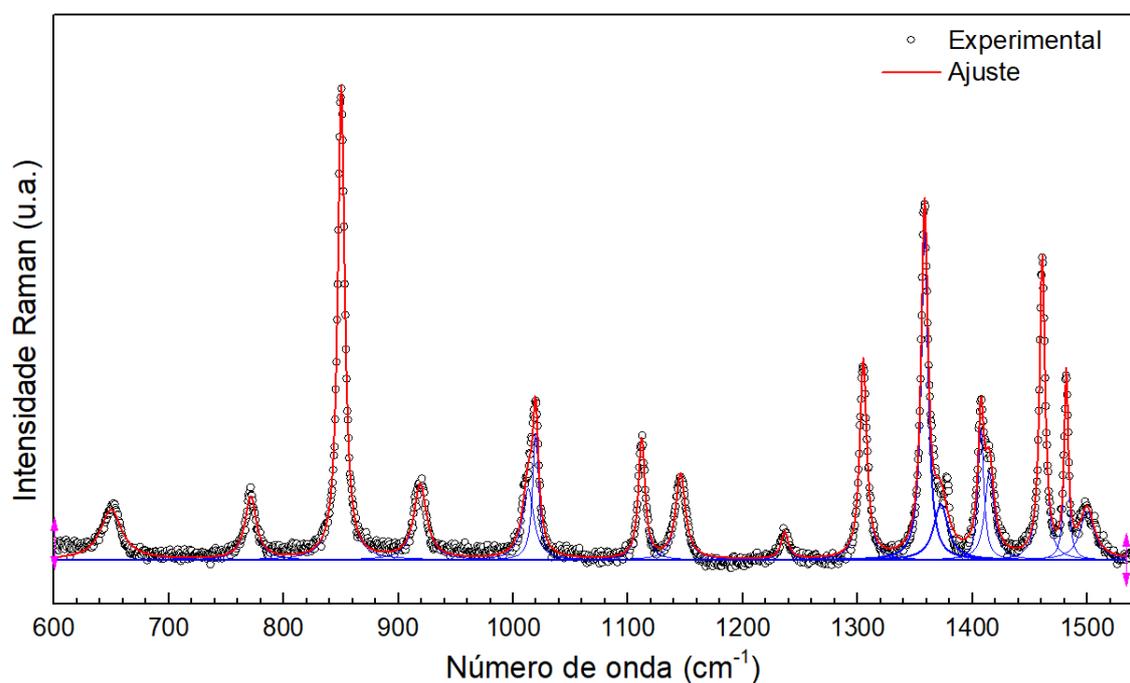


5.2.2 Região espectral entre 600 e 1600 cm^{-1}

² Modos da rede refere-se aos padrões vibracionais específicos de uma molécula ou material sólido. Esses modos de vibração representam as diferentes maneiras pelas quais os átomos em uma molécula ou cristal podem vibrar em relação à sua posição de equilíbrio.

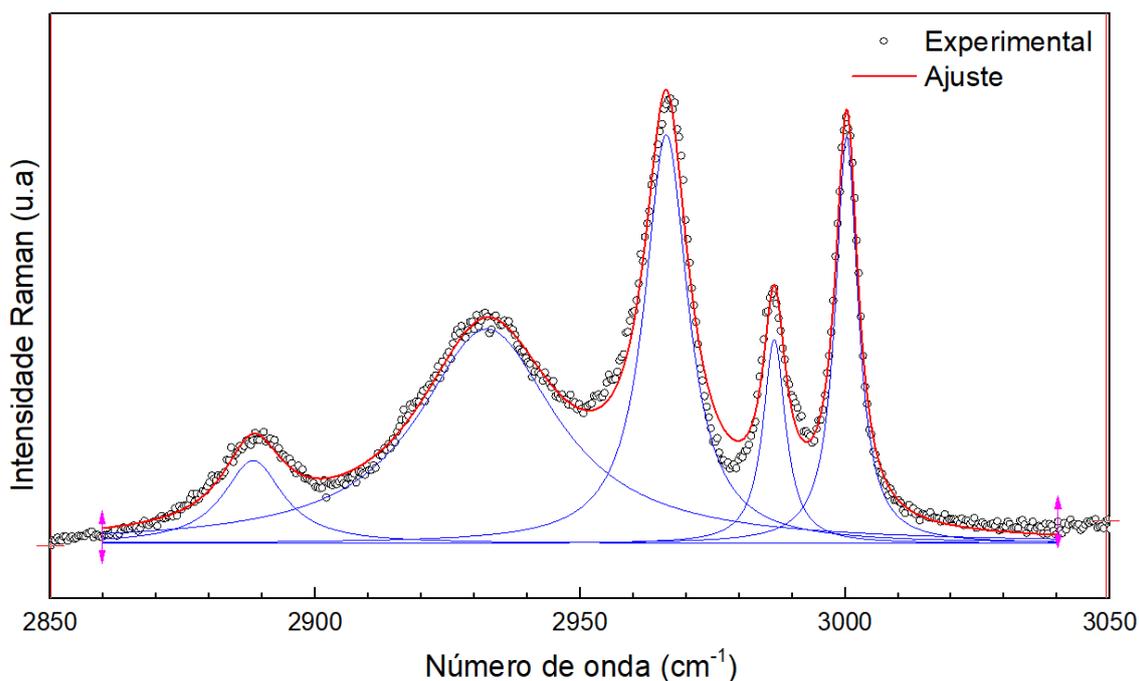
Na figura 18, apresentamos o espectro Raman da L-alanina na região entre 600 e 1600 cm^{-1} . O primeiro modo observado desta região está em 650 cm^{-1} , e pode ser atribuído a vibração do tipo *wagging* do CO_2^- [$\omega(\text{CO}_2^-)$], o modo observado em 771 cm^{-1} é classificado como *bending* do CO_2^- [$\gamma(\text{CO}_2^-)$]. O modo 920 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo CCNC [$\nu_{\text{ass}}(\text{CCNC})$] e em 1018 cm^{-1} observamos um estiramento simétrico do CCNC [$\nu_s(\text{CCNC})$]. O modo observado em 1145 cm^{-1} trata-se de uma vibração do tipo *rocking* do grupo NH_3 [$\tau(\text{NH}_3)$]. Os modos observados em 1304 e 1481 cm^{-1} foram classificados como *bending* do CH [$\gamma(\text{CH})$] e os modos em 1358, 1378 e 1461 cm^{-1} são atribuídos a deformação do grupo metil CH_3 [$\delta_s(\text{CH}_3)$]. Por fim, estiramento simétrico do CO_2 [$\nu_s(\text{CO}_2^-)$] é associado aos modos observados em 1409 e 1413 cm^{-1} .

Figura 18 - Espectro Raman da L-alanina pura no intervalo entre 600 e 1600 cm^{-1}



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

A figura 19 mostra a região de mais alta frequência do espectro da L-alanina pura. Nessa região, os modos podem ser identificados em 2889, 2930, 2963, 2987 e 2999 cm^{-1} e são atribuídos ao estiramento do CH [$\nu(\text{CH})$].

Figura 19 - Espectro Raman da L-alanina pura no intervalo entre 2850 a 3050 cm^{-1} 

Assim, de acordo com a teoria de grupos prevemos um total de 153 modos ativos Raman ($\Gamma_{\text{RAMAN}} = 39A \oplus 38B_1 \oplus 38B_2 \oplus 38B_3$) para L-alanina pura em condições ambientes na fase ortorrômbica. Desse total, conseguimos observar apenas 35 modos. Os modos observados, juntamente com suas classificações e valores de frequência, são detalhados na Tabela 04, comparando-os com as referências (Araújo, 2014 e Cavaignac, 2015).

Tabela 4 - Identificação dos modos normais de vibração da L-alanina à temperatura ambiente

Número de onda (cm^{-1})	Número de onda (cm^{-1}) Ref.	Classificação
-	41	Modos externos
-	49	Modos externos
100	99	Modos externos
105	107 - 111	Modos externos
114	115 - 118	Modos externos
140	140 - 142	Modos externos
163	164	Modos externos
194	-	-
220	-	-
264	-	-
286	296 - 297	$\tau(\text{CH}_3)$
325	331 - 326	$\delta(\text{CCNC})$
398	399 - 403	$\delta(\text{CCNC})$
482	481 - 486	$\tau(\text{NH}_3^+)$

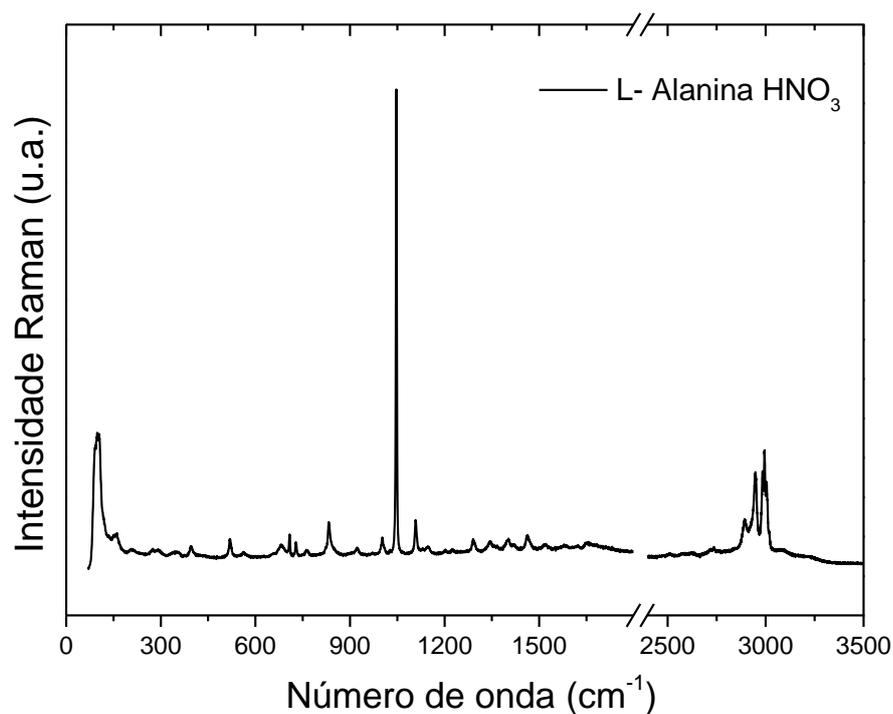
531	532 – 535	$r(\text{CO}_2^-)$
651	653	$\omega(\text{CO}_2^-)$
-	654	$\omega(\text{CO}_2^-)$
770	780	$\gamma(\text{CO}_2^-)$
850	852 – 857	$\nu(\text{CCNC})$
919	917 – 928	$\nu_{\text{ass}}(\text{CCNC})$
-	1011	$\nu_s(\text{CCNC})$
1018	1022 – 1020	$\nu_s(\text{CCNC})$
1112	-	-
1145	1154	$r(\text{NH}_3)$
1235	-	-
1304	1305	$\gamma(\text{CH})$
1357	1359	$\delta(\text{CH}_3)$
-	1374	$\delta(\text{CH}_3)$
1377	1379	$\delta(\text{CH}_3)$
1409	1408	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$
1414	1416	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$
1460	1461	$\delta(\text{CH}_3)$
1480	1482	$\gamma(\text{CH})$
1498	-	-
1595	1596	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-)$
2889	2888	$\nu(\text{CH})$
2930	2930	$\nu(\text{CH})$
2963	2962	$\nu(\text{CH})$
2987	2986	$\nu(\text{CH})$
2999	2999	$\nu(\text{CH})$

ω : wagging; r : rocking; δ : deformação; ν : estiramento; ν_{ass} : estiramento assimétrico; ν_s : estiramento simétrico; τ : torção; γ : bending

5.3 Espectro Raman da L-alanina complexada à temperatura ambiente

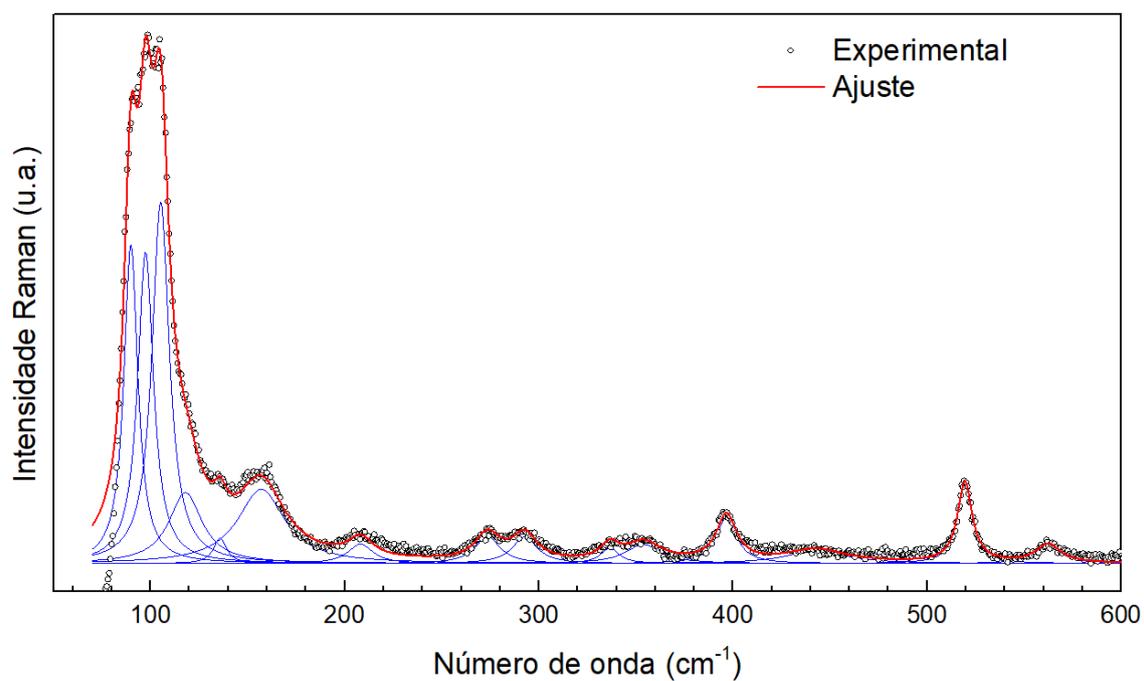
Na Figura 20, exibimos o espectro Raman da L-alanina complexada com ácido nítrico no intervalo entre 0 e 3500 cm^{-1} . Como pode ser observado, esse espectro apresenta características bastante distintas do espectro Raman da L-alanina pura. Novamente, como o espectro abrange uma ampla faixa de frequências, para facilitar a classificação dos diferentes modos presentes no espectro, iremos discutir separadamente esse espectro em quatro regiões. Para realizar a caracterização detalhada do espectro Raman, seguimos como referência outros estudos do espectro Raman da L-alanina presentes na literatura (Aravindan, 2007).

Figura 20 - Espectro Raman da L-alanina complexada com ácido nítrico à temperatura ambiente



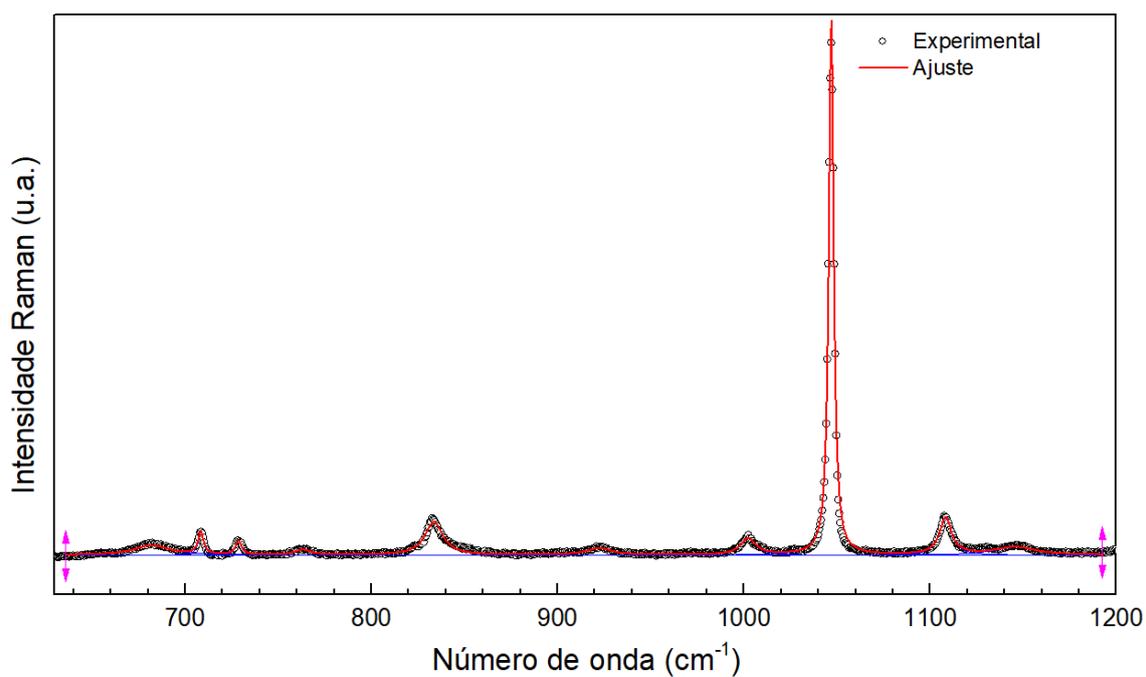
5.3.1 Região espectral entre 70 e 600 cm^{-1}

Na figura 21, é apresentado o espectro Raman da LAN na faixa de 70 e 600 cm^{-1} . Para facilitar a visualização dos modos, juntamente ao espectro Raman, está representado a deconvolução dos picos nas bandas observadas. Como pode observado, essa primeira região é caracterizada por uma banda principal, entre 90 e 290 cm^{-1} , que representa a região de mais alta intensidade do espectro, dentro este intervalo conseguimos identificar os modos 92, 99, 105, 159, 274 e 290 cm^{-1} , que são associados aos modos da rede. Nesta região também encontramos as bandas associadas aos modos internos, observamos um modo em 394 cm^{-1} que é associado à deformação do CO [$\delta(\text{CO})$] e a banda 519 cm^{-1} que corresponde a torção do grupo COOH [$\tau(\text{COOH})$].

Figura 21 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 70 e 600 cm^{-1} 

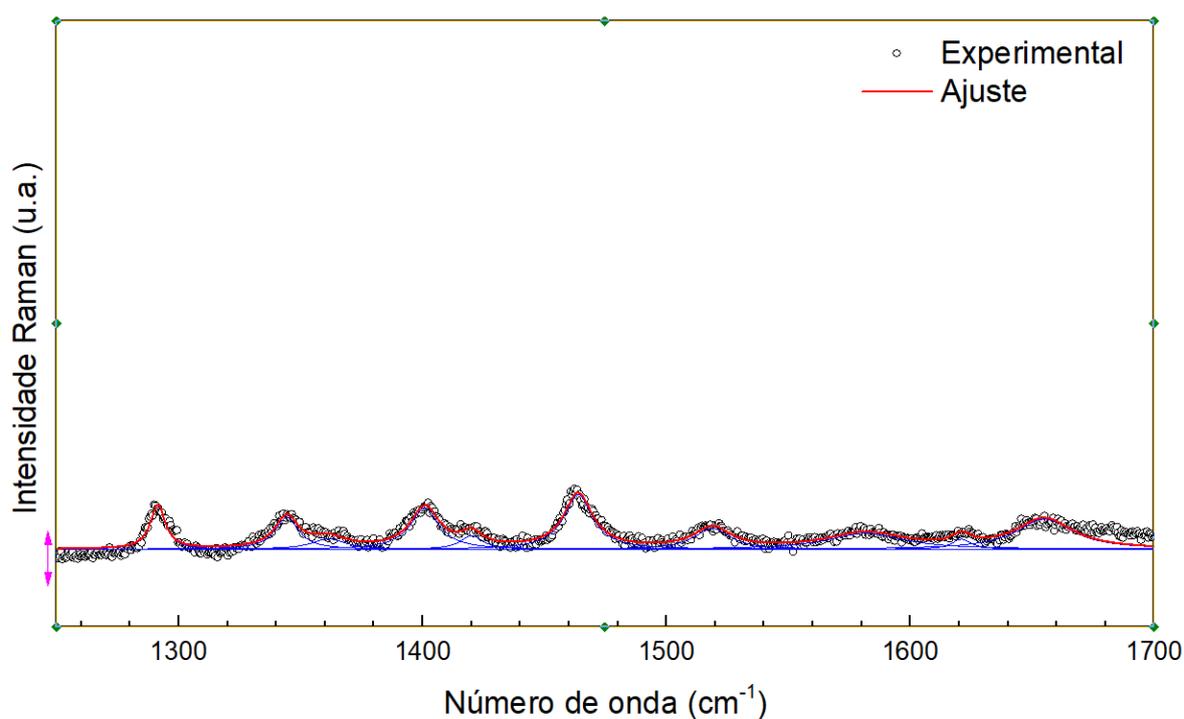
5.3.2 Região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1}

A figura 22 mostra o espectro da LAN na região entre 600 e 1200 cm^{-1} . O modo observado em 681 cm^{-1} é associado a deformação do CO [$\nu(\text{CO})$]. Já os modos observados em 923 e 1107 cm^{-1} são classificados como deformação do CH [$\nu(\text{CH})$]. Por fim, o modo em 1047 cm^{-1} é associado a deformação do CN [$\nu(\text{CN})$].

Figura 22 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 600 e 1200 cm^{-1} 

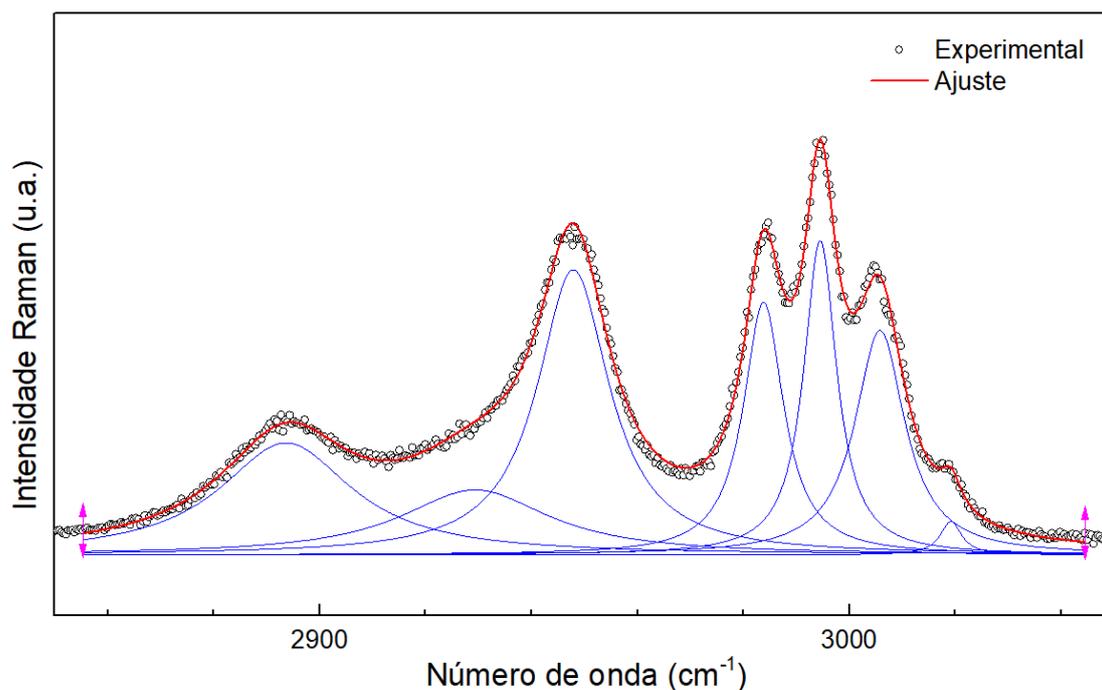
5.3.3 Região espectral entre 1200 e 1700 cm^{-1}

Na figura 23, é apresentado o espectro da LAN na região que se estende de 1200 e 1700 cm^{-1} . O primeiro modo observado em aproximadamente 1290 cm^{-1} é associado ao estiramento do CO_2 [$\nu(\text{CO}_2)$], o modo identificado em 1403 cm^{-1} é classificado como vibração de estiramento do grupo COO [$\nu(\text{COO})$], o modo observado em 1463 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento do grupo NH_3 [$\nu(\text{NH}_3)$] e o modo observado em 1623 cm^{-1} é atribuído a vibração do tipo *wagging* do CH_2 [$\omega(\text{CH}_2)$].

Figura 23 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 1200 e 1700 cm^{-1} 

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

A região do espectro de fônons da LAN de mais alta frequência é apresentado na figura 24. Esses modos são associados ao estiramento simétrico [$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$] e assimétrico do grupo CH_3 [$\nu(\text{CH}_3)$], respectivamente. Por fim, o modo identificado em 3004 cm^{-1} é classificado como estiramento da ligação de hidrogênio.

Figura 24 - Espectro Raman da L-alanina complexada no intervalo entre 2850 e 3050 cm^{-1} 

Portanto, as características do espectro de fônons ativos no espalhamento Raman para a LAN temperatura ambiente foi discutido. Dos 183 modos Raman ativos previstos pela teoria de grupos, apenas 37 foram observados. Os modos observados, juntamente com suas classificações e valores de frequência, são detalhados na Tabela 05, comparando-as com a referência (Aravindan, 2007).

Tabela 5 - Identificação dos modos normais de vibração da LAN à temperatura ambiente

Número de onda (cm^{-1})	Número de onda (cm^{-1}) Ref.	CLASSIFICAÇÃO
92	-	Modos da rede
99	-	Modos da rede
105	120	Modos da rede
159	-	Modos da rede
274	-	Modos da rede
290	290	Modos da rede
394	404	$\delta(\text{CO})$
519	539	$\tau(\text{COOH})$
562	-	
681	658	$\delta(\text{CO})$
707	-	
729	-	

759	-	
765	778	
833	857	
923	927	$\delta(\text{CH})$
1002	-	
1047	1025	$\delta(\text{CN})$
1107	1119	$\delta(\text{CH})$
1147	1152	
1201	-	
1290	1311	$\nu(\text{CO}_2)$
1344	-	
1368	-	
1403	1416	$\nu(\text{COO})$
1463	1467	$\nu(\text{NH}_3)$
1520	-	
1580	-	
1623	1602	$\omega(\text{CH}_2)$
1655	-	
2718	-	
2735	-	
2892	2894	$\nu(\text{CH}_3)$
2948	2934	
2985	2970	$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$
2994	-	
3004	3004	

ω : wagging; r : rocking; δ : deformação; ν : estiramento; ν_{ass} : estiramento assimétrico; ν_s : estiramento simétrico; τ : torção; γ : bending

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho realizamos o estudo da síntese e das propriedades estruturais e vibracionais da L-alanina pura (LA) e da L-alanina complexada com ácido nítrico (LAN). Através do método de evaporação lenta, foi possível sintetizar cristais de alta qualidade para ambos os compostos. A técnica de difração de raios X foi empregada para a caracterização estrutural e confirmação da fase dos monocristais obtidos. Com base na análise estrutural, confirmou-se que o cristal de L-alanina pura apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial $P2_12_12_1$. Por outro lado, a LAN apresentou uma nova estrutura cristalina com rede monoclinica de grupo espacial $P2_1$. Essa nova estrutura é complexada na proporção 2:1 de L-alanina para ácido nítrico, respectivamente.

As análises dos espectros Raman permitiram identificar os fônons ativos, assim como suas características vibracionais. Com o auxílio do estudo da teoria de grupos foi possível prever teoricamente o número de modos vibracionais e suas simetrias. Para o cristal de L-alanina pura (LA) foi previsto um total de 153 modos ativos Raman dos quais conseguimos observar apenas 35 modos. Por outro lado, para a LAN dos 183 modos Raman ativos previstos pela teoria de grupos, apenas 37 foram observados.

Neste trabalho, evidenciamos que a complexação da L-alanina com ácido nítrico resultou em mudanças significativas no perfil do espectro Raman, que podem ser observadas principalmente a partir das mudanças nas energias dos fônons. Nossos resultados apontam que tais alterações, na frequência/energia desses modos, no espectro da LAN, são devido às novas interações moleculares formadas a partir das interações de pontes de hidrogênio com o ácido nítrico. Por fim, este estudo revela a eficácia das técnicas de difração de raios X, combinada a técnica de espectroscopia Raman, para estudar outros cristais de aminoácidos complexados.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. P. G. Avaliação da influência do processo de irradiação em especiarias utilizando a técnica de difração de raios X. Dissertação de mestrado (Universidade Federal do Rio Janeiro) – Rio de Janeiro, 2006.

ARAÚJO, Arilo Pinheiro. Medidas de espalhamento Raman em cristais de L-alanina a baixas temperaturas. 2014.

ARAVINDAN, A. et al. Investigations on the growth, optical behaviour and factor group of an NLO crystal: L-alanine alaninium nitrate. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, v. 42, n. 11, p. 1097-1103, 2007.

ARAVINDAN, A. et al. A comparative study on the growth and characterization of nonlinear optical amino acid crystals: l-alanine (LA) and l-alanine alaninium nitrate (LAAN). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 71, n. 2, p. 297-304, 2008.

ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *SOLID STATE PHYSICS*, Brooks Cole (1976).

BALDEZ, Thays Silva et al. Estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de Bis (L-alaninato) de Níquel (II) di-hidratado. 2016.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios x em cristais. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000.

CAROLINE, M. Lydia; VASUDEVAN, S. Growth and characterization of an organic nonlinear optical material: L-alanine alaninium nitrate. *Materials Letters*, v. 62, n. 15, p. 2245-2248, 2008.

CAVAIGNAC, André Luís de Oliveira et al. Estudo comparativo dos cristais L-alanina, L-treonina e taurina com variação de temperaturas por espectroscopia Raman. 2015.

DE MORAES, Liana Bueno Oliveira Amorim. Crescimento de cristais orgânicos e a avaliação de suas qualidades para aplicações em óptica não linear. 1998.

D'MELLO, JP Felix (Org.). **Aminoácidos na nutrição e saúde humana**. Cabi, 2011.

FARIA, Dalva Lúcia A.; AFONSO, Marisa C.; EDWARDS, Howell GM. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 12, p. 249, 2002.

FOOK, Marcus VL; CARDOSO, MJB. Estrutura Cristalina. Artiber, São Paulo-SP, p. 15-23, 2015.

FUJITA, Alessandra Keiko Lima et al. Crescimento e caracterização óptica de cristais de L-Asparagina pura e L-Asparagina irradiada. 2012.

JOYA, Miryam Rincón. Efeitos anarmônicos e transições de fase em $Pb1-xLaxTiO3$: estudo por espalhamento Raman dos efeitos de substituição catiônica, temperatura e pressão hidrostática. 2008.

- KITTEL, Charles. **Introducción a la física del estado sólido**. Reverté, 2012.
- KUMAR, P. Praveen. Growth and characterization of L-alanine hydrochloride monohydrate a nonlinear optical single crystal. Archives of Applied Science Research, v. 3, p. 290-295, 2011.
- LIMA, S. C. **Estudo da técnica de difração de raios X**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física), Universidade Estadual de Feira de Santana, 2006.
- LOPES e JORGE T. B. **Estrutura Cristalina: Estrutura e Propriedades dos Materiais**. UFPA – ITEC – FEM, 2013.
- MARTINS, Roberto. Investigando o invisível: as pesquisas sobre raios x logo após a sua descoberta por Rotgen. Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência, n. 17, p. 81-102, 1997.
- MEDINA, Elisa Janeth. Aminoácidos y proteínas. 2014.
- MILLEN, Ricardo P.; FARIA, Dalva Lúcia A. de; TEMPERINI, Marcia LA. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. Química Nova, v. 28, p. 289-295, 2005.
- MISOGUTI, Lino. **Estudo das propriedades ópticas lineares e não-lineares de cristais de l-alanina, l-treonina e l-lisina**. 1999. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ROUSSEAU, Denis L.; BAUMAN, RSPSPS Porto; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. Journal of Raman Spectroscopy, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981.
- SANTOS, Yuri Gomes dos. Propriedades vibracionais dos cristais de aminoácido valina nas configurações L e DL. 2022.
- SOARES, R. A. et al. **Estudo de altas pressões por espectroscopia Raman no cristal de Nitrato de L-Alanina**. Dissertação de mestrado (Universidade Federal do Maranhão) – Imperatriz, 2017.
- SOUSA, Johnny Clécio Feitosa et al. Estudo térmico e vibracional dos cristais de β -alanina pura e dopada com prata. 2016.
- TILLEY, R. J. **Crystals and structures**. John Wiley & Sons, 2020.
- VIEIRA, C. M. Propriedades vibracionais e térmicas dos aminoácidos policristalinos ácido L-aspártico e ácido L-glutâmico. Monografia: Universidade Federal do Ceará, 2011.