

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE NO AMINOÁCIDO L-ALANINA – FASE II

Mariana Sversut Gibin (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Francielle Sato (Orientadora),
e-mail: fsato@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra /
Maringá, PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: L-Alanina, Temperatura, Espectroscopia Raman

Resumo:

Os aminoácidos são objetos de estudo há séculos, devido ao fato de que além das propriedades biológicas, apresentam propriedades físicas e químicas as quais permitem sua aplicação em sensores, dispositivos piezoelétricos, dentre outros. Diante da versatilidade dos aminoácidos, em especial da L-Alanina, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre possíveis transições de fase, à nível estrutural ou molecular, deste aminoácido exposto a variações de temperatura. Para tal, foram utilizadas técnicas de análises térmicas para determinar possíveis temperaturas características da amostra, difratometria de raios-X para compreender como os parâmetros de rede variam com a temperatura e posteriormente, espectroscopia Raman para uma análise qualitativa a respeito dos modos vibracionais em função da temperatura.

Introdução

Os aminoácidos desempenham um papel essencial nas atividades biológicas no organismo. Além disto, por serem materiais com alto índice de cristalinidade, podem apresentar propriedades ópticas, como é o caso do aminoácido L-Alanina, que é um excelente transmissor na região do visível e ultravioleta (Tylczynski et al, 2011), sendo assim conhecer o comportamento deste material diante a variação de temperatura pode contribuir no melhor entendimento de suas propriedades físicas e químicas. De forma geral, os aminoácidos são compostos por um grupo carboxílico (COOH) e um grupo amina (NH₂), chamados de cadeia principal, os quais estão em lados opostos da molécula, interligados por um carbono quiral. O que diferencia os aminoácidos entre si são seus diferentes radicais, alterando sua polaridade, propriedades químicas, ópticas, funcionais e estruturais. No caso da L-Alanina, este grupamento é um metil (CH₃) (Nelson e Cox, 2014).

Materiais e métodos

O estudo foi realizado com o aminoácido L-Alanina (Sigma Aldrich) em pó com 99,5% de pureza.

Para as medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi utilizado o calorímetro (Q20, TA instruments, USA), nas seguintes condições: de -60 °C a 200 °C; taxa de aquecimento de 10 °C/min; fluxo de ar à 50 ml/min. Na Termogravimetria (TG) foi utilizado um sistema de análise térmico simultâneo (STA 409, Netzsch, Alemanha) nas seguintes condições: fluxo de ar de 50 ml/min; de 25 °C a 500 °C; taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As medidas foram realizadas em um difratômetro de Raios-X (D8 Advanced, Bruker, Alemanha) com uma câmara de temperatura controlada (XRK-900, Anton Paar, Áustria) nas seguintes condições: radiação CuK α ; passos de 0,01°; intervalo de 2 θ de 5° a 45°; de 30 °C a 120 °C; velocidade de varredura de 1 °/min; 0,5 s de interação por ponto.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio Raman confocal (SENTERRA, Bruker, Alemanha) acoplado a sistema de controle de temperatura (T95, Linkam Scientific, Reino Unido) nas seguintes condições: laser de excitação em 532 nm (20 mW); lente de magnitude de 20x; abertura confocal de 25x1000 μ m; 3 s de tempo de integração; 20 varreduras, resolução espectral de 9-15 cm^{-1} ; entre 4000 à 400 cm^{-1} ; de -60°C a 200°C, a uma taxa 10°C/min.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram realizadas as técnicas de análise térmicas DSC, TG e DTA. Para a DSC não foi possível observar transições de primeira ou segunda ordem. Por meio da TG foi possível observar uma variação da massa, mostrando que a partir de 217 °C o L-Alanina inicia seu processo de decomposição, com esta informação foi possível determinar a temperatura máxima de estabilidade térmica, 200 °C, a qual foi a limite para as medidas das demais técnicas utilizadas neste trabalho.

Para análise em nível microscópico foram utilizadas as técnicas: DRX, para estudo estrutural do material, e espectroscopia Raman, para estudar possíveis mudanças moleculares.

Para as análises de DRX, o difratograma do aminoácido identificados seus planos cristalográficos, em temperatura ambiente, de acordo com a ficha padrão *Crystallographic Information File* (CIF) nº 2104782 adquirida em *Crystallography Open Database* (COD), cujo acesso é online e gratuito. O L-Alanina estudada é um policristal de sistema cristalino ortorrômbico com 4 moléculas por célula unitária do grupo espacial P₂₁₂₁₂₁ (Forss, 1982).

Por meio de equações que relacionam a distância entre os planos atômicos e os parâmetros de rede, foi possível obtê-los em função da temperatura, e estão apresentados na figura 1.

É possível observar um aumento no volume da célula unitária e do parâmetro **b** da L-Alanina com o aumento da temperatura. Já o parâmetro **a** tende a diminuir, porém o parâmetro **c** permanece constante, mantendo assim a estrutura cristalina.

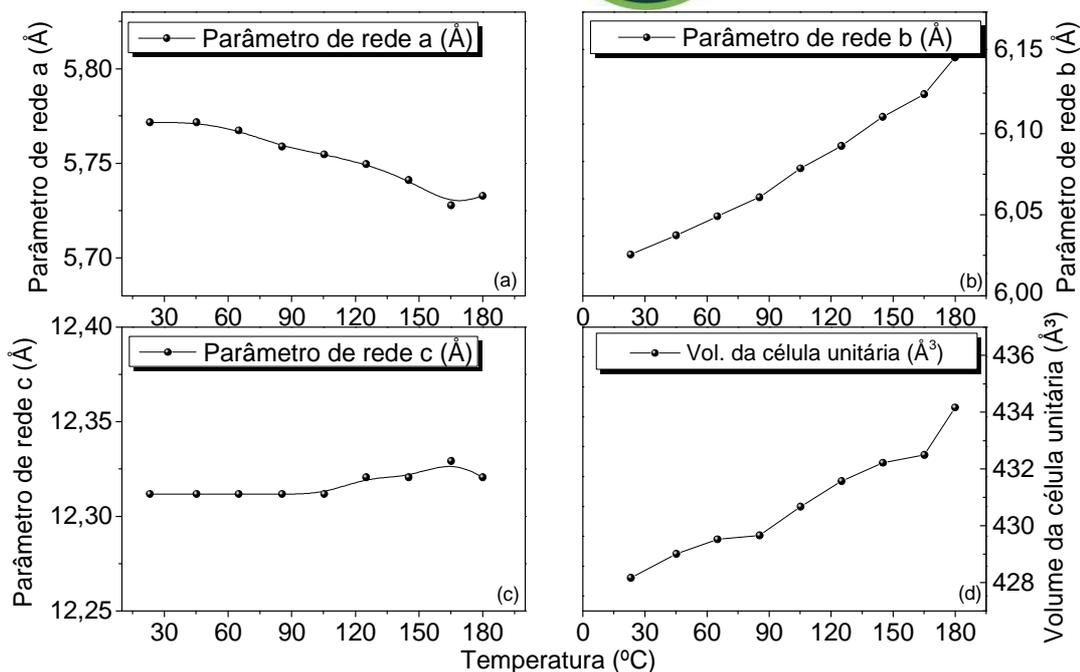


Figura 1- Parâmetros de rede calculados por meio dos difratogramas para a L-Alanina: (a) parâmetro de rede a, (b) parâmetro de rede b, (c) parâmetro de rede c e (d) volume da célula unitária.

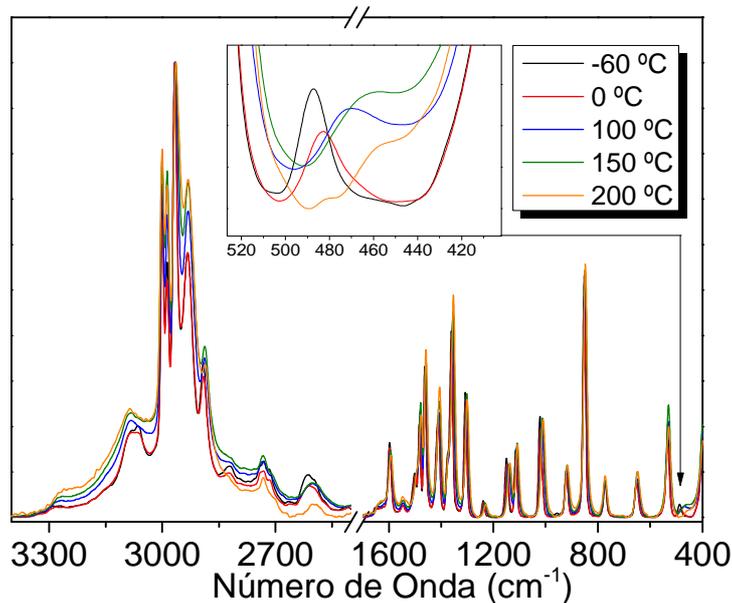


Figura 2- Espectros Raman da L-Alanina em função da temperatura. No detalhe a mudança espectral na região entre 520 a 420 cm⁻¹.

Desta maneira, as ligações interatômicas tendem a variar o seu tamanho para que seus respectivos eixos possam contrair ou expandir. Segundo a literatura, cada molécula de L-alanina se interconecta com 3 moléculas vizinhas por 3 fortes ligações de hidrogênio (N – H ... O) (Cavaignac et al, 2016), para formar o conjunto de 4 moléculas na célula

unitária. As quais são responsáveis por variar o tamanho dos parâmetros de rede.

Os espectros Raman foram caracterizados em temperatura ambiente, e posteriormente, os modos vibracionais foram analisados em função da temperatura, conforme apresentado na figura 2. Conforme acontece o aumento de temperatura, a maioria das bandas desloca-se para números de onda menor, devido à variação uniforme dos comprimentos das ligações do aminoácido. Em baixas temperaturas, a banda centrada em $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ (rotação do NH_3^+) é bem definida, porém com o aumento da temperatura há o seu deslocamento e o surgimento de um novo pico adjacente. Segundo a literatura, representa uma *hot band* (Cavaignac et al, 2016) também associada a rotação do NH_3^+ , mas pode ser influenciada pelas ligações de hidrogênio que unem as moléculas de L-alanina para a formação da célula unitária.

Conclusões

Desta forma, podemos concluir que, ao variar a temperatura, o aminoácido L-Alanina tende a expandir sua célula unitária e alterar os comprimentos das ligações de hidrogênio que conectam as moléculas de aminoácido. Porém, os modos vibracionais do aminoácido, propriamente dito, permanecem intactos mantendo as propriedades físicas e químicas deste material.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Prof^a Dr^a. Francielle Sato por todo auxílio. Também, ao CNPq pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho, à Finep, ao COMCAP e a UEM.

Referências

TYLCZYNSKI, Z., STERCZYŃSKA, A., WIESNER, M., Temperature dependences of piezoelectric, elastic and dielectric constants of L-alanine Crystal. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 23, p. 355901, 2011.

NELSON, D. L. E COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6 ed, Artmed, 2014.

FORSS, S. A Raman spectroscopic temperature study of NH_3^+ torsional motion as related to hydrogen bonding in the L-Alanine crystal. **J. Raman Spectrosc.**, v. 12, p. 266-73, 1982.

CAVAIGNAC, A. L. O., LIMA, R. J. C., FAÇANHA FILHO, P. F., MORENO, A. J. D., FREIRE, P. T. C. High-Temperature Raman study of L-alanine, L-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition. **Physics B**, v. 484, p. 22-26, 2016.