

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados

Efeito de altas pressões e temperaturas em aminoácidos *

Effect of high pressure and high temperature on amino acids

María Alexandra Puerto Medina

Tese realizada sob orientação da professora Dra. Naira Maria Balzaretto apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

Setembro, 2017

*Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Aos meus pais e irmãos.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por todas as bênçãos recebidas, por ter me permitido conhecer o Brasil e permanecer aqui por mais de seis anos me formando e tendo a oportunidade de compreender o mundo maravilhoso criado.

À professora Naira pelo carinho, dedicação, ótima orientação e grande acolhida. Obrigada por ser um exemplo de pessoa, certamente minha inspiração!

À professora Tânia Costa, pelos ensinamentos durante esta pesquisa.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM), onde foram realizadas as medidas de XPS.

Aos colegas do LAPMA, pela sua ajuda, disposição e apoio. Especialmente meu mais sincero reconhecimento para a Àgueda, Andréia e Jacke.

Ao Instituto de Física da UFRGS, que com sua infraestrutura possibilitaram realização deste trabalho.

À Capes e ao CNPq e pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos, por estarem ao meu lado, sempre apoiando.

À minha bela família, que sempre confiou em mim e me deu tudo para conquistar meus objetivos. Obrigada pelo seu carinho e incentivo.

Ao Gabriel, por tudo.

María Alexandra Puerto Medina

*Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Setembro 2017*

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo experimental sobre as modificações estruturais dos aminoácidos L-leucina ($C_6H_{13}NO_2$), L-alanina ($C_3H_7NO_2$), L-ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$) e α -glicina ($C_2H_5NO_2$) após o processamento em alta pressão e temperatura. Foram realizados experimentos em 2,5 e 7,7 *GPa* no intervalo de temperatura de 300 – 1100 °C durante 1 min. Para temperaturas entre 300 e 400 °C foi observada a formação de peptídeos para ambas as pressões. Para temperaturas maiores que 500 °C foi observada a formação de estruturas gráficas com baixo grau de cristalinidade após a pirólise em alta pressão destes compostos. Evidências de espectroscopia Raman e infravermelho, análise elementar (CHN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X e medidas de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios -X (XPS) sugerem que as estruturas formadas são fortemente influenciadas pela fração de nitrogênio e oxigênio presente no aminoácido de partida.

Abstract

This work presents an experimental study on the structural modifications of amino acids L-leucine ($C_6H_{13}NO_2$), L-alanine ($C_3H_7NO_2$), L-aspartic acid ($C_4H_7NO_4$) and α -glycine ($C_2H_5NO_2$) after high pressure and high temperature processing. Experiments were performed at 2.5 and 7.7 *GPa* in the temperature range of 300 – 1100 °C for 1 min. For temperatures between 300 and 400 °C, the formation of peptides for both pressures was observed. For temperatures higher than 500 °C the formation of graphite structures with a low degree of crystallinity were observed after pyrolysis at high pressure of these compounds. Evidences from Raman and infrared spectroscopy, elemental analysis (CHN), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) suggested that the resulting structures are strongly influenced by the fraction of nitrogen and oxygen present in the starting amino acid.

Sumário

Agradecimentos	ii
Sumário	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Aminoácidos	3
2.2 Estudos em alta pressão	6
2.3 Pirólise de aminoácidos	6
2.3.1 Formação de peptídeos de aminoácidos	8
2.3.2 Pirólise em pressão	8
2.4 Sistemas moleculares estudados	10
2.5 Objetivo	12
2.5.1 Objetivos específicos	12
3 Técnicas experimentais	13
3.1 Geração de altas pressões em câmaras de grande volume	13
3.1.1 Calibração de pressão e temperatura	16
3.1.2 Metodologia experimental	19
3.2 Técnicas Analíticas	19
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	19
3.2.2 Espectroscopia Raman	19
3.2.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho	25
3.2.4 Difração de raios-X	26
3.2.5 Análise elementar- <i>CHN</i>	29
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura-MEV	29

3.2.7	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS)	30
4	Resultados	32
4.1	Análise térmica das amostras de partida	32
4.2	Amostras pirolisadas em altas pressões	41
4.2.1	L-Leucina	41
4.2.2	L-Alanina	51
4.2.3	L-Ácido aspártico	60
4.2.4	α -glicina	68
4.3	Aminoácidos pirolisados em 1100 °C	79
5	Conclusões	104
	Trabalhos relacionados à tese	107
	Referências Bibliográficas	109

Lista de Tabelas

4.1	Energia de ligação (em eV) da região $C 1s$ para cada aminoácido após pirólise em 7,7 GPa . A temperatura de pirólise está indicada na primeira coluna. A primeira linha corresponde aos materiais de partida.	76
4.2	Energia de ligação (em eV) da região $N 1s$ para cada aminoácido após pirólise em 7,7 GPa . A temperatura de pirólise está indicada na primeira coluna. A primeira linha corresponde aos materiais de partida.	77
4.3	Proporção entre o número de átomos de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio em relação ao número de átomos de carbono para os aminoácidos, parafina e 5-Azacitosina.	80
4.4	Parâmetros Raman para as amostras processadas em 1100 °C e pressões de 2,5 GPa e 7,7 GPa durante 1 min.	83
4.5	Análise elementar das amostras de partida e pirolisadas em 1100 °C em 2,5 e 7,7 GPa . A última coluna apresenta a largura do pico de difração de raios-X d_{002} correspondente ao grau de grafitação.	96
4.6	Energia de ligação da região $C 1s$ para as amostras após pirólise em 1100 °C a 7,7 GPa durante 1 min. A primeira linha corresponde a uma estrutura gráfica tomada como referência.	101

Lista de Figuras

2.1	Estrutura geral de um aminoácido.	4
2.2	Aminoácidos com cadeias laterais apolares ou hidrofóbicas.	4
2.3	Aminoácidos com cadeias laterais polares.	5
2.4	Quiralidade em aminoácidos	5
2.5	Formação de dicetopiperazina (DKP) a partir de dipéptido formado durante a eliminação de água entre duas moléculas de α -aminoácidos	8
2.6	Amostras estudadas neste trabalho para processamentos em alta pressão e temperatura. Nestas estruturas o código de cor representa os átomos: cinza escuro= carbono; cinza claro= hidrogênio; vermelho= oxigênio; azul=nitrogênio.	11
3.1	Esquema da câmara de alta pressão de perfil toroidal.	15
3.2	(a) Câmara de alta pressão de tipo toroidal colocada entre os pistões da prensa hidráulica. (b) Seção transversal da configuração da célula de reação para processamentos em alta pressão e temperatura. A: Gaxeta cerâmica, B: cilindro de grafite, C: disco de grafite, D: disco de pirofilite, E: disco de h-BN, F: cilindro de h-BN, G: Amostra. (c) Representação esquemática do ciclo de aplicação de pressão e temperatura durante o processamento da amostra.	15
3.3	(a) Vista da montagem para a calibração de pressão, e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante.	17
3.4	Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão. As variações abruptas na tensão correspondem às transições de fase do calibrante.	17
3.5	(a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar.	18
3.6	Curva de calibração de temperatura para experimentos em 2,5 e 7,7 GPa.	18
3.7	Espalhamento Rayleigh e Raman Stokes e anti-Stokes.	21
3.8	Momento dipolar induzido num sistema homonuclear proveniente do campo elétrico estático (à esquerda) e oscilante da radiação incidente.	23
3.9	Equipamento de espectroscopia Raman montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS.	24

3.10	O campo elétrico oscilante da radiação incidente gera oscilações e forças em sentido contrário as cargas positivas e negativas do dipolo molecular. O espaçamento entre as cargas oscila com a mesma frequência que o campo incidente.	25
3.11	Difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d	27
3.12	Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X convencional $\theta - 2\theta$	28
4.1	Curvas termo-gravimétricas para as amostras L-alanina ($C_3H_7NO_2$), L-leucina ($C_6H_{13}NO_2$), L-ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$) e glicina ($C_2H_5NO_2$) no intervalo de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio.	33
4.2	Decomposição da L-leucina ($C_6H_{13}NO_2$) por descarboxilação, desaminação e desidratação.	34
4.3	Decomposição da L-alanina ($C_3H_7NO_2$) por descarboxilação, desaminação e desidratação.	34
4.4	Decomposição do ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$) por descarboxilação, desaminação e desidratação.	35
4.5	Decomposição da glicina ($C_2H_5NO_2$) por descarboxilação, desaminação e desidratação.	35
4.6	Formação de dicetopiperazina (DKP) a partir de dipeptídeo formado durante a eliminação de água entre duas moléculas de α -aminoácidos	37
4.7	Reação de condensação intermolecular na decomposição de α -aminoácidos.	37
4.8	Formação do dipeptídeo ASP-ASP e sua polimerização para polisuccimida por desidratação intermolecular de ácido aspártico	38
4.9	Formação do dipeptídeo GLY-GLY e sua desidratação para formar 2.5 dicetopiperazina partindo da desidratação intermolecular de duas moléculas de glicina.	38
4.10	Micrografias MEV do ácido aspártico e a glicina pirolisadas em $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$	39
4.11	EDS do resíduo do ácido aspártico e a glicina pirolisados em $500\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.	40
4.12	Espectro Raman da glicina pirolisada em $900\text{ }^\circ\text{C}$ à pressão ambiente.	40
4.13	Espectro Raman da L-leucina de partida. A identificação dos picos segue a referência	42
4.14	Espectros Raman para a L-Leucina processada entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 min e pressões de (a) $2,5\text{ GPa}$ e (b) $7,7\text{ GPa}$	42
4.15	Espectro de absorção no infravermelho da L-leucina de partida	43
4.16	Espectros de absorção no infravermelho para a L-Leucina processada desde $300 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 min e pressões de (a) $2,5\text{ GPa}$ e (b) $7,7\text{ GPa}$	44
4.17	Micrografias MEV da L-Leucina pirolisada em $2,5\text{ GPa}$	46
4.18	Micrografias MEV da L-Leucina pirolisada em $7,7\text{ GPa}$	47

4.19	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> e <i>N 1s</i> para a L-leucina de partida.	48
4.20	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> (a-d) e <i>N 1s</i> (e-h) da L-leucina pirolisada em diferentes temperaturas e a 7,7 <i>GPa</i>	48
4.21	Ilustração esquemática de espécies de nitrogênio em estruturas grafíticas contendo nitrogênio.	50
4.22	Espectro Raman da L-alanina de partida A identificação dos picos segue as referências.	51
4.23	Espectros Raman para a L-alanina processada desde 300 até 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i>	52
4.24	Espectro de absorção no infravermelho da L-alanina de partida.	53
4.25	Espectros de absorção no infravermelho para a L-alanina processada entre 300 e 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i>	54
4.26	Micrografias MEV da L-alanina pirolisada em 2,5 <i>GPa</i>	56
4.27	Micrografias MEV da L-alanina pirolisada em 7,7 <i>GPa</i>	57
4.28	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> (a) e <i>N 1s</i> (b) para a L-alanina de partida.	58
4.29	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> (a-c) e <i>N 1s</i> (d-f) da L-alanina pirolisada em diferentes temperaturas e a 7,7 <i>GPa</i>	58
4.30	Espectro Raman da L-ácido aspártico de partida. A identificação dos picos segue a refer[Pleaseinsertintopreamble]ncia	60
4.31	Espectros Raman para o L-ácido aspártico processado de 300 a 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i>	61
4.32	Espectro de absorção no infravermelho do L-ácido aspártico de partida.	62
4.33	Espectros de absorção no infravermelho para o L-ácido aspártico processado de 300 a 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i>	63
4.34	Micrografias MEV do L-ácido aspártico pirolisado em 2,5 <i>GPa</i>	64
4.35	Micrografias MEV do L-Ácido aspártico pirolisado em 7,7 <i>GPa</i>	65
4.36	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> (a) e <i>N 1s</i> (b) para o L-ácido aspártico de partida.	66
4.37	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> (a-c) e <i>N 1s</i> (d-f) do L-ácido aspártico pirolisado em diferentes temperaturas e a 7,7 <i>GPa</i>	66
4.38	Espectro Raman da glicina de partida. A identificação dos picos segue a referência	68
4.39	Espectros Raman para a glicina processada no intervalo 300 a 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i>	69
4.40	Espectro de absorção no infravermelho da glicina de partida.	70
4.41	Espectros de absorção no infravermelho para a glicina processada no intervalo 300 – 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i>	71

4.42	Micrografias MEV da glicina pirolisada em 2,5 <i>GPa</i>	72
4.43	Micrografias MEV da glicina pirolisada em 7,7 <i>GPa</i>	73
4.44	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> (a) e <i>N 1s</i> (b) para glicina de partida.	74
4.45	Espectros XPS de alta resolução da região <i>C 1s</i> (a-c) e <i>N 1s</i> (d-f) da glicina pirolisada em diferentes temperaturas e a 7,7 <i>GPa</i>	74
4.46	Razões (a) <i>N/C</i> e (b) <i>O/C</i> obtidas da composição elementar XPS dos produtos da pirólise de aminoácidos em 300 °C, 600 °C e 800 °C em 7,7 <i>GPa</i> comparados com os aminoácidos de partida.	78
4.47	Comparação dos espectros XPS de alta resolução para a região <i>C 1s</i> da L-leucina. L-alanina, ácido L-aspártico e Glicina após pirólise em 800 °C sob 7,7 <i>GPa</i>	79
4.48	Estrutura da parafina (a) e da 5-Azacitosina (b). Nestas estruturas o código de cor representa os átomos: cinza escuro= carbono; cinza claro= hidrogênio; vermelho= oxigênio; azul=nitrogênio.	80
4.49	Espectros Raman para as amostras processadas em 1100 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i> . Cada espectro é identificado pelo nome da amostra de partida.	81
4.50	Valores de <i>FWHM</i> para os picos <i>D</i> e <i>G</i> em função da proporção $(N + C)/O$ de partida para as amostras processadas em 2,5 <i>GPa</i> e 7,7 <i>GPa</i> em 1100 °C durante 1 min.	84
4.51	Variação da razão $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ (a) e L_a (b) em função da quantidade $\left(\frac{N+O}{C}\right)$ de partida para as amostras processadas em 1100 °C em 2,5 e 7,7 <i>GPa</i>	85
4.52	$FWHM_G$ versus $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$. para a amostras processadas em 2,5 e 7,7 <i>GPa</i> , em 1100 °C durante 1min.	86
4.53	Padrão de difração de raios-X das amostras de partida estudadas neste trabalho.	87
4.54	Padrões de DRX para as amostras processadas em 1100 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 <i>GPa</i> e (b) 7,7 <i>GPa</i> . Os picos finos em (a) referem-se a vestígios da cápsula de <i>NaCl</i>	88
4.55	Ângulo 2θ correspondente ao plano d_{002} e $FWHM_{2\theta}$ em função da proporção $(N + O)/C$ de partida para amostras pirolisadas em 1000 °C e processadas em 2,5 <i>GPa</i> e 7,7 <i>GPa</i> . As linhas tracejadas correspondem aos valores para cristais de grafite.	89
4.56	Variação de L_c e d_{002} com $(N + O)/C$ de partida para amostras pirolisadas em 1000 °C e processadas em 2,5 <i>GPa</i> e 7,7 <i>GPa</i>	91
4.57	Micrografias MEV das amostras processadas em 1100 °C e 2,5 <i>GPa</i> durante 1 min. A relação $(N + O)/C$ inicial é mostrada entre parênteses em cada caso.	92

4.58	Micrografias MEV das amostras processadas em 1000 °C e 7,7 GPa durante 1 min. A relação $(N + O)/C$ inicial é mostrada entre parênteses em cada caso.	93
4.59	Resultados de EDS das amostras processadas em 1100 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa. Contaminações de NaCl, F, Ca e Cu são provenientes das cápsulas de reação.	94
4.60	Fração remanescente de N após pirólise a 1100 °C em 2,5 e 7,7 GPa.	97
4.61	Espectros FTIR dos produtos da pirólise em 1100 °C durante 1 min em (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.	98
4.62	Espectros XPS de alta resolução da região C 1s para os aminoácidos, parafina e 5-Azacitosina pirolisados em 1100 °C e a 7,7 GPa.	99
4.63	Comparação dos espectros XPS de alta resolução para a região C 1s entre uma amostra gráfica e a parafina, L-leucina, L-alanina, ácido L-aspártico e glicina após pirólise em 1100 °C sob 7,7 GPa.	100

Capítulo 1

Introdução

A presença e alta abundância de aminoácidos em materiais extraterrestres como cometas, asteroides e partículas de poeira interplanetária, é de considerável interesse e tem levado a uma ampla discussão sobre a origem extraterrestre da vida [1]. A Terra foi formada pelo acúmulo gradual de planetesimais, corpos que se assemelham a meteoritos e cometas, os quais foram susceptíveis a serem ricos em compostos orgânicos. Anders sugeriu que as partículas de poeira interplanetária deveriam ter entregue uma quantidade significativa de matéria orgânica pre-biótica, importante para o desenvolvimento da vida, na superfície da Terra primitiva [2]. Portanto, o conhecimento das transformações de aminoácidos sob condições interestelares ou interplanetárias é muito importante para compreender a síntese orgânica pré-biótica e a evolução química da formação dos precursores de vida. Durante o impacto de corpos extraterrestres na Terra, os materiais orgânicos neles contidos experimentam condições de altas temperaturas e altas pressões devidas à onda de choque [3]. A capacidade de sobrevivência de aminoácidos nestas condições tem sido avaliada por vários pesquisadores [4–6].

A pressão é uma variável que apresenta maior intervalo de variação, cobrindo cerca de 60 ordens de magnitude, desde a pressão parcial do hidrogênio no mais remoto vácuo intergaláctico (10^{-32} Atm) até a pressão no interior de estrelas de neutrons (10^{30} atm). Usualmente aplica-se o termo “alta pressão” para pressões acima de 1 GPa ($1 \text{ GPa} \approx 10^4 \text{ Atm}$). Atualmente, a tecnologia disponível para processamentos em alta pressão estática, permite atingir valores da ordem de centenas de GPa . Além disso, a pressão é uma variável termodinâmica importante já que permite alterar a distância interatômica e, portanto, a estabilidade relativa entre fases distintas, enquanto a temperatura pode ser usada como parâmetro auxiliar para controle na

cinética do processo de transição. Em condições extremas de pressão, as propriedades exibidas pelos materiais podem ser completamente diferentes das observadas à pressão ambiente, uma vez que a variação energética provocada pela compressão da matéria, dentro dos limites das técnicas atualmente disponíveis, é da mesma ordem de grandeza da energia de ligação química. Em geral, a aplicação de altas pressões permite modificações da energia livre dos materiais muito superiores às obtidas pela simples variação da temperatura.

Neste trabalho foi investigada a pirólise de aminoácidos no intervalo de temperatura entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto submetidos à pressão estática de 2,5 e 7,7 GPa . Os aminoácidos selecionados foram: L-leucina, L-alanina, L-ácido aspártico e α -glicina, todos contendo o grupo funcional conectado ao carbono α . O objetivo principal foi investigar a influência da composição da cadeia lateral, representada pelas frações relativas de N/C e O/C , na estabilidade e nos processos de decomposição térmica em pressões elevadas.

A presente tese foi estruturada da seguinte maneira: no capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre estudos anteriores de aminoácidos submetidos a altas pressões, a altas temperaturas e simultaneamente a altas pressões e temperaturas. No final deste capítulo serão apresentadas as amostras estudadas nesta tese. No capítulo 3 serão apresentadas as técnicas experimentais para a geração de altas pressões e temperaturas e também as técnicas necessárias para a caracterização das amostras produzidas. No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos para a pirólise dos aminoácidos selecionados realizada em altas pressões. No capítulo final serão apresentadas as conclusões, bem como as possíveis propostas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma introdução sobre aminoácidos seguida por uma revisão bibliográfica dos estudos realizados considerando o efeito da temperatura, da pressão e o efeito combinado destes dois parâmetros.

2.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são os materiais essenciais para a origem da vida. São pequenas moléculas que formam os blocos básicos para a construção das proteínas de todos os seres vivos. Eles se unem através de ligações peptídicas, formando os peptídeos e as proteínas. Os aminoácidos cristalizam como espécies dipolares conhecidas como íons dipolares (com um grupo catiônico e outro aniônico), nos quais as ligações de hidrogênio controlam as estruturas secundárias das proteínas e têm um papel importante na estabilidade da estrutura das mesmas.

Os α aminoácidos possuem dois grupos funcionais primários: um grupo carboxílico e um grupo amina, ambos ligados ao mesmo átomo central de carbono α . Por sua vez, este átomo de carbono também está ligado a um átomo de hidrogênio, e a uma cadeia lateral, denominada grupo R como é apresentado na figura 2.1

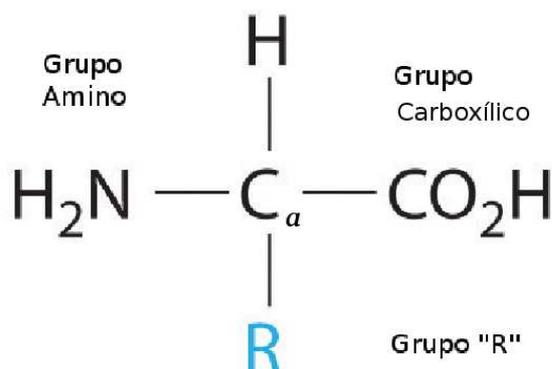


Figura 2.1: Estrutura geral de um aminoácido.

A cadeia lateral R é única e caracteriza cada α -aminoácido. De acordo com a polarização da cadeia lateral os aminoácidos podem ser classificados em quatro grupos : (1) uma classe com cadeias apolares ou hidrofóbicas; (2) uma classe com cadeias polares sem carga; (3) uma classe com cadeias polares tendo carga positiva, e (4) uma classe com cadeias polares tendo carga negativa. As figuras 2.2 e 2.3 apresentam os aminoácidos com cadeias laterais apolares e polares, respectivamente.

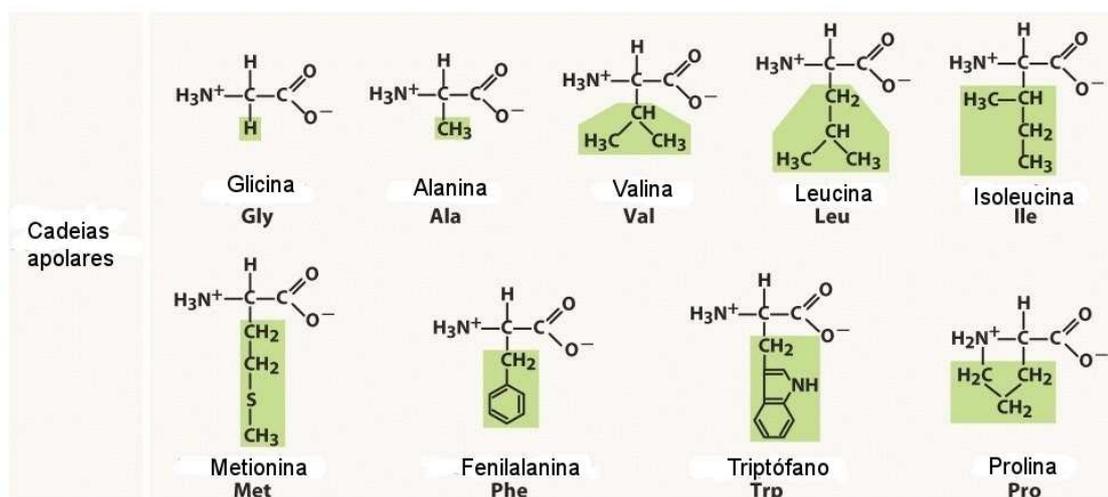


Figura 2.2: Aminoácidos com cadeias laterais apolares ou hidrofóbicas. *

*<https://d2gne97vdumgn3.cloudfront.net/api/file/v51giC6ZTW6qTtDvDYjz>

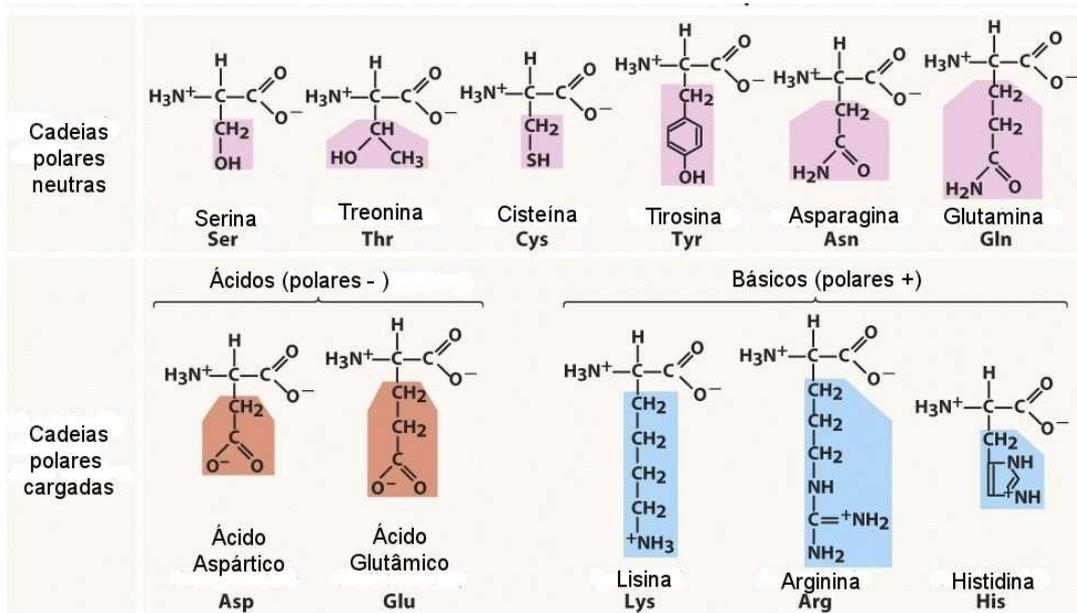


Figura 2.3: Aminoácidos com cadeias laterais polares. †

†<https://d2gne97vdumgn3.cloudfront.net/api/file/v51giC6ZTW6qTtDvDYjZ>

Como os aminoácidos apresentam quatro grupos diferentes ligados ao carbono central, eles apresentam quiralidade, sendo o carbono α um centro quiral que permite a existência de estereoisômeros, devido aos diferentes arranjos espaciais possíveis. Mais especificamente, existem diferentes formas de aminoácidos que são a imagem do espelho uma de outra. Nos aminoácidos essas formas são usualmente classificadas como D (Dextrógero) ou L (Levógero), porém somente os L-aminoácidos são os constituintes das proteínas.

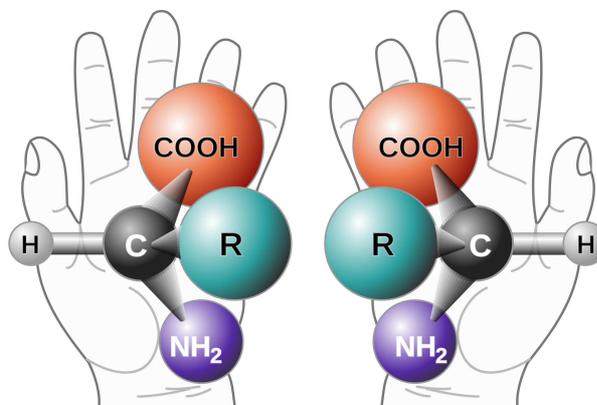


Figura 2.4: Quiralidade em aminoácidos †.

†<http://www.nai.arc.nasa.gov/>

Os α -aminoácidos têm pontos de fusão elevados devido à ligação de hidrogênio entre os grupos $-COO^-$ e $-NH_3^+$ vinculados ao mesmo átomo α de carbono, porém os grupos funcionais da cadeia lateral influenciam a estabilidade térmica dos α -aminoácidos.

2.2 Estudos em alta pressão

A estabilidade das formas cristalinas de aminoácidos sob condições extremas, em particular o efeito de altas pressões, tem sido estudado extensivamente utilizando a câmara de bigornas de diamante acoplada a medidas espectroscópicas *in situ*, como Raman e infravermelho. Um estudo em alta pressão do L-ácido glutâmico até 22 *GPa* foi realizado utilizando espectroscopia Raman. Os resultados mostram que o cristal sofre pelo menos quatro transições de fase que são reversíveis após a descompressão da estrutura [7]. Recentemente estudo semelhante foi realizado para a L-treonina e os resultados indicam que a estrutura permanece cristalina, pelo menos até 27 *GPa*, e todas as transições de fase apresentadas são reversíveis [8]. O espectro Raman de L-leucina cristalina foi medido *in situ* na câmara de bigornas de diamante até 6 *GPa* e os resultados mostraram que as modificações induzidas pela alta pressão são reversíveis durante a liberação de pressão [9]. Para a α -glicina cristalina, os estudos de espectroscopia Raman mostraram que a estrutura monoclinica é estável, pelo menos, até 23 *GPa* [10] e os estudos por difração de raios-X [11] confirmaram a estabilidade da estrutura até 6,2 *GPa*. A estrutura cristalina do L-ácido aspártico foi estudada até 5,8 *GPa* utilizando difração de raios-X de monocristal e os resultados mostraram que não houve alterações significativas induzidas pela pressão [12]. Estudos de espectroscopia Raman *in situ* de monocristal da L-alanina mostraram que este aminoácido apresenta uma transição de fase perto de 2,3 *GPa* [13]. Estudos por difração de nêutrons mostraram que a estrutura da alanina se transforma reversivelmente à fase amorfa em 15 *GPa* devido ao colapso de volume da estrutura e é atualmente o único aminoácido conhecido que apresenta uma transição deste tipo [14].

2.3 Pirólise de aminoácidos

A pirólise dos aminoácidos tem sido extensivamente estudada e os resultados mostram que os processos de pirólise são muito complicados e envolvem reações como descarboxilação, desaminação, desidratação e reações de condensação. Os produtos da decomposição térmica em

pressão ambiente são principalmente compostos inorgânicos simples como CO_2 , H_2O , NH_3 e CO , com uma variedade de compostos orgânicos voláteis como aminas, nitrilos, amidas e hidrocarbonetos e alguns compostos orgânicos menos voláteis como 2,5-diketopiperazina (DKP), lactama, hidantoína e outros compostos cíclicos complexos.

A análise termogravimétrica (TGA) de aminoácidos mostram um fenômeno muito interessante [15–17]. Em primeiro lugar, as curvas TGA da maioria dos aminoácidos têm múltiplas fases de perda de massa, enquanto que os α -aminoácidos alifáticos têm somente uma fase de perda de massa, exceto a glicina. Em segundo lugar, a maioria dos aminoácidos apresentam perda parcial de massa em $600\text{ }^\circ C$, enquanto que os aminoácidos alifáticos volatilizam completamente a temperatura abaixo de $400\text{ }^\circ C$.

No caso específico do comportamento térmico da L-leucina, foram realizadas medidas de TGA, FTIR e TG-FTIR (Termogravimetria acoplada à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) [18] em atmosfera inerte à pressão ambiente. Os resultados mostraram que o comportamento térmico deste aminoácido é caracterizado por uma única fase com perda de massa percentual de quase 100% no intervalo de $207 - 355\text{ }^\circ C$. Foi proposto que a L-leucina sublima em $294,66\text{ }^\circ C$ e decompõe em $302\text{ }^\circ C$. Foi considerado que a descarboxilação é a principal fase primária na decomposição térmica e foi sugerido que o processo de descarboxilação é fortemente favorecido na decomposição térmica dos α -aminoácidos alifáticos devido às grandes quantidades de dióxido de carbono e à formação de aminas.

A decomposição térmica da glicina foi estudada em atmosfera de N_2 até $800\text{ }^\circ C$ [19]. Os resultados indicaram que os caminhos de decomposição primários incluem desaminação e desidratação. CO_2 é formado principalmente por reações secundárias. Em $400\text{ }^\circ C$ observou-se a formação de $HNCO$, CO e HCN . A perda de peso medida em $800\text{ }^\circ C$ foi de 85,4%.

A decomposição térmica de L-alanina foi estudada por espectroscopia de massas, indicando processos de descarboxilação, desaminação e descarbonilação [20]. A análise termogravimétrica na faixa de temperatura entre 30 e $400\text{ }^\circ C$ e equações cinéticas para a decomposição em fase sólida da alanina também foram investigadas [21], mostrando que os produtos da pirólise podem evaporar ou sublimar a altas temperaturas.

A pirólise do ácido aspártico realizada em $900\text{ }^\circ C$ em atmosfera de He e analisada por cromatografia de gases-espectrometria de massas (GC-MS) revelou que o principal caminho de decomposição deste aminoácido é a eliminação de água e não a eliminação de CO_2 , de acordo

com a formação observada de 1H-pirrole-2,5-diona. A estabilidade dos grupos carboxílicos é elevada e o grupo é retido mesmo em algumas reações que ocorrem com a eliminação de NH_3 [22].

2.3.1 Formação de peptídeos de aminoácidos

A formação de peptídeos como passo intermediário na pirólise de aminoácidos tem sido avaliada em vários estudos [23–27]. A reação de condensação com a formação de um dipeptídeo pode continuar com a formação de um tripeptídeo ou mesmo de uma molécula mais complexa. Estas reações de condensação são seguidas por outras decomposições incluindo eliminação de água e condensação intramolecular. A tendência de formação de compostos com alta estabilidade térmica durante a pirólise pode explicar a formação de algumas moléculas aromáticas policíclicas de certos aminoácidos [22]. A síntese abiótica de peptídeos a partir de monômeros de aminoácidos sob condições anidras pode levar à formação de dipeptídeos cíclicos, tais como 2,5 Diketopiperazinas (DKP), que são o produto de pirólise mais importante de muitos aminoácidos, obtidos por reações de desidratação, como é apresentado na Figura 2.5.

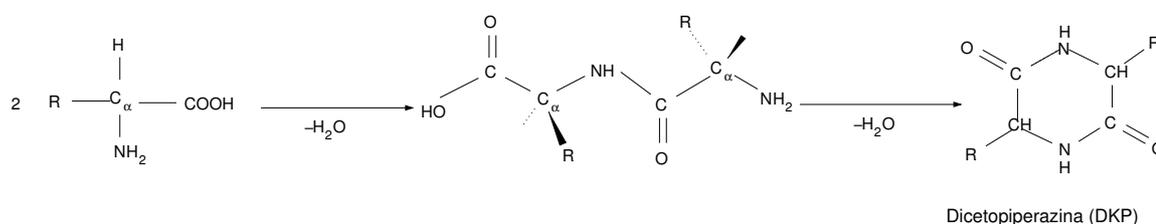


Figura 2.5: Formação de diketopiperazina (DKP) a partir de dipéptido formado durante a eliminação de água entre duas moléculas de α -aminoácidos [22].

2.3.2 Pirólise em pressão

A estabilidade e transformação de aminoácidos em altas pressões e altas temperaturas é muito importante para compreender a síntese orgânica prebiótica e a evolução química que formam os precursores da vida. Materiais extraterrestres tais como cometas, asteróides e partículas de poeira interplanetária contem materiais orgânicos em abundância que são essenciais para a origem da vida [28], incluindo aminoácidos. Mais de 80 aminoácidos diferentes foram detectados em condritos carbonosos [29–31].

Glavin *et al.* [3] apontaram que durante a desaceleração atmosférica, grandes grãos de micrometeoritos podem ser aquecidos a temperaturas muito altas, de 1000 a 1500 °C, causando decomposição térmica dos aminoácidos. Alguns pesquisadores inferiram que os aminoácidos são destruídos pelo calor liberado durante o impacto [32] e que muitos aminoácidos não sobrevivem a temperaturas que excedem os 700 °C em atmosfera de nitrogênio [33]. No entanto, algumas pesquisas sugerem que moléculas orgânicas poderiam ser entregues à Terra intactas [2, 4, 5, 34].

Estudos de uma solução aquosa de alanina em pressões da ordem de gigapascais e temperaturas de até 500 °C *in situ*, numa câmara de bigornas de diamante hidrotermal (HDAC) foram realizados por Chem e colaboradores. Foi observado que as transformações da solução aquosa de alanina são altamente dependentes da pressão e que as temperaturas de pirólise aumentam com este parâmetro, indicando que uma maior pressão promove a estabilidade do aminoácido. Este resultado indica que os aminoácidos poderiam ser entregues na Terra intactos se a pressão durante o impacto tivesse sido alta o suficiente [35].

Sugahara e Mimura estudaram a pirólise induzida por onda de choque dos aminoácidos glicina, alanina, α -ácido aminobutírico e α -ácido aminoisobutírico. O intervalo de pressão atingido no estudo foi de 3,2-35,3 GPa num intervalo de temperaturas de 420-830 K. Os resultados mostraram que a capacidade de sobrevivência dos quatro aminoácidos decaiu abruptamente a 5-8 % em 18,4 GPa e a maioria dos aminoácidos foram decompostos em 35,3 GPa. Comparando com a pirólise normal de aminoácidos em pressão atmosférica, a pirólise induzida por onda de choque é uma reação mais rápida e dinâmica. As condições específicas de pirólise induzida por onda choque são: ultra alta pressão, aceleração de partículas e fenômenos de não equilíbrio que podem ser responsáveis por reações específicas [36].

A alta pressão pode ser uma condição crucialmente importante para a formação de peptídeos a partir de aminoácidos. Estudos por experimentos de choque até 26,3 GPa e condições criogênicas (77 K) mostraram a síntese de peptídeos lineares até formas trímeras de glicina [37].

Experimentos de polimerização de glicina sob pressões de 5 – 100 MPa a 150 °C durante 1-32 dias mostraram a oligomerização de moléculas de glicina de dímero a decâmero. O estudo enfatizou a importância da pressão na condução da polimerização abiótica de aminoácidos [38].

A estabilidade dos aminoácidos e sua oligomerização sob pressão estática (1 – 5,5 GPa) e alta temperatura (180 – 400 °C) foram investigados por Otake e colaboradores [39]. Os resultados mostraram que a glicina e a alanina são estáveis devido à inibição da decomposição de aminoácidos anidros sob pressão. No entanto, estes aminoácidos foram oligomerizados até pentâmeros durante os experimentos sob alta pressão e alta temperatura, indicando que eles foram possivelmente oligomerizados no ambiente da Terra precocemente pobre em água, alta temperatura e alta pressão.

Este é o contexto no qual se insere esta Tese cujo diferencial é o estudo do efeito de alta pressão (estática) na polimerização de aminoácidos considerando a pirólise num intervalo maior de pressão e temperatura em relação ao que já foi investigado anteriormente: 2,5 e 7,7 GPa até 1100 °C durante 1 min. O objetivo foi investigar se haveria formação de peptídeos lineares e cíclicos nestas condições extremas e como poderia ser a decomposição deles num ambiente onde os grupos orgânicos são confinados pela alta pressão. Foram investigados quatro tipos de α -aminoácidos contendo grupos laterais com diferentes concentrações de nitrogênio e oxigênio.

2.4 Sistemas moleculares estudados

Neste trabalho foram estudados os aminoácidos L-leucina ($C_6H_{13}NO_2$), L-alanina ($C_3H_7NO_2$), L-ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$) e α -glicina ($C_2H_5NO_2$) devido à sua proporção diferenciada do número de átomos de nitrogênio e oxigênio em relação ao número de átomos de carbono, tendo por objetivo investigar como estas proporções atômicas influenciam durante a decomposição térmica realizada em altas pressões.

Estes aminoácidos são constituídos por um grupo amino e um grupo carboxílico ligados ao carbono central α . O diferencial entre eles é a cadeia lateral ligada também a este carbono. A figura 2.6 apresenta a estrutura química das amostras estudadas neste trabalho. A glicina é o aminoácido mais simples e sua cadeia lateral (R) é constituída por um átomo de hidrogênio (R=H). A L-alanina possui um grupo metila como cadeia lateral (R = CH₃), o ácido

L-aspártico tem um ácido carboxílico ($R = CH_2COOH$) e a L-leucina tem um grupo isobutilo ($R = (CH_3)_2CH - CH_2-$).

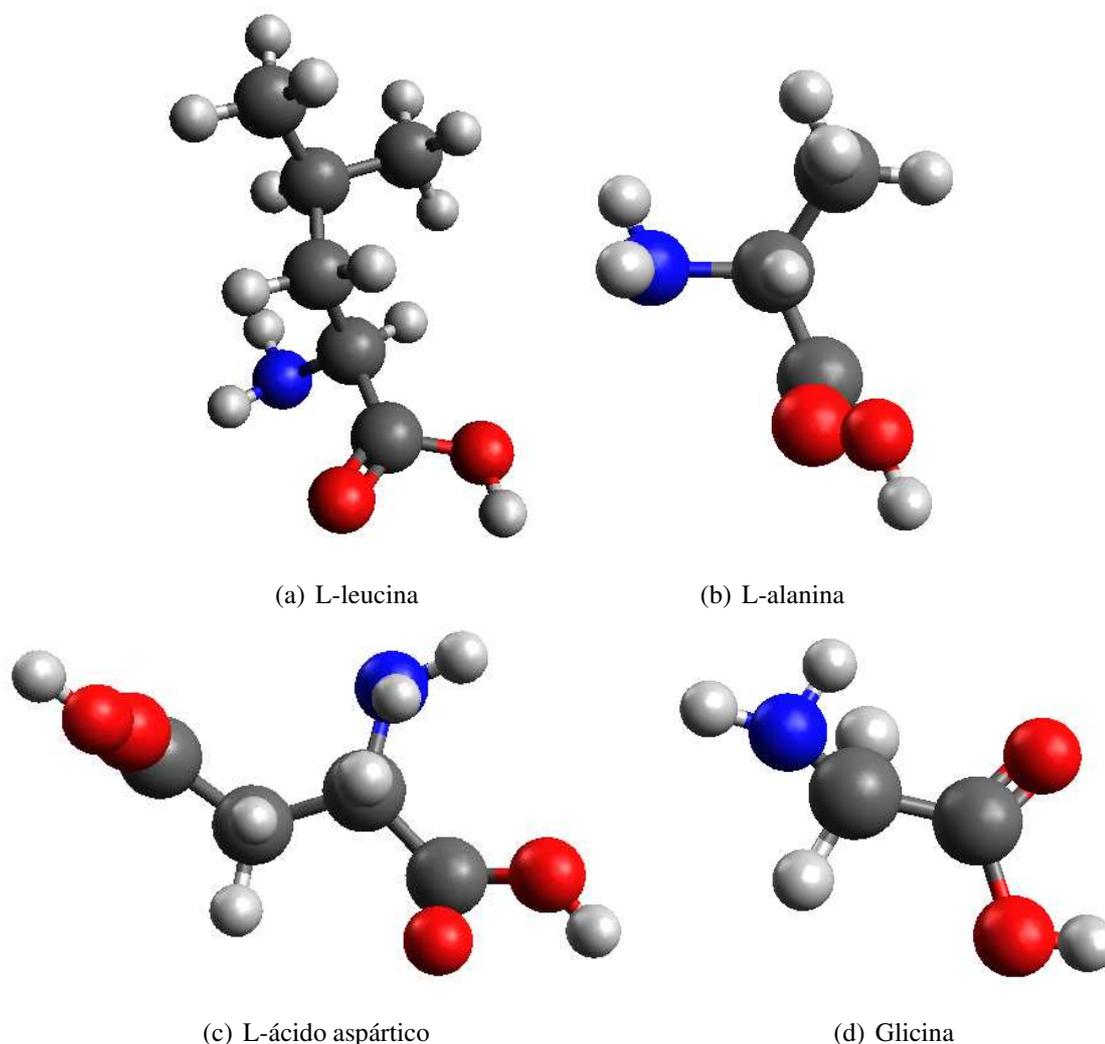


Figura 2.6: Amostras estudadas neste trabalho para processamentos em alta pressão e temperatura. Nestas estruturas o código de cor representa os átomos: cinza escuro= carbono; cinza claro= hidrogênio; vermelho= oxigênio; azul=nitrogênio.

A motivação para investigar o efeito de alta pressão e alta temperatura nestes aminoácidos deve-se à possível conexão dos resultados obtidos com a viabilidade da origem extraterrestre da vida e à possibilidade de produção de nanoestruturas com propriedades diferenciadas. Os resultados não pretendem esgotar o que se entende sobre a origem extraterrestre da vida, pois os experimentos são em pressão estática e temperaturas de até $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quere-se fazer uma contribuição ao entendimento do efeito da pressão e temperaturas extremas em aminoácidos. A seguir são apresentados os principais objetivos deste trabalho.

2.5 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é fazer um estudo sistemático dos aminoácidos L-leucina, L-alanina, L-ácido aspártico e α -glicina em altas pressões e temperaturas, investigando mudanças estruturais em função da composição química de partida, vinculada à cadeia lateral que diferencia cada um deles.

2.5.1 Objetivos específicos

- Observar a estabilidade ou possíveis fases formadas pela pirólise em pressões de 2,5 *GPa* e 7,7 *GPa* no intervalo de temperatura de 300 °C- 1100 °C durante 1 min.
- Analisar o efeito da fração relativa ($\frac{N}{C}$) e ($\frac{O}{C}$) no resultado da pirólise em altas pressões.
- Caracterizar os grupos funcionais presentes nas amostras após a pirólise em alta pressão.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas para estudar a pirólise em altas pressões dos aminoácidos em estado sólido L-leucina (99%), L-alanina (99%), L-ácido aspártico (99%) e glicina (98,5%) adquiridos pela Labsynth, proprietária da marca Synth[®].

Os experimentos em alta pressão e temperatura foram conduzidos com ajuda de uma câmara de alta pressão do tipo toroidal disponível no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS. Para caracterizar as amostras estudadas foram realizadas medidas de espectroscopia Raman, absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X, análise elementar (CHN), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS). A seguir serão descritas as técnicas de processamento e de caracterização utilizadas.

3.1 Geração de altas pressões em câmaras de grande volume

Normalmente altas pressões são geradas pela aplicação de uma força uniaxial a um meio transmissor de pressão, em cujo interior está confinado o material a ser processado. A forma como o transmissor de pressão transfere a pressão à amostra depende da geometria do sistema e das características intrínsecas do material. A transmissão de pressão pode ser classificada em hidrostática, quase hidrostática e não hidrostática. A transmissão de pressão de forma hidrostática pode ser definida como aquela em que a pressão atua isotropicamente sobre o material. Em termos práticos, a transmissão de pressão hidrostática seria aquela realizada através de fluidos. Em geral, os sólidos transferem a pressão uniaxialmente à amostra, resultando em tensões

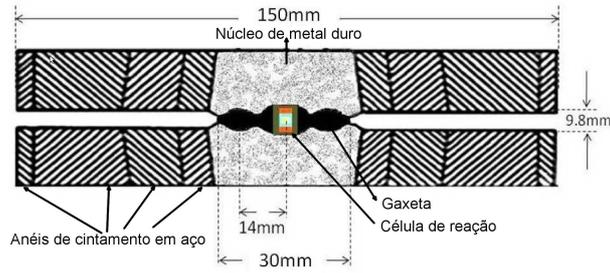
residuais bastante intensas. Isto é conhecido como transmissão não hidrostática. No entanto, sólidos macios transmitem a pressão de modo intermediário, ou seja a quase-hidrostático.

Neste trabalho, os processamentos em altas pressões e altas temperaturas foram realizados usando uma câmara do tipo toroidal acionada por uma prensa de 400 tonf que permite o processamento de amostras de formato cilíndrico (3 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura) sob pressões de até 8 GPa e temperaturas de até 1600 °C.

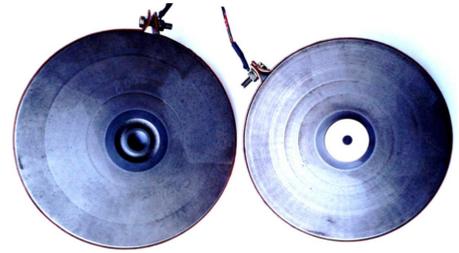
A câmara toroidal é basicamente constituída por dois pistões construídos em metal duro WC-Co (carbeto de tungstênio + cobalto) que é caracterizado pela sua elevada dureza, elevada resistência à compressão e ao desgaste, além de boa condutividade elétrica e térmica. Os pistões tem um cintamento feito com anéis de aço concêntricos que permitem submeter os mesmos a um estado de tensão compressiva suficientemente alta (ver figura 3.1(a)). Eles possuem uma reentrância no centro com a forma de uma calota esférica, circundada por outra semitoroidal e concêntrica à primeira [40]. Este perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara e um maior volume de processamento (ver figura 3.1(b)).

Entre os pistões é colocado um componente fundamental neste tipo de sistema, que normalmente recebe o nome genérico de gaxeta (3.2 (a)), que no nosso trabalho é uma mistura de $CaCO_3$ e Al_2O_3 . A gaxeta, junto com a célula de reação (3.2 (b)), a qual é construída com peças de diversos materiais, possui funções múltiplas, atuando como selo mecânico, sustentação lateral dos pistões de metal duro, meio transmissor de pressão, e isolante térmico e elétrico. Para que a pressão seja gerada, todo esse conjunto é comprimido sob a ação de uma prensa hidráulica, que permite uma aplicação de carga de até 400 tonf com alta estabilidade e rigidez mecânica [41].

O esquema do ciclo de processamento da amostra (3.2 (c)) sinaliza a sequência de aplicação e retirada da pressão e temperatura na amostra. A contagem do tempo de processamento começa somente quando a temperatura desejada for atingida. Neste trabalho, as amostras foram submetidas a 2,5 ou 7,7 GPa (o tempo para atingir 2,5 GPa foi 5 min e para 7,7 GPa foi 10 min devido ao acionamento do sistema hidráulico), depois aquecidas até a temperatura desejada (tempo de aproximadamente 1 min para atingi-la) e mantidas nestas condições durante 1 min. Depois disso, o sistema de aquecimento era desligado e, a pressão era liberada após a câmara ter atingido, naturalmente, a temperatura ambiente.



(a) Dimensões da câmara de alta pressão.



(b) Câmara toroidal usada no LAPMA.

Figura 3.1: Esquema da câmara de alta pressão de perfil toroidal [41].

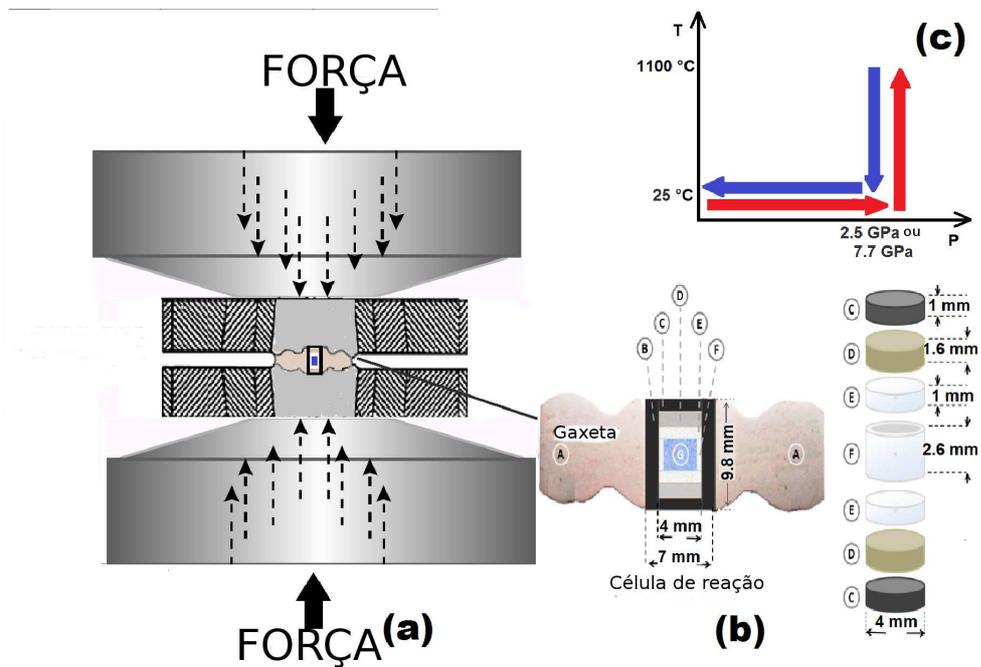


Figura 3.2: (a) Câmara de alta pressão de tipo toroidal colocada entre os pistões da prensa hidráulica. (b) Seção transversal da configuração da célula de reação para processamentos em alta pressão e temperatura. A: Gaxeta cerâmica, B: cilindro de grafite, C: disco de grafite, D: disco de pirofilite, E: disco de h-BN, F: cilindro de h-BN, G: Amostra. (c) Representação esquemática do ciclo de aplicação de pressão e temperatura durante o processamento da amostra.

Neste trabalho os processamentos em 2,5 *GPa* foram realizados com as amostras confinadas entre pastilhas de *NaCl* dentro de um cilindro de nitreto de boro hexagonal (*h-BN*) e em 7,7 *GPa*, foram realizados utilizando copinhos de *Cu* dentro do *h-BN*. Estas configurações

foram utilizadas devido à reatividade observada entre a cápsula de *h-BN*, tradicionalmente utilizado no LAPMA, e os aminoácidos em altas pressões e altas temperaturas. Primeiramente as amostras de partida foram pre-compactadas

3.1.1 Calibração de pressão e temperatura

Para o processamento das amostras foi utilizada uma prensa hidráulica de alta rigidez e estabilidade, com capacidade de atingir 400 tonf. A força aplicada pela prensa é proporcional à pressão de óleo, que é monitorada diretamente através de um manômetro acoplado à prensa. O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada, tornando possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, além de mantê-la constante sobre a câmara durante o tempo necessário ao processamento. O sistema de aquecimento é controlado por um transformador (tipo Variac), com seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, controlada pelo Variac, é a corrente elétrica que circula pelo forno de grafite através de uma conexão feita pelos pistões da prensa (figura 3.2 (b)). Os valores de voltagem e corrente registrados no secundário do transformador de potência são usados para calcular a potência elétrica necessária para o aquecimento.

A pressão à qual a amostra está submetida não pode ser obtida diretamente da razão entre força e área, em função da geometria complexa de aplicação de força que é usada. Em função disso é feita uma calibração de pressão com materiais apropriados, buscando estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, a fim de que esta possa ser usada em processamentos posteriores.

Os materiais usados como calibrantes apresentam transições de fase em pressões bem conhecidas, que causam mudanças bruscas nas suas resistividades elétricas. Neste trabalho foi utilizado o bismuto, que apresenta transições de fase em 2,5 e 7,7 *GPa* [42,43].

Para os experimentos de calibração de pressão, a principal alteração na configuração em relação à usada para os processamentos, é um corte do cilindro do grafite em duas metades que servem de eletrodo para a medida elétrica (ver figura 3.3). Como o calibrante é um condutor elétrico, é conectado a dois terminais de cobre que ficam em contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite. Este sistema de medida é isolado por uma cartolina que é posta sobre a amostra. Um cuidado particular deve ser tomado com o calibrante, a fim de que este

tenha o comprimento necessário para que fique posicionado somente sobre a amostra. Assim, a transição é observada apenas quando a amostra estiver na pressão de transição [44].

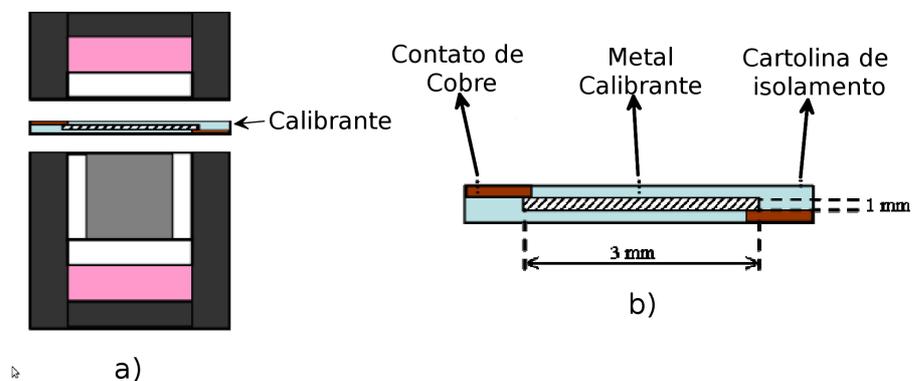


Figura 3.3: (a) Vista da montagem para a calibração de pressão, e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante [44].

Durante o experimento de calibração, uma corrente elétrica constante circula através do calibrante gerando uma tensão V_1 , que varia com a mudança da sua resistência elétrica, sendo esta o indicador da força que deve ser aplicada para induzir a transição de fase. (Ver figura 3.4)

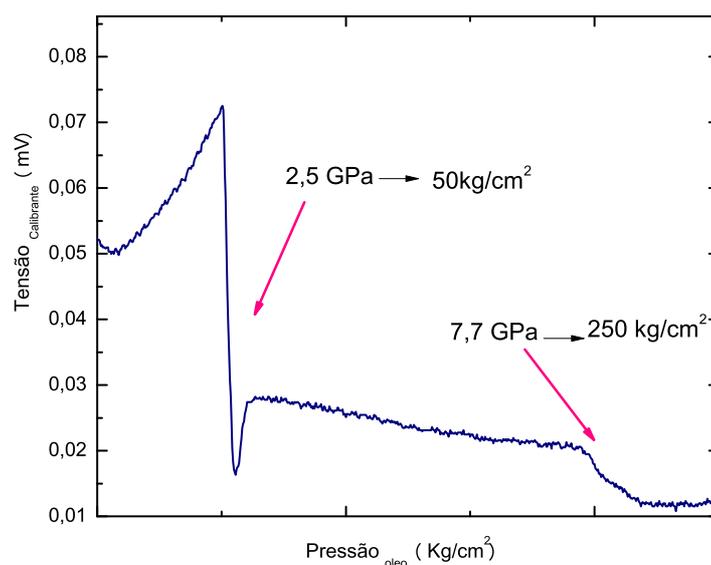


Figura 3.4: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão. As variações abruptas na tensão correspondem às transições de fase do calibrante.

A calibração de pressão é realizada para caracterizar cada conjunto de gaxetas fabricadas num mesmo lote usando um material específico (amostra) que será processado posteriormente.

Para a calibração de temperatura é usado um termopar tipo Pt-PtRh13%, que é inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação (ver figura 3.5). Para garantir seu isolamento elétrico, o termopar é inserido dentro de um tubo fino de alumina.

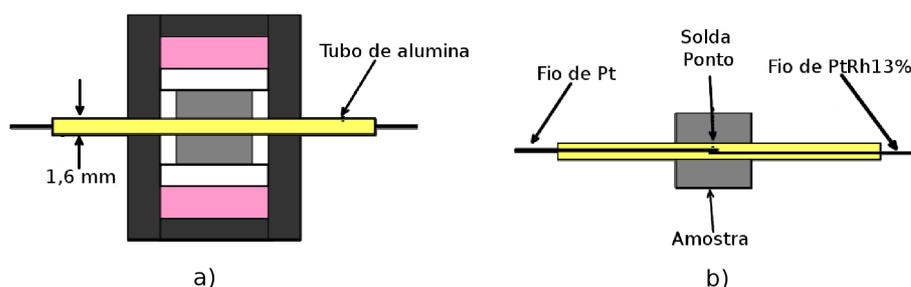


Figura 3.5: (a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar [44].

Após submeter o conjunto à pressão desejada, aumenta-se sistematicamente a potência elétrica para o aquecimento, estabelecendo uma correlação entre esta e a temperatura no interior da amostra, onde fica a junção de medida do termopar, através da tensão gerada pelo mesmo (ver figura 3.6).

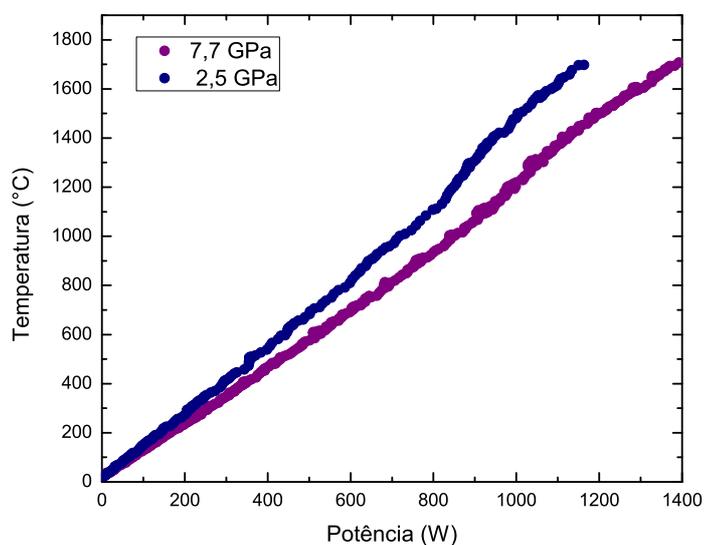


Figura 3.6: Curva de calibração de temperatura para experimentos em 2,5 e 7,7 GPa.

Uma vez feitas as calibrações de pressão e temperatura, as amostras podem ser processadas mantendo o controle sobre a força (ou pressão do óleo do sistema) e potência elétrica aplicadas.

3.1.2 Metodologia experimental

Antes dos processamentos em alta pressão e alta temperatura, as amostras de partida foram pre-compactadas a $0,25 \text{ GPa}$ em cilindros de 2.6 mm de diâmetro e $2,5 \text{ mm}$ de altura. Os mesmos foram colocados em copinhos de cobre ou entre pastilhas de NaCl e colocados no interior do cilindro de $h\text{-BN}$ para depois ser inserido na célula de reação para assim, proceder aos processamentos em condições extremas com a câmara de alta pressão do tipo toroidal.

Após o processamento o monolito produzido foi retirado do conjunto gaxeta-célula de reação e foi pulverizado para proceder à realização das diferentes medidas para caracterização.

3.2 Técnicas Analíticas

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que acompanha a variação de massa de uma amostra quando esta é submetida à variação de temperatura. A variação de massa está associada a reações que envolvem liberação de produtos voláteis durante o aquecimento. O equipamento é composto basicamente por uma termo-balança que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento TGA-50 - Shimadzu. As condições de análise para realizar as medidas TGA foram uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de argônio numa vazão de $50 \text{ mL}/\text{min}$. O objetivo desta análise foi investigar a evolução da decomposição térmica dos aminoácidos à pressão ambiente.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Quando radiação eletromagnética incide sobre um material, parte dela é refletida, parte é transmitida e uma pequena parte é espalhada. O espalhamento é originado pela interação da luz com o material, excitando ou deformando a matéria, gerando variação na polarizabilidade

elétrica da mesma. Da teoria electromagnética é conhecido que apenas dipolos oscilantes interagem com a radiação, emitindo ou absorvendo radiação. Assim, para observar o fenômeno do espalhamento, deve-se trabalhar apenas com polarizações oscilantes. No espalhamento, a radiação eletromagnética interage com a matéria através de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual, chamado assim por não corresponder a um autoestado da molécula. Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos com o espalhamento elástico e inelástico. No elástico, a radiação incidente é espalhada com a mesma energia que a incidente, sendo conhecido como espalhamento Rayleigh. No espalhamento inelástico, as radiações espalhadas e incidentes possuem energias diferentes (pode resultar tanto num fóton de menor energia, quanto num fóton de maior energia), sendo conhecido como espalhamento Raman.

Descrevendo o espalhamento Raman através de fótons de energia, tem-se que quando um fóton interage com uma molécula se a energia dele permanece inalterada, ocorre o espalhamento Rayleigh. De outro lado, quando a energia do fóton é alterada ocorre espalhamento Raman. Estes dois tipos de espalhamento são processos fotônicos que envolvem espalhamento de luz incidente ($hc\bar{\nu}_L$), para um “estado virtual”. O fóton incidente é momentaneamente absorvido por uma transição desde o estado fundamental a um estado virtual e um novo fóton é criado e espalhado por uma transição deste estado virtual. O espalhamento Rayleigh é o processo mais provável e a intensidade espalhada é 10^{-3} menos do que a radiação incidente original. Este fóton espalhado resulta de uma transição do estado virtual de volta para o estado fundamental e é um espalhamento elástico de um fóton no que não há nenhuma alteração da energia. O espalhamento Raman é muito menos provável que o espalhamento Rayleigh com uma intensidade observada na faixa entre 10^{-8} e 10^{-11} da luz incidente. Este fóton disperso resulta de uma transição do estado virtual para o primeiro estado vibracional excitado da molécula. Isso é descrito como uma colisão inelástica entre o fóton e a molécula, uma vez que a molécula possui uma energia vibracional diferente $\bar{\nu}_m$ e o fóton espalhado agora tem energia e frequência diferentes.

A figura 3.7 apresenta os dois tipos de espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes. Moléculas inicialmente no estado vibracional fundamental dão origem ao espalhamento Raman Stokes $hc(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_m)$, enquanto que moléculas inicialmente no estado vibracional excitado produzem o espalhamento Raman anti-Stokes $hc(\bar{\nu}_L + \bar{\nu}_m)$. A relação de intensidade das bandas Raman Stokes em relação às bandas Raman anti-Stokes é regida pela temperatura absoluta da amostra e a diferença de energia entre o estado fundamental e os estados vibracionais excitados.

No equilíbrio térmico, a lei de Boltzmann descreve a proporção das linhas Raman Stokes em relação às linhas Raman anti-Stokes. As linhas Raman Stokes são muito mais intensas do que as linhas anti-Stokes, pois em temperatura ambiente a maioria das moléculas estão no estado fundamental.

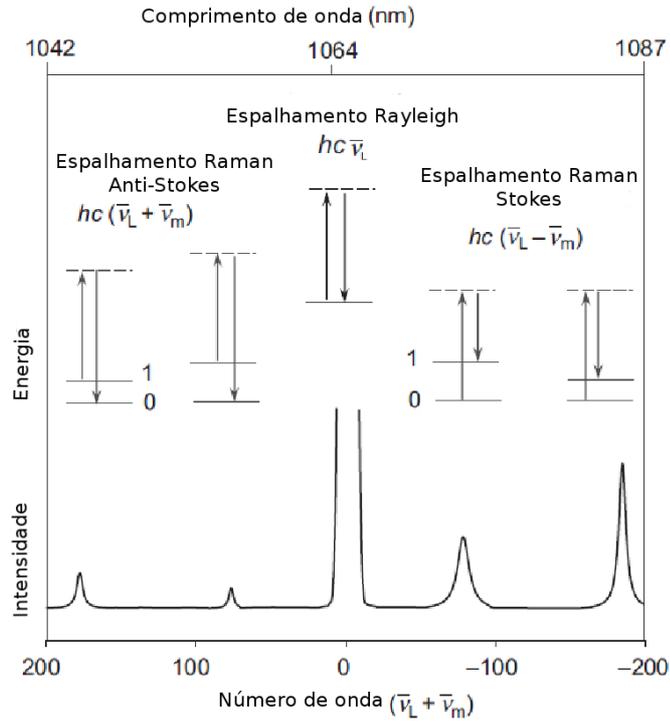


Figura 3.7: Espalhamento Rayleigh e Raman Stokes e anti-Stokes [45].

Descrição clássica do espalhamento Raman

O fenômeno de espalhamento da luz pode se descrever classicamente em termos de radiação eletromagnética produzida por dipolos oscilantes induzidos na matéria pelo campo eletromagnético da radiação incidente.

Ao considerar uma onda eletromagnética de frequência ν com um campo elétrico de intensidade E que flutua com a frequência ν , temos que:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (3.1)$$

onde E_0 é a amplitude do campo. Se uma molécula diatômica for irradiada por esta onda, será gerado um momento de dipolo elétrico proporcional ao campo, segundo a expressão

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (3.2)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica. Se a molécula estiver vibrando com frequência natural ν_1 , o deslocamento nuclear q pode ser escrito como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_1 t), \quad (3.3)$$

onde q_0 é a amplitude vibrational. Para pequenas amplitudes de vibração, α é uma função linear de q . Assim pode-se escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q. \quad (3.4)$$

Aqui $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ representa a taxa de variação de α em relação em q . Ao combinar as equações 3.2 e 3.3 temos que:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_1 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos[2\pi(\nu + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_1)t]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo descreve um dipolo oscilante que irradia luz de frequência ν (Espalhamento Rayleigh). O segundo termo representa o espalhamento Raman de frequências $\nu + \nu_1$ (anti-Stokes) e $\nu - \nu_1$ (Stokes). Se $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ é zero, o segundo termo desaparece. Deste modo, a vibração Raman não é ativa a menos que a polarizabilidade varie durante a vibração induzida pela onda eletromagnética, ou seja,

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0. \quad (3.6)$$

A figura 3.8 mostra a resposta de um sistema não polar colocado na presença de um campo elétrico. O campo elétrico estático é representado pelas placas de um capacitor carregado. A placa de carga negativa atrai o núcleo, enquanto que a placa de carga positiva atrai os

elétrons, resultando num momento de dipolo induzido. Para a radiação eletromagnética com campo oscilante, o momento induzido também será oscilante.

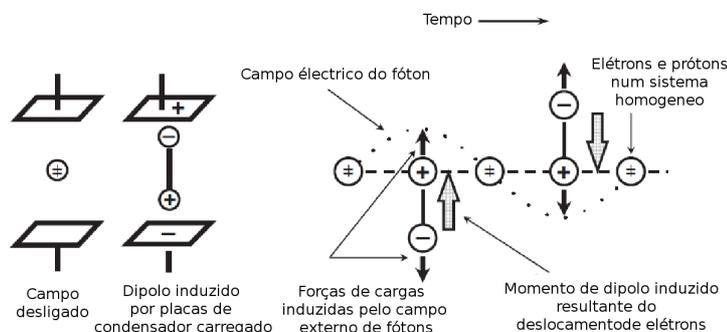


Figura 3.8: Momento dipolar induzido num sistema homonuclear proveniente do campo elétrico estático (à esquerda) e oscilante da radiação incidente [45].

O dipolo oscilante gerado modifica a amplitude da onda eletromagnética e parte da energia da onda é absorvida nesta interação. Esse é o caso do espalhamento inelástico do tipo Stokes. Para que ocorra o espalhamento anti-Stokes, a onda eletromagnética deverá interagir com moléculas já excitadas (por exemplo, devido à agitação térmica).

Num típico experimento Raman, um laser é usado para interagir com a amostra. Fontes de laser são disponíveis para a excitação na região ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O deslocamento Raman, entretanto, é independente do comprimento de onda de excitação.

A intensidade da radiação do espalhamento Raman I_R é dada por:

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right), \quad (3.7)$$

onde I_0 é a intensidade do laser incidente, N é o número de moléculas espalhadas em determinado estado, ν é a frequência de excitação do laser, α é a polarizabilidade das moléculas e q_0 é a amplitude vibracional.

As medidas de espectroscopia Raman neste trabalho foram feitas à temperatura ambiente com amostras em pó num espectrômetro montado no LAPMA. Foi usado um substrato de alumínio para realizar estas medidas. O sistema foi calibrado utilizando uma amostra padrão de silício. O equipamento utiliza como fonte de excitação um laser de *HeNe* (632nm) de potência nominal de 10 mW. O feixe incide verticalmente sobre a amostra, retornando na mesma

direção de incidência. O sistema está acoplado a um microscópio óptico. A luz espalhada pela amostra é dispersa por um monocromador simples (Jobin-Yvon, modelo *iHR320*), munido de uma grade de difração holográfica (com 1200 linhas/mm). Adaptado a este monocromador encontra-se um detector CCD “Charged Coupled Device” (Symphony), refrigerado com nitrogênio líquido, com 1024x256 pixels, especialmente sensível na região de comprimento de onda próximo à linha de emissão do laser *HeNe*. No eixo óptico do microscópio, um divisor de feixe holográfico (HB-1887, Kaiser Optical Systems, Inc) e um filtro Super Notch (HSNF-3057, Kaiser Optical Systems, Inc.), atenuam o espalhamento Rayleigh por um fator de 10^5 .

Esta técnica foi utilizada para medir os espectros Raman dos aminoácidos virgens e após a pirólise em altas pressões realizada em diferentes temperaturas. O objetivo foi investigar o efeito da decomposição térmica das amostras em altas pressões através das alterações provocadas nos respectivos modos vibracionais. Os espectros foram ajustados com perfil Voigt através do software Fityk versão 0.9.8 [46].

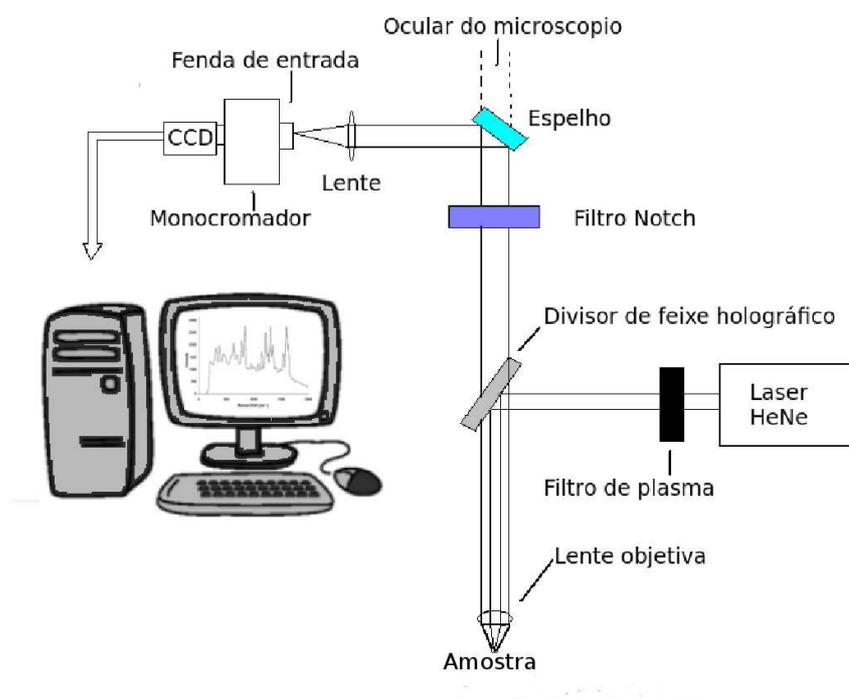


Figura 3.9: Equipamento de espectroscopia Raman montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS.

3.2.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

Esta técnica consiste em irradiar a amostra com radiação na região espectral do infravermelho e detectar as frequências absorvidas, as quais correspondem aos modos normais de vibração da amostra. Apenas serão absorvidas as energias que induzirem mudanças no momento de dipolo elétrico (regra de seleção).

O momento dipolar μ para uma molécula é uma função da magnitude da carga atômica e_i e a sua posição r_i

$$\mu = \sum e_i r_i. \quad (3.8)$$

O momento dipolar de moléculas não carregadas deriva das cargas parciais sobre os átomos, as quais podem ser determinados a partir de cálculos de orbitais moleculares. Como uma aproximação simples, as cargas parciais podem ser estimadas pela comparação das eletronegatividades dos átomos. O processo de absorção no infravermelho envolve a absorção de energia por molécula se a vibração causar uma mudança no momento dipolar, resultando numa mudança no nível de energia vibracional.

A figura 3.10 mostra o campo elétrico oscilante da radiação IV gerando forças sobre o dipolo molecular, onde o campo elétrico oscilante provoca a oscilação do momento dipolar molecular e faz aumentar e diminuir alternadamente o espaçamento do dipolo.

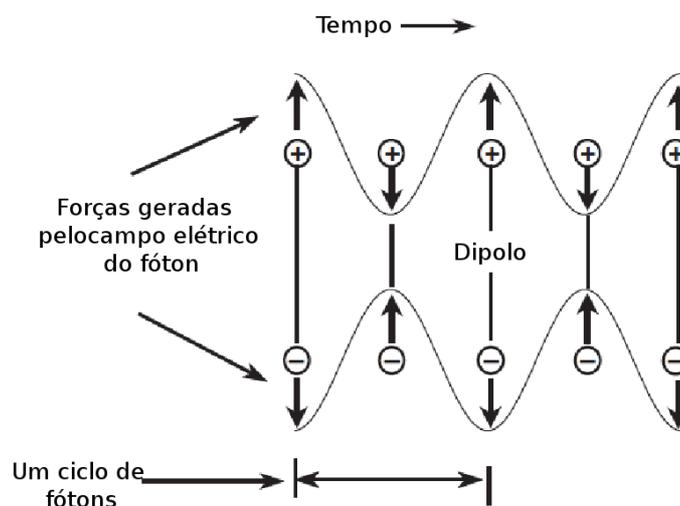


Figura 3.10: O campo elétrico oscilante da radiação incidente gera oscilações e forças em sentido contrário as cargas positivas e negativas do dipolo molecular. O espaçamento entre as cargas oscila com a mesma frequência que o campo incidente [45].

Aqui, o campo elétrico é considerado ser uniforme ao longo de toda a molécula desde que λ seja muito maior do que o tamanho da molécula. Em termos de mecânica quântica, a absorção de IV é uma transição mediada do operador dipolo elétrico onde a mudança do dipolo elétrico μ com relação a uma alteração na amplitude vibracional Q , é maior do que zero

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} \neq 0. \quad (3.9)$$

A medida da intensidade da banda IV é proporcional ao quadrado da variação do momento dipolar.

As medidas de absorção no infravermelho das amostras foram realizadas num espectrômetro FT-IR Bomem, modelo MB100 equipado com um detetor DTGS e divisor de feixes de KBr instalado também no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Os espectros FTIR foram coletados em transmitância no intervalo de 350-4000 cm^{-1} e adquiridos com 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr. O equipamento dispõe de um interferômetro de Michelson com um espelho móvel. O equipamento registra um interferograma que posteriormente é convertido num espectro de transmitância versus número de onda, mediante transformada de Fourier.

3.2.4 Difração de raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas que possuem energias elevadas e comprimento de onda curtos da ordem de 1 Å aproximadamente, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos entre os átomos nos sólidos. Quando um feixe de raios-X incide sobre o material, uma fração deste feixe é espalhado elasticamente em todas as direções, gerando um padrão de difração característico do material.

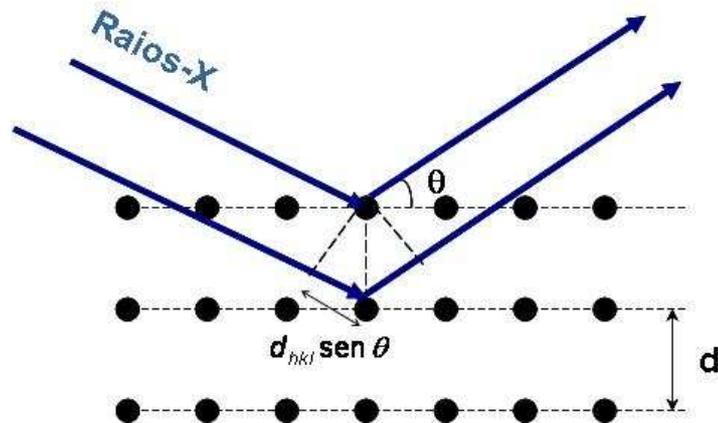


Figura 3.11: Difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d .

A figura 3.11 mostra a representação de uma estrutura cristalina simplificada que é representada por planos paralelos de átomos que são separados por uma distância d . Quando um feixe monocromático de raios-X incide em um cristal, o mesmo será espalhado em todas as direções, mas devido ao arranjo regular dos átomos, em certas direções as ondas espalhadas irão interferir construtivamente enquanto que em outras, ocorrerá interferência destrutiva. O comprimento de onda dos raios-X é λ e o ângulo entre o feixe incidente e o feixe refletido com relação ao plano de átomos é θ . Assim, a condição necessária para que haja ocorrência de máximos de difração é dada pela seguinte equação:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.10)$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg, relacionando o comprimento de onda de raios-X e a distância interplanar d com o ângulo de espalhamento 2θ dos máximos de difração. n é um número inteiro que especifica a ordem do máximo de difração.

O esquema do difratômetro de geometria $\theta - 2\theta$ utilizado neste trabalho é representado na figura 3.12:

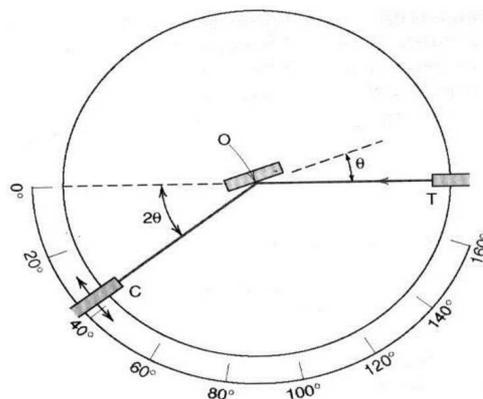


Figura 3.12: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X convencional $\theta - 2\theta$ [47].

O retângulo no ponto O é a amostra a ser analisada. Em T são gerados os feixes de raios-X e em C tem-se um contador onde os raios difratados são detectados.

Neste modelo de equipamento, a amostra gira em torno do eixo O e o contador está montado sobre uma plataforma que também gira em torno desse eixo. A amostra e o contador estão acoplados de tal forma que quando a rotação da amostra é θ o contador rotaciona de igual forma, mas com o ângulo 2θ , assegurando assim que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais entre si. A velocidade angular do contador é mantida constante para garantir um tempo fixo para cada ângulo medido. O gráfico é formado pela intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração 2θ .

Neste trabalho foram realizadas medidas sistemáticas de difração de raios-X (DRX) utilizando um Difratômetro Siemens, Kristalloflex D500, que emprega a geometria Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$. Os raios-X são gerados por um tubo de raios-X com ânodo de cobre Cu (operando com corrente de $17,4\text{ mA}$ e tensão de 40 kV). O equipamento conta com um monocromador de grafite e filtros apropriados, utilizados para selecionar apenas as linhas $K\alpha$, absorvendo a radiação de fundo (ou radiação de frenagem, Bremsstrahlung) e as linhas das demais transições características do Cu. As medidas foram realizadas com $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$. Os padrões de difração foram obtidos numa faixa angular de $5\text{-}60^\circ$ com um tamanho de passo de $0,05^\circ$ e tempos de aquisição de 1 s . Para as medidas neste equipamento, as amostras processadas em alta pressão foram previamente pulverizadas.

Os padrões de difração de raios-X foram analisados pelo ajuste dos picos de difração com a função Voigt usando o programa Fityk 0.9.8 [46]. A função Voigt foi escolhida para analisar os dados devido a que a convolução das funções de Lorentz e Gauss é a que melhor

descreve os perfil fisicamente alargado dos picos de difração. A posição, largura à meia altura *FWHM* e intensidade de cada pico foram obtidos usando mínimos quadrados pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt.

Para analisar o alargamento dos picos dos padrões de DRX, foi levado em conta o efeito instrumental através da medida do padrão de hexaboreto de lantânio (LaB_6). Como foi usada a função Voigt, foi necessário primeiro deconvoluir a fração Gaussiana e Lorentziana antes de subtrair o efeito instrumental. Quanto aos alargamentos introduzidos pelas características particulares da amostra, foi levado em conta que as contribuições de alargamento de pico eram devidas ao tamanho do cristalito. A medida deste fator para as amostras estudadas foi calculada usando a largura do pico 002 usando a fórmula de Scherrer [47].

Os valores obtidos com esta técnica não devem ser considerados valores absolutos; apenas parâmetros que permitem estabelecer correlações entre as amostras estudadas e os efeitos do processamento em altas pressões e temperaturas.

3.2.5 Análise elementar-*CHN*

A análise elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes numa molécula. Seu funcionamento é baseado no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão numa atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica). A metodologia consiste na combustão completa à temperatura de 900 a 1200 °C da amostra de material orgânico na presença de excesso de oxigênio produzindo CO_2 , H_2O e NO_x . Esses gases formados são rapidamente homogeneizados numa câmara de mistura. Após essa mistura, os gases são então despressurizados e carregados por um gás inerte e de alta pureza (He ou Ar são os mais comuns) através de uma coluna de separação onde são separados e em seguida analisados através de um detector de condutividade térmica. O desvio padrão das medidas é de 0,3 % em massa [48].

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura-MEV

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste, basicamente, da interação entre um feixe de elétrons e a superfície de uma amostra, da qual decorrerá a produção de

elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores específicos para cada tipo de partícula produzida e convertidos em imagem.

O sinal obtido a partir dos elétrons secundários emitidos é fraco, pois esses elétrons são de baixa energia ($< 50 \text{ eV}$). Esses elétrons, por serem muito sensíveis ao relevo da superfície da amostra, são eficientes para análises topográficas.

As amostras processadas em pressão e temperatura neste trabalho foram observadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Carl Zeiss, série LEO EVO 50HV, com detector de elétrons secundários modelo ETD, operando com tensão de aceleração do feixe entre 10 kV e 15 kV e corrente de filamento de $2,72 \text{ A}$. As amostras em forma de pó foram colocadas numa fita de cobre para realizar as medidas. Foram feitas também medidas de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) com um dispositivo da Bruker Nano GmbH para a análise elementar das amostras.

3.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS)

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) é uma técnica que apresenta alta sensibilidade à superfície e capacidade de fornecer, além de composição, o ambiente químico dos átomos das primeiras monocamadas de uma amostra. Essa técnica de análise de superfície se fundamenta, basicamente, no efeito fotoelétrico. Consiste na interação de um feixe monocromático de raios-X com a amostra. Os níveis mais internos (de caroço) dos átomos são excitados, provocando a emissão de fotoelétrons que proporcionam informação da energia de cada nível, e por tanto, sobre a natureza de cada átomo emissor.

A emissão dos fotoelétrons ocorre quando um átomo absorve a energia $h\nu$ de um fóton incidente. Então, um elétron ligado ao átomo, seja de um dos níveis mais internos ou do nível de valência, é ejetado com energia cinética dada por:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_a, \quad (3.11)$$

E_k é a energia cinética do fotoelétron, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_b é a energia de ligação do fotoelétron com respeito ao nível de Fermi do átomo e Φ_a é a função trabalho [?].

As fontes convencionais de raios-X empregadas nas medidas de XPS podem ser o alumínio ou magnésio pois as emissões AlK_α ($h\nu = 1486,7 \text{ eV}$) e MgK_α ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$)

são as mais adequadas, principalmente devidos às energias e menores larguras de linha [?]. Eventualmente, a radiação síncrotron também é utilizada em experimentos de fotoemissão.

Após o processo de emissão, os fotoelétrons são coletados e analisados com base na sua energia cinética. Assim, é obtido um espectro representado pela distribuição do número de contagens em função da energia cinética dos fotoelétrons. Normalmente os espectros são apresentados em função da energia de ligação dos fotoelétrons considerando a equação (3.11). Os picos presentes num espectro de XPS são identificados de acordo com o elemento e o número quântico principal do nível de origem do fotoelétron.

A análise de superfície química das amostras foi realizada com um XPS K-Alpha da Thermo Fisher Scientific utilizando uma fonte monocromática de raios-X AlK_{α} (1486,68 eV). Espectros de varredura e espectros de alta resolução foram registrados usando uma energia de passagem de 200 e 50 eV, respectivamente. A análise dos dados foi realizada com o software CasaXPS [49].

Para os aminoácidos de partida e aqueles submetidos à pressão em 300 e 400 °C, utilizou-se *background* linear [49, 50] e os picos foram ajustados como uma combinação de funções gaussianas e lorentzianas, assumindo a forma de linha $GL(30)$ (70% Gaussiana, 30% Lorentziana) para os espectros $C 1s$ e $N 1s$. As amostras foram referenciadas à emissão do $C 1s$ por contaminação de hidrocarbonetos adventícios a 285 eV [50, 51]. Para amostras processadas em 600 e 800 °C, o *background* para os espectros de $C 1s$ foi escolhido linear com a forma de linha assimétrica do modelo Doniach-Sunjic que leva em consideração a emissão de elétrons secundários para o pico principal [52, 53]. Considerou-se a presença simultânea de dois grupos de átomos de carbono, aqueles em um estado próximo ao sp^2 grafítico e aqueles em um estado diferente, relacionados a defeitos e, bordas, que é uma situação bastante geral em materiais carbonáceos mais ou menos grafitados [54]. A calibração foi realizada por alinhamento dos espectros com referência à linha $C 1s$ a 284,5 eV associada a carbono grafítico [55–58]. Para os espectros de $N 1s$ foi utilizado um *background* do tipo Shirley com uma forma de linha $GL(30)$ [55].

Capítulo 4

Resultados

Nesse capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos para o processamento dos aminoácidos selecionados submetidos a altas pressões e temperaturas. Primeiramente será apresentada a análise térmica das amostras de partida para analisar a decomposição induzida somente pela temperatura até 900 °C. Depois serão apresentados e discutidos os resultados para pirólise realizada *in situ* em pressões de 2,5 e 7,7 GPa em temperaturas de até 800 °C. Finalmente, serão apresentados e discutidos os resultados para a pirólise em altas pressões e a 1100 °C.

4.1 Análise térmica das amostras de partida

A figura 4.1 apresenta os resultados de análise termogravimétrica para as amostras desde a temperatura ambiente até 900 °C medidos à pressão ambiente e em fluxo de argônio.

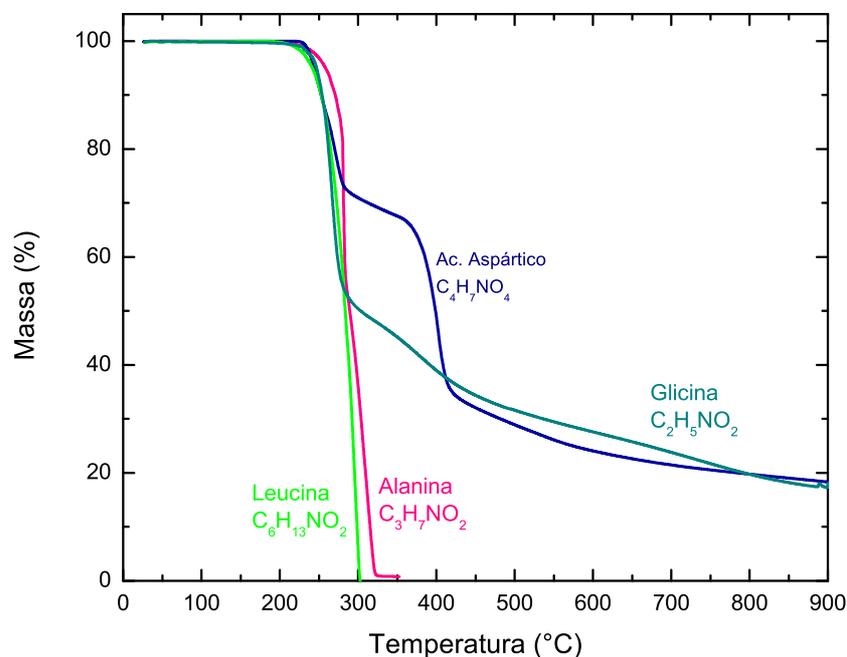


Figura 4.1: Curvas termo-gravimétricas para as amostras L-alanina ($C_3H_7NO_2$), L-leucina ($C_6H_{13}NO_2$), L-ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$) e glicina ($C_2H_5NO_2$) no intervalo de $25\text{ }^{\circ}C$ a $900\text{ }^{\circ}C$ em atmosfera de argônio.

Os aminoácidos L-leucina e L-alanina sofrem uma decomposição térmica total até $300\text{ }^{\circ}C$, volatilizando completamente. A glicina e o L-ácido aspártico apresentam várias etapas de decomposição térmica, e em $900\text{ }^{\circ}C$ ainda ficam com uma massa remanescente de aproximadamente 20%.

Da literatura é conhecido que a decomposição térmica de aminoácidos alifáticos em estado sólido é favorecida pela descarboxilação como principal fase primária, desaminação, desidratação e outras reações. Para ter uma melhor clareza sobre os caminhos de decomposição para cada aminoácido, a seguir são apresentadas estas reações de decomposição térmica levando em conta as considerações reportadas em [17], [18] e [22].

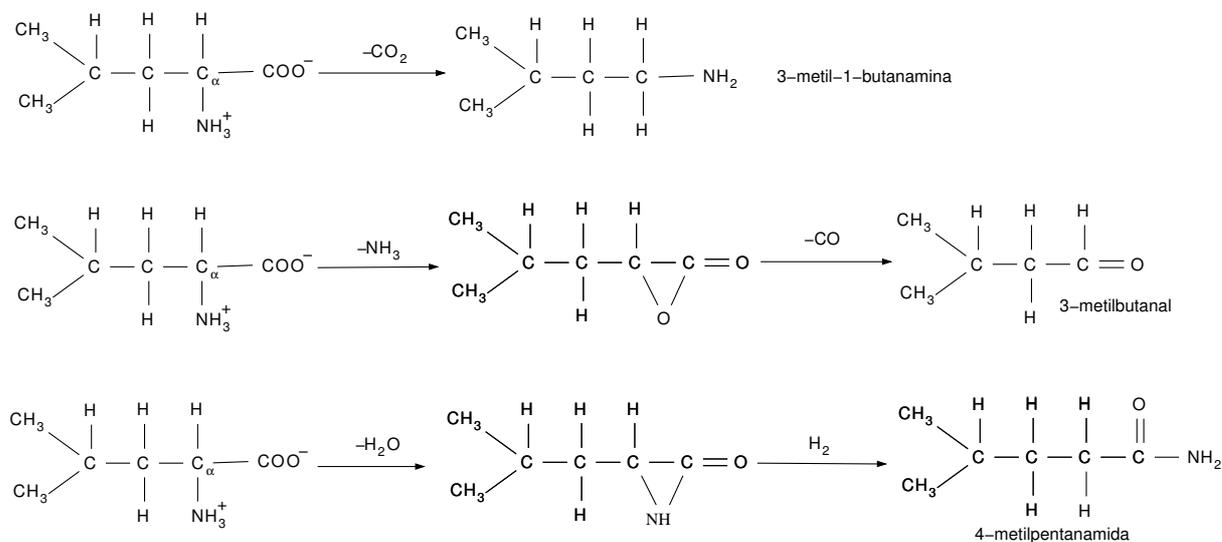


Figura 4.2: Decomposição da L-leucina ($C_6H_{13}NO_2$) por descarboxilação, desaminação e desidratação [18].

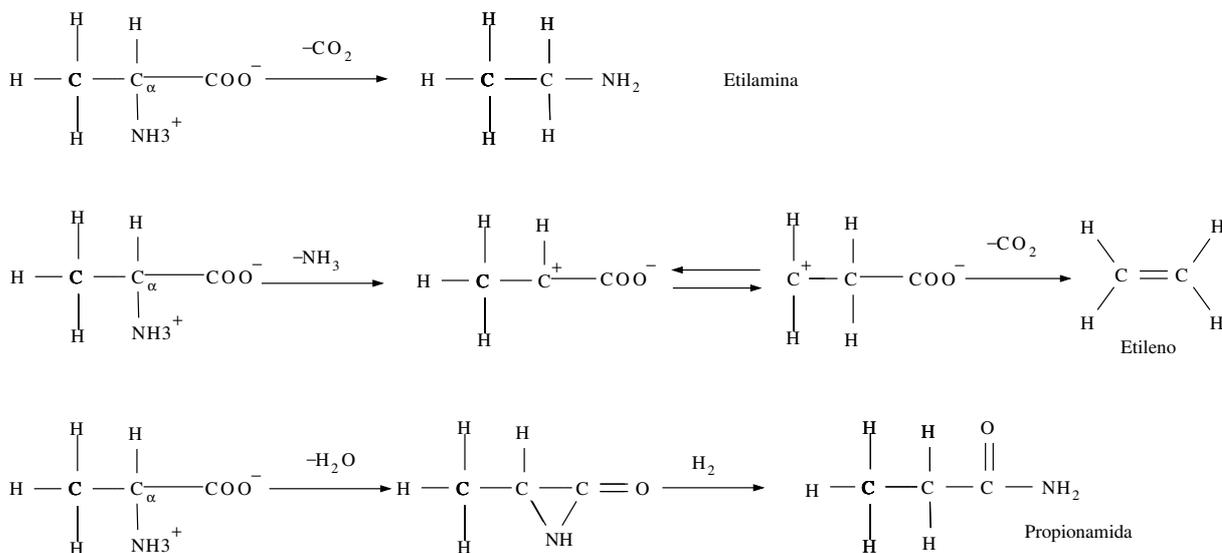


Figura 4.3: Decomposição da L-alanina ($C_3H_7NO_2$) por descarboxilação, desaminação e desidratação [17].

Das reações de decomposição térmica mostradas nas figuras 4.2 e 4.3, pode-se compreender porque os aminoácidos L-leucina e L-alanina decompõem completamente até $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os produtos da pirólise são compostos que, nessa temperatura, são gasosos. Por isso seu comportamento térmico mostrado na figura 4.1 é caracterizado por uma única queda na qual os processos de fragmentação destes aminoácidos poderiam acontecer simultaneamente, resultando em produtos voláteis.

Nos estudos de Li e colaboradores [18] foi sugerido que a L-leucina sublima em 294,66 °C e decompõe em 302 °C e foi considerado que a descarboxilação é a principal fase primária na decomposição térmica deste aminoácido. A decomposição térmica de L-alanina foi estudada por espectroscopia de massas, mostrando que os produtos da pirólise são típicos processos de descarboxilação, desaminação e desidratação [20].

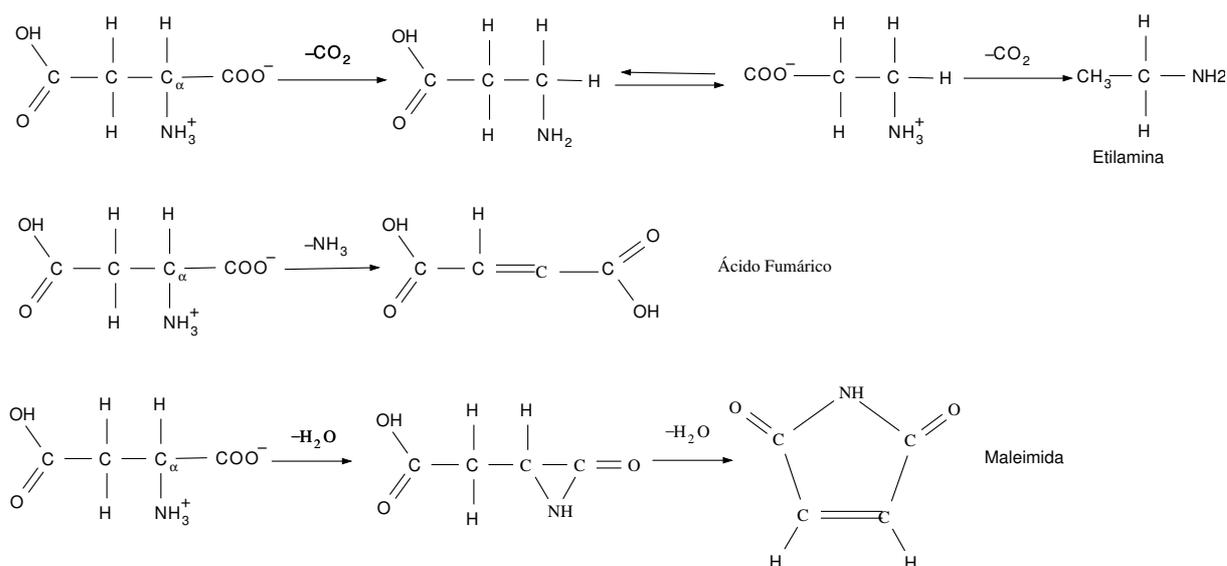


Figura 4.4: Decomposição do ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$) por descarboxilação, desaminação e desidratação [17].

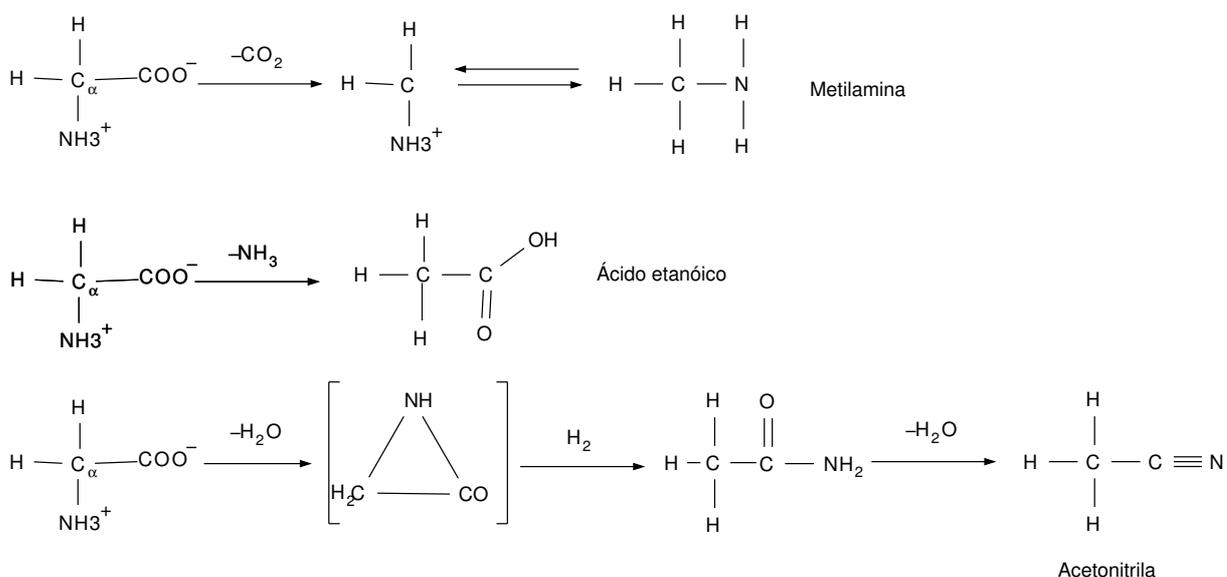


Figura 4.5: Decomposição da glicina ($C_2H_5NO_2$) por descarboxilação, desaminação e desidratação [19].

Como visto na figura 4.1, o comportamento térmico do ácido aspártico e da glicina é caracterizado por várias etapas de perda de massa e, em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, ainda há amostra pirolisada com uma massa remanescente de quase 20 %. No caso da decomposição do ácido aspártico (figura 4.4), quando este perde o grupo carboxílico produz etilamina em forma de gás. Quando este aminoácido perde o grupo amino, forma ácido fumárico que é um sólido cujo ponto de fusão é $287\text{ }^{\circ}\text{C}$ e seu ponto de ebulição é $522\text{ }^{\circ}\text{C}$. No processo de desidratação, o ácido aspártico forma maleimida que é um sólido cujo ponto de fusão está entre 91 e $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ e seu ponto de ebulição não tem sido reportado. Da literatura é conhecido que dos produtos da pirólise do ácido aspártico, 54 % são atribuídos à eliminação de H_2O e 32 % à eliminação de CO_2 . O ácido fumárico é detectado numa porcentagem de 1,81% [22].

É importante chamar a atenção para o fato que o ácido aspártico possui uma cadeia lateral com um grupo COOH adicional. Este detalhe explica porque é favorecida a desidratação como principal processo de decomposição, seguido da descarboxilação.

Da decomposição da glicina (ver figura 4.5) pode-se notar que da descarboxilação é formada a metilamina que é um gás, da desaminação é formado ácido etanóico e da desidratação tem-se a formação de acetonitrila, que é um líquido cujo ponto de fusão é $82\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da literatura é conhecido para a glicina que dos produtos da pirólise 55 % deve-se à eliminação de CO_2 e 11 % à acetonitrila que é um produto da desidratação [22]. Estudos de decomposição térmica deste aminoácido até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19] indicam que os caminhos de decomposição primários incluem desaminação e desidratação e que CO_2 é formado principalmente por reações secundárias.

É importante destacar que aminoácidos com cadeia lateral constituída somente por C e H volatilizam em temperatura formando principalmente CO_2 , NH_3 e H_2O antes de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que aminoácidos com cadeia lateral benzênica ou contendo oxigênio, podem ser pirolizados a temperaturas maiores que $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pois são mais reativos, formando uma maior diversidade de produtos de decomposição.

As reações de descarboxilação, desaminação e desidratação mostradas anteriormente são válidas para processos nos quais se leva em conta a decomposição de uma única molécula. No entanto, ao considerar a decomposição de duas ou mais moléculas ou do material em estado sólido, pode ocorrer a desidratação intermolecular, que pode dar origem a dipeptídeos e estes, por sua vez, à formação de dipeptídeos cíclicos, como mostra a reação a seguir:

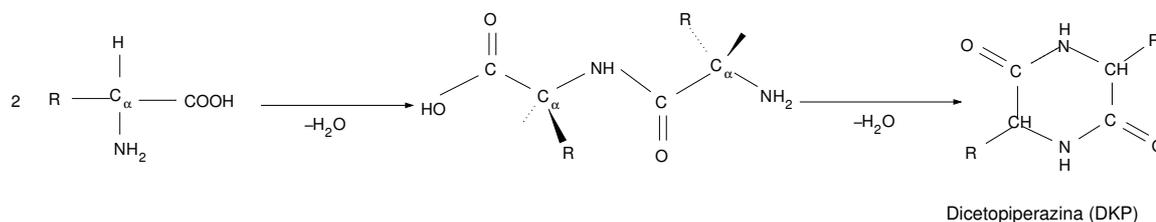


Figura 4.6: Formação de dicetopiperazina (DKP) a partir de dipeptídeo formado durante a eliminação de água entre duas moléculas de α -aminoácidos [22].

Também podem existir outras rotas de reações de condensação intermolecular para os dipeptídeos intermediários, onde a formação de estruturas cíclicas é comum. Um caminho a considerar pode ser também a seguinte reação:

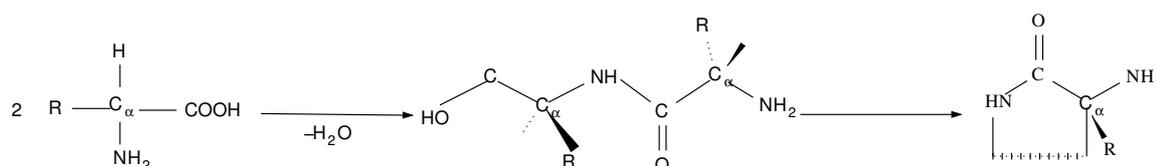


Figura 4.7: Reação de condensação intermolecular na decomposição de α -aminoácidos.

Reações de condensação com a formação de dipeptídeos podem continuar com a formação de um tripeptídeo ou mesmo uma molécula mais complexa. Estas reações de condensação são seguidas de adicionais decomposições incluindo eliminação de água e condensações intramoleculares. Este tipo de processo pode explicar a remanescência de resíduo de $\sim 20\%$ em massa após a pirólise para o L-ácido aspártico e a glicina.

Ao considerar a reação de desidratação entre duas moléculas, teria-se especificamente para o caso do L-ácido aspártico e a glicina:

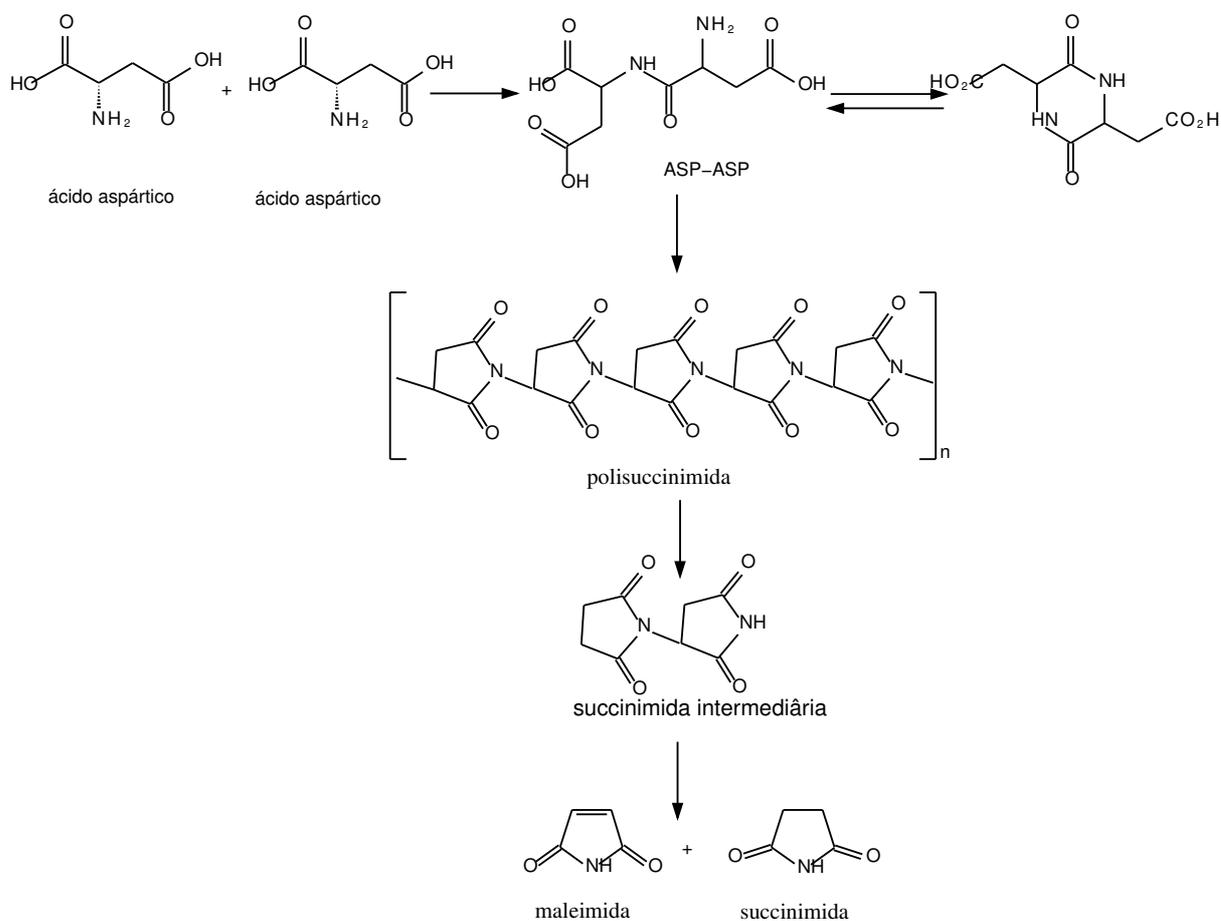


Figura 4.8: Formação do dipeptídeo ASP-ASP e sua polimerização para polisuccinimida por desidratação intermolecular de ácido aspártico [59].

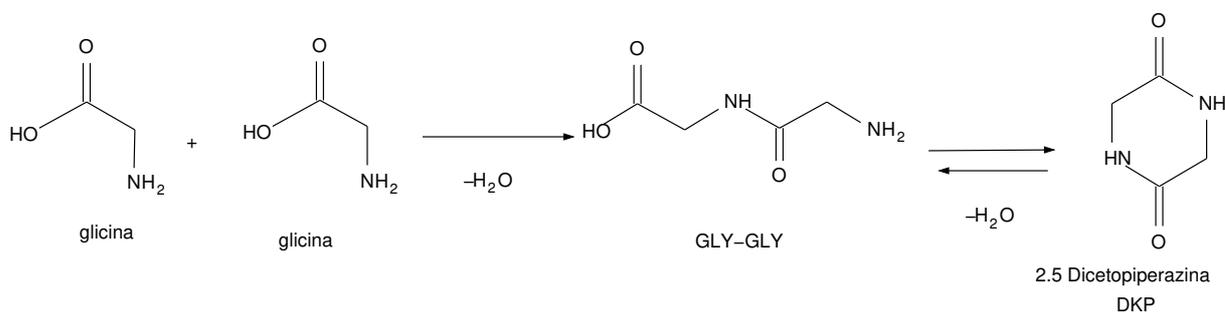


Figura 4.9: Formação do dipeptídeo GLY-GLY e sua desidratação para formar 2.5 dicetopiperazina partindo da desidratação intermolecular de duas moléculas de glicina.

Pelo tipo de cadeia lateral do L-ácido aspártico e glicina, é provável que seja energeticamente mais favorável a formação deste tipo de compostos via desidratação intermolecular, o

qual poderia explicar porque somente estes dois aminoácidos não volatizaram completamente após tratamento térmico a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resíduos sólidos da pirólise do ácido aspártico em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da glicina tratados a 500 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pressão ambiente foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e EDS, conforme mostra a figura 4.10.

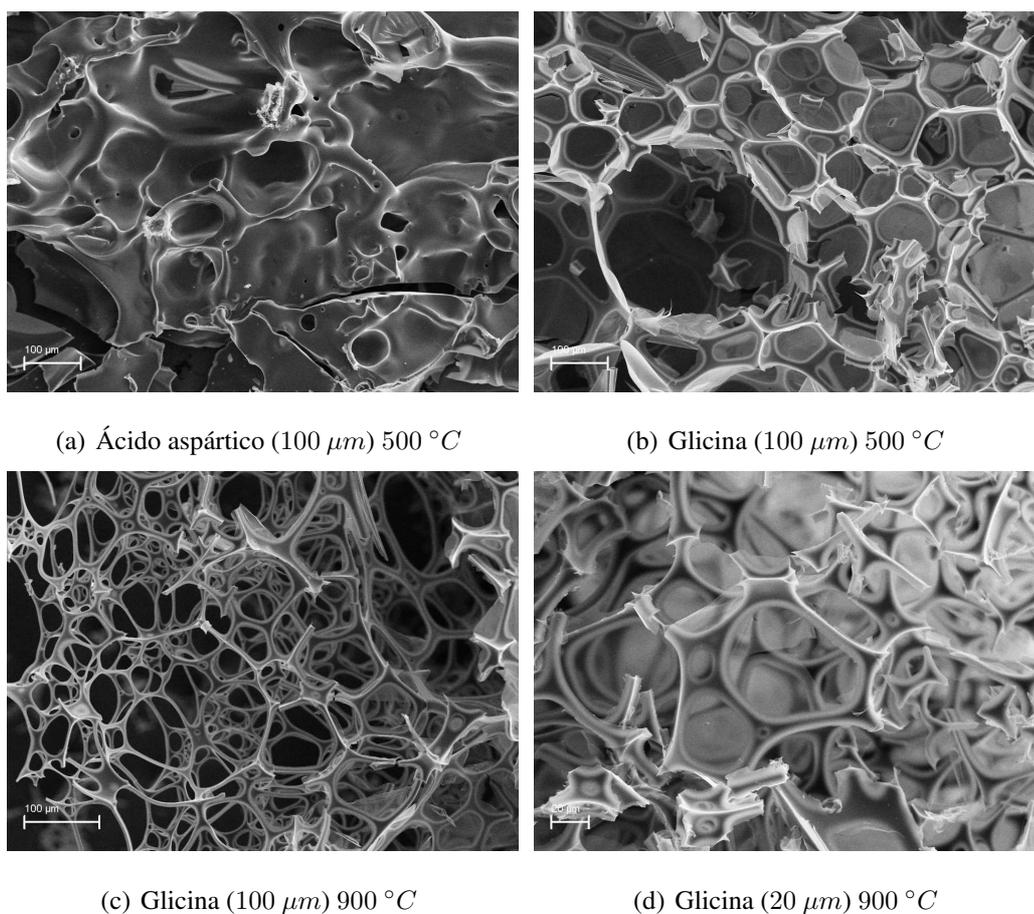


Figura 4.10: Micrografias MEV do ácido aspártico e a glicina pirolisadas em 500 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O resíduo da pirólise da glicina é uma rede bastante definida em comparação com o ácido aspártico. O resíduo remanescente em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ é uma “espuma” contendo nitrogênio e oxigênio, como pode ser visto na figura 4.11 através dos resultados de EDS.

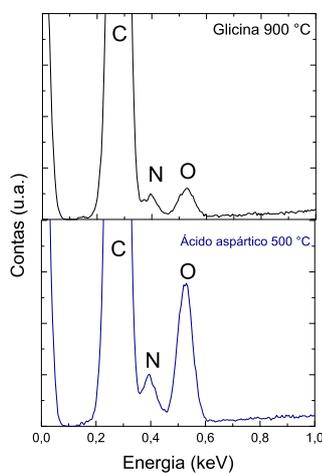


Figura 4.11: EDS do resíduo do ácido aspártico e a glicina pirolisados em 500 e 900 °C, respectivamente.

A figura 4.12 apresenta o espectro Raman da glicina após pirólise a 900 °C à pressão ambiente, mostrando o caráter típico de carbono amorfo deste resíduo.

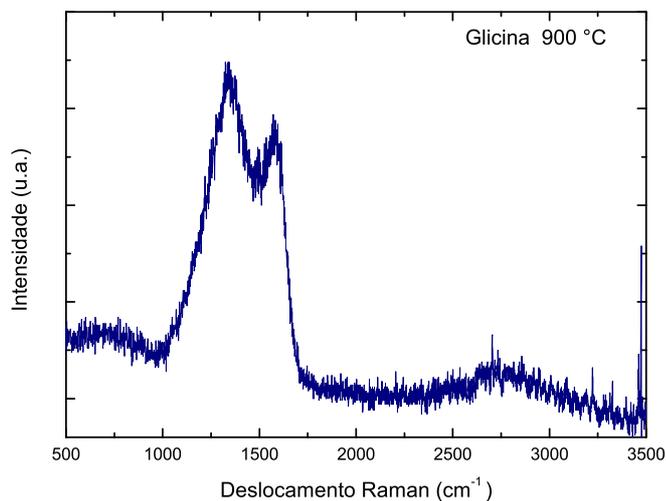


Figura 4.12: Espectro Raman da glicina pirolisada em 900 °C à pressão ambiente.

A partir do tratamento térmico à pressão ambiente, portanto, pode-se perceber a grande degradação destas amostras até 900 °C. Para a L-leucina e a L-alanina, verifica-se uma total decomposição até 300 °C. O ácido aspártico e a glicina perdem aproximadamente 80 % de sua

massa inicial em 900 °C formando um resíduo carbonáceo altamente desordenado contendo átomos de nitrogênio e oxigênio.

Na próxima seção será apresentado o efeito em conjunto que tem a pressão e a temperatura nestas amostras.

4.2 Amostras pirolisadas em altas pressões

Nesta seção são apresentados os resultados da pirólise dos aminoácidos em pressões de 2,5 e 7,7 GPa. Primeiramente serão apresentados os resultados no intervalo de temperatura de 300-800 °C depois será feita uma análise dos aminoácidos pirolisados em 1100 °C, fazendo uma comparação entre eles e verificando como a composição química de partida influencia nas estruturas formadas.

Aminoácidos pirolisados de 300 °C a 800 °C em alta pressão *in situ*

4.2.1 L-Leucina

Conforme será apresentado a seguir, a pirólise da L-Leucina de 300 a 800 °C formou produtos orgânicos até 400 °C e grafíticos depois de 500 °C tanto em 2,5 como 7,7 GPa. A pirólise em 300 °C-2,5 GPa gerou um produto líquido que somente foi analisado por FTIR. A seguir serão apresentados os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização utilizadas.

Caracterização por Espectroscopia Raman

A figura 4.13 apresenta o espectro Raman da L-leucina de partida. Os modos vibracionais atribuídos estão baseados na referência [9].

A figura 4.14 mostra os espectros Raman para os produtos da L-Leucina após pirólise em 2,5 e 7,7 GPa com variação de temperatura de 300 a 800 °C. Primeiramente, pode-se observar o efeito da pressão na pirólise já que os resultados para a pirólise deste aminoácido em pressão ambiente, discutidos na sessão anterior, mostraram completa volatilização até 300 °C através das

reações de descarboxilação, desaminação e desidratação. Quando a pirólise acontece em alta pressão, a redução do volume permite que sejam favorecidos outros tipos de reações que levam à formação de produtos sólidos.

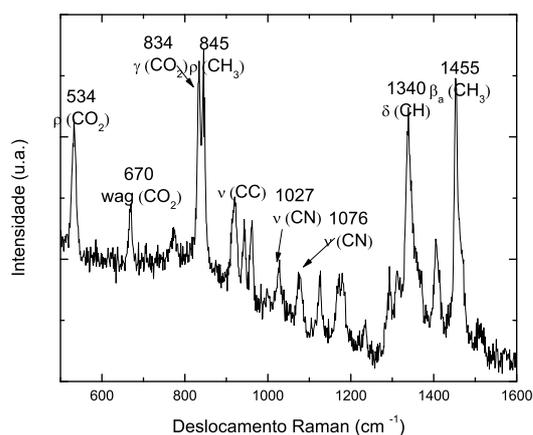


Figura 4.13: Espectro Raman da L-leucina de partida. A identificação dos picos segue a referência [9].

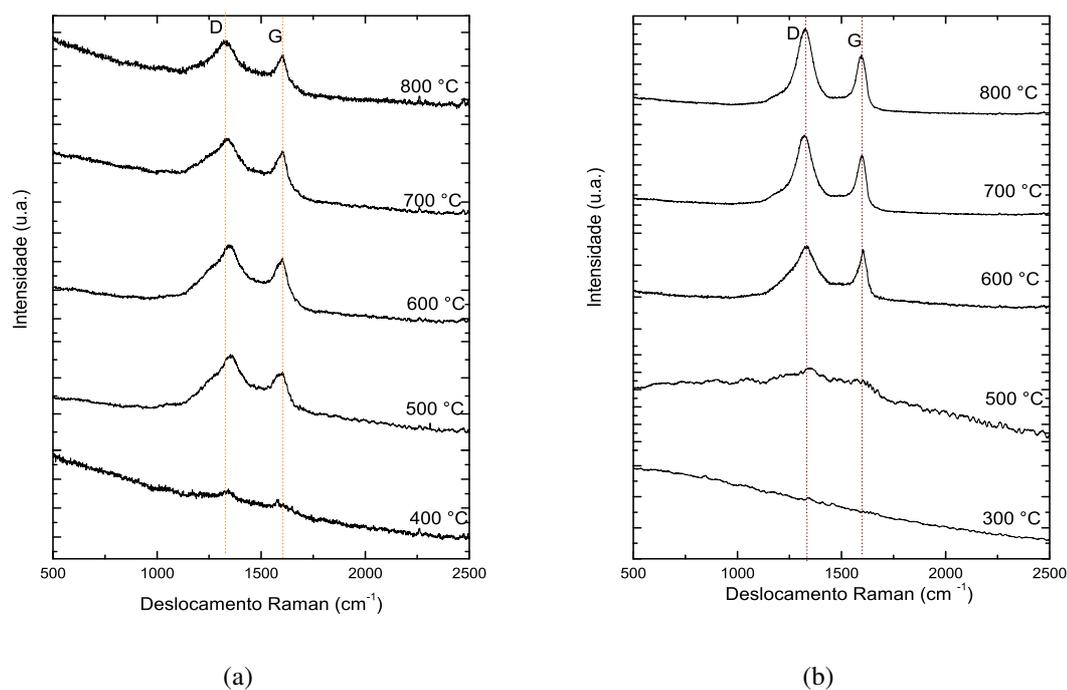


Figura 4.14: Espectros Raman para a L-Leucina processada entre 300 e 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.

Os espectros para o intervalo de temperatura de 500 a 800 °C para ambas as pressões mostram dois picos observados em $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ (pico *D*) e $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (pico *G*) indicando a formação inicial de estruturas grafíticas. O pico *D* está relacionado a modos ativados por defeitos (carbono hibridizado sp^3) e sua intensidade e largura total à meia altura máxima (*FWHM*) é frequentemente usada para estimar o grau de desordem na estrutura grafítica [60]. O distúrbio pode estar relacionado às ligações C-C hibridizadas sp^3 dominantes que podem surgir a partir de fronteiras de grão, vacâncias, anéis pentagonais e bordas de grafeno. O pico *G* é devido ao modo *E2g* do centro de zona duplamente degenerado (estiramento de ligação de pares C-C na configuração sp^2). Os espectros mostrados na figura 4.14 para temperaturas acima de 500 °C são compatíveis com uma estrutura grafítica defeituosa.

As amostras pirolisadas em 2,5 GPa tendem a formar estruturas grafíticas “mais defeituosas” comparadas com as formadas na mesma temperatura de pirólise em 7,7 GPa, pois as bandas *D* e *G* estão melhor definidas.

Caracterização por FTIR

A figura 4.15 apresenta o espectro de absorção no infravermelho da L-leucina de partida.

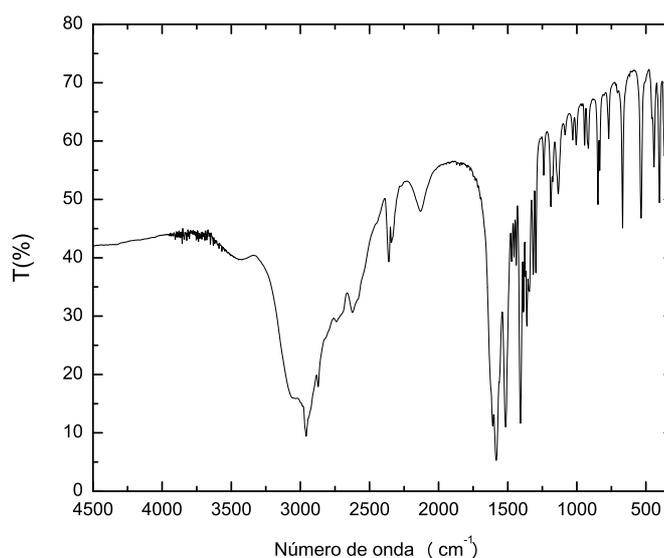


Figura 4.15: Espectro de absorção no infravermelho da L-leucina de partida

A figura 4.16 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para a L-leucina após pirólise em 2,5 GPa e 7,7 GPa no intervalo de temperaturas de 300 – 800 °C

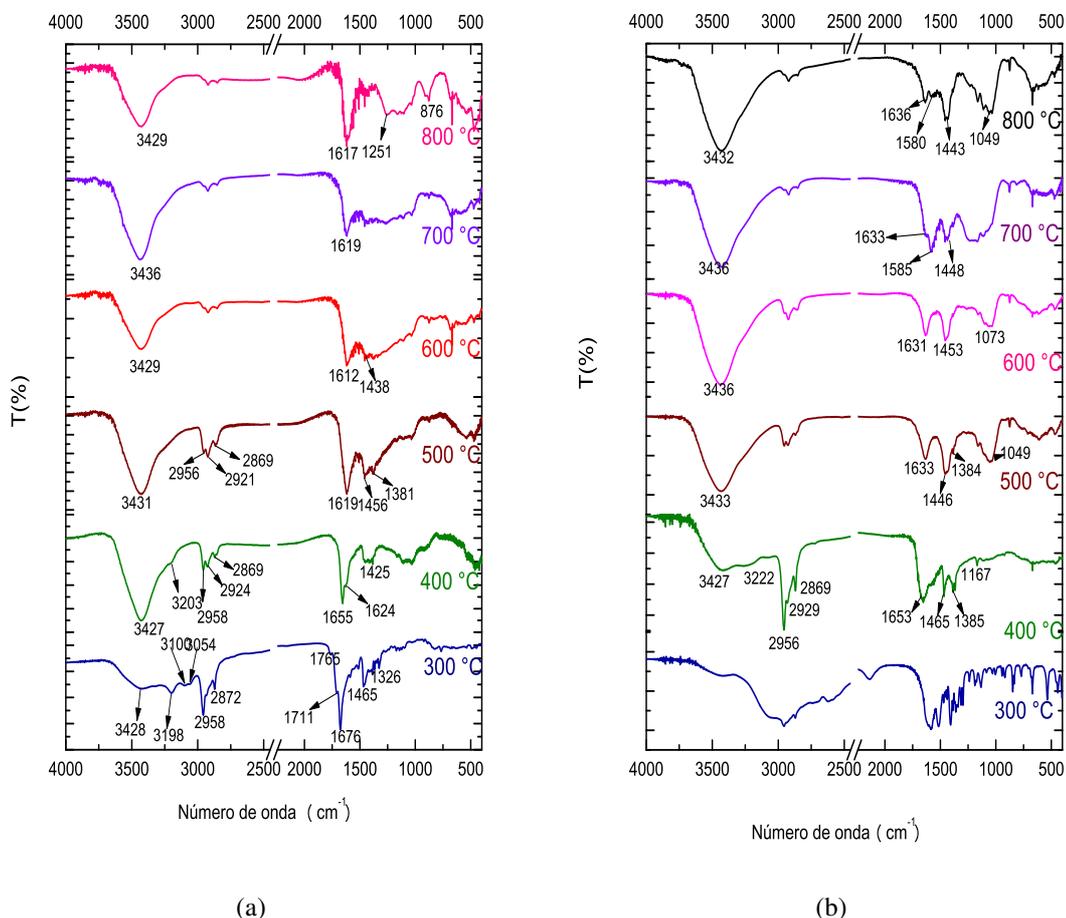


Figura 4.16: Espectros de absorção no infravermelho para a L-Leucina processada desde 300 – 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.

Os espectros para ambas as pressões mostram a presença de vários grupos contendo nitrogênio e oxigênio nos produtos após pirólise em alta pressão. Para a pirólise em 2,5 GPa-300 °C, foi obtido um produto líquido de cor amarela. O espectro infravermelho apresenta várias bandas que são, provavelmente, referentes a uma amina cíclica primária. O nitrogênio tem duas absorções uma para cada hidrogênio ligado a ele, em 3428 cm^{-1} e 3198 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo NH_2 . Correspondentemente, em 1676 cm^{-1} tem-se o modo de flexão $N-H$. As bandas em 2858 , 2937 e 2872 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico do CH_3 , e estiramento assimétrico e simétrico do CH_2 , respectivamente. As bandas em 1465 e 1385 cm^{-1} são associadas a modos de flexão CH_2 e CH_3 . A banda em 1326 cm^{-1} é associada ao estiramento do grupo CN correspondente a aminas aromáticas saturadas [61]. A pirólise em 300 °C, porém em 7,7 GPa, resultou no mesmo aminoácido de partida ao comparar com o espectro da figura 4.15. Com o aumento da pressão o aminoácido tenderia a ser mais

estável para baixas temperaturas. Já a pirólise em $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ formou uma amida alifática pela banda em 1653 cm^{-1} que seria associada à superposição dos grupos C=O e N-H e pela banda em 1167 cm^{-1} associada com o estiramento do grupo CN para amidas alifáticas.

Para temperaturas maiores que $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ambas as pressões, podem se identificar bandas em 3430 cm^{-1} , que poderiam ser associadas com o estiramento de grupos NH ou OH , em 1450 cm^{-1} atribuída à combinação de flexão de NH e estiramento CN e em 1050 cm^{-1} associada ao grupo CO . É importante notar que nos espectros da amostra pirolisada em 700 e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $7,7\text{ GPa}$, pode-se evidenciar a formação de estruturas gráficas pela presença das bandas em 1633 e 1580 cm^{-1} associadas com o estiramento simétrico e assimétrico de C=C , o que está de acordo com o perfil dos espectros Raman medidos, correspondentes a estruturas gráficas menos defeituosas nestas temperaturas a $7,7\text{ GPa}$.

Exame de Morfologia por MEV

As figuras 4.17 e 4.18 apresentam o exame da morfologia das amostras produzidas pela pirólise de L-Leucina em $2,5$ e $7,7\text{ GPa}$ para diferentes temperaturas.

As micrografias da pirólise da L-leucina em $2,5\text{ GPa}$ a partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostram aglomerações filamentosas que praticamente não mudam até a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A figura 4.17(f) apresenta uma imagem ampliada destes filamentos ou bastões para a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Via espectroscopia Raman foi observado que neste intervalo de temperatura a amostra apresenta um caráter gráfico e o espectro permanece praticamente o mesmo.

A figura 4.18 mostra as micrografias para as amostras pirolisadas a $7,7\text{ GPa}$ para diferentes temperaturas. Podem ser observados aglomerados compactos, e, para o intervalo entre 600 e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ as superfícies são mais compactas e homogêneas, as quais são compatíveis com as estruturas gráficas observadas por espectroscopia Raman (ver figura 4.16(b)).

O exame da morfologia das amostras produzidas da L-leucina em $2,5$ e $7,7\text{ GPa}$ pirolisada em diferentes temperaturas denota o efeito da alta pressão durante a pirólise, alterando significativamente a cinética de decomposição do material. Quando a amostra está submetida à alta pressão ocorre um confinamento dos grupos orgânicos durante o aquecimento, dificultando a liberação de compostos gasosos (caso que ocorre à pressão ambiente). Se a pressão é alta ($7,7\text{ GPa}$) teria-se uma diminuição da difusão e seriam formadas estruturas menores. Quando a pressão não é extrema ($2,5\text{ GPa}$) a difusão seria maior e as estruturas formadas são maiores.

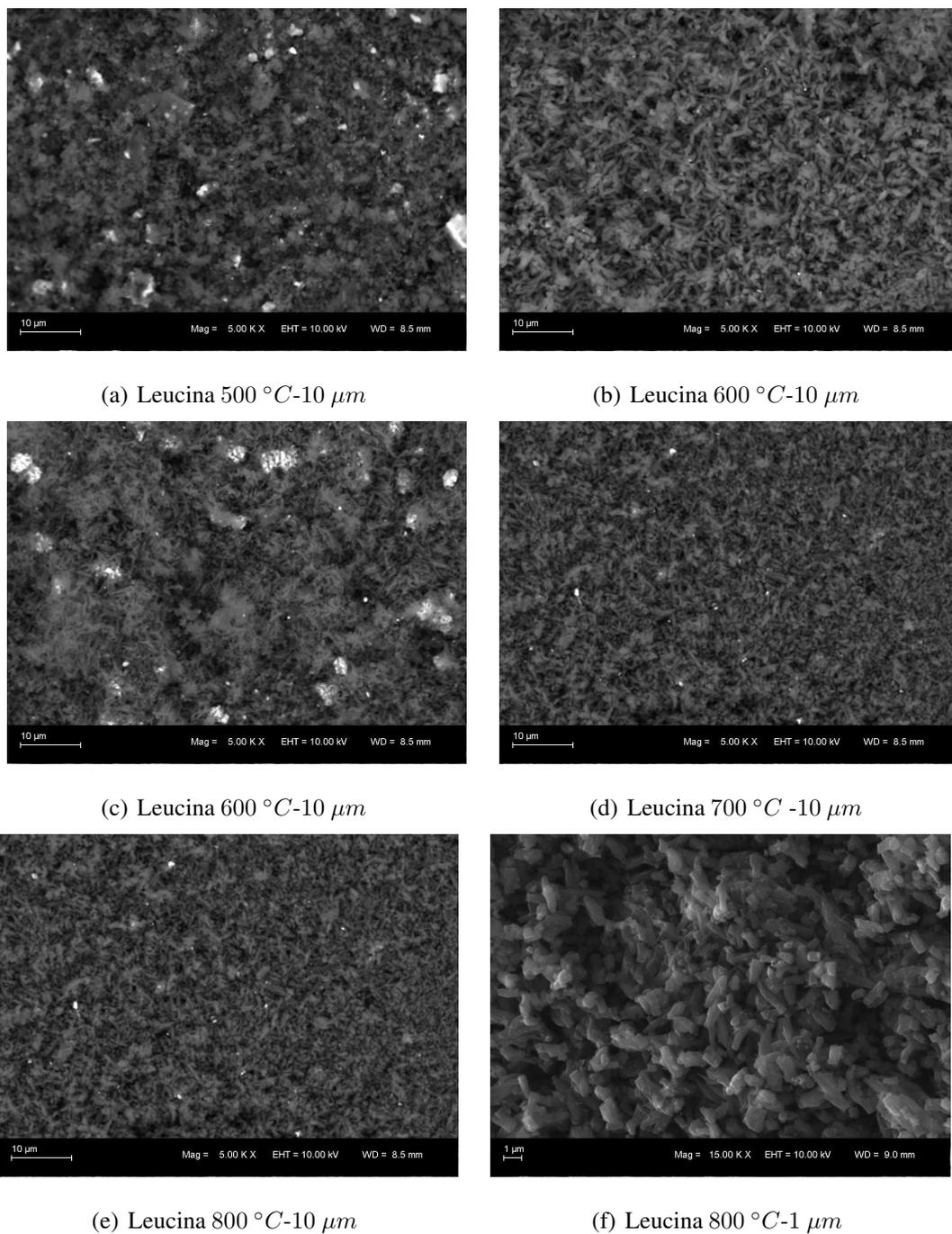


Figura 4.17: Micrografias MEV da L-Leucina pirolisada em 2,5 *GPa*.

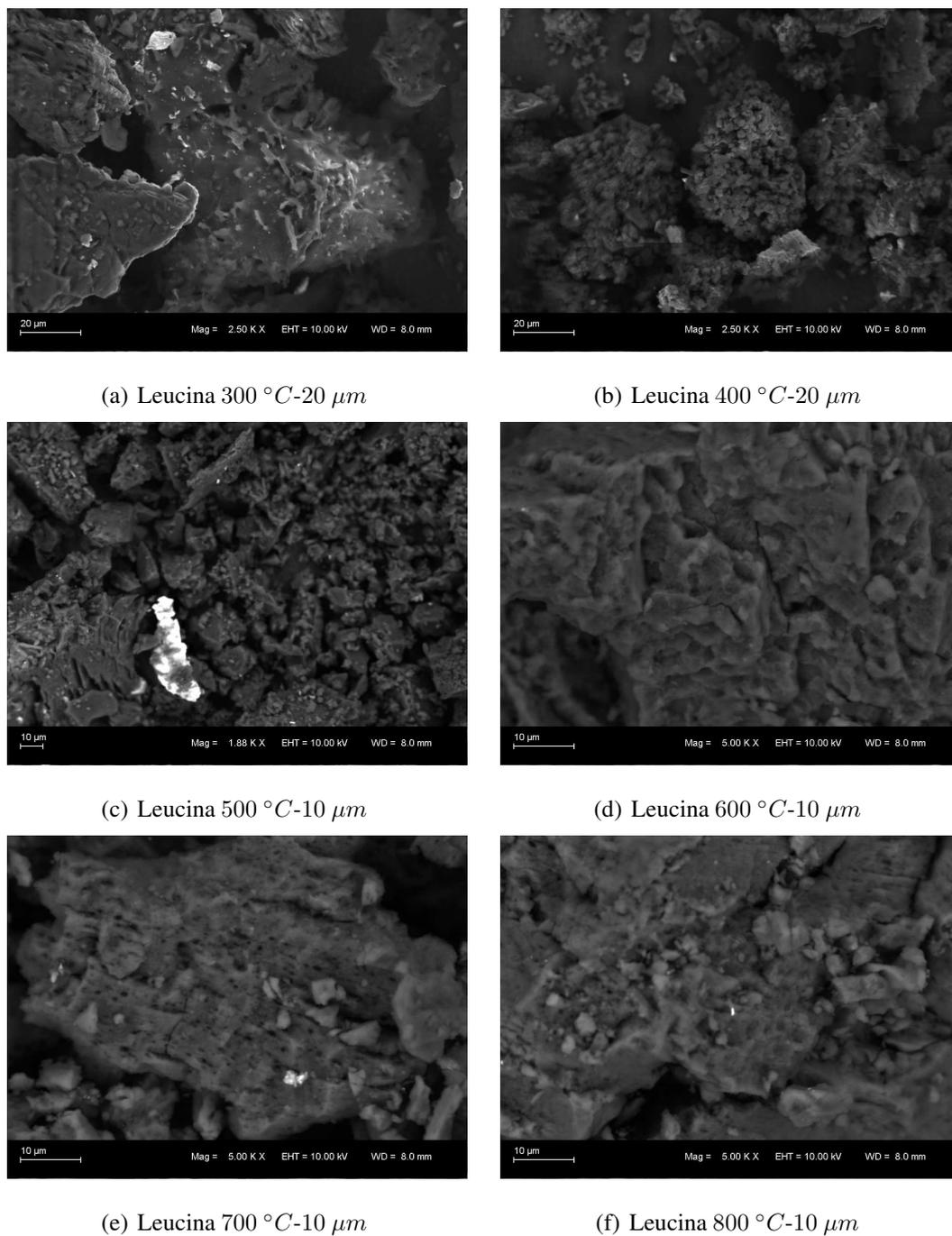


Figura 4.18: Micrografias MEV da L-Leucina pirolisada em 7,7 GPa .

Caracterização por XPS

A figura 4.19 apresenta os espectros XPS das regiões $C 1s$ e $N 1s$ para a L-leucina virgem.

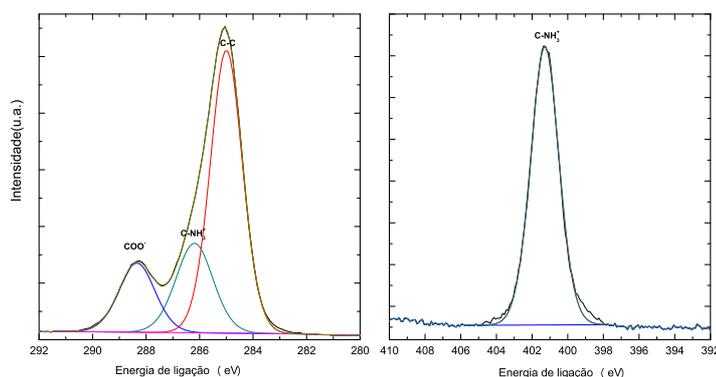


Figura 4.19: Espectros XPS de alta resolução da região $C\ 1s$ e $N\ 1s$ para a L-leucina de partida.

Os seis átomos de carbono da L-leucina dão lugar a três sinais de fotoemissão de seus diferentes ambientes químicos: o pico em $286,2\ eV$ devido ao grupo $C - NH_3^+$, em $288,3\ eV$ devido ao grupo COO^- , e em $285\ eV$ devido à ligação $C-C$ [51]. Este último pico é associado ao carbono adventício [50], porém também corresponde ao comprimento da cadeia lateral do aminoácido. Na região de energia de $N\ 1s$ observa-se um único sinal de fotoemissão em $401,3\ eV$, que está no intervalo do nitrogênio protonado [62] mostrando a natureza zwitteriônica deste aminoácido.

A figura 4.20 apresenta os espectros das regiões $C\ 1s$ e $N\ 1s$ para L-Leucina após processamento em $7,7\ GPa$ em temperaturas de $300, 400, 600$ e $800\ ^\circ C$.

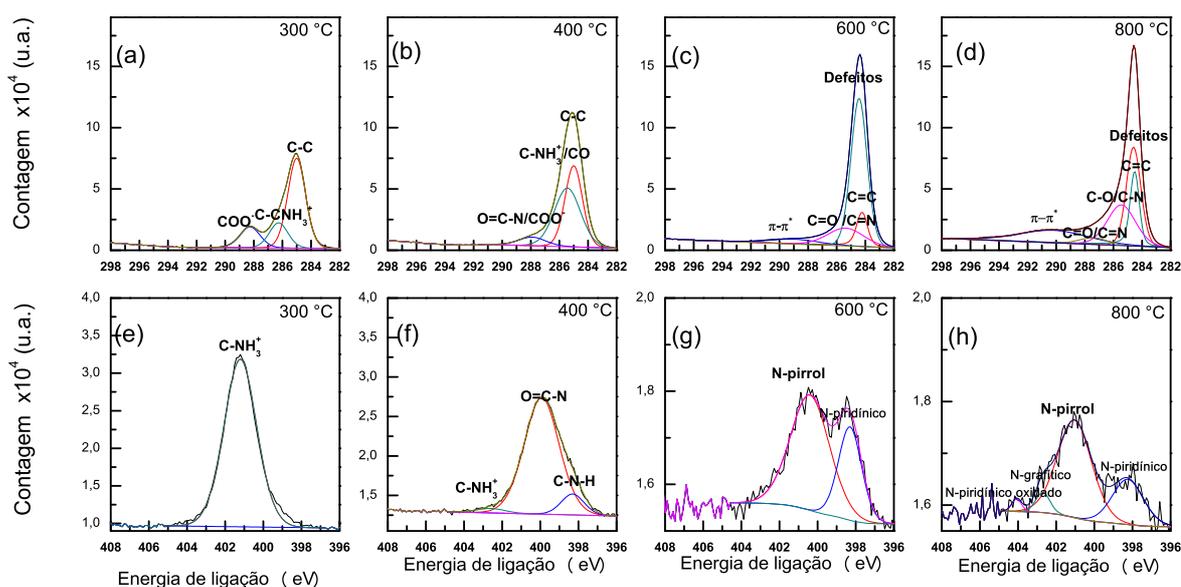


Figura 4.20: Espectros XPS de alta resolução da região $C\ 1s$ (a-d) e $N\ 1s$ (e-h) da L-leucina pirolisada em diferentes temperaturas e a $7,7\ GPa$.

Para a pirólise em 300 °C, como pode ser visto na figura 4.20 (a) e 4.20 (e), a L-leucina ainda preserva seu caráter de aminoácido de partida pela presença dos grupos amino NH_3^+ e carboxílico COO^- (comparar com figura 4.19), de acordo com o observado através de medidas de FTIR. A alta pressão aumenta a estabilidade deste aminoácido em baixa temperatura (300 °C), considerando que ele decompõe totalmente à pressão ambiente para temperaturas até 300 °C [18].

Os espectros $C 1s$ e $N 1s$ para a pirólise em 400 °C revelam a presença do grupo funcional $N-C=O$ (amida/ligação peptídica). A ligação peptídica ocorre entre duas moléculas quando o grupo carboxílico de uma reage com o grupo amino da outra molécula, liberando uma molécula de água (ver reação da figura 4.7). Então teria-se que para pirólise em pressão, nesta temperatura, o principal caminho de decomposição seria a desidratação, que levaria à formação de algum tipo de peptídeo para a L-Leucina. De acordo como Otake et al. [39], a formação de peptídeos a partir de aminoácidos é termodinamicamente favorecida em alta pressão .

O espectro da região $C 1s$ (figura 4.20 (b)), apresenta bandas associados aos grupos $C-C$ (285 eV), $CNH_3^+ / C-O-H$ (285,44 eV) e $N-C=O / COO^-$ (287,90 eV) [51]. Correspondentemente, a deconvolução do espectro da região $N 1s$ (figura 4.20 (f)), indica a presença das ligações $C-N-H$ (398,31 eV), $O=C-N$ (399,93 eV) e CNH_3^+ (402,53 eV).

Para a pirólise em 600 °C e 800 °C o espectro da região $C 1s$ mostra a natureza gráfica das amostras, com sua assimetria típica no regime de energia de ligação (BE) alta [53]. Para estas amostras o espectro $C 1s$ foi ajustado como a soma de duas bandas características para dois grupos de átomos de carbono ligados uns com os outros. O primeiro, para camadas gráficas em configuração sp^2 . O segundo, uma “banda de defeitos”, a qual considera a criação ou destruição da ordem molecular/cristalina apresentando mais ou menos um caráter sp^3 . Também foi considerada uma banda relacionada à transição $\pi-\pi^*$ e bandas relacionadas a átomos de carbono ligados a átomos de nitrogênio e oxigênio [54,55].

Para a L-leucina pirolisada em 600 °C (ver figura 4.20 (c) e 4.20(g)), tem-se a formação de estruturas gráficas contendo defeitos incluindo nitrogênio e oxigênio. A intensidade da “banda de defeitos” mostra a imperfeição cristalina da amostra. A banda referente à $C=C$ (284,5 eV) apresenta a configuração inicial da formação de camadas gráficas sp^2 . As bandas em 285,6 eV e 289,2 eV podem ser atribuídas a ligações $C=O/C=N$ e interações $\pi-\pi^*$ respectivamente [56–58,63].

Uma representação esquemática de uma estrutura de carbono dopada com nitrogênio é dada na figura 4.21. O nitrogênio pode ser encontrado em quatro configurações de ligação: N-piridínico, N-pirrol, N-grafítico e N-piridínico oxidado. Os átomos N-piridínico e N-pirrol estão localizados em sítios de borda ou defeito; eles não aumentam o número de elétrons no sistema π deslocalizado. Os átomos N-grafítico substituem átomos de carbono dentro da estrutura grafítica. Portanto, eles têm a mesma configuração que os átomos de carbono grafíticos, mas introduzem elétrons extras no sistema π deslocalizado. N-piridínico também pode estar presente na sua forma oxidada.

A deconvolução do espectro da região $N\ 1s$ mostra a incorporação de átomos de nitrogênio duas configurações de ligação: N-piridínico (397,7 eV) e N-pirrol (399,8 eV) [55, 64–66].

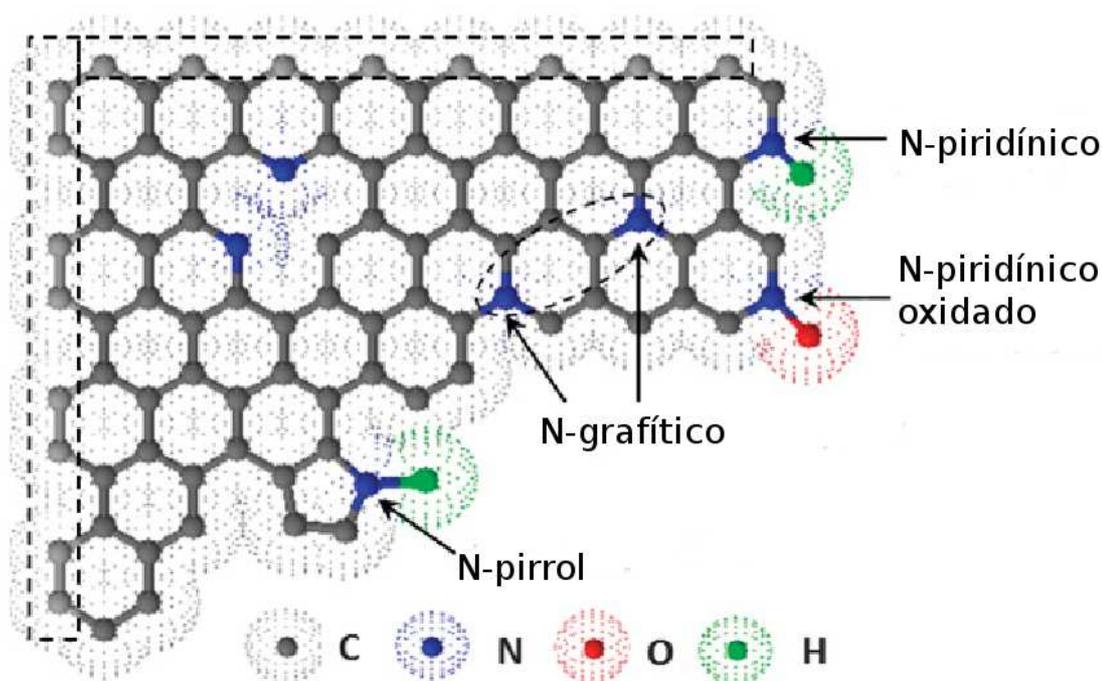


Figura 4.21: Ilustração esquemática de espécies de nitrogênio em estruturas grafíticas contendo nitrogênio. Adaptado de [64].

As figuras 4.20 (d) e 4.20(h) mostram o espectro para as regiões $C\ 1s$ e $N\ 1s$ para a L-leucina pirolisada em pressão em 800 °C. A deconvolução do espectro $C\ 1s$ mostra bandas localizadas em 284,5 eV ($C=C$), 284,59 eV (*banda de defeitos*), 285,44 eV ($C-O/C-N$), 287,40 eV ($C=O/C=N$) e 290,7 eV (configuração $\pi-\pi^*$). Nesta condição, as estruturas grafíticas produzidas são menos defeituosas comparadas às produzidas em 600 °C pela diminuição da

intensidade da banda de defeitos em relação à banda correspondente a $C=C$. A incorporação de átomos de nitrogênio na estrutura se dá na configuração de ligação: N -piridínico (398,24 eV), N -pirrol (401,4 eV), N -grafítico (402,69 eV) e N -oxidado (404,07 eV).

4.2.2 L-Alanina

Conforme será apresentado a seguir, a pirólise da L-alanina em temperaturas desde 300 a 800 °C formou produtos orgânicos em 300 °C e grafíticos a partir de 400 °C para a pressão de 2,5 GPa. Em 7,7 GPa a pirólise deste aminoácido formou produtos grafíticos a partir de 500 °C.

Caracterização por espectroscopia Raman

A figura 4.22 mostra o espectro Raman da L-alanina de partida. Os modos vibracionais atribuídos estão baseados nas referências [13] e [67].

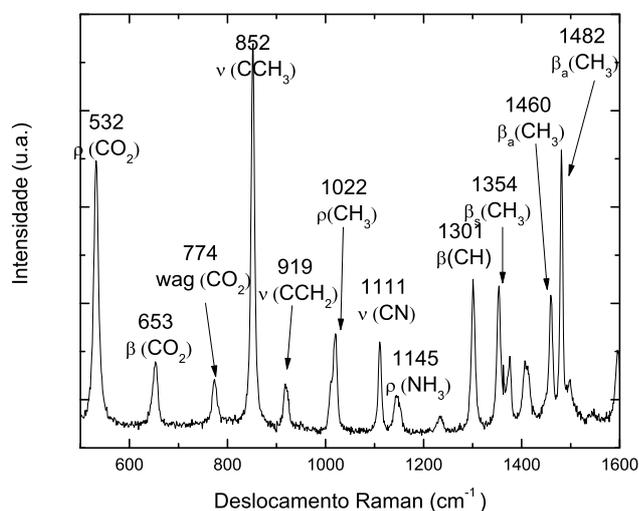


Figura 4.22: Espectro Raman da L-alanina de partida. A identificação dos picos segue as referências [13] e [67].

A figura 4.23 mostra os espectros Raman para os produtos da L-alanina após pirólise em 2,5 e 7,7 GPa com variação de temperatura desde 300 a 800 °C.

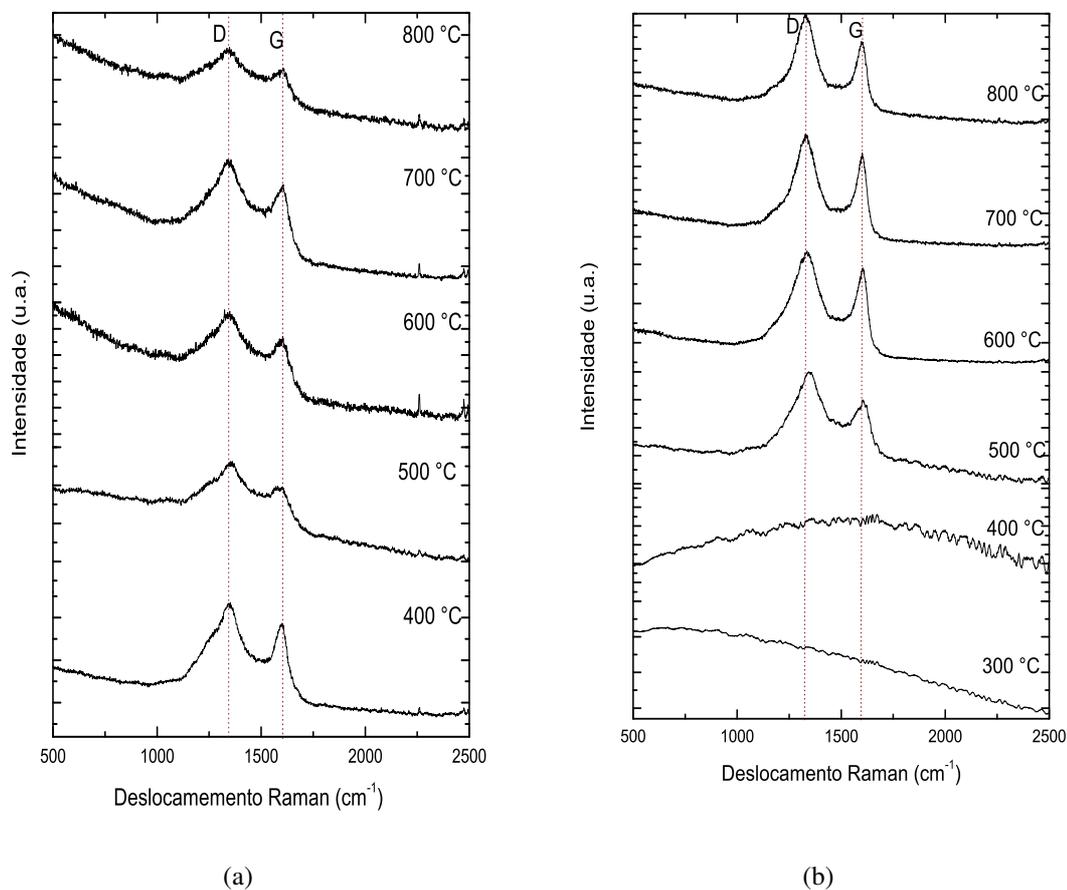


Figura 4.23: Espectros Raman para a L-alanina processada desde 300 até 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 *GPa* e (b) 7,7 *GPa*.

Da figura 4.23(a) pode-se observar que da pirólise em 2,5 *GPa* na temperatura de 400 °C é produzida uma estrutura gráfica bastante defeituosa. Não é mostrado o espectro para a pirólise em 300 °C porque igualmente ao que aconteceu com a pirólise da L-leucina, nesta pressão e temperatura, foi produzido um produto líquido. É razoável que os produtos da pirólise tanto da L-leucina como da L-alanina sejam semelhantes nestas condições, pois estes aminoácidos pertencem ao grupo alifático cuja cadeia lateral é formada somente por átomos de carbono e hidrogênio, conduzindo a rotas de decomposição semelhantes.

O espectro Raman das amostras produzidas desde 400 a 800 °C em 2,5 *GPa* indicam a formação inicial de estruturas gráficas que possuem bastantes defeitos, pela largura e intensidade das bandas *D* e *G*. Comparativamente com as amostras gráficas produzidas nas mesmas

temperaturas, porém em $7,7 \text{ GPa}$, observa-se que a maior pressão gera estruturas gráficas menos defeituosas. A forte luminescência observada para as amostras pirolisadas em 300 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ em 7.7 GPa provavelmente está relacionada ao início da decomposição térmica das amostras.

Caracterização por absorção no infravermelho

A figura 4.24 apresenta o espectro de absorção no infravermelho da L-alanina de partida.

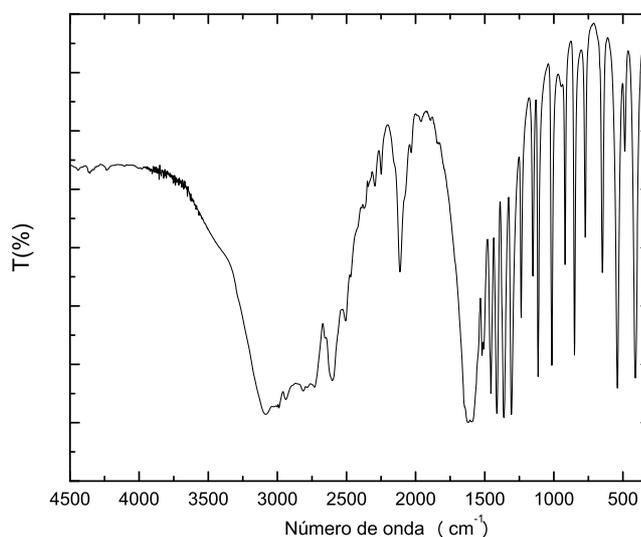


Figura 4.24: Espectro de absorção no infravermelho da L-alanina de partida.

A figura 4.25 apresenta os espectros infravermelho para a L-alanina após pirólise em $2,5 \text{ GPa}$ e $7,7 \text{ GPa}$ no intervalo de temperaturas de $300 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Na figura 4.25(a) para a pirólise em $300 \text{ }^\circ\text{C}$ - $2,5 \text{ GPa}$ tem-se o espectro para o produto líquido gerado nestas condições. É possível identificar uma estrutura tipo amida, pelas bandas em 3417 cm^{-1} e 3194 cm^{-1} correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico do NH_2 , a banda larga em 1668 cm^{-1} atribuída à superposição do grupo C=O e flexão de N-H e a banda dividida em 1458 e 1398 cm^{-1} correspondente à combinação de flexão de N-H e estiramento do C-N .

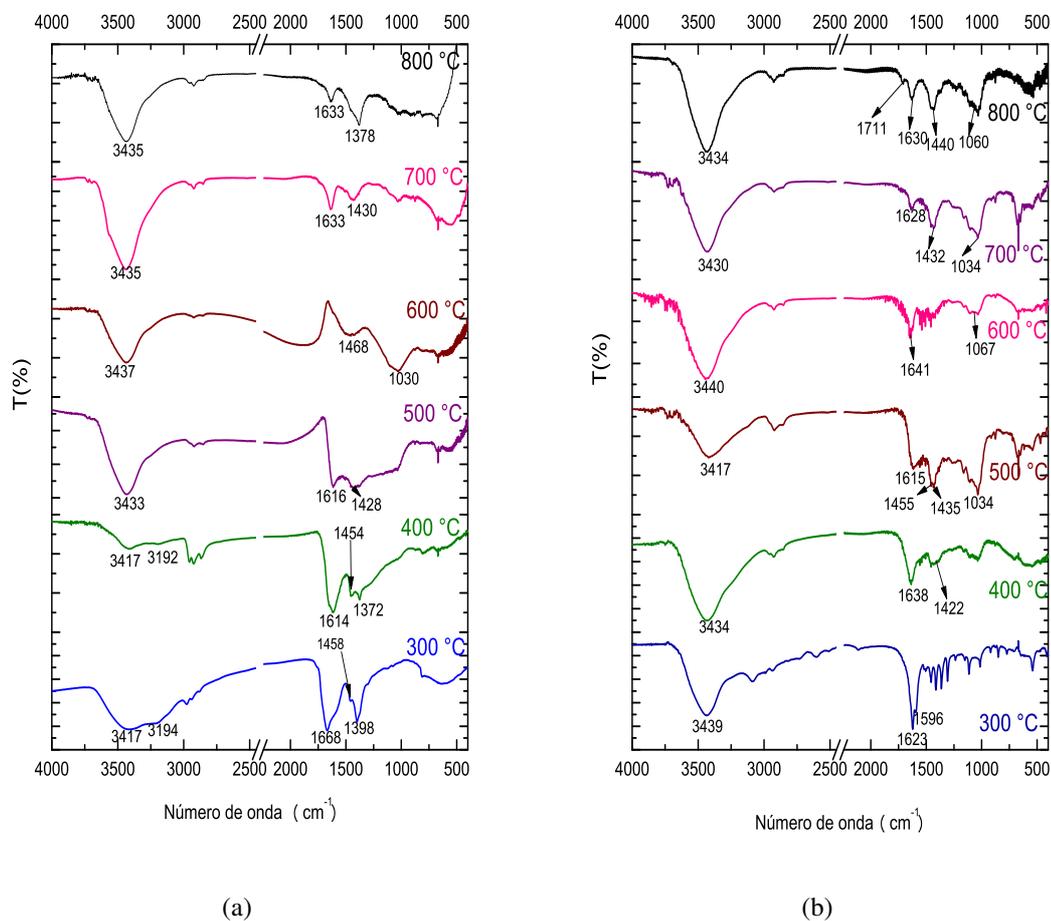


Figura 4.25: Espectros de absorção no infravermelho para a L-alanina processada entre 300 e 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.

Na pirólise em 400 °C, ainda pode-se observar a estrutura amida que também foi formada em 300 °C. A partir de 500 °C (e 400 °C em 7,7 GPa), em geral podem observar-se as bandas nas regiões 3430 cm^{-1} (estiramento *N-H* ou *O-H*), 1630 cm^{-1} (combinação de *C=O* e *C=C*), 1450 cm^{-1} (combinação de flexão de *N-H* e estiramento *C-N*) e 1050 cm^{-1} (*C-O*). É interessante notar também como a pirólise em 7,7 GPa e 300 °C conduz à formação do grupo amida pela presença da banda em 3439 cm^{-1} correspondente a uma contribuição ativa do estiramento do grupo *NH*₂ e as bandas da região 1623 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} como sobreposição do grupo *C=O* e flexão de *N-H*.

Exame de Morfologia por MEV

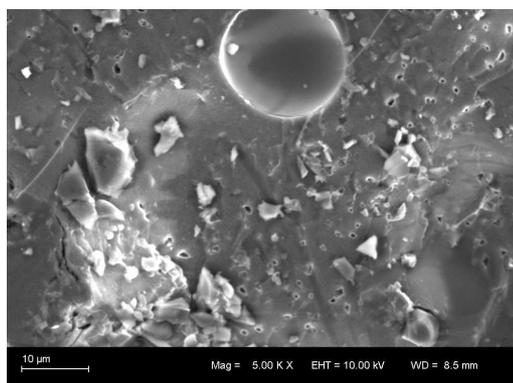
As figuras 4.26 e 4.27 apresentam o exame da morfologia das amostras produzidas pela pirólise de L-alanina em 2,5 e 7,7 *GPa* em diferentes temperaturas.

Das amostras pirolisadas em 2,5 *GPa* pode ser observada uma morfologia muito interessante. A partir de 500 °C são formadas esferas rígidas de aproximadamente 8 μm de diâmetro que são estáveis ainda em 800 °C. É observado que as partículas são perfeitamente esféricas e de superfícies lisas.

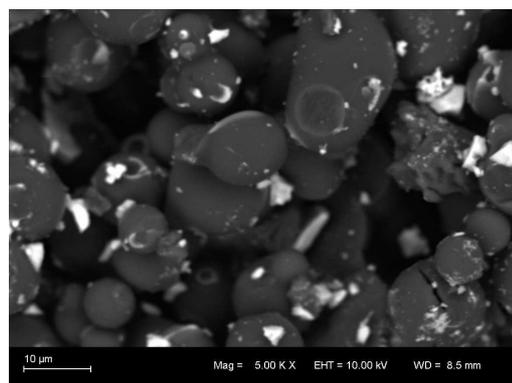
Em pressão ambiente a L-alanina sublima em torno de 300 °C. Então, quando a pirólise acontece em pressão este aminoácido é obrigado a formar uma fase líquida que precipitaria e permitiria a nucleação destas esferas.

Processamentos com maiores tempos de processamento ou em pressões mais baixas que 2,5 *GPa* seriam condições que talvez poderiam possibilitar a síntese de esferas maiores e assim poder realizar uma caracterização extensiva.

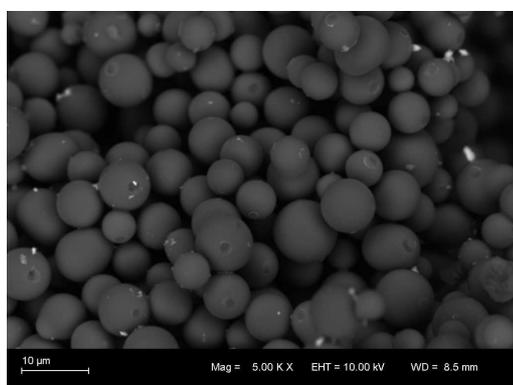
É interessante notar que estas esferas não foram observadas após a pirólise em 7,7 *GPa* (figura 4.27), onde, amostras compactas foram produzidas. Neste caso, a maior pressão não permitira a formação da fase líquida que permite sintetizar estas esferas.



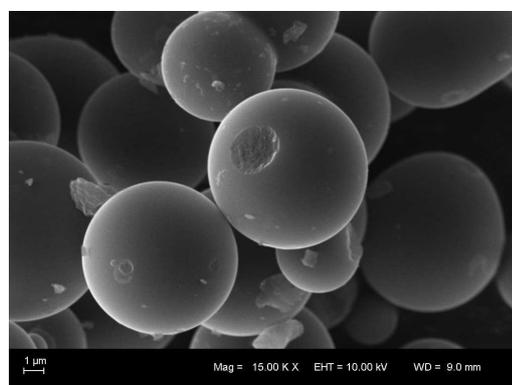
(a) Alanina 400 °C-10 μm



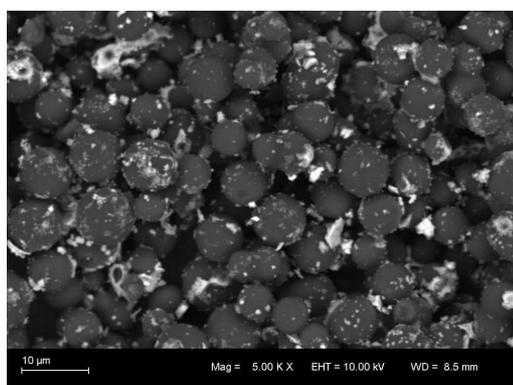
(b) Alanina 500 °C-10 μm



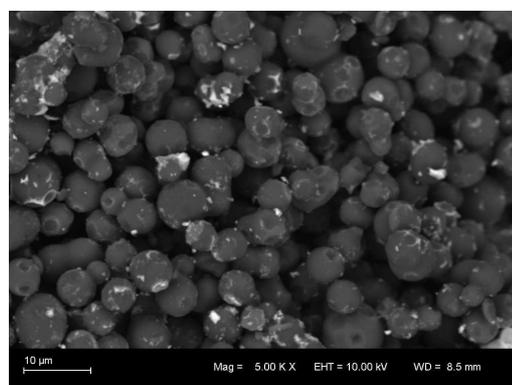
(c) Alanina 600 °C-10 μm



(d) Alanina 600 °C-1 μm



(e) Alanina 700 °C-10 μm



(f) Alanina 800 °C-10 μm

Figura 4.26: Micrografias MEV da L-alanina pirolisada em 2,5 GPa.

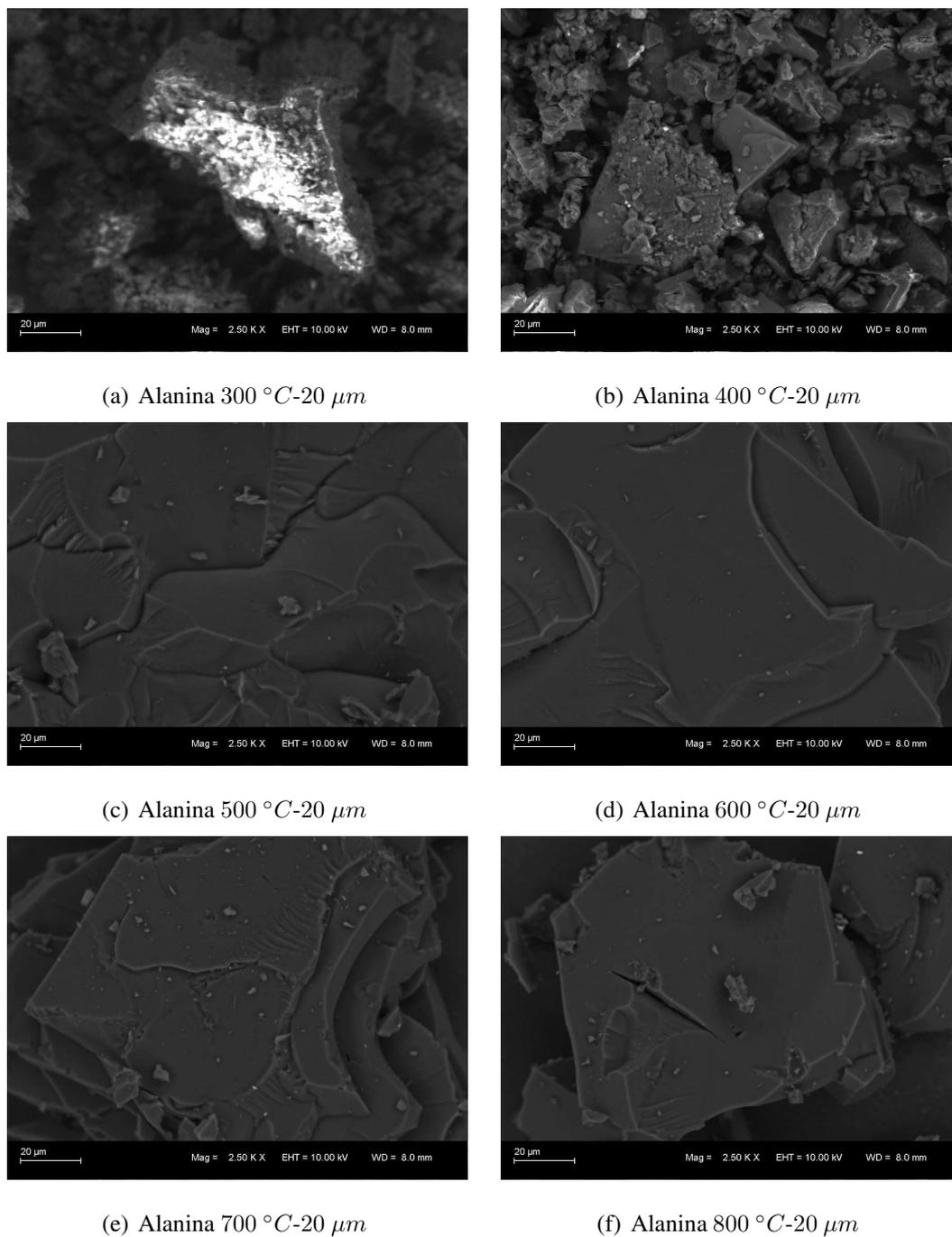


Figura 4.27: Micrografias MEV da L-alanina pirolisada em 7,7 *GPa*.

Caracterização por XPS

A figura 4.28 apresenta os espectros XPS das regiões *C 1s* e *N 1s* para a L-alanina de partida.

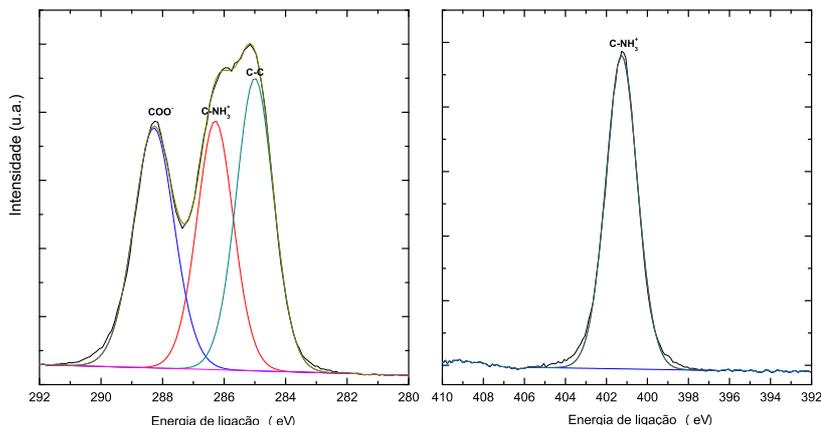


Figura 4.28: Espectros XPS de alta resolução da região $C\ 1s$ (a) e $N\ 1s$ (b) para a L-alanina de partida.

Os três átomos de carbono da L-alanina dão origem a três ambientes químicos diferentes para o carbono: $C-NH_3^+$ em $286,3\ eV$, COO^- em $288,3\ eV$ e $C-C$ em $285\ eV$ [51]. Na região de energia do nitrogênio há uma única banda em $401,3\ eV$ correspondente ao grupo NH_3^+ .

A figura 4.29 apresenta os espectros das regiões $C\ 1s$ e $N\ 1s$ para L-alanina após processamento em $7,7\ GPa$ em temperaturas de $300, 600$ e $800\ ^\circ C$.

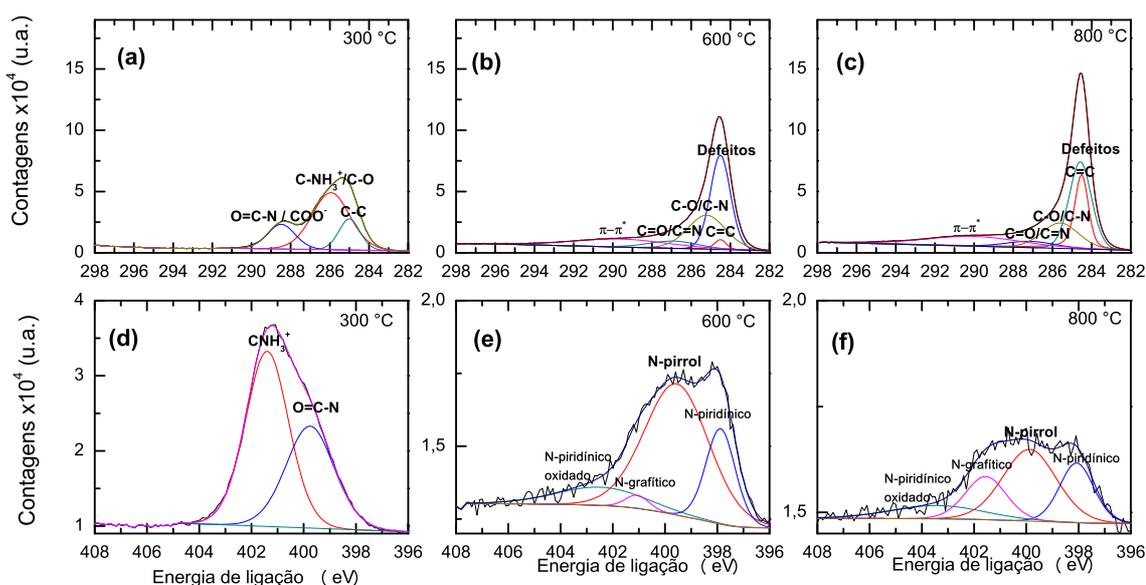


Figura 4.29: Espectros XPS de alta resolução da região $C\ 1s$ (a-c) e $N\ 1s$ (d-f) da L-alanina pirolisada em diferentes temperaturas e a $7,7\ GPa$.

Para a pirólise em 300 °C, como pode ser visto na figura 4.29 (a) e 4.29 (d), a L-alanina produziu uma estrutura peptídica, pela presença do grupo $N-C=O$ visto tanto no espectro de alta resolução para a região $N 1s$ como para a região $C 1s$. Isso está de acordo com o espectro de FTIR medido nesta mesma condição de processamento (ver figura 4.25(b)).

A deconvolução da região $C 1s$ mostra bandas em 285, 285,94 e 288,48 eV correspondentes a $C-C$, $C-NH_3^+/CO$ e $O=C-N/COO^-$ respectivamente. A deconvolução da região $N 1s$ correspondente (ver figura 4.29(d)), mostra bandas em 399,76 para $O=C-N$ e 401,40 eV para $C-NH_3^+$. A presença do grupo amida mostra a formação de peptídeo deste aminoácido em 7,7 GPa e 300 °C.

Para a L-alanina pirolisada em 600 °C (ver figuras 4.20 (c) e 4.20(g)), tem-se a formação de estruturas gráficas contendo defeitos incluindo nitrogênio e oxigênio. Na região $C 1s$, a banda referente à configuração $C=C$ (284,5 eV) mostra os inícios da formação de camadas gráficas sp^2 . No entanto, a banda de defeitos (284,58 eV) é bastante intensa comparada com a referente à de configuração gráfica, sendo assim um indicio que a estrutura possui bastante desordem e defeitos ainda nestas condições. As bandas em 285,2 e 286,90 eV mostram a inclusão dos grupos $C-O/C-N$ e $C=O/C=N$ na estrutura formada. A banda em 289,61 eV mostra a configuração $\pi-\pi^*$. Da deconvolução da região $N 1s$ fica em evidência a incorporação do nitrogênio em quatro configurações: *N-piridínico* (397,87 eV), *N-pirrol* (399,55 eV), *N-grafítico* (401,07 eV) e *N-piridínico oxidado* (402,47 eV).

As figuras 4.29 (c) e 4.29 (f) mostram os espectros das regiões $C 1s$ e $N 1s$ para a L-alanina pirolisada em 7,7 GPa e 800 °C. Pode-se observar da região $C 1s$ que a intensidade da banda característica da configuração $C=C$ (284,5 eV) aumenta consideravelmente em relação à banda associada aos defeitos na estrutura (284,58 eV), correspondendo a uma menor quantidade de defeitos na estrutura gráfica comparada à produzida em 600 °C. Estão presentes também na estrutura os grupos $C-O/C-N$ (285,60 eV) e $C=O/C=N$ (287,11 eV). Em 290,04 eV é observada a banda atribuída à configuração $\pi-\pi^*$. No espectro da região $N 1s$ pode-se ver que a incorporação de átomos de nitrogênio na estrutura se dá na configuração *N-piridínico* (398,07 eV), *N-pirrol* (399,87 eV), *N-grafítico* (401,55 eV) e *N-piridínico oxidado* (403,40 eV). É importante chamar a atenção que na pirólise nesta temperatura, a intensidade da banda correspondente ao N-grafítico aumenta com relação às bandas N-pirrol e N-piridínico, mostrando que a melhor grafitação se deve em parte à dopagem substitucional na configuração sp^2 .

4.2.3 L-Ácido aspártico

Conforme será apresentado a seguir, a pirólise da L-ácido aspártico em temperaturas de 300 a 800 °C formou produtos orgânicos em 300 °C e gráfiticos a partir de 400 °C para a pressão de 2,5 GPa. Em 7,7 GPa a pirólise deste aminoácido formou produtos gráfiticos desde 500 °C.

Caracterização por espectroscopia Raman

A figura 4.30 mostra o espectro Raman da L-Ácido aspártico de partida. Os modos vibracionais atribuídos estão baseados na referência [68].

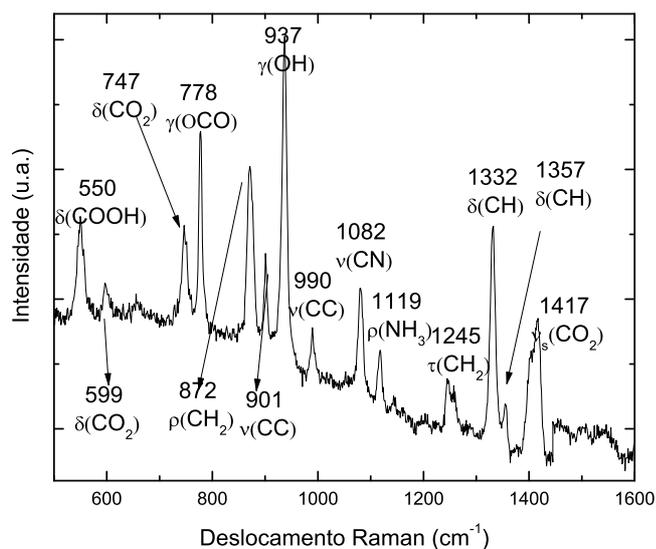


Figura 4.30: Espectro Raman da L-ácido aspártico de partida. A identificação dos picos segue a referência [68].

A figura 4.31 mostra os espectros Raman para os produtos do L-Ácido aspártico após pirólise em 2,5 e 7,7 GPa com variação de temperatura desde 300 a 800 °C.

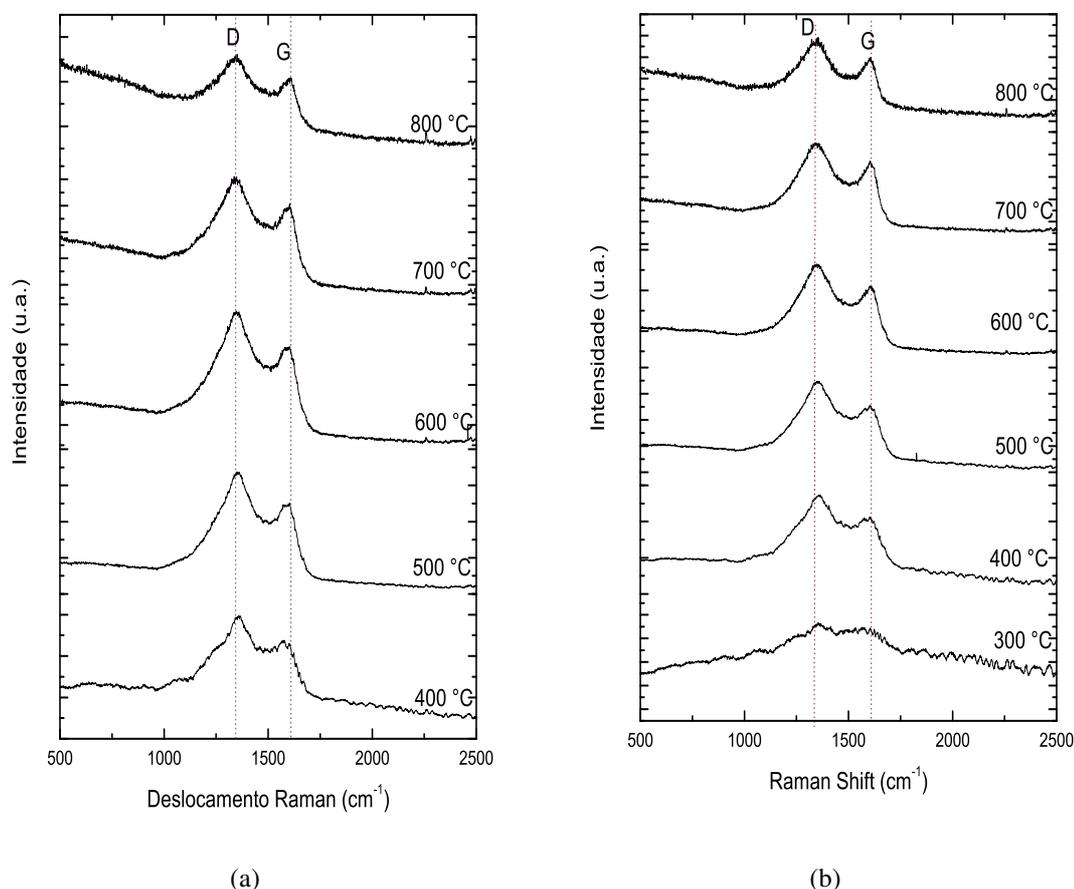


Figura 4.31: Espectros Raman para o L-ácido aspártico processado de 300 a 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.

Neste caso, independente do valor da pressão, as estruturas produzidas durante a pirólise tendem a se arranjar como estruturas gráficas com grande quantidade de defeitos, pois as bandas *D* e *G* são bastantes largas. Diferentemente dos casos anteriores, da L-leucina e a L-alanina, o aumento da temperatura não contribui significativamente para a eliminação de defeitos. Este aminoácido possui um grupo carboxílico como cadeia lateral, o que pode ser responsável pela dificuldade de formação de estruturas gráficas ordenadas.

Caracterização por absorção no infravermelho

A figura 4.32 apresenta o espectro infravermelho do L-ácido aspártico de partida.

A figura 4.33 apresenta os espectros infravermelho para a L-ácido aspártico após pirólise em 2,5 GPa e 7,7 GPa no intervalo de temperaturas de 300 – 800 °C.

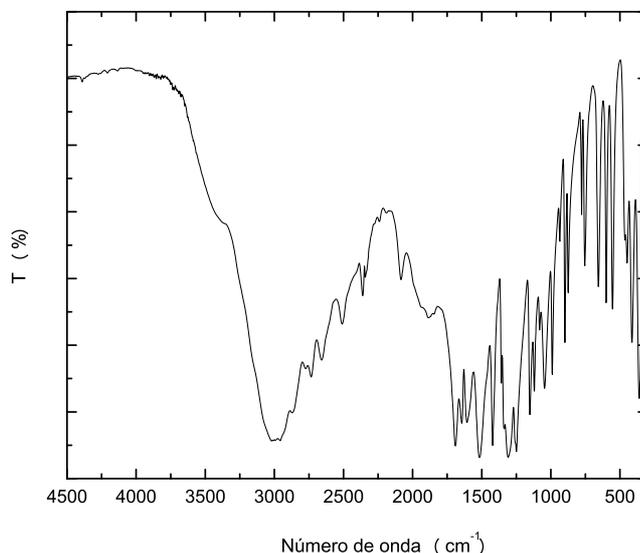


Figura 4.32: Espectro de absorção no infravermelho do L-ácido aspártico de partida.

A figura 4.33(a) em $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra a formação de peptídeo nestas condições de pirólise pela presença das bandas 3426 cm^{-1} e 3167 cm^{-1} associadas ao estiramento assimétrico e simétrico do NH_2 , a banda larga em 1654 cm^{-1} atribuída à combinação dos grupos C=O e flexão de NH e a banda em 1401 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo CN . A partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, são observadas as bandas em 3430 cm^{-1} associadas ao estiramento dos grupos NH ou OH , uma banda próxima a 1600 cm^{-1} associada a grupos C=O e C-C , de acordo com os resultados observados por espectroscopia Raman onde foi vista a formação de estruturas grafíticas contendo bastantes defeitos que poderiam ser atribuídos à presença de grupos contendo N e O . Similarmente para a pirólise do ácido aspártico em $7,7\text{ GPa}$ (ver figura 4.33(b)) observa-se em $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a formação de peptídeo, porem a banda 1633 cm^{-1} estaria associada além da combinação dos grupos C=O e flexão de NH , também ao estiramento de um grupo C-C (poderia se ter um peptídeo cíclico). A partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ as bandas observadas são semelhantes às vistas para as mesmas temperaturas em $2,5\text{ GPa}$, mostrando a formação de estruturas grafíticas contendo defeitos. As amostras “grafíticas” produzidas em $7,7\text{ GPa}$ depois de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentam bastante umidade, associada à banda na região de 3440 cm^{-1} . Como em $7,7\text{ GPa}$ tem-se maior aproximação dos grupos, a desidratação intermolecular é favorecida e o fato que a cadeia lateral deste aminoácido contenha um grupo carboxílico adicional explica a umidade das amostras nestas condições.

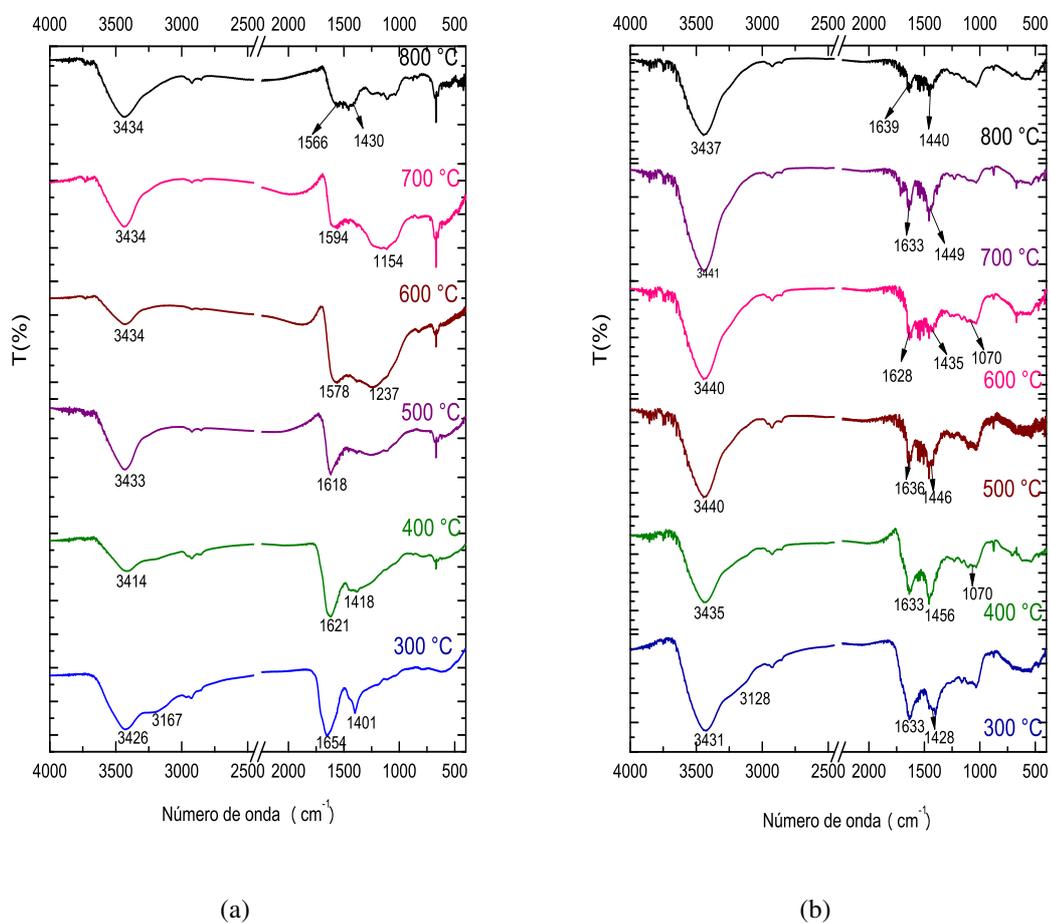


Figura 4.33: Espectros de absorção no infravermelho para o L-ácido aspártico processado de 300 a 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.

Exame de Morfologia por MEV

As figuras 4.34 e 4.35 apresentam o exame da morfologia das amostras produzidas pela pirólise do L-ácido aspártico em 2,5 e 7,7 GPa.

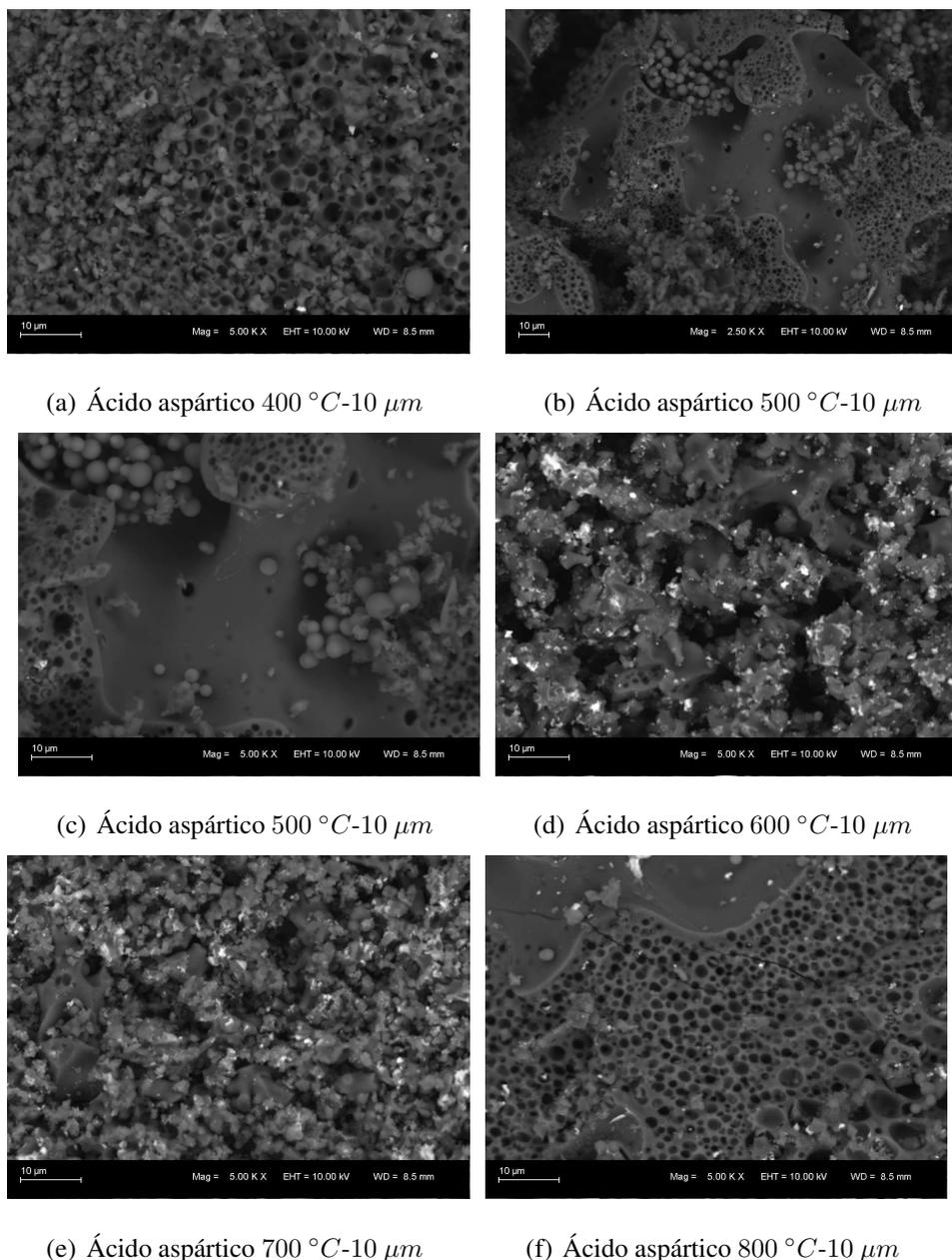


Figura 4.34: Micrografias MEV do L-ácido aspártico pirolisado em 2,5 *GPa*.

Das amostras produzidas em 2,5 *GPa* em 400 °C e 500 °C podem se observar regiões de esferas misturadas com regiões tipo colmeia. É provável que, da mesma forma ao acontecido com a pirólise da L-alanina nas mesmas condições, tenha-se também a formação de esferas rígidas, porém com uma maior taxa de nucleação e por isso estas esferas possuem um diâmetro menor, comparadas às observadas para a L-alanina. Em 800 °C observa-se claramente uma morfologia tipo colmeia que poderia ser a matriz que continha as esferas.

Já em 7,7 *GPa* (ver figura 4.35), a pirólise do ácido aspártico produziu amostras sólidas compactas, semelhante aos casos anteriores.

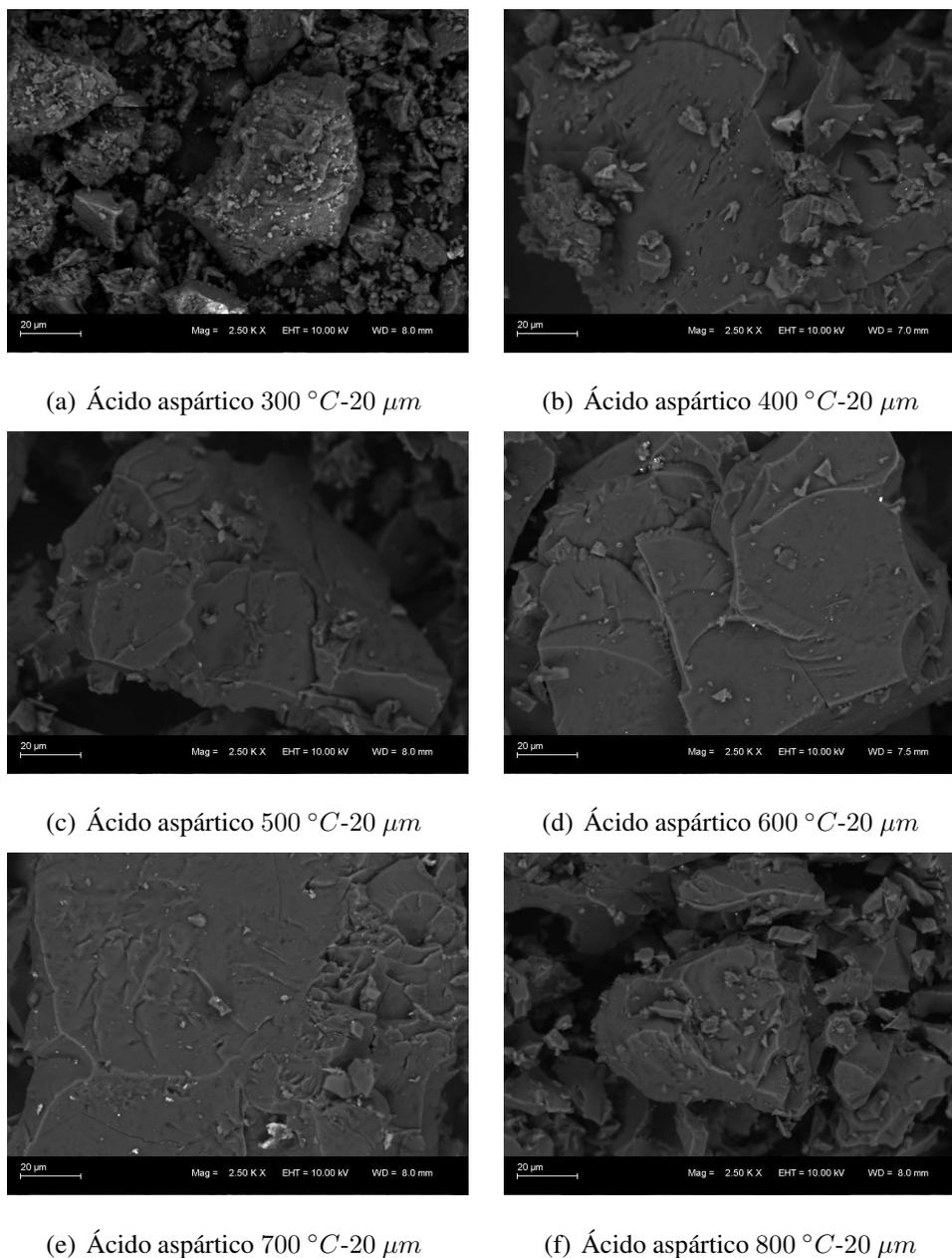


Figura 4.35: Micrografias MEV do L-Ácido aspártico pirolisado em 7,7 *GPa*.

Caracterização por XPS

A figura 4.36 apresenta os espectros XPS das regiões *C 1s* e *N 1s* para o L-ácido aspártico de partida.

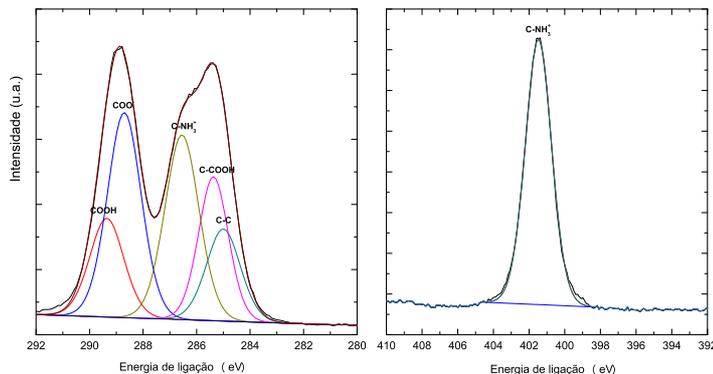


Figura 4.36: Espectros XPS de alta resolução da região $C\ 1s$ (a) e $N\ 1s$ (b) para o L-ácido aspártico de partida.

Os quatro átomos de carbono do L-ácido aspártico dão lugar a cinco componentes do ajuste da região $C\ 1s$: $C-C$ (285 eV), $C-NH_3^+$ (286,6 eV), COO^- (288,7 eV), $COOH$ (289,4 eV) e $C-COO$ (285,4 eV) [51].

A figura 4.37 apresenta os espectros das regiões $C\ 1s$ e $N\ 1s$ para L-ácido aspártico após processamento em 7,7 GPa em temperaturas de 300, 600 e 800 °C.

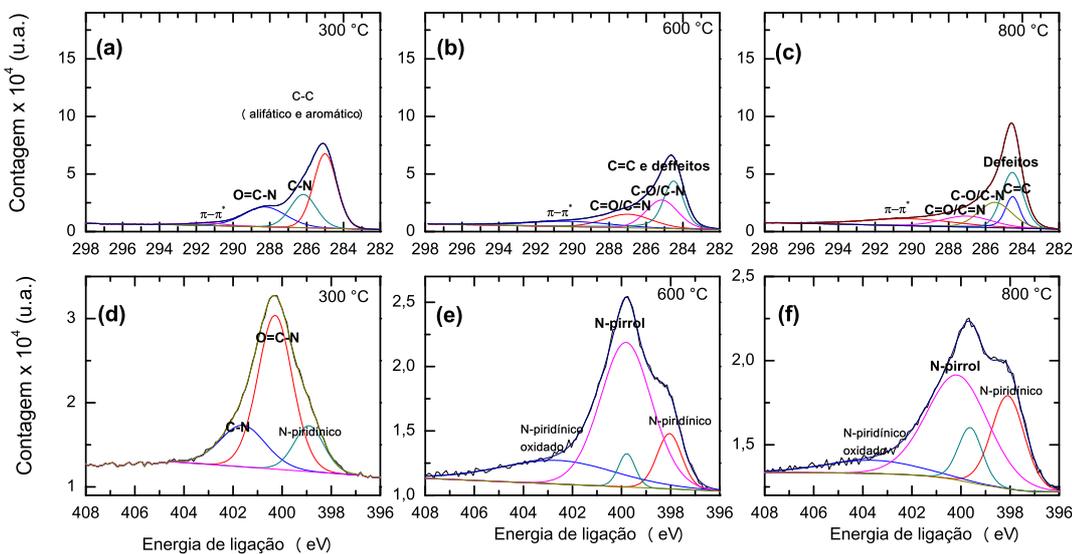


Figura 4.37: Espectros XPS de alta resolução da região $C\ 1s$ (a-c) e $N\ 1s$ (d-f) do L-ácido aspártico pirolisado em diferentes temperaturas e a 7,7 GPa.

A figura 4.37 (a) mostra a deconvolução para a região $C\ 1s$ para o L-Ácido aspártico pirolisado em 300 °C em 7,7 GPa. O ambiente químico do carbono apresenta os seguintes grupos: CC (alifático e aromático) em 285 eV, C-N em 286,18 eV, O=C-N em 288,27 eV e a

configuração π - π^* em 291,41 eV. Assim, nesta condição de pressão e temperatura o espectro do L-ácido aspártico é compatível com a formação de um polímero cíclico, corroborado com a presença da ligação peptídica e da transição π - π^* . Estes resultados estão de acordo com os obtidos por FTIR, onde a banda em 1633 cm^{-1} indicava a presença do CC aromático. A deconvolução da região *N 1s* (ver figura 4.37 (d)), mostra as bandas em 398,70 eV para N-piridínico, 400,29 eV para a ligação peptídica *N-C=O* e 401,60 eV para o grupo *CN*. A configuração N-piridínico mostra também que o peptídeo formado é cíclico. Nesta seção, quando foi estudada a desidratação intermolecular do L-ácido aspártico (ver figura 4.8) foi visto como este forma o dímero *Asp-Asp* e como, por sua vez, este podia polimerizar em *polissuccinimida*. Matsubara et al. reportaram a formação de polissuccinimida por policondensação do ácido aspártico em 260 °C durante 6 h em atmosfera inerte [69]. Em pressão é favorecida a desidratação da matéria orgânica e, então, na temperatura de 300 °C a oligomerização do L-ácido aspártico poderia levar à formação de um peptídeo cíclico comparável a este composto.

As figuras 4.37 (b) e 4.37 (e) mostram a deconvolução das regiões *C 1s* e *N 1s* para o L-ácido aspártico pirolisado em 600 °C. Para a região *C 1s* a banda em 284,49 eV mostra a combinação de grupos *C=C* e configurações de defeitos, mostrando a configuração inicial de camadas gráficas sp^2 junto com configuração sp^3 . As bandas em 285,14 eV, 286,98 eV e 290,16 eV correspondem a grupos *C-O/C-N*, *C=O/C=N* e à configuração π - π^* respectivamente. A deconvolução do espectro da região *N 1s* mostra a incorporação de átomos de nitrogênio na configuração N-piridínico (398,05 eV), N-pirrol (399,82 eV), N-piridínico oxidado (402,6 eV).

Para o L-ácido aspártico pirolizado em 800 °C a figura 4.37 (c) mostra a deconvolução do espectro para a região *C 1s*. As bandas em 284,52 eV, 284,54 eV, 285,48 eV, 287,00 eV e 290,07 eV correspondem aos grupos *C=C*, *banda de defeitos*, *C-O/C-N*, *C=O/C=N* e configuração π - π^* respectivamente. Da figura 4.37 (f) pode se observar que o nitrogênio se encontra em configuração N-piridínico (398,09 eV), N-pirrol (399,62 eV) e N-piridínico oxidado (403,62 eV).

As estruturas gráficas produzidas a partir do L-ácido aspártico em 600 °C e 800 °C em 7,7 GPa mostraram um maior grau de defeitos em comparação com as estruturas formadas da L-leucina e L-alanina provavelmente devido à contribuição maior dos átomos de *N* e dos átomos de oxigênio. A oligomerização deste aminoácido sob pressão induziu a formação de amidas cíclicas em que os átomos de *N* estão dentro do anel, arranjados como uma estrutura

gráfica. De fato, a intensidade dos espectros XPS da região $N 1s$ para o L-ácido aspártico é consideravelmente maior do que para L-leucina e L-alanina após pirólise em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.4 α -glicina

Conforme será apresentado a seguir a pirólise da glicina em temperaturas de 300 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ formou produtos orgânicos em $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e gráficos a partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ambas as pressões estudadas ($2,5\text{ GPa}$ e $7,7\text{ GPa}$).

Caracterização por espectroscopia Raman

A figura 4.38 mostra o espectro Raman da glicina de partida. Os modos vibracionais atribuídos estão baseados na referência [70].

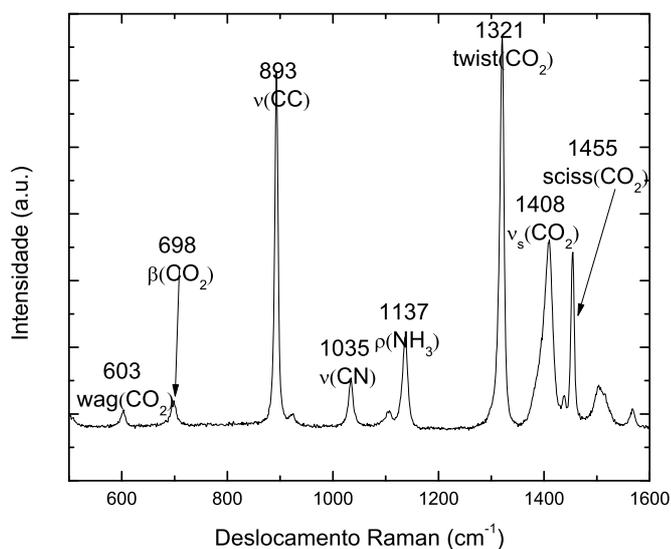


Figura 4.38: Espectro Raman da glicina de partida. A identificação dos picos segue a referência [70].

A figura 4.39 mostra os espectros Raman para os produtos da glicina após pirólise em $2,5$ e $7,7\text{ GPa}$ com variação de temperatura desde 300 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

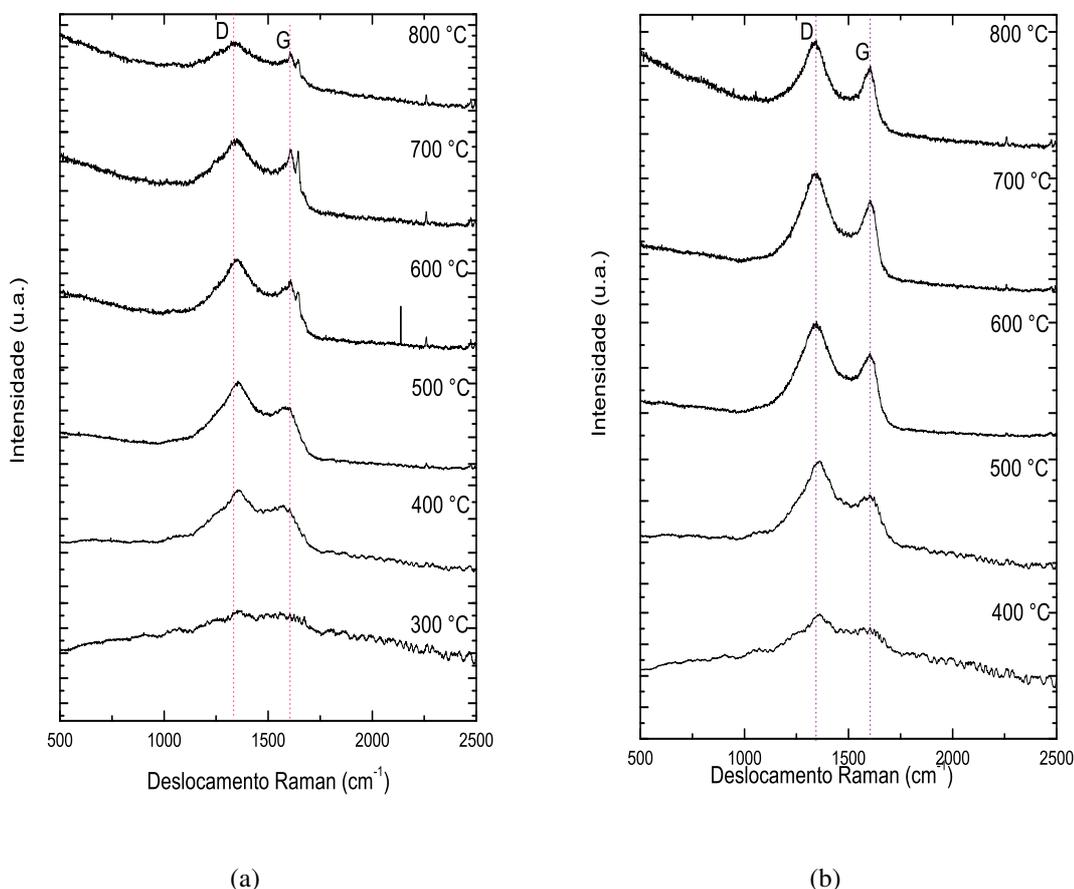


Figura 4.39: Espectros Raman para a glicina processada no intervalo 300 a 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.

Para as amostras pirolisadas em 2,5 GPa (ver figura 4.39(a)) em 300 °C observa-se luminescência. A partir de 400 °C é possível distinguir o arranjo das amostras como estruturas gráficas, embora seja evidente o elevado grau de desordem e defeitos na estrutura pela largura e intensidade das bandas D e G. Os espectros Raman das amostras produzidas em 600, 700 e 800 °C apresentam uma banda adicional em 1647 cm^{-1} que não foi identificada. Da pirólise em 7,7 GPa em 400 °C é possível notar o início da grafitação e para temperaturas maiores, os espectros Raman indicam estruturas gráficas com menor grau de defeitos comparado às amostras pirolisadas em 2,5 GPa.

Caracterização por absorção no infravermelho

A figura 4.40 apresenta o espectro infravermelho da glicina de partida.

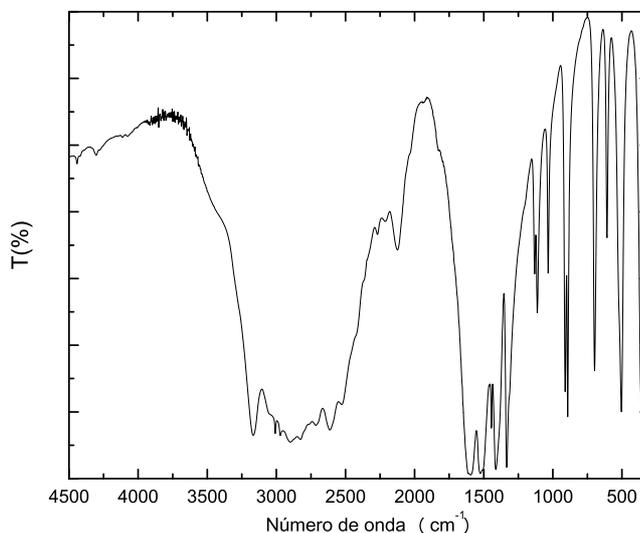


Figura 4.40: Espectro de absorção no infravermelho da glicina de partida.

A figura 4.41 apresenta os espectros infravermelho para a glicina após pirólise em 2,5 *GPa* e 7,7 *GPa* no intervalo de temperaturas de 300 a 800 °C.

O espectro da amostra produzida pela pirólise em 2,5 *GPa* em 300 °C (ver figura 4.41(a)), mostra bandas características de um peptídeo. Pode se observar as bandas associadas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo NH_2 em 3422 cm^{-1} e 3187 cm^{-1} , a banda associada ao grupo $C=O$ e flexão de NH em 1663 cm^{-1} e 1617 cm^{-1} e as bandas atribuídas à combinação dos modos de flexão dos grupos NH e de estiramento do grupo CN em 1446 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} . Para 400 °C é observada uma banda próxima a 3435 cm^{-1} associada a grupos OH ou NH , uma banda na região de 1620 cm^{-1} associada a combinação de grupos $C=O$ e $C=C$, uma banda em 1418 cm^{-1} atribuída ao grupo CN e na região próxima de 1100 cm^{-1} bandas atribuídas ao grupo CO . O espectro para a glicina pirolisada em 7,7 *GPa* em 300 °C (ver figura 4.41(b)) mostra as bandas características do aminoácido de partida ao comparar com o espectro da figura 4.40. A maior pressão favorece a estabilidade do aminoácido. O espectro para pirólise a 400 °C é muito semelhante ao espectro obtido para o L-ácido aspártico pirolisado em 300 °C (ver figura 4.33(b)), indicando que este aminoácido também poderia ter formado amida cíclica sob estas condições. A partir de 500 °C são observados espectros das estruturas gráficas onde fica evidente a presença de grupos contendo nitrogênio e oxigênio, como observado para as amostras pirolisadas 2,5 *GPa*.

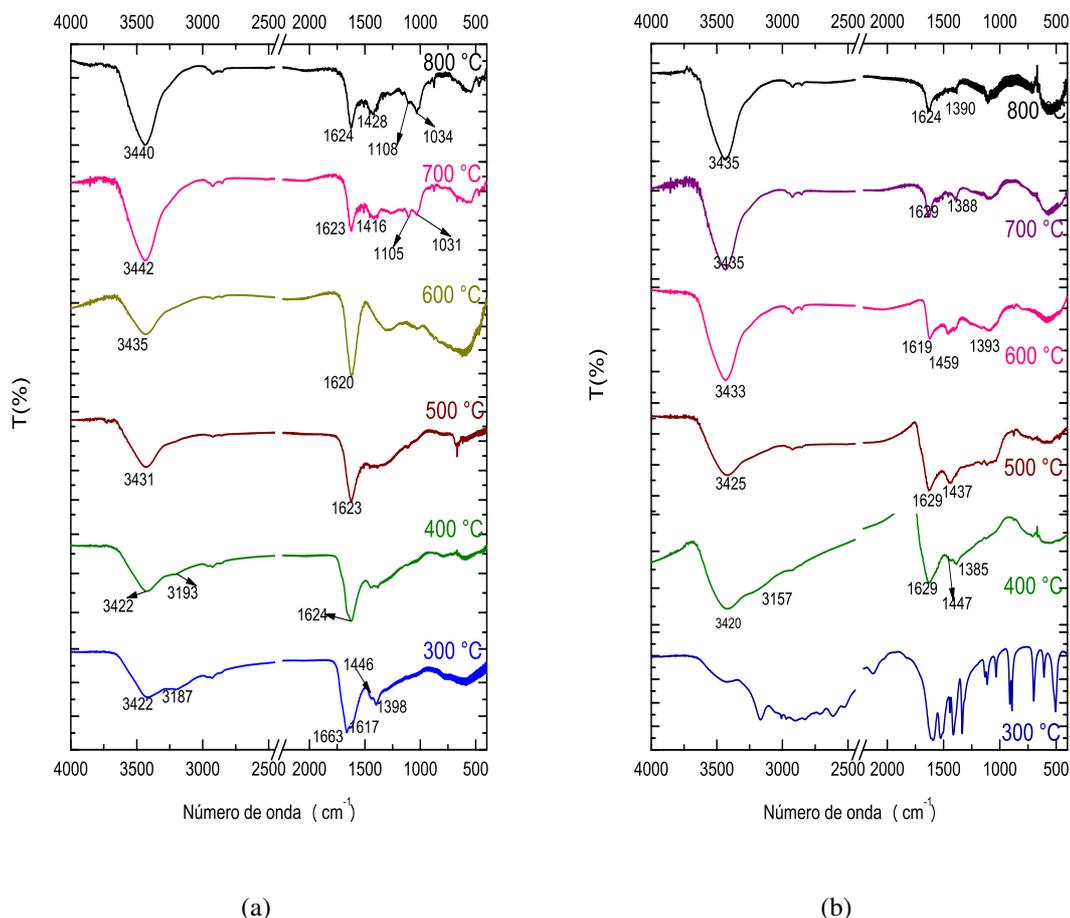
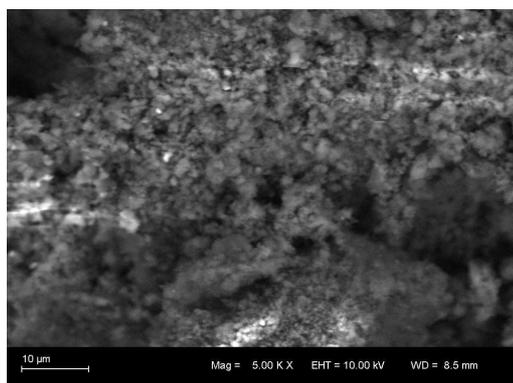


Figura 4.41: Espectros de absorção no infravermelho para a glicina processada no intervalo 300 – 800 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa.

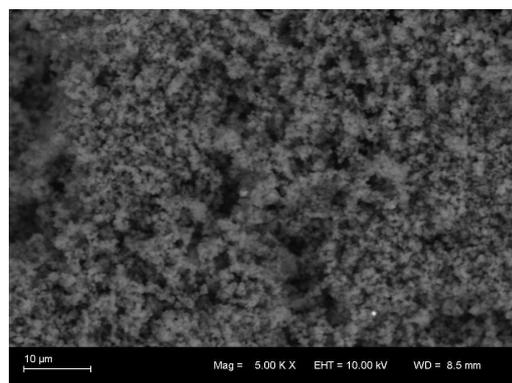
Exame de Morfologia por MEV

As figuras 4.42 e 4.43 apresentam o exame da morfologia das amostras produzidas pela pirólise da glicina em 2,5 e 7,7 GPa.

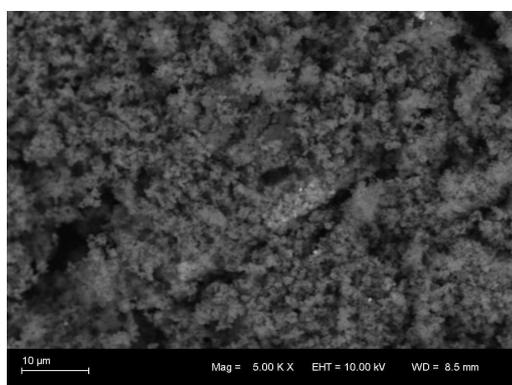
Da figura 4.42 pode se observar que em geral a morfologia da glicina pirolisada desde 300 °C até 800 °C consiste em aglomerados finos. Já para as amostras processadas em 7,7 GPa, que são mostradas na figura 4.43, em 300 °C e 400 °C são observados grãos compactos diferenciados. Os espectros FTIR mostraram que nestas temperaturas tem-se, ainda, estruturas orgânicas: o aminoácido de partida (300 °C) e a formação de uma estrutura peptídica (400 °C). Para amostras pirolisadas acima de 500 °C (figura 4.43 (c)-(f)), são observados compactos sólidos similares que estão de acordo com a formação de estruturas gráficas observadas via espectroscopia Raman, neste intervalo de temperatura.



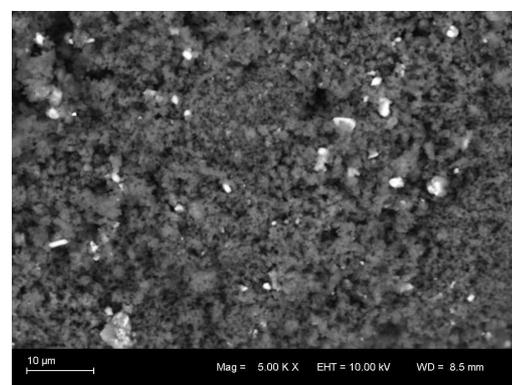
(a) Glicina 300 °C-10 μm



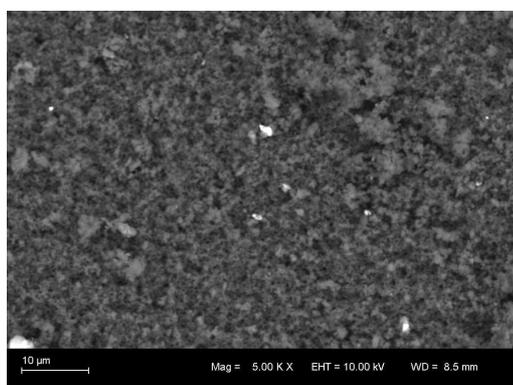
(b) Glicina 400 °C-10 μm



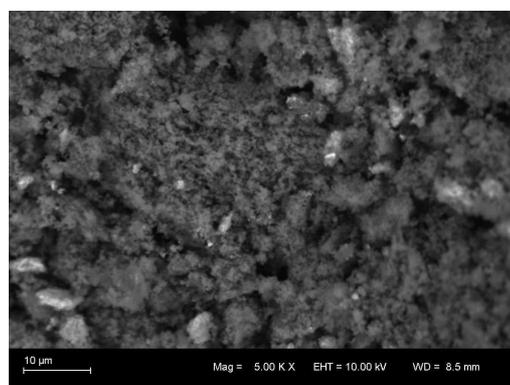
(c) Glicina 500 °C-10 μm



(d) Glicina 600 °C-10 μm

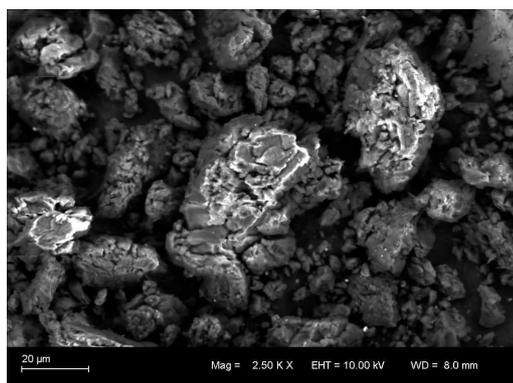


(e) Glicina 700 °C-10 μm

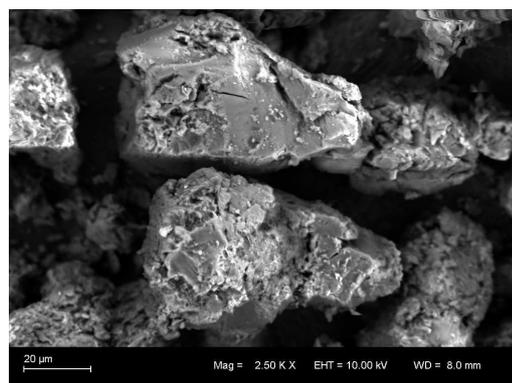


(f) Glicina 800 °C-10 μm

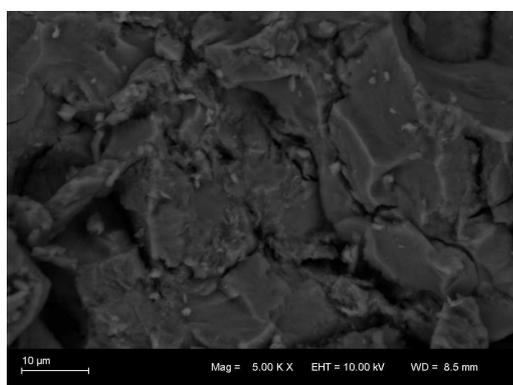
Figura 4.42: Micrografias MEV da glicina pirolisada em 2,5 GPa.



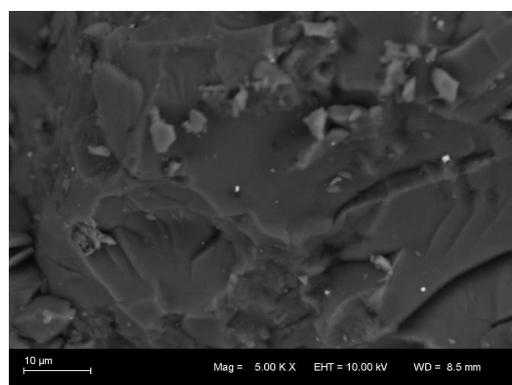
(a) Glicina 300 °C-20 μm



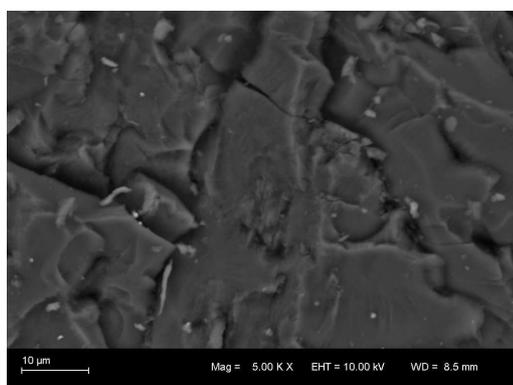
(b) Glicina 400 °C-20 μm



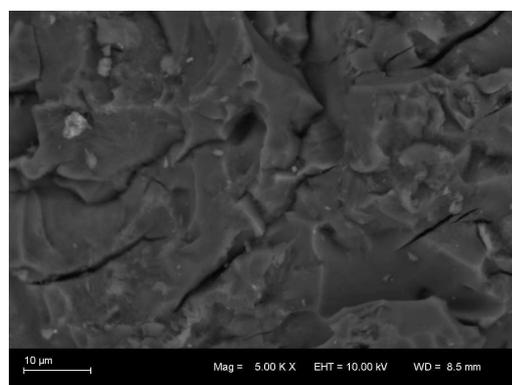
(c) Glicina 500 °C-10 μm



(d) Glicina 600 °C-10 μm



(e) Glicina 700 °C-10 μm



(f) Glicina 800 °C-10 μm

Figura 4.43: Micrografias MEV da glicina pirolisada em 7,7 GPa.

Caracterização por XPS

A figura 4.44 apresenta os espectros XPS das regiões $C 1s$ e $N 1s$ para a glicina de partida.

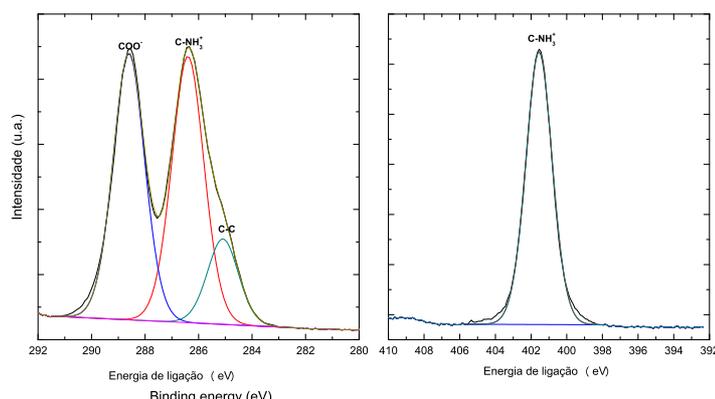


Figura 4.44: Espectros XPS de alta resolução da região $C 1s$ (a) e $N 1s$ (b) para glicina de partida.

Do espectro da região $C 1s$, três componentes foram ajustadas: um pico com a energia mais baixa em 285 eV correspondente ao grupo $C-C$, um pico em $286,4\text{ eV}$ associado ao grupo amino $C-NH_3^+$ e o pico correspondente ao grupo carboxílico COO^- em $288,6\text{ eV}$ [51]. Na figura 4.44(b) pode ser observado um único pico em $401,6\text{ eV}$ relativo ao nitrogênio protonado NH_3^+ .

A figura 4.45 apresenta os espectros das regiões $C 1s$ e $N 1s$ para a glicina após processamento em $7,7\text{ GPa}$ em temperaturas de $300, 600$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

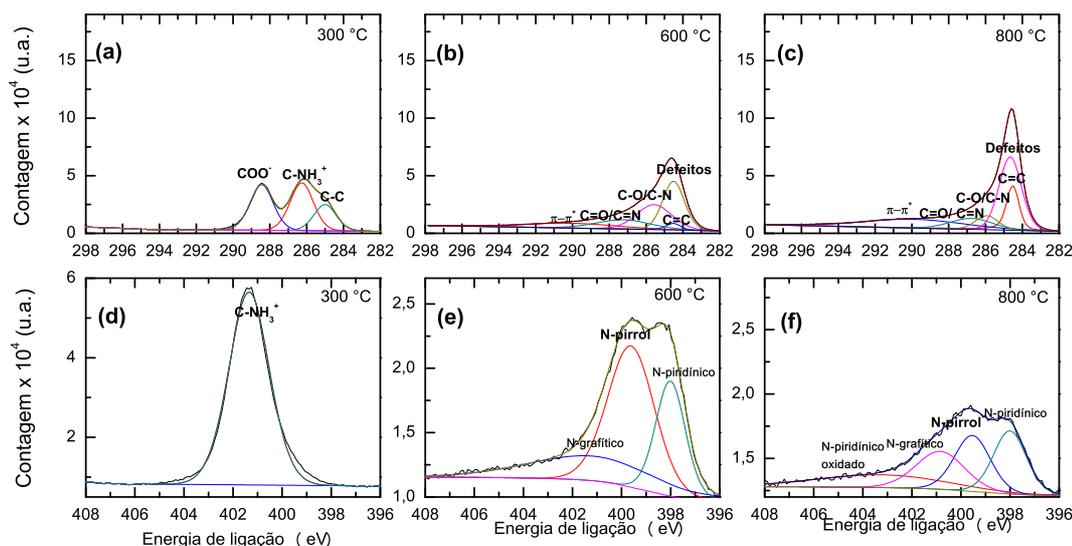


Figura 4.45: Espectros XPS de alta resolução da região $C 1s$ (a-c) e $N 1s$ (d-f) da glicina pirolisada em diferentes temperaturas e a $7,7\text{ GPa}$.

Para a pirólise em 300 °C, como pode ser visto nas figuras 4.45 (a) e 4.45 (d) ainda preserva-se o aminoácido de partida pela presença dos grupos COO^- e NH_3^+ ao comparar com espectros correspondentes para a glicina de partida (ver figura 4.44), de acordo com os resultados de absorção no infravermelho para estas condições.

As figuras 4.45(b) e 4.45(e) mostram a deconvolução dos espectros das regiões $C 1s$ e $N 1s$ para a glicina pirolisada em 600 °C. Podem ser identificados os grupos $C=C$ (284,51 eV), banda de defeitos (284,53 eV), $C-O/C-N$ (285,57 eV), $C=O/C=N$ (287,22 eV) e configuração $\pi-\pi^*$ (290,05 eV) respectivamente. A deconvolução do espectro $N 1s$ mostra a incorporação dos átomos de nitrogênio nas configurações: N-piridínico (398,00 eV), N-pirrol (399,61 eV), e N-grafítico (401,14 eV).

As figuras 4.45(c) e 4.45(f) mostram os espectros $C 1s$ e $N 1s$ para a glicina pirolisada em 800 °C. A deconvolução do espectro $C 1s$ mostra a presença dos grupos $C=C$ (284,51 eV), banda de defeitos (284,65 eV), $C-O/C-N$ (285,93 eV), $C=O/C=N$ (286,77 eV) e configuração $\pi-\pi^*$ (289,89 eV). A incorporação dos átomos de nitrogênio na estrutura se dá nas configurações: N-piridínico (398,01 eV), N-pirrol (399,53 eV), N-grafítico (400,84 eV) e N-piridínico oxidado (403,25 eV).

Análise conjunta

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam o resumo das atribuições de grupos correspondentes à deconvolução das regiões para o $C 1s$ e $N 1s$ para os quatro aminoácidos estudados obtidas por XPS. Primeiramente são mostradas as informações para os aminoácidos virgens e depois para os processados em 7,7 GPa no intervalo de temperaturas de 300 a 800 °C.

Tabela 4.1: Energia de ligação (em eV) da região $C 1s$ para cada aminoácido após pirólise em $7,7 \text{ GPa}$. A temperatura de pirólise está indicada na primeira coluna. A primeira linha corresponde aos materiais de partida.

	<i>Amostra</i>	<i>C-C</i>	<i>C-N/CO/C-NH₃⁺</i>	<i>COO⁻/O=C-N</i>	<i>COOH</i>	<i>C-COO</i>	<i>C=C</i>	<i>Defeitos</i>	<i>C=O/C=N</i>	π - π^*
	Leucina	285,0	286,2	288,3						
	Alanina	285,0	286,3	288,3						
	Ac. aspártico	285,0	286,6	288,7	289,4	285,4				
	Glicina	285,0	286,4	288,6						
7,7 GPa +	Leucina	285,0	286,3	288,3						
	Alanina	285,0	285,9	288,5						
	Ac. aspártico	285,0	286,2	288,3						291,4
	Glicina	285,0	286,3	288,5						
7,7 GPa +	Leucina	285,0	285,4	287,9						
	Alanina									
	Ac. aspártico									
	Glicina									
7,7 GPa +	Leucina					284,5	284,7	285,6	289,2	
	Alanina		285,2			284,5	284,5	286,9	289,6	
	Ac. aspártico		285,1			284,5		287,0	290,2	
	Glicina		285,6			284,5	284,5	287,2	290,1	
7,7 GPa +	Leucina		285,4			284,5	284,6	287,4	290,2	
	Alanina		285,6			284,5	284,6	287,1	290,0	
	Ac. aspártico		285,5			284,5	284,5	287,0	290,1	
	Glicina		285,9			284,5	284,7	286,8	289,9	

Tabela 4.2: Energia de ligação (em eV) da região $N 1s$ para cada aminoácido após pirólise em $7,7 \text{ GPa}$. A temperatura de pirólise está indicada na primeira coluna. A primeira linha corresponde aos materiais de partida.

	<i>Amostra</i>	<i>C-NH3</i>	<i>C-N</i>	<i>O=C-N</i>	<i>N-piridínico</i>	<i>N-pirrol</i>	<i>N-grafítico</i>	<i>N-oxidado</i>
	Leucina	401,3						
	Alanina	401,3						
	Ac. aspártico	401,5						
	Glicina	401,6						
	Leucina	401,2						
7,7 GPa	Alanina	401,4						
+ 300 °C	Ac. aspártico		401,6	400,3	398,9			
	Glicina	401,4						
7,7 GPa	Leucina	402,6	398,3	399,9				
+	Alanina							
400 °	Ac. aspártico							
	Glicina							
7,7 GPa	Leucina				397,7	399,8		
+	Alanina				397,9	399,6	401,1	402,5
600 °C	Ac. aspártico				398,1	399,8		402,6
	Glicina				398,0	399,6	401,1	
7,7 GPa	Leucina				398,2	401,0	402,7	404,1
+	Alanina				398,1	399,9	401,6	403,4
800 °C	Ac. aspártico				398,1	399,6		403,6
	Glicina				398,0	399,5	400,8	403,3

A concentração atômica de C , O e N foi avaliada com base nas áreas dos picos dos espectros de XPS e os resultados são apresentados na figura 4.46.

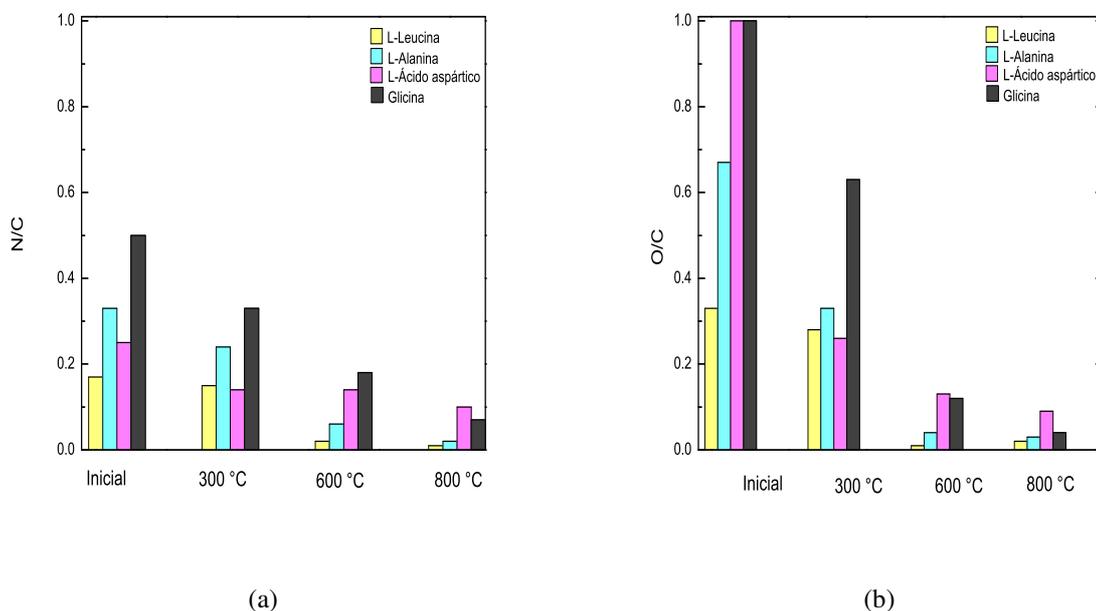


Figura 4.46: Razões (a) N/C e (b) O/C obtidas da composição elemental XPS dos produtos da pirólise de aminoácidos em 300 °C, 600 °C e 800 °C em 7,7 GPa comparados com os aminoácidos de partida.

Embora a técnica de XPS seja de análise superficial e na composição do carbono das amostras esteja inclusa a contribuição do carbono adventício, as estimativa das razões N/C e O/C permitem fazer uma avaliação comparativa dos aminoácidos após a pirólise em 7,7 GPa, não para determinar valores específicos, mas sim para analisar a tendencia na análise sistemática de amostras quando são submetidas em condições extremas de pressão e temperatura.

As estruturas gráficas menos defeituosas após pirólise em 800 °C sob 7,7 GPa foram observadas para L-leucina e L-alanina, que apresentam as proporções N/C e O/C menores mostradas na figura 4.46. Estes aminoácidos formam amidas alifáticas em 400 °C e 300 °C, respectivamente, que liberam átomos de oxigênio e nitrogênio durante a pirólise a temperaturas mais elevadas. A pirólise do ácido L-aspartico, por outro lado, produziu amidas cíclicas com N dentro do anel, dificultando a eliminação desses átomos à temperatura mais alta. Como resultado, a relação N/C permaneceu relativamente alta mesmo após a pirólise em 800 °C sob pressão. Os átomos de N restantes estão em configurações piridínica, pirrol e óxido, de acordo com os espectros XPS de $N 1s$ (figura 4.37f).

A figura 4.47 compara os espectros de alta resolução $C 1s$ da L-leucina, L-alanina, L-ácido aspártico e glicina após pirólise em $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $7,7\text{ GPa}$, mostrando como a cadeia lateral tem um papel importante durante a decomposição térmica em alta pressão.

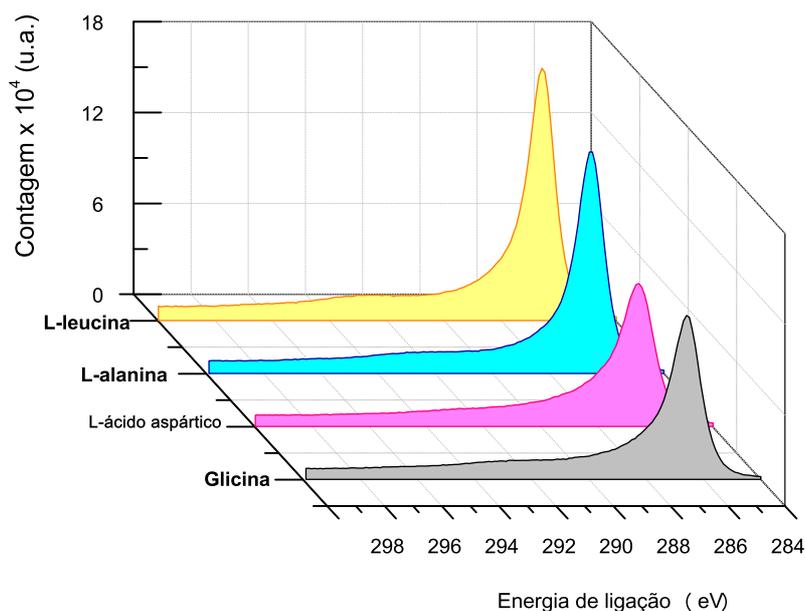


Figura 4.47: Comparação dos espectros XPS de alta resolução para a região $C 1s$ da L-leucina, L-alanina, ácido L-aspártico e Glicina após pirólise em $800\text{ }^\circ\text{C}$ sob $7,7\text{ GPa}$.

4.3 Aminoácidos pirolisados em $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Nessa seção serão mostrados os resultados para a pirólise dos aminoácidos L-leucina, L-alanina, L-ácido aspártico e glicina processados em $1100\text{ }^\circ\text{C}$, nas pressões de $2,5$ e $7,7\text{ GPa}$ durante 1 min. Na seção anterior tinha sido observada a formação de estruturas grafíticas defeituosas destas amostras pirolisadas em $800\text{ }^\circ\text{C}$. Agora deseja-se analisar a relação do grau de grafitização destas amostras e a possível relação com o tipo de peptídeos formados para temperaturas baixas. Para complementar esta análise sistemática, foram estudadas também, nas mesmas condições de processamento a parafina, $C_{23}H_{48}$ e a 5-Azacitosina $C_3H_4N_4O$. No caso da parafina, a estrutura de partida não contém N nem O e, no caso da 5-Azacitosina, a molécula contém N inserido no anel, conforme mostra a figura 4.48

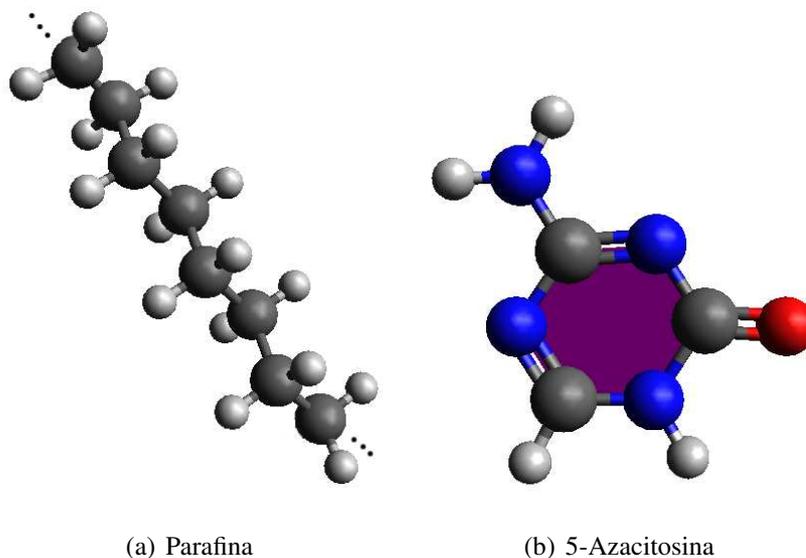


Figura 4.48: Estrutura da parafina (a) e da 5-Azacitosina (b). Nestas estruturas o código de cor representa os átomos: cinza escuro= carbono; cinza claro= hidrogênio; vermelho= oxigênio; azul=nitrogênio.

A tabela 4.3 apresenta as proporções $(\frac{N+O}{C})$, $(\frac{N}{C})$, $(\frac{O}{C})$ e $(\frac{H}{C})$ das seis amostras estudadas nesta seção.

Tabela 4.3: Proporção entre o número de átomos de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio em relação ao número de átomos de carbono para os aminoácidos, parafina e 5-Azacitosina.

Amostra	$(\frac{N+O}{C})$	$(\frac{N}{C})$	$(\frac{O}{C})$	$(\frac{H}{C})$
Parafina $C_{23}H_{48}$	0	0	0	2,09
L-Leucina $C_6H_{13}NO_2$	0,5	0,17	0,33	2,16
L-Alanina $C_3H_7NO_2$	1	0,33	0,67	2,33
L-Ácido aspártico $C_4H_7NO_4$	1,25	0,25	1	1,75
Glicina $C_2H_5NO_2$	1,5	0,5	1	2,5
5-Azacitosina $C_3H_4N_4O$	1,67	1,33	0,33	1,33

Espectroscopia Raman

A figura 4.49 apresenta os espectros Raman para as amostras estudadas depois da aplicação de pressões de 2,5 GPa (a) e 7,7 GPa (b) e temperatura de 1100 °C durante 1 min. Os

espectros revelam a completa transformação dos aminoácidos de partida em estruturas gráficas desordenadas.

Cada espectro foi ajustado numa função de perfil Voigt para fazer a deconvolução das bandas Raman presentes em cada amostra usando o programa Fityk 0.9.8.

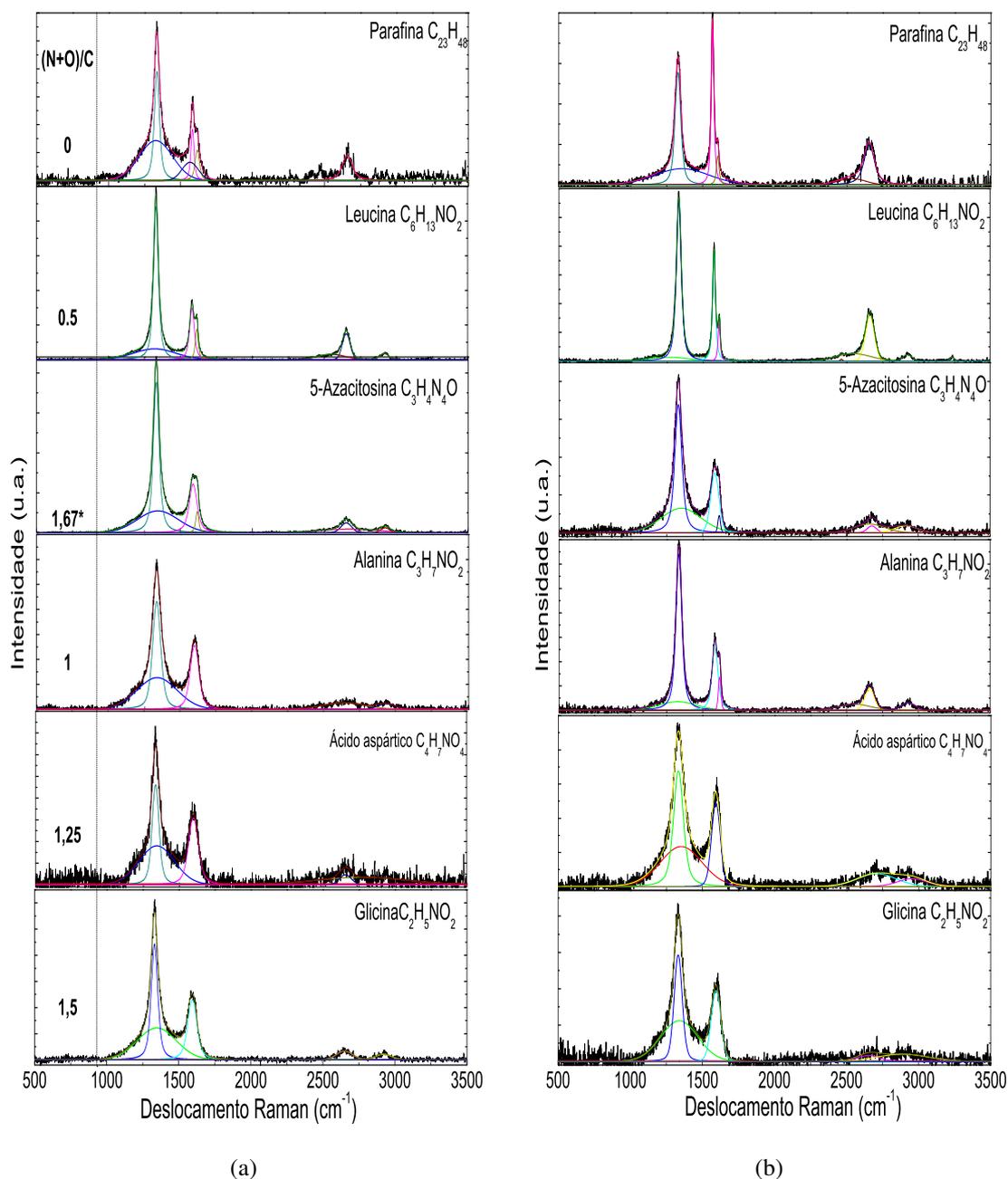


Figura 4.49: Espectros Raman para as amostras processadas em 1100 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa. Cada espectro é identificado pelo nome da amostra de partida.

Pode-se observar que, em ambas as pressões, as amostras pirolisadas obtidas tendem a formar uma estrutura grafítica, devido à presença das bandas D (1330 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}), D' (1620 cm^{-1}) e $2D$ (2700 cm^{-1}). As bandas D e D' estão associadas a defeitos na estrutura grafítica. A banda G está relacionada ao modo vibracional no plano hexagonal de átomos de carbono. A banda $2D$ está relacionada à segunda ordem da banda D [71–73].

Analisando os espectros mostrados na figura 4.49(a), a presença de bandas D e G bem definidas indica que o resultado da pirólise a $2,5\text{ GPa}/1100\text{ °C}/1\text{min}$ alterou completamente a estrutura dos aminoácidos, conduzindo a estruturas grafíticas contendo defeitos. Como a intensidade da banda D é maior que a da banda G , infere-se que o tamanho dos domínios grafíticos formados é relativamente pequeno, correspondendo a uma quantidade grande de átomos de carbono com ligações pendentes na superfície destes domínios. Resultados semelhantes foram obtidos após o processamento a $7,7\text{ GPa}$ (figura 4.49(b)). Neste caso, entretanto, a largura da banda G tende a ser menor que no caso correspondente a $2,5\text{ GPa}$, indicando uma quantidade menor de defeitos na estrutura grafítica, principalmente para a parafina e para a L-leucina, onde o pico $2G$ também surge de maneira mais pronunciada (figura 4.49(b)). O tamanho dos cristais grafíticos também é diminuto pela elevada intensidade da banda D .

Pode-se observar, também, que o aumento da concentração de nitrogênio e oxigênio dificulta a grafitização. As amostras de glicina e ácido aspártico, que apresentam a maior concentração remanescente de N e O , correspondem a estruturas grafíticas altamente desordenadas, tanto após a pirólise a $2,5\text{ GPa}$ quanto a $7,7\text{ GPa}$, pela considerável largura e intensidade da banda D associada aos defeitos e à largura da banda G .

A 5-Azacitosina, apesar de ser a amostra que tem maior quantidade de nitrogênio de partida, formou estruturas grafíticas ordenadas após pirólise tanto em $2,5$ como em $7,7\text{ GPa}$. A estrutura química desta amostra confere-lhe uma vantagem em comparação às outras amostras, pois é uma estrutura em anel que facilita que após a pirólise em pressão sejam formadas estruturas grafíticas. Os átomos de nitrogênio estão inseridos nos anéis e, provavelmente, ali permanecem após a pirólise.

A tabela 4.4 apresenta os parâmetros extraídos dos espectros Raman ajustados para as amostras em pressões de 2,5 *GPa* e 7,7 *GPa* em 1100 °C durante 1 min de processamento. A figura 4.50 apresenta os valores da variação da largura à meia altura (FWHM) dos picos *D* e *G* para o conjunto de amostras estudado.

Tabela 4.4: Parâmetros Raman para as amostras processadas em 1100 °C e pressões de 2,5 *GPa* e 7,7 *GPa* durante 1 min.

Pressão (<i>GPa</i>)	Amostra	Pico D (<i>cm</i> ⁻¹)	Pico G (<i>cm</i> ⁻¹)	Pico <i>D'</i> (<i>cm</i> ⁻¹)	Pico 2D (<i>cm</i> ⁻¹)	<i>FWHM</i> _{<i>D</i>} (<i>cm</i> ⁻¹)	<i>FWHM</i> _{<i>G</i>} (<i>cm</i> ⁻¹)
2,5	Paraf	1334,9 ± 0,2	1581,8 ± 0,5	1614 ± 1	2657,7 ± 0,8	42,6 ± 0,7	26 ± 2
	Leu	1330,6 ± 0,1	1581,0 ± 0,2	1614,6 ± 0,2	2654,8 ± 0,2	40,6 ± 0,2	39,4 ± 0,5
	5-Aza	1332,0 ± 0,1	1587,9 ± 0,5	1616,5 ± 0,3	2652,6 ± 0,6	48,0 ± 0,2	64,8 ± 0,8
	Ala	1334,0 ± 0,1	1596,7 ± 0,2	-	2634 ± 5	67,2 ± 0,5	72,3 ± 0,4
	Asp	1334,0 ± 0,4	1597,0 ± 0,6	-	2656 ± 4	58 ± 1	82 ± 2
	Gly	1331,6 ± 0,1	1593,5 ± 0,2	-	2650 ± 1	54,7 ± 0,4	76,6 ± 0,7
7,7	Paraf	1327,3 ± 0,2	1568,1 ± 0,1	1604,0 ± 0,4	2655,2 ± 0,6	48,0 ± 0,5	23,1 ± 0,3
	Leu	1334,4 ± 0,1	1579,6 ± 0,1	1615,5 ± 0,1	2664,4 ± 0,2	41,6 ± 0,2	25,1 ± 0,2
	5-Aza	1330,0 ± 0,1	1584,0 ± 0,6	1614,6 ± 0,5	2677 ± 2	58,9 ± 0,5	67 ± 1
	Ala	1333,6 ± 0,1	1585,1 ± 0,3	1617,5 ± 0,2	2660,0 ± 0,5	49,1 ± 0,3	46,8 ± 0,7
	Asp	1333,6 ± 0,3	1593,7 ± 0,3	-	2710 ± 16	81 ± 1	72 ± 1
	Gly	1332,9 ± 0,3	1595,9 ± 0,5	-	-	67 ± 1	79 ± 1

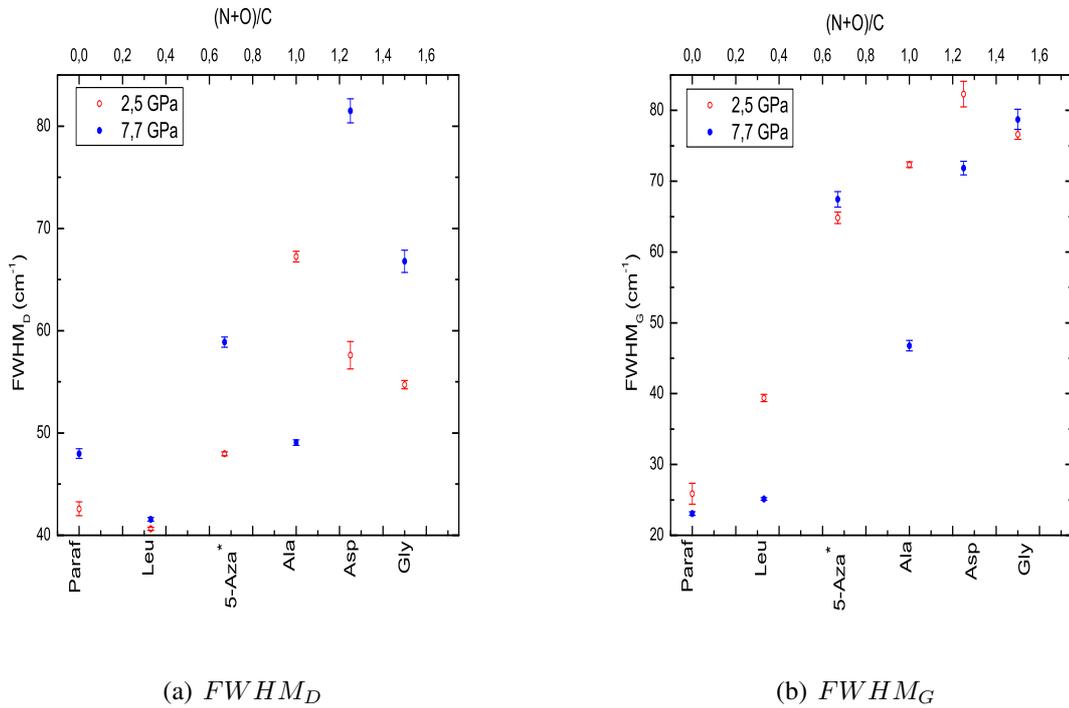


Figura 4.50: Valores de $FWHM$ para os picos D e G em função da proporção $(N + C)/O$ de partida para as amostras processadas em 2,5 GPa e 7,7 GPa em 1100 °C durante 1 min.

Pode-se observar que, à medida que aumenta a quantidade de nitrogênio e oxigênio das amostras de partida, a largura dos picos D e G aumenta, independente da pressão. Um menor valor destas larguras corresponde a um melhor grau de cristalinidade, que é o caso da parafina e da L-leucina, amostras que têm a menor proporção em massa de nitrogênio e oxigênio.

Estes resultados indicam que a pressão favorece a grafitação destas amostras, porém a presença de N e O dificulta a eliminação de defeitos, mesmo após tratamento térmico a 1100 °C. É importante chamar a atenção para o fato que o aquecimento a 900 °C à pressão ambiente conduz à total decomposição destas amostras, mesmo em atmosfera inerte, conforme apresentado na seção anterior.

Pode-se observar nos espectros da figura 4.49 que a pirólise a 7,7 GPa conduziu a estruturas gráficas com maior grau de cristalinidade para as amostras de alanina, leucina e parafina particularmente, que são as que apresentam a menor fração de N e O .

A figura 4.51(a) reporta a razão de intensidades $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ dos picos D e G em função da razão $\left(\frac{N+O}{C}\right)$ de partida das amostras pirolisadas a 1100 °C em 2,5 GPa e 7,7 GPa . Para materiais gráfiticos, a relação $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ pode ser usada para avaliar o grau de desordem, pois para

um grafite monocristalino $I_D = 0$. De fato, o tamanho dos domínios coerentes gráfiticos, L_a , perpendiculares ao eixo C , pode ser estimado a partir da equação [60]:

$$L_a^2 = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right), \quad (4.1)$$

onde λ_{laser} é o comprimento de onda do laser usado como fonte de excitação.

A figura 4.51(b) apresenta a variação do parâmetro L_a em função da proporção $\left(\frac{N+O}{C}\right)$ do material de partida.

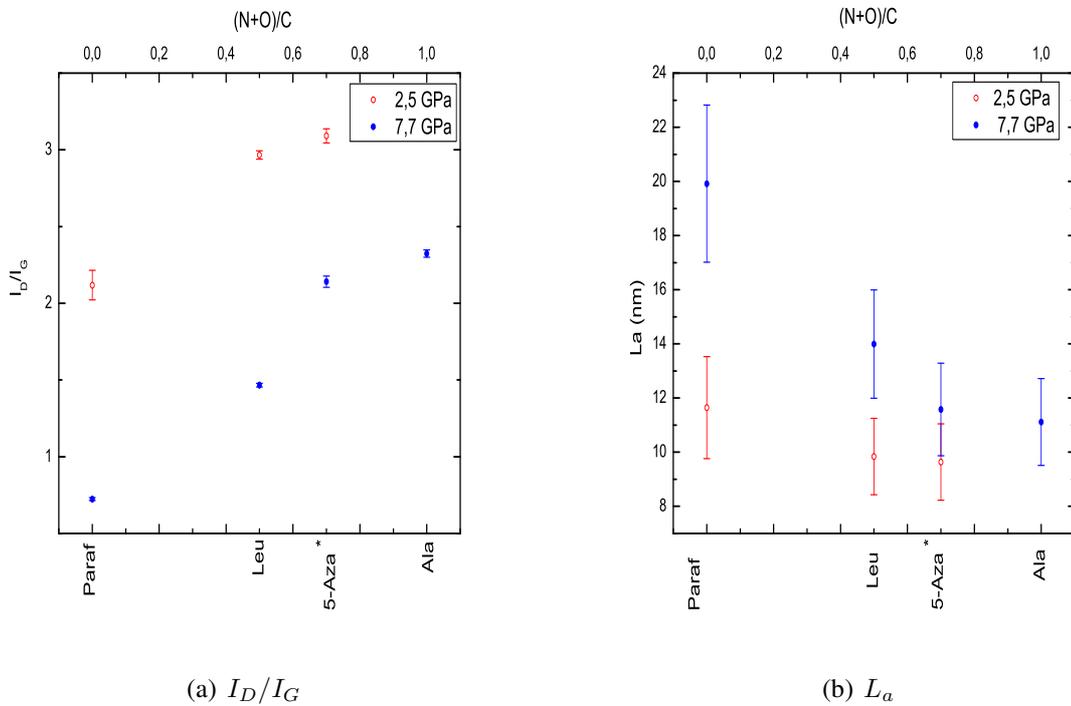


Figura 4.51: Variação da razão $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ (a) e L_a (b) em função da quantidade $\left(\frac{N+O}{C}\right)$ de partida para as amostras processadas em 1100 °C em 2,5 e 7,7 GPa.

Para estimar o parâmetro L_a não foram consideradas as amostras ácido aspártico e glicina, devido às estruturas gráfiticas altamente desordenadas que formam. No entanto, pode-se ver a tendência da análise sistemática, mostrando que o tamanho L_a diminui com o aumento da proporção $(N + O/C)$. Pode ser visto da figura 4.51(b) que as estruturas gráfiticas formadas têm dimensões nanométricas, no plano perpendicular ao eixo C .

A Figura 4.52 mostra a variação da largura à meia altura como função da relação de intensidade $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$. De acordo com a Niwase, com base nos espectros Raman de grafite irradiado por íons para gerar amorfização [74], existem três estágios no processo de dano do grafite: o

primeiro é o acúmulo de vacâncias no plano basal, o segundo é o acúmulo de turbulência do plano basal (estrutura desordenada turbostrática) e o terceiro é a amorfização que acompanha o relaxamento do estresse acumulado. Os resultados apresentados na figura 4.52 indicam que o primeiro estágio é dominante para o produto da pirólise sob alta pressão das amostras com menor concentração inicial de $(N + O/C)$ (parafina e leucina), enquanto o segundo e o terceiro estágios são dominantes para o produto da pirólise sob pressão das amostras com maior concentração inicial de N e O (ácido aspártico e glicina). O comportamento do ácido aspártico e da glicina sugere a formação de uma estrutura gráfica amorfa, independente do valor da pressão. Para as outras amostras, o aumento da pressão induziu um menor grau de amorfização ou desordem. O resultado da pirólise de parafina em $7,7 \text{ GPa}$ corresponde à estrutura gráfica com a menor quantidade de defeitos entre as amostras investigadas. Entre os aminoácidos, o produto da pirólise de leucina em $7,7 \text{ GPa}$ corresponde à estrutura gráfica com uma pequena quantidade de defeitos.

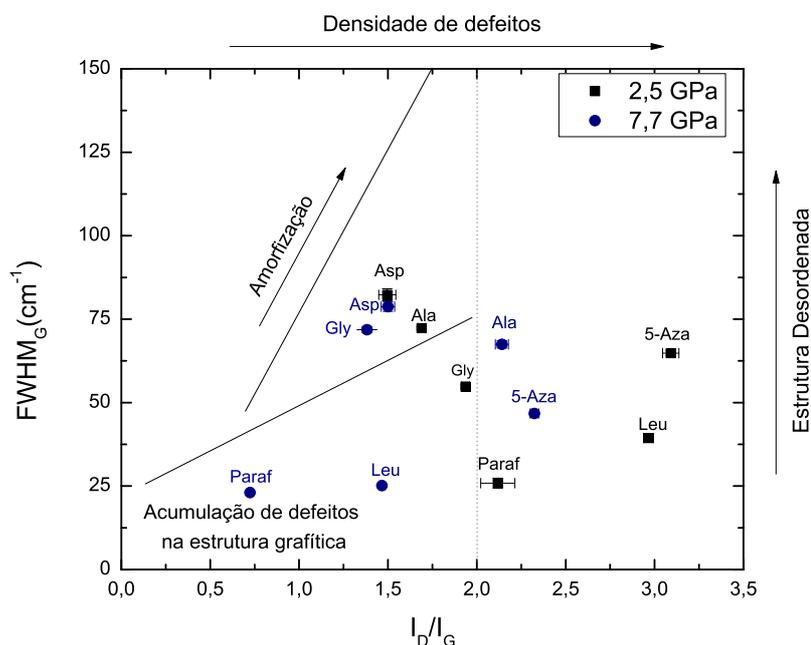


Figura 4.52: $FWHM_G$ versus $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$. para as amostras processadas em 2,5 e 7,7 GPa , em 1100°C durante 1min [74].

Caracterização por difração de raios-X

A figura 4.53 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras de partida, revelando o alto grau de cristalinidade das amostras sólidas, com exceção da 5-Azacitosina, que apresenta halos correspondentes a uma fração amorfa. Para as aminoácidos, foi confirmada a fase dos aminoácidos L-leucina, L-alanina, L-ácido aspártico e α glicina.

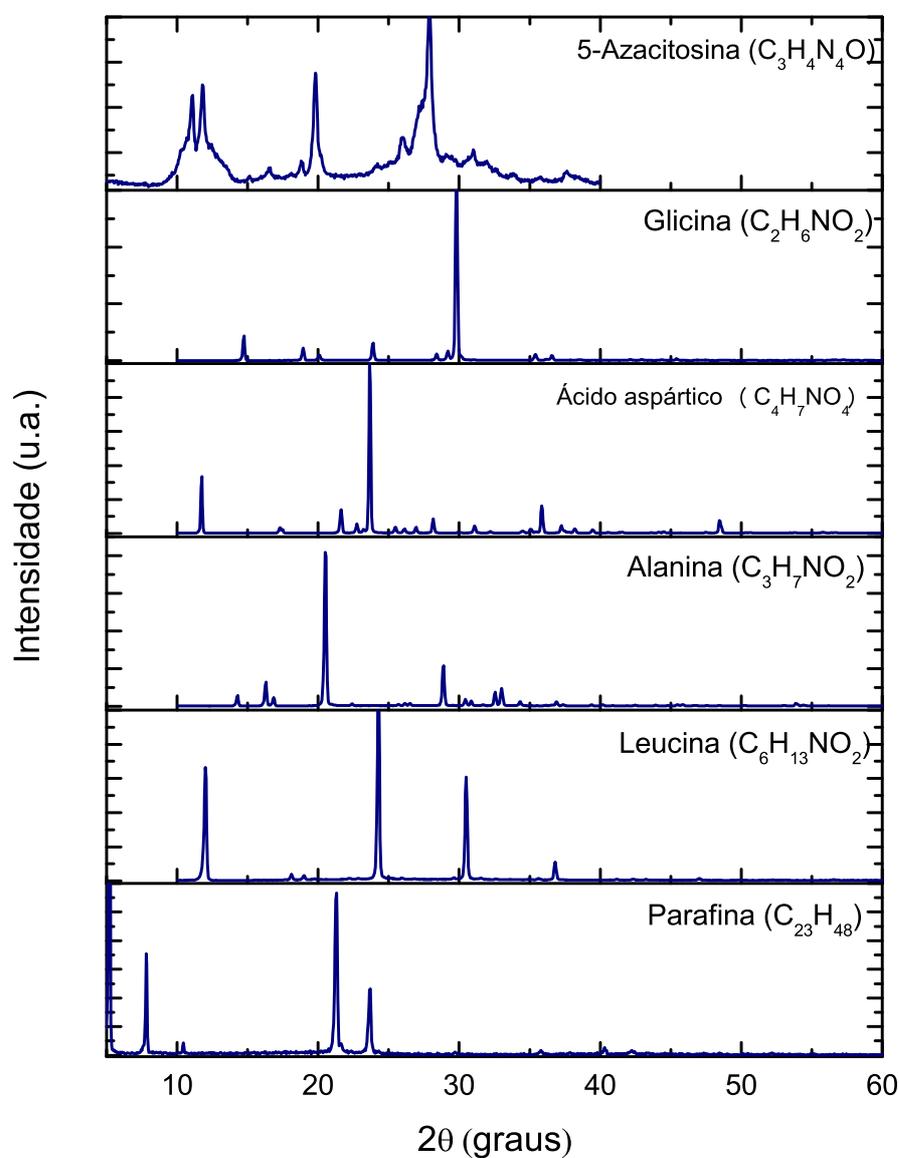


Figura 4.53: Padrão de difração de raios-X das amostras de partida estudadas neste trabalho.

A figura 4.54 apresenta os padrões de difração de raios-X para as amostras após processamento a 2,5 e 7,7 *GPa* em 1100 °C durante 1 min.

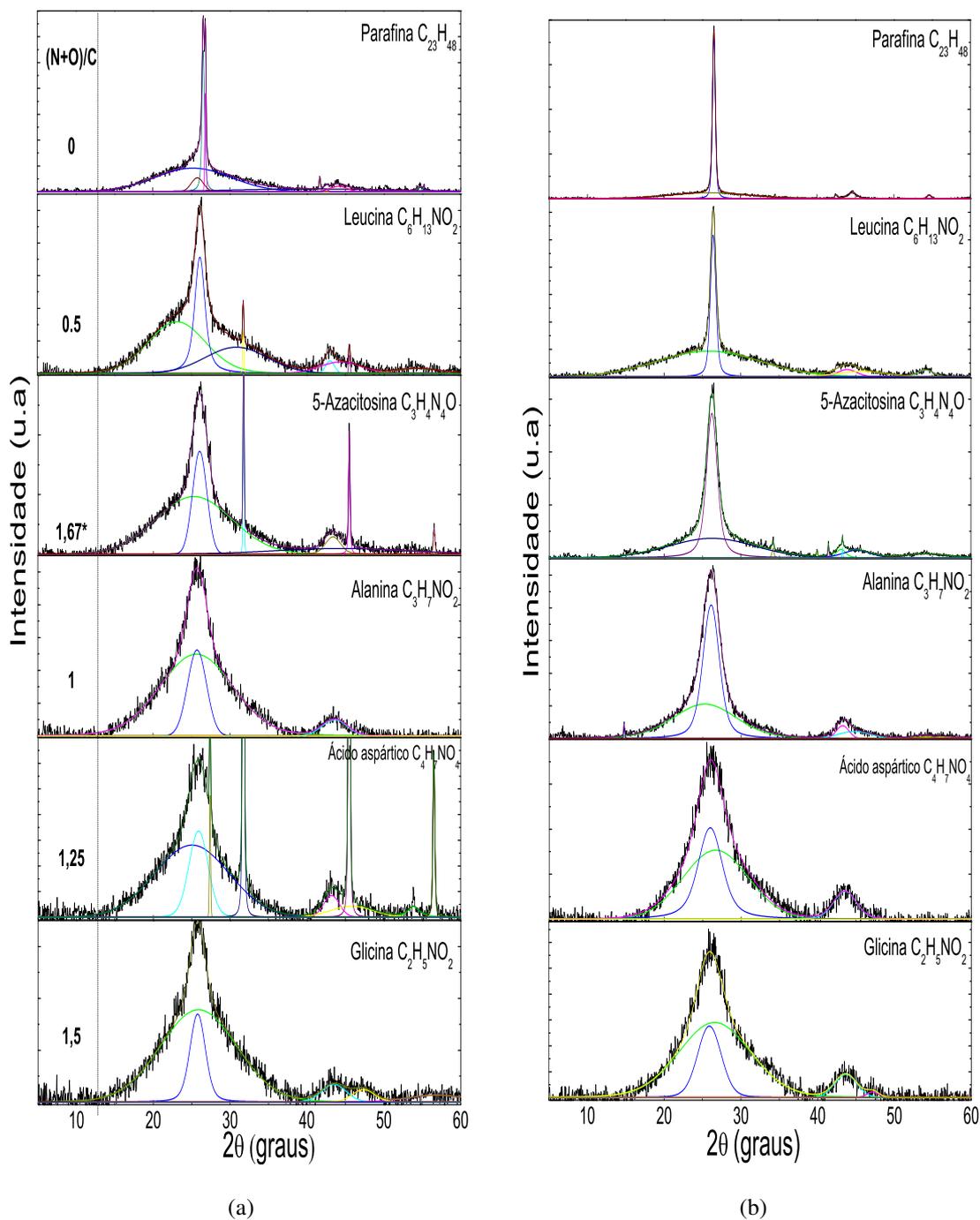


Figura 4.54: Padrões de DRX para as amostras processadas em 1100 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 *GPa* e (b) 7,7 *GPa*. Os picos finos em (a) referem-se a vestígios da cápsula de *NaCl*.

É importante lembrar que os processamentos em 2,5 *GPa* foram realizadas com as amostras confinadas em pastilhas de *NaCl* para evitar contaminação (foi constatada interação entre os aminoácidos e o h-*BN*, meio normalmente utilizado como transmissor de pressão no LAPMA), motivo pelo qual alguns difratogramas podem apresentar picos de Bragg de traços de *NaCl* nas posições $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ$ e 56° .

A tendência de grafitação das amostras após processamento em alta pressão e alta temperatura também é indicada pelos padrões de difração de raios-X, como mostrado na figura 4.54, onde o pico na região próxima a 26° corresponde à distância interplanar d_{002} no grafite. Seu alargamento indica baixo grau de cristalinidade. De forma semelhante ao que foi obtido por espectroscopia Raman, os resultados de DRX indicam baixo grau de cristalinidade para as amostras contendo a maior fração de *N* e *O* de partida. Amostras processadas em 7,7 *GPa* apresentam maior grau de cristalinidade, exceto o ácido aspártico e a glicina, que apresentam a maior fração de *N* e *O*.

A figura 4.55 apresenta o ângulo 2θ correspondente ao plano d_{002} e a largura à meia altura $FWHM$ em função da proporção $(\frac{N+O}{C})$ de partida. Comparando ao valor referente ao grafite, os ângulos menores observados indicam que o espaçamento entre os planos é maior do que para o grafite, consistente com desordem na estrutura gráfica.

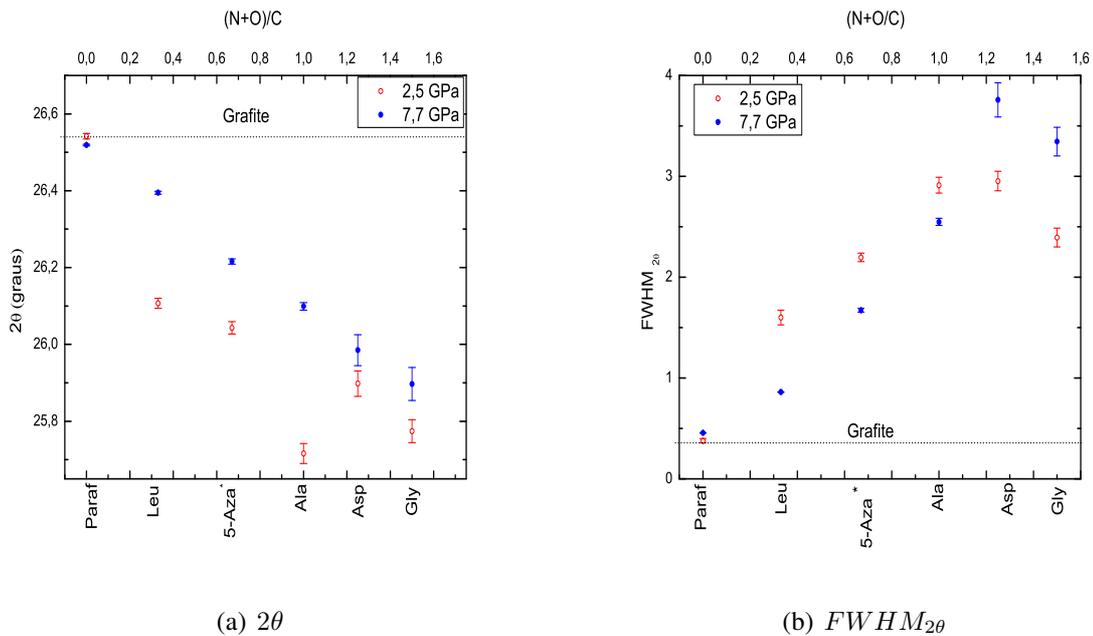


Figura 4.55: Ângulo 2θ correspondente ao plano d_{002} e $FWHM_{2\theta}$ em função da proporção $(N + O)/C$ de partida para amostras pirolisadas em $1000^\circ C$ e processadas em 2,5 *GPa* e 7,7 *GPa*. As linhas tracejadas correspondem aos valores para cristais de grafite.

A partir dos padrões de difração de raios-X é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos gráfiticos na direção do eixo-c (perpendicular aos planos 002) utilizando a fórmula de Scherrer [47]:

$$L_c = \left(\frac{0,9\lambda}{\beta_{002}\cos(\theta_{002})} \right), \quad (4.2)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X e β_{002} é a largura à meia altura do pico correspondente ao plano de reflexão 002. Como foi mencionado na seção 3.2.4, para estimar o parâmetro β_{002} é feita a subtração da largura do efeito instrumental obtido com o LaB_6 que é pequena em comparação com os picos mais largos medidos para as estruturas gráficas.

Devido a que os padrões de difração foram ajustados num perfil Voigt, foi feita a deconvolução da parte Lorentziana e Gaussiana e assim, o parâmetro β_{002} foi estimado da seguinte maneira:

$$\beta_{002} = \beta_{Gauss} + \beta_{Lorentz} \quad (4.3)$$

onde β_{Gauss} e $\beta_{Lorentz}$ são estimados como:

$$\beta_{Gauss} = \sqrt{(\beta_{Gauss_{amostra}})^2 - (\beta_{Gauss_{LaB_6}})^2} \quad (4.4)$$

$$\beta_{Lorentz} = \beta_{Lorentz_{amostra}} - \beta_{Lorentz_{LaB_6}} \quad (4.5)$$

A distância interplanar foi obtida através da expressão de Bragg:

$$d_{002} = \left(\frac{\lambda}{2\text{sen}(\theta_{002})} \right). \quad (4.6)$$

A relação de L_c e d_{002} com a proporção $\left(\frac{N+O}{C}\right)$ de partida para as amostras pirolisadas em 2,5 e 7,7 GPa é apresentada na figura 4.56.

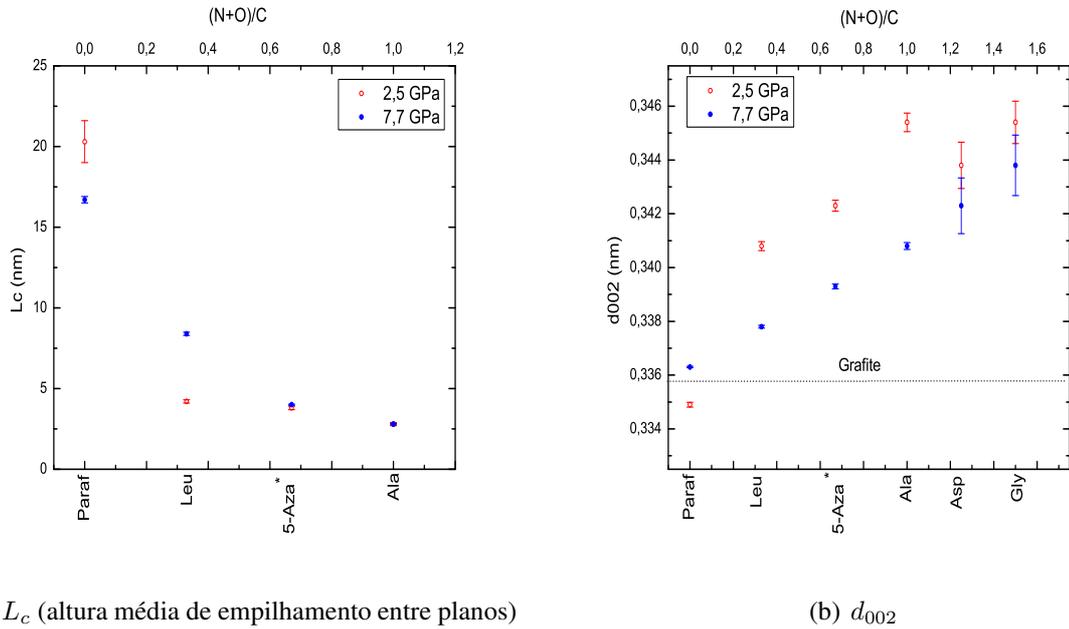
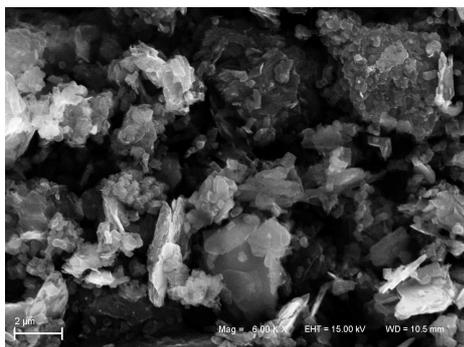


Figura 4.56: Variação de L_c e d_{002} com $(N + O)/C$ de partida para amostras pirolisadas em 1000 °C e processadas em 2,5 GPa e 7,7 GPa.

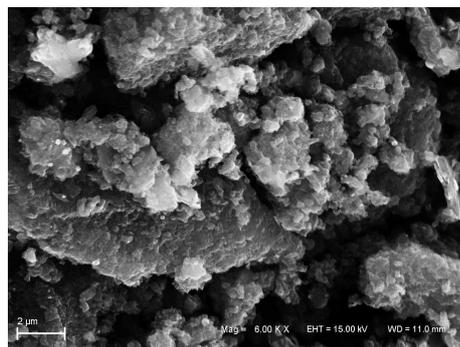
Para a estimativa do parâmetro L_c , não foram consideradas as amostras ácido aspártico e glicina, devido às estruturas gráficas altamente desordenadas que formam. Os resultados apresentados na figura 4.56 indicam que o aumento da fração $(\frac{N+O}{C})$ de partida conduz a grãos menores com maior distância interplanar, compatíveis com um menor grau de cristalinidade. Como uma tendência geral, a pirólise em 2,5 GPa resultou em amostras com menor grau de cristalinidade em comparação com os produtos da pirólise em 7,7 GPa.

Exame da morfologia por MEV

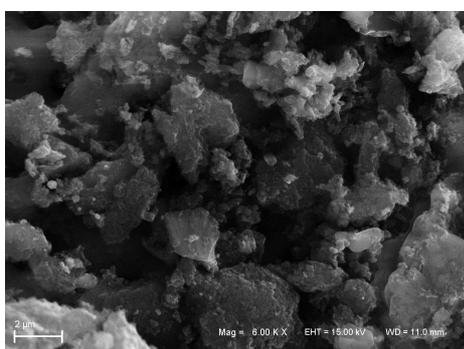
As Figuras 4.57 e 4.58 mostram a morfologia dos produtos da pirólise a 1100 °C durante 1 min em 2,5 GPa e 7,7 GPa, respectivamente.



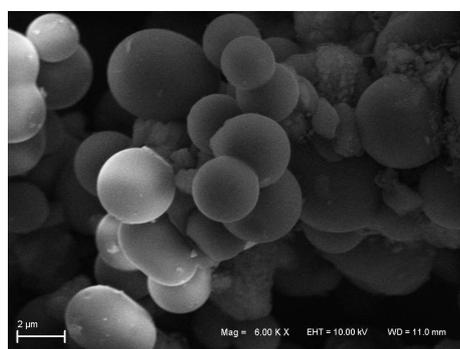
(a) Parafina (0)



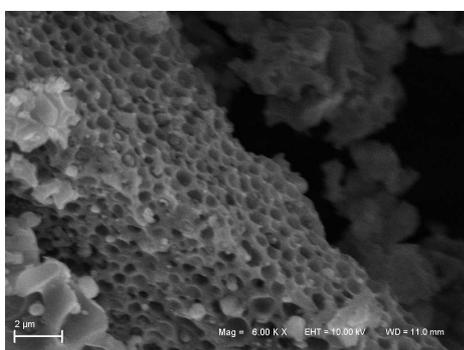
(b) Leucina (0,5)



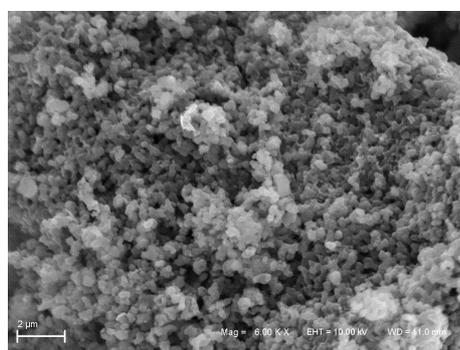
(c) 5-Azacitosina (1,67)



(d) Alanina (1)



(e) Ácido aspártico (1,25)



(f) Glicina (1,5)

Figura 4.57: Micrografias MEV das amostras processadas em 1100 °C e 2,5 GPa durante 1 min. A relação $(N + O)/C$ inicial é mostrada entre parênteses em cada caso.

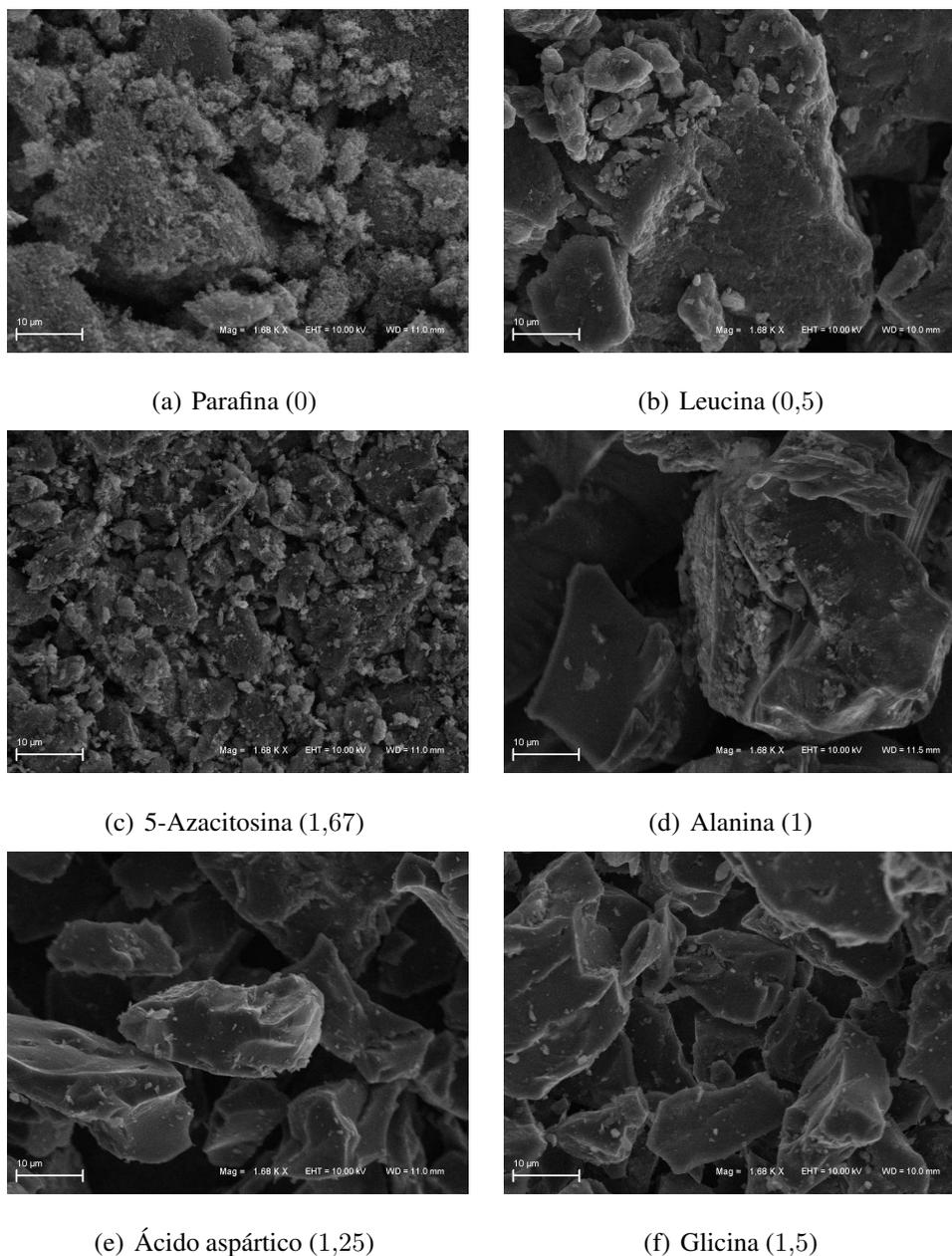


Figura 4.58: Micrografias MEV das amostras processadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $7,7\text{ GPa}$ durante 1 min. A relação $(N + O)/C$ inicial é mostrada entre parênteses em cada caso.

Em $2,5\text{ GPa}$ pode-se observar grãos aglomerados nas figuras 4.57(a), 4.57(b) e 4.57(c) correspondentes às amostras de parafina, leucina e 5-Azacitosina respectivamente. A figura 4.57(d), correspondente à alanina, apresenta esferas de aproximadamente $3\text{ }\mu\text{m}$ de raio que tinham sido observadas para a pirólise deste aminoácido em temperaturas menores como foi observado na seção onde esta amostra foi estudada com variação de temperatura de 300 até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o ácido L-aspártico e a glicina, a morfologia corresponde a estruturas tipo colmeia provavelmente sendo a matriz que continha as esferas produzidas em temperaturas menores,

como foi observado na seção deste aminoácido pirrolisado entre 300 e 800 °C. A morfologia dos produtos de pirólise de parafina, L-leucina e 5-Azacitosina em 7,7 GPa não se alterou significativamente em comparação com 2,5 GPa. No entanto, a pirólise de L-alanina, ácido L-aspártico e glicina em 7,7 GPa resultou numa morfologia completamente diferente (4.58(d),4.58(e) e 4.58(f)) em comparação com 2,5 GPa, semelhante aos grãos compactos vítreos. Para todas as amostras, a pirólise em 7,7 GPa resultou em grãos compactados de tipo grafítico, de acordo com os resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman e difração de raios-X.

Caracterização por EDS

Análises de EDS foram realizadas nas superfícies das amostras analisadas por MEV. Estes resultados são analisados em forma qualitativa, para observar a presença de elementos como nitrogênio e oxigênio. Para fazer uma análise quantitativa, serão utilizados resultados de análise elementar CHN, apresentados na próxima seção.

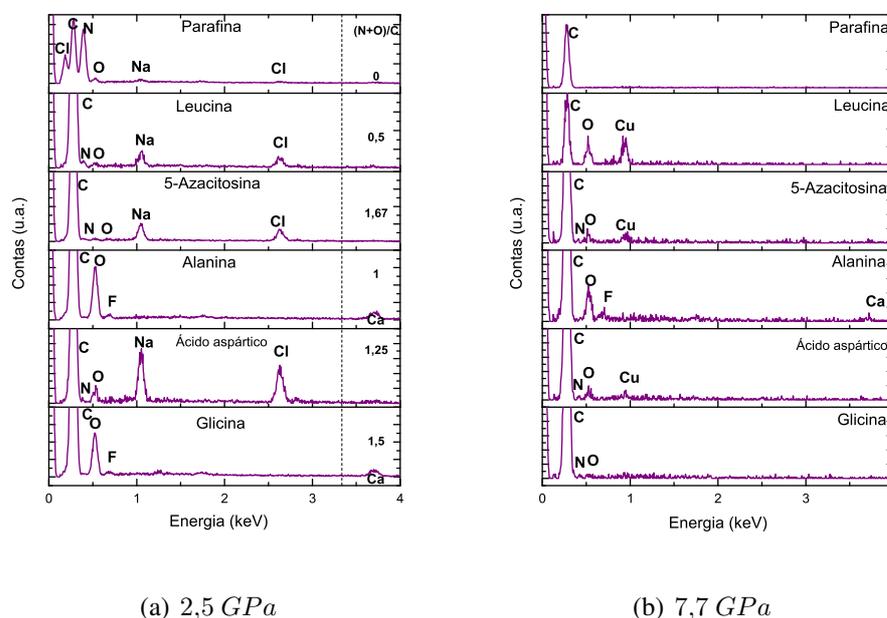


Figura 4.59: Resultados de EDS das amostras processadas em 1100 °C durante 1 min e pressões de (a) 2,5 GPa e (b) 7,7 GPa. Contaminações de NaCl, F, Ca e Cu são provenientes das cápsulas de reação.

Da figura 4.59 pode-se observar que todas as amostras pirolisadas em pressão ainda tem alguma quantidade de nitrogênio e oxigênio. A parafina processada em 2,5 GPa apresenta uma grande quantidade de N que é produto de contaminação com *h-BN*, pois a amostra interage com este composto, mesmo estando confinada entre pastilhas de *NaCl*.

Observa-se que o processamento a 7,7 GPa parece ser mais eficiente na remoção de N e O, compatível com o melhor grau de grafitização observado. Para a alanina, a quantidade de O permanece elevada, mesmo a 7,7 GPa.

Análise Elementar CHN

A tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos pela técnica *CHN* para os processamentos realizados em pressão e temperatura e para as amostras virgens, em percentual em massa. A partir dos resultados obtidos, foi calculada a fração *N/C* das amostras processadas em alta pressão e alta temperatura. Ao fazer uma correlação com a largura à meia altura do pico de difração de raios-X correspondente ao *d002*, observam-se resultados muito interessantes. A figura 4.60 mostra a relação *N/C* das amostras após a pirólise em 1100 °C em 2,5 e 7,7 GPa obtidas por análise de CHN em função da *FWHM*_{2θ} do pico de difração de raios-X correspondente ao espaçamento *d002* de estruturas grafíticas. Em primeiro lugar, é identificado que à medida que aumenta a fração *N/C* remanescente é dificultada a grafitização, indicada pelo aumento de *FWHM*_{2θ}. Em segundo lugar, na pirólise realizada em 7,7 GPa, que foi a pressão que permitiu a formação de estruturas grafíticas mais ordenadas para a leucina e alanina, é observada uma diminuição da fração *N/C* remanescente em comparação com os processamentos realizados em 2,5 GPa.

A 5-Azacitosina, apesar de ser uma amostra com maior quantidade de N e O de partida, permite a formação de estruturas grafíticas intermediárias no estudo sistemático realizado em ambas as pressões. Ao analisar os valores de *FWHM*_{2θ} correspondentes, observa-se que a formação da estrutura grafítica em 7,7 GPa tem menos defeitos comparada com a obtida em 2,5 GPa, apesar de que a fração *N/C* aumenta. Poderia inferir-se que o processamento em 7,7 GPa privilegia que o N desta amostra fique no anel e provavelmente forme estruturas grafíticas contendo ligações C-N.

Tabela 4.5: Análise elementar das amostras de partida e pirolisadas em 1100 °C em 2,5 e 7,7 GPa. A última coluna apresenta a largura do pico de difração de raios-X $d002$ correspondente ao grau de grafitização.

Amostra	%C	%H	%N	N/C	$FWHM_{2\theta}$
Paraf Virgem	85,19	15,47	0,16	$0,16 \times 10^{-2}$	
Paraf 2,5 GPa	73,99	0,16	–	–	$0,38 \pm 0,02$
Paraf 7,7 GPa	83,97	0,05	0,97	$0,99 \times 10^{-2}$	$0,46 \pm 0,004$
Leu Virgem	54,91	9,89	10,98	0,17	
Leu 2,5 GPa	90,32	0,04	1,24	$1,18 \times 10^{-2}$	$1,60 \pm 0,07$
Leu 7,7 GPa	78,71	0,62	0,49	$0,53 \times 10^{-2}$	$0,86 \pm 0,004$
5-Aza Virgem	32,14	3,57	50,01	1,33	
5-Aza 2,5 GPa	83,05	0,26	2,85	$2,9 \times 10^{-2}$	$2,20 \pm 0,04$
5-Aza 7,7 GPa	86,37	0,24	5,95	$5,90 \times 10^{-2}$	$1,67 \pm 0,02$
Ala Virgem	40,45	7,87	15,74	0,33	
Ala 2,5 GPa	47,61	0,59	2,95	$5,3 \times 10^{-2}$	$2,91 \pm 0,08$
Ala 7,7 GPa	70,31	0,91	1,16	$1,40 \times 10^{-2}$	$2,54 \pm 0,04$
Asp Virgem	36,10	5,27	10,53	0,25	
Asp 2,5 GPa	63,04	0,36	4,44	$6,00 \times 10^{-2}$	$2,95 \pm 0,10$
Asp 7,7 GPa	78,69	1,47	3,96	$4,30 \times 10^{-2}$	$3,76 \pm 0,17$
Gly Virgem	32,28	6,71	18,68	0,50	
Gly 2,5 GPa	59,14	1,06	2,29	$3,3 \times 10^{-2}$	$2,39 \pm 0,09$
Gly 7,7 GPa	91,00	0,18	3,72	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,64 \pm 0,15$

No caso do ácido aspártico e da glicina, que são amostras que têm dificuldade em grafitar em ambas as pressões, percebe-se que a fração N/C aumenta em 7,7 GPa. Para estas amostras que têm uma fração maior $(N+O)/C$ de partida, a pirólise em 2,5 e 7,7 GPa dificulta a saída de N (e provavelmente O) gerando estruturas gráficas altamente desordenadas.

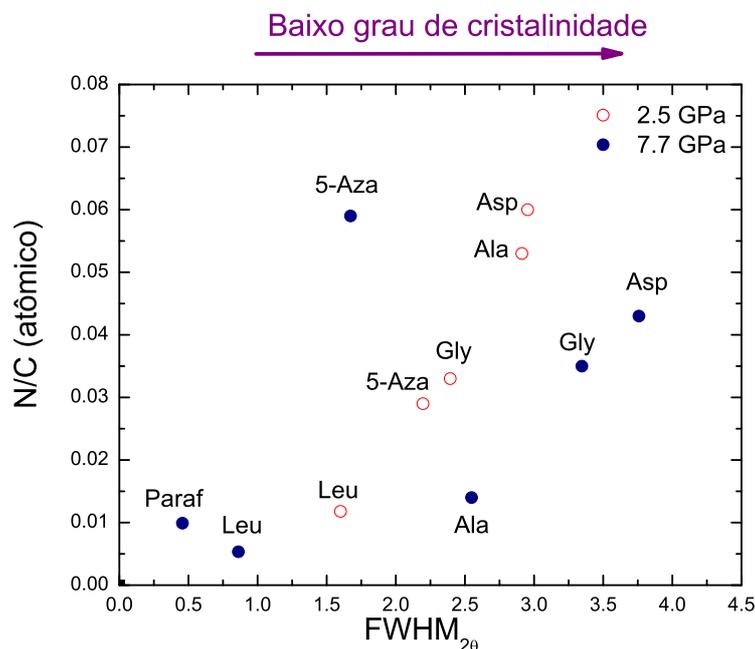


Figura 4.60: Fração remanescente de N após pirólise a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em 2,5 e 7,7 GPa .

Comparando os valores da relação N/C para as amostras precursoras (Tabela 4.3) com os valores remanescentes após a pirólise a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, é possível ver que uma quantidade significativa de nitrogênio foi liberada durante a pirólise para ambas as pressões, especialmente para a amostra de 5-Azaciostina, onde foi reduzido de 1,33 para 0,03 e 0,06 em 2,5 GPa e 7,7 GPa , respectivamente. Além disso, a eliminação de nitrogênio para a pirólise em 7,7 GPa foi, em geral, mais eficaz em comparação com a pirólise em 2,5 GPa , facilitando a formação de estruturas gráficas. Para a 5-Azacitosina, no entanto, a relação N/C é maior para o produto da pirólise em 7,7 GPa em comparação com 2,5 GPa provavelmente devido à sua estrutura de anel aromático e ao fato que os átomos de nitrogênio estão dentro do anel. O processo de saída dos gases em 2,5 GPa , neste caso, parece ser mais efetivo que 7,7 GPa . Para a glicina, o menor sistema molecular investigado, a concentração restante de nitrogênio foi semelhante para ambas as pressões.

Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 4.61 mostra os espectros FTIR dos produtos da pirólise a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em alta pressão, revelando um efeito drástico nos grupos funcionais das amostras iniciais, como esperado.

A intensidade das bandas diminuiu consideravelmente em relação aos espectros das amostras iniciais.

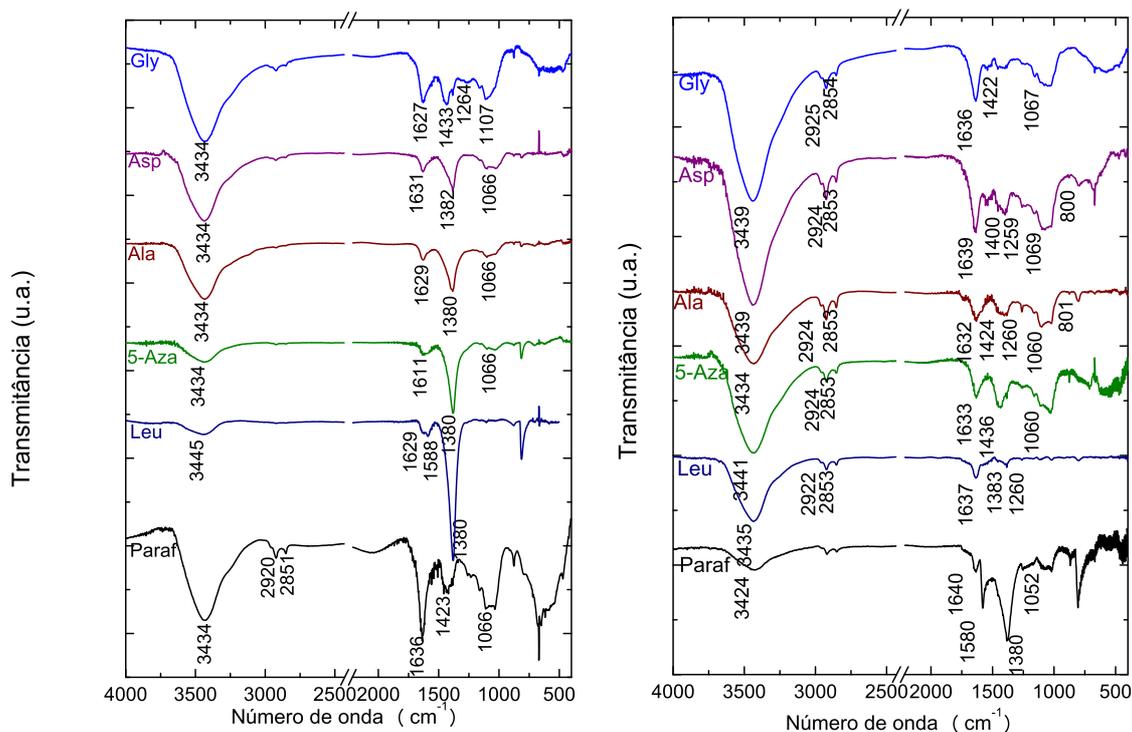


Figura 4.61: Espectros FTIR dos produtos da pirólise em $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 min em (a) 2,5 *GPa* e (b) 7,7 *GPa*.

As bandas em 3430 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos *O-H* ou *N-H*. As bandas em torno de 2922 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $C-H_3$ e vibrações $C-H_2$ simétrico, respectivamente. As bandas observadas 1380 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} são devidas a grupos *COH* ou $C-CH_3$ e $C-N$, respectivamente. A banda em 1060 cm^{-1} pode ser associada a grupos $C-O$ e a banda em 1400 cm^{-1} é atribuída à flexão *O-H* ou *N-H*, grupos $C-O$ (carboxílico) ou $C-OH$. A formação de estruturas gráficas estaria relacionada a bandas de absorção devido a modos de estiramento $C=C$ (1580 cm^{-1} - 1640 cm^{-1}) atribuídos a estruturas de anel aromático [75].

Os espectros FTIR dos produtos de pirólise em 2,5 *GPa* apresentam uma banda proeminente em 1380 cm^{-1} para a leucina, 5-Azaciostina, alanina e ácido aspártico, que diminuiu após a pirólise em 7,7 *GPa*. Para produtos de parafina e glicina a 2,5 *GPa* e todas as amostras processadas em 7,7 *GPa*, observa-se a banda em 1430 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída à

sobreposição de modos de flexão $O-H$ e $N-H$ e $C-O$ (carbonilo ou carboxílico). Nas estruturas grafíticas formadas a partir da pirólise em $2,5\text{ GPa}$ e $7,7\text{ GPa}$, a banda em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação $C=C$ conjugada com o grupo $C=O$. A vibração de estiramento $C=C$ simétrica e assimétrica somente é diferenciada para as amostras produzidas de L-leucina em $2,5\text{ GPa}$ e parafina em $7,7\text{ GPa}$. A banda em 1060 cm^{-1} observada para todas as amostras após a pirólise pode ser atribuída às ligações $C-O$ alcoxi ou epoxi, mostrando a presença de grupos oxidados nas estruturas grafíticas produzidas.

Caracterização por XPS

A figura 4.62 apresenta os espectros da região $C\ 1s$ para os aminoácidos, a parafina e 5-Azacitosina após processamento em $7,7\text{ GPa}$ na temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 min.

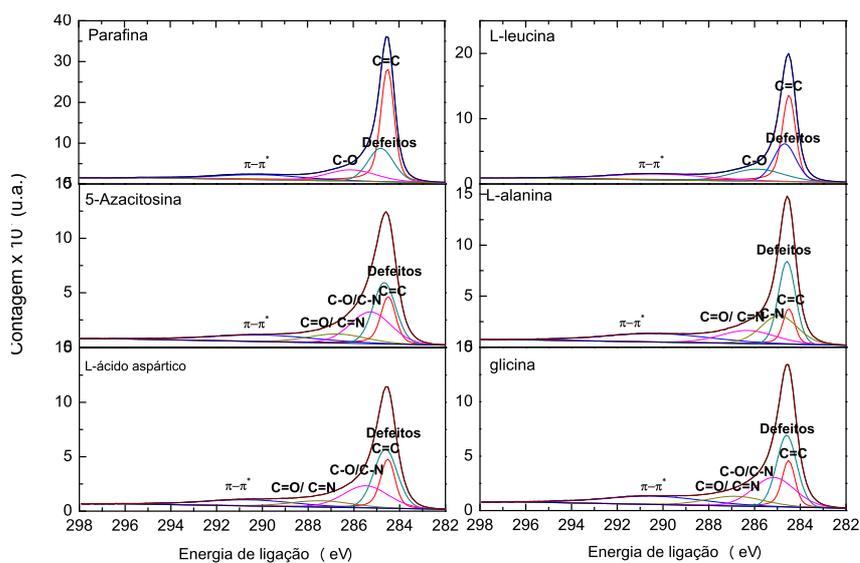


Figura 4.62: Espectros XPS de alta resolução da região $C\ 1s$ para os aminoácidos, parafina e 5-Azacitosina pirrolisados em $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e a $7,7\text{ GPa}$.

Para a parafina e L-leucina, que formaram as estruturas grafíticas menos defeituosas após a pirólise em pressão, o espectro mostra uma banda intensa correspondente à ligação $C=C$ e esta é mais intensa que a banda de defeitos. Estas amostras apresentam também a incorporação de oxigênio da forma $C-O$. Para a 5-Azacitosina, L-alanina, L-ácido aspártico e glicina, a banda de defeitos é mais intensa que a banda correspondente a $C=C$ e também além da configuração $C-O$ o carbono está ligado ao oxigênio da forma $C=O$ e a átomos de nitrogênio da forma $C-N$, $C=N$. Estas configurações de ligações podem explicar a desordem das estruturas grafíticas formadas.

A figura 4.63 compara os espectros de alta resolução $C 1s$ de uma amostra de grafite convencional e as amostras estudadas após pirólise em $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $7,7\text{ GPa}$.

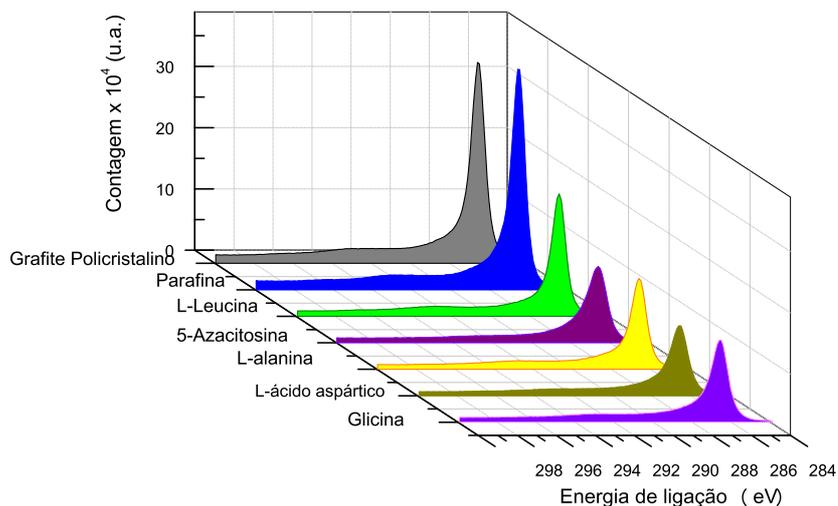


Figura 4.63: Comparação dos espectros XPS de alta resolução para a região $C 1s$ entre uma amostra gráfitica e a parafina, L-leucina, L-alanina, ácido L-aspártico e glicina após pirólise em $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob $7,7\text{ GPa}$.

Pode-se observar como a parafina forma uma estrutura gráfitica semelhante a de um grafite convencional. Já para as outras amostras, que possuem certa fração N/C e O/C de partida, o grau de cristalinidade das estruturas gráficas formadas influenciado por estas frações, pois os átomos de N e O se incorporam na estrutura formando defeitos. No caso da L-leucina que, de acordo com os resultados apresentados até agora, formou a estrutura gráfitica menos defeituosa entre os aminoácidos estudados, a intensidade do espectro da região $C 1s$ é quase a metade em comparação aos espectros da parafina ou do grafite tomado como referência. Para as outras amostras tem-se espectros que mostram a formação de estruturas gráficas, porém com defeitos relacionados a átomos de N e O incorporados, de acordo com o que foi apresentado anteriormente. A tabela 4.6, apresenta as atribuições de grupos correspondentes à região $C 1s$ para as amostras estudadas nesta seção obtidas por XPS, juntamente com as respectivas áreas. As amostras com menor grau de cristalinidade correspondem àquelas com menores áreas relativas a ligações $C=C$.

Tabela 4.6: Energia de ligação da região *C 1s* para as amostras após pirólise em 1100 °C a 7,7 GPa durante 1 min. A primeira linha corresponde a uma estrutura gráfica tomada como referência.

	Ligação	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	% Area
Grafite	C=C	284,5	0,7	42,4
	Defeitos	284,6	1,3	25,6
	C-O	285,9	2,6	16,1
	π - π^*	289,0	5,3	15,9
Parafina	C=C	284,5	0,7	51,4
	Defeitos	284,8	1,3	22,6
	C-O	286,1	2,5	14,7
	π - π^*	290,1	4,5	11,3
L-leucina	C=C	284,5	0,7	41,9
	Defeitos	284,7	1,2	23,9
	C-O	285,9	2,7	17,6
	π - π^*	290,2	5,2	16,5
5-Azacitosina	C=C	284,5	0,8	18,9
	Defeitos	284,7	1,2	29,0
	C-O/C-N	285,3	2,1	26,7
	C=O/C=N	286,7	3,0	10,9
	π - π^*	290,0	5,5	14,5
L-alanina	C=C	284,5	0,6	11,6
	Defeitos	284,6	0,9	30,8
	C-O/C-N	284,9	1,9	22,5
	C=O/C=N	286,3	2,8	15,5
	π - π^*	290,3	5,5	19,6
L-ácido aspártico	C=C	284,5	0,7	21,6
	Defeitos	284,6	1,2	32,8
	C-O/C-N	285,5	2,3	23,2
	C=O/C=N	287,4	3,2	9,2
	π - π^*	290,6	4,8	13,2
Glicina	C=C	284,5	0,7	16,1
	Defeitos	284,6	1,0	30,1
	C-O/C-N	285,2	2,1	25,2
	C=O/C=N	286,8	3,0	11,7
	π - π^*	290,4	5,1	17,0

Análise conjunta das amostras pirolisadas em 1100 °C em pressão

Pelas medidas de espectroscopia Raman e difração se raios-X, observou-se que para o conjunto de amostras pirolisadas em 1100 °C em pressões de 2,5 e 7,7 GPa durante 1 min são produzidas estruturas gráficas cujo grau de cristalinidade e desordem molecular são influenciadas pelas frações de partida de *N* e *O* em relação ao *C* das amostras de partida. Apesar que durante o processo de pirólise tem-se a eliminação destes elementos, ainda em 1100 °C ficam como defeitos inclusos nas estruturas formadas.

A presença de *N* e *O* nas estruturas gráficas afetam alguns parâmetros importantes como distância interplanar d_{002} , e o tamanho dos planos gráficos L_a e o empilhamento dos mesmos L_c . À medida que se consideram amostras que de partida possuem uma maior fração *N+O/C*, os parâmetros L_a e L_c diminuem e aumenta a distância interplanar d_{002} o qual é compatível com o baixo grau de cristalinidade observado pelas técnicas de espectroscopia Raman e DRX.

Os resultados por *CHN* permitiram estimar o valor da fração remanescente *N/C* das amostras produzidas em pressão e temperatura. Para amostras mais desordenadas e menos cristalinas, este fração foi sempre maior.

As técnicas de FTIR e XPS permitiram avaliar a presença efetiva de *N* e *O* e foram técnicas complementares que mostraram de que forma estes elementos estão ligados e configurados nas estruturas gráficas produzidas. Apesar de que sejam técnicas nas quais não se considera o *bulk* da amostra produzida, permitem obter resultados que estão dentro do contexto de análise das medidas realizadas por espectroscopia Raman e DRX. É observada a presença de grupos *C-O*, *C-N*, *C=O* e *C=N* responsáveis pelos defeitos nas estruturas formadas.

A composição química de partida das amostras e sua estrutura molecular é fundamental para a formação das estruturas gráficas em 1100 °C. Pelos resultados obtidos na seção anterior, para os aminoácidos pirolisados em pressão em temperaturas mais baixas, no processo de pirólise a decomposição térmica das amostras em pressão da lugar a compostos que são dependentes da configuração inicial da amostra pois podem ser gerados compostos alifáticos ou cíclicos que podem influenciar a maneira como saem os átomos de *N* e *O* quando o processo de pirólise está acontecendo. Nos resultados desta seção, um exemplo muito importante foi o estudo do composto 5-Azacitosina em alta pressão e temperatura. Apesar de ser a amostra com maior proporção *N+O/C* de partida na análise sistemática das amostras pirolisadas em 1100 °C,

formou estruturas gráficas intermediárias, devido a que estrutura cíclica favorece a formação de planos gráficos quando é pirolisada em pressão a pesar de possuir uma fração remanescente considerável de *N/C* nas estruturas formadas.

Enquanto à pirólise nos valores de pressão 2,5 e 7,7 *GPa*, a formação de estruturas gráficas menos desordenadas e amorfas foi observada quando a pressão foi maior. O aumento da pressão permite que os átomos de *N* e *O* sejam eliminados mais efetivamente comparado quando a pirólise acontece em 2,5 *GPa*.

Capítulo 5

Conclusões

O tratamento térmico de aminoácidos à pressão ambiente geralmente leva a uma perda de massa de 100% na faixa de 200-400 °C principalmente por processos de desaminação, descarboxilação e desidratação. No entanto, os resultados apresentados neste trabalho mostraram que, quando a pirólise é realizada sob alta pressão, são formadas estruturas sólidas que em temperaturas moderadas ainda são orgânicas (amidas, aminas) e em temperaturas acima de 500 °C formam estruturas grafíticas contendo uma quantidade de grupos funcionais tais como *OH*, *NH*, *C-O*, *C-N*, *C=O* e *C=N*. A concentração de nitrogênio e oxigênio nas amostras de partida, bem como sua estrutura química (alifática ou cíclica), também afetam a decomposição térmica sob alta pressão. A preservação de estruturas orgânicas em pressão e temperatura moderadas pode estar relacionada à origem extraterrestre da vida.

A L-leucina e glicina pirolisadas em 300 °C/7,7 GPa durante 1 min permanecem estáveis, como revelado pelas análises de XPS e FTIR. Embora os resultados desta tese não pretem esgotar o que se entende sobre a origem da vida, devido a que a simulação destas condições é pela pirólise de aminoácidos induzida por onda de choque, a estabilidade de aminoácidos em altas pressões e temperaturas moderadas é um parâmetro muito importante para compreender a evolução química da vida.

Após pirólise em 400 °C/7,7 GPa para a L-leucina e em 300 °C/7,7 GPa para a L-alanina, estes aminoácidos formaram amidas alifáticas enquanto que o L-ácido aspártico (300 °C/7,7 GPa) e a glicina (400 °C/7,7 GPa) formaram amidas cíclicas, sugerindo que a reação de desidratação é favorecida sob pressão. Também foi visto como a cadeia lateral influencia as reações de decomposição. L-leucina e L-alanina têm cadeia lateral formada apenas por carbono

e hidrogênio o que favorece a polimerização de estruturas que são estáveis como cadeias alifáticas. A cadeia lateral do L-ácido aspártico é formada por um grupo carboxílico, que permite que este aminoácido seja mais reativo e polimerize formando estruturas cíclicas. A glicina tem hidrogênio como uma cadeia lateral e a pirólise sob pressão levaria à formação de estruturas semelhantes a dipeptídeos tipo DKP.

Os aminoácidos que formam amidas alifáticas são mais propensos a eliminar grupos que contenham *N* e *O* para temperaturas mais elevadas, dando origem a estruturas grafíticas menos defeituosas. Para os aminoácidos que formam amida cíclica, os átomos de *N* e *O* são incorporados nas estruturas cíclicas o que dificulta à sua eliminação durante a pirólise. Como resultado, as estruturas grafíticas formadas por estes aminoácidos são bastante defeituosas.

Quando a pirólise é realizada em alta pressão e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, o grau de cristalinidade e, conseqüentemente, alguns parâmetros importantes das estruturas grafíticas resultantes também são afetados pela presença de *N* e *O*, como a distância interplanar e tamanho de cristalito. Quando estudou-se a pirólise de parafina sob pressão nesta temperatura, as amostras grafíticas produzidas foram as menos defeituosas no conjunto estudado mostrando a influência da presença dos átomos de *N* e *O* nas estruturas. A pirólise da 5-Azacitosina formou estruturas grafíticas intermediárias, apesar de ser a amostra com maior quantidade de *N/C* de partida. A estrutura cíclica inicial contendo nitrogênio influencia a decomposição, pois tem-se um arranjo que favorecerá o empilhamento de planos para a formação das estruturas grafíticas, onde provavelmente o nitrogênio terá a configuração de N-grafítico. Caso diferente ocorre com a estruturas grafíticas formadas de L-ácido aspártico ou glicina que, apesar de formar estruturas cíclicas durante a decomposição, boa parte do nitrogênio tem configuração N-piridínico, N-pirrol ou N-piridínico oxidado.

Quando a pirólise acontece sob maior pressão ($7,7\text{ GPa}$) as estruturas grafíticas formadas tendem a eliminar mais grupos contendo *N* e *O* e, portanto, são menos defeituosas comparadas às formadas em $2,5\text{ GPa}$.

Perspectivas de trabalhos futuros

Caracterizar as esferas produzidas pela pirólise da L-alanina em $2,5\text{ GPa}$ testando maior tempo de processamento ou pressões menores para o crescimento das mesmas.

Foi estudada a pirólise em pressão de aminoácidos com cadeias alifáticas contendo somente *C*, *O* e *H*, então seria muito interessante estudar outros aminoácidos que tenham uma cadeia lateral contendo nitrogênio, de forma alifática ou cíclica, como é o caso de por exemplo da Lisina e a Histidina, e também aminoácidos com cadeia laterais benzênicas como a Fenilalanina e o Triptófano.

Durante os experimentos, não houve variação do tempo de processamento (1 *min*), então seria interessante fazer estudos com tempos de processamentos maiores, para elucidar se talvez a variação deste parâmetro na pirólise permita a saída de grupos orgânicos que ainda ficam nas estruturas formadas.

Para as amostras gráficas defeituosas formadas pelo L-ácido aspártico e a glicina em 1100 °C em 7,7 *GPa*, poderiam se tentar maiores temperaturas de processamento para identificar se as estruturas formadas poderiam formar estruturas gráficas mais ordenadas ou se realmente a configuração de desordem prevaleceria.

Trabalhos relacionados à tese

Artigos publicados:

- M.A. Puerto, T.M.H. Costa, J.A.H. Jornada, N.M. Balzaretto, Effect of nitrogen and oxygen in the formation of graphitic structures from pyrolysis of amino acids at high pressures. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 126, 22 (2017).

Artigo submetido para publicação:

- M.A. Puerto, T.M.H. Costa, J.A.H. Jornada, N.M. Balzaretto, Pyrolysis of α - amino acids under high pressure investigated by XPS, Raman and infrared spectroscopy. Artigo submetido em *Materials Chemistry and Physics*.

Participação em eventos

- V Taller de la AACr "Técnicas de Luz Sincrotrón y de Neutrones para la Caracterización de MaMateriales", 2016. (Simpósio).
- VIII Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía, 2016.
- Apresentação de Poster no XII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, 2016. (Congresso). Effect of nitrogen and oxygen in the formation of graphitic structures from pyrolysis of amino acids at high pressures.
- Apresentação de Poster no XV Brazil MRS Meeting, 2016. (Congresso) Effect of nitrogen and oxygen in the formation of graphitic structures from pyrolysis of amino acids at high pressures.

- Apresentação de Poster no XIV Brazil MRS Meeting, 2015. (Encontro) Effect of nitrogen in the formation of nanostructured graphite from pyrolysis of amino acids at high pressures.

Referências Bibliográficas

- [1] Mark A. Sephton and Oliver Botta. Extraterrestrial organic matter and the detection of life. In *Strategies of Life Detection*, volume 25 of *Space Sciences Series of ISSI*, pages 25–35. Springer US, 2008.
- [2] Edward Anders. Pre-biotic organic matter from comets and asteroids. *Nature*, 342:255 – 257, 1989.
- [3] D.P. Glavin, G. Matrajt, and J.L. Bada. Re-examination of amino acids in antarctic micrometeorites. *Advances in Space Research*, 33(1):106 – 113, 2004. Space Life Sciences: Steps Toward Origin(s) of Life.
- [4] E. Pierazzo and C. F. Chyba. Amino acid survival in large cometary impacts. *Meteoritics and Planetary Science*, 34(6):909–918, 1999.
- [5] Z. Martins, M. Price, N. Goldman, M Sephton, and M. Burchell. Shock synthesis of amino acids from impacting cometary and icy planet surface analogues. *Nature Geosci*, 6(12):1045–1049, 2013.
- [6] Jennifer G. Blank, Gregory H. Miller, Michael J. Ahrens, and Randall E. Winans. Experimental shock chemistry of aqueous amino acid solutions and the cometary delivery of prebiotic compounds. *Origins of life and evolution of the biosphere*, 31(1-2):15–51, 2001.
- [7] C. Luz-Lima, G.P. De Sousa, J.A. Lima Jr., F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, A. Polian, and P.T.C. Freire. High pressure Raman spectra of β -form of L-glutamic acid. *Vibrational Spectroscopy*, 58:181 – 187, 2012.
- [8] R.O. Holanda, J.A. Lima Jr., P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, and A. Polian. New pressure-induced phase transitions of L-threonine crystal: A Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 1092:160 – 165, 2015.
- [9] P. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, V. Lemos, J. Mendes Filho, P. S. Pizani, and D. Z. Rossatto. Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(1):46–51, 2009.

- [10] Chitra Murli, Surinder M. Sharma, S. Karmakar, and S.K. Sikka. α -glycine under high pressures: a Raman scattering study. *Physica B: Condensed Matter*, 339(1):23 – 30, 2003.
- [11] Alice Dawson, David R. Allan, Scott A. Belmonte, Stewart J. Clark, William I. F. David, Pamela A. McGregor, Simon Parsons, Colin R. Pulham, and Lindsay Sawyer. Effect of high pressure on the crystal structures of polymorphs of glycine. *Crystal Growth & Design*, 5(4):1415–1427, 2005.
- [12] Patricia Lozano-Casal. *Structural and Computational Studies of Small Organic and Biological Molecules*. PhD thesis, The University of Edinburgh, School of Chemistry, Edinburgh, 2006.
- [13] A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, A.J.D. Moreno, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J. Mendes Filho, and F.E.A. Melo. High-pressure Raman study of L-alanine crystal. *Solid State Communications*, 116(7):405 – 409, 2000.
- [14] Nicholas P. Funnell, William G. Marshall, and Simon Parsons. Alanine at 13.6 GPa and its pressure-induced amorphisation at 15 GPa. *CrystEngComm*, 13:5841–5848, 2011.
- [15] F. Rodante and G. Marrosu. Thermal analysis of some α -amino acids using simultaneous TG-DSC apparatus. the use of dynamic thermogravimetry to study the chemical kinetics of solid state decomposition. *Thermochimica Acta*, 171:15 – 29, 1990.
- [16] F. Rodante. Thermodynamics and kinetics of decomposition processes for standard α -amino acids and some of their dipeptides in the solid state. *Thermochimica Acta*, 200:47 – 61, 1992.
- [17] F. Rodante, G. Marrosu, and G. Catalani. Thermal analysis of some α -amino acids with similar structures. *Thermochimica Acta*, 194:197 – 213, 1992.
- [18] J. Li, Z. Wang, X. Yang, L. Hu, Y. Liu, and C. Wang. Decomposing or subliming? an investigation of thermal behavior of L-leucine. *Thermochimica Acta*, 447(2):147 – 153, 2006.
- [19] J. Li, Z. Wang, X. Yang, L. Hu, Y. Liu, and C. Wang. Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycylglycine by TG–FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1):247 – 253, 2007.
- [20] Y. C. Lien and W. W. Nawar. Thermal decompositions of some amino acids. Alanine and β -alanine. *Journal of Food Science*, 39(5):914–916, 1974.
- [21] T. Wanjun, X. Cunxin, and C. Donghua. An investigation of the pyrolysis kinetics of some aliphatic amino acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(1):49 – 53, 2006.

- [22] S.C. Moldoveanu. Chapter 18 Pyrolysis of amino acids and small peptides. In Serban C. Moldoveanu, editor, *Pyrolysis of Organic Molecules with Applications to Health and Environmental Issues*, volume 28 of *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, pages 527 – 578. Elsevier, 2010.
- [23] R.K. Sharma, W.G. Chan, J. Wang, B.E. Waymack, J.B. Wooten, J.I. Seeman, and M.R. Hajaligol. On the role of peptides in the pyrolysis of amino acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1):153 – 163, 2004.
- [24] J. Napier and J. Yin. Formation of peptides in the dry state. *Peptides*, 27(4):607 – 610, 2006.
- [25] N. Kitadai, T. Yokoyama, and S. Nakashima. Hydration–dehydration interactions between glycine and anhydrous salts: Implications for a chemical evolution of life. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21):6285 – 6299, 2011.
- [26] S. Fuchida, H. Masuda, and K. Shinoda. Peptide formation mechanism on montmorillonite under thermal conditions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 44(1):13–28, 2014.
- [27] S. Fuchida, H. Naraoka, and H. Masuda. Formation of diastereoisomeric piperazine-2, 5-dione from DL-alanine in the presence of olivine and water. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, pages 1–10, 2016.
- [28] P. Ehrenfreund and J. Cami. Cosmic carbon chemistry: From the interstellar medium to the early earth. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2(12):1–14, 2010.
- [29] K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I. R. Kaplan, and C. Moor. Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the murchison meteorite. *Nature*, 228:923 – 926, 1970.
- [30] J.R. Cronin and S. Pizzarello. Amino acids in meteorites. *Advances in Space Research*, 3(9):5 – 18, 1983.
- [31] Aaron S. Burton, Jennifer C. Stern, Jamie E. Elsila, Daniel P. Glavin, and Jason P. Dworkin. Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites. *Chem. Soc. Rev.*, 41:5459–5472, 2012.
- [32] C.F. Chyba, P.J. Thomas, L. Brookshaw, and C. Sagan. Cometary delivery of organic molecules to the early earth. *Science*, 249(4967):366–373, 1990.
- [33] A. Basiuk Vladimir and Janna Doua. Pyrolysis of simple amino acids and nucleobases: survivability limits and implications for extraterrestrial delivery. *Planetary and Space Science*, 47(3–4):577 – 584, 1999.

- [34] G. Matrajt, S. Plizzarello, S. Taylor, and D. Brownlee. Concentration and variability of the AIB amino acid in polar micrometeorites: Implications for the exogenous delivery of amino acids to the primitive earth. *Meteoritics and Planetary Science*, 39(11):1849–1858, 2004.
- [35] Jinyang Chen, Hongbin Cheng, Xian Zhu, Lujiang Jin, and Haifei Zheng. *In situ* transformation of an aqueous amino acid at high pressures and temperatures. *Geochemical Journal*, 41(4):283–290, 2007.
- [36] H. Sugahara and K. Mimura. Shock-induced pyrolysis of amino acids at ultra high pressures ranged from 3.2 to 35.3 GPa. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108:170 – 175, 2014.
- [37] H. Sugahara and K. Mimura. Glycine oligomerization up to triglycine by shock experiments simulating comet impacts. *Geochemical Journal*, 48(1):51–62, 2014.
- [38] Shohei Ohara, Takeshi Kakegawa, and Hiromoto Nakazawa. Pressure effects on the abiotic polymerization of glycine. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 37(3):215–223, 2007.
- [39] T. Otake, T. Taniguchi, Y. Furukawa, F. Kawamura, H. Nakazawa, and T. Kakegawa. Stability of amino acids and their oligomerization under high-pressure conditions: Implications for prebiotic chemistry. *Astrobiology*, 11:799– 813, 2011.
- [40] S. R. da Silva Soares. *Sinterização de TiB_2 em altas pressões*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2003.
- [41] A. E. López Villanueva. *Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2012.
- [42] M.I. Eremets. *High Pressure Experimental Methods*. Oxford science publications. Oxford University Press, 1996.
- [43] F.B. Bundy. Ultra-high pressure apparatus. *Physics Reports*, 167(3):133 – 176, 1988.
- [44] A. M. Turatti. *Materiais dúcteis de alta dureza obtidos no sistema Ti-B sob altas pressões e altas temperaturas*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2015.
- [45] Peter J. Larkin. *Infrared and Raman spectroscopy : principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011.

- [46] M. Wojdyr. Fityk: A general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5 PART 1):1126–1128, 2010.
- [47] B.D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [48] Michael Thompson Ed. *CHNS Elemental Analysers*. Analytical Methods Committee. AMC Technical briefs, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [49] N. Fairley and A. Carrick. The CASA cookbook recipes for xps data processing, pt. 1. *Acolyte Science, Knutsford, Cheshire, UK*, 2005.
- [50] D Brriggs, M.P. Seah, and P.M.A. Sherwood. *Practical surface analysis, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, vol. 1*. Wiley, Chichester, 1990.
- [51] Joanna S. Stevens and Sven L. M. Schroeder. Quantitative analysis of saccharides by x-ray photoelectron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 41(6):453–462, 2009.
- [52] G. K. Wertheim and P. H. Citrin. *Fermi surface excitations in X-ray photoemission line shapes from metals*, pages 197–236. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978.
- [53] P. M. Th. M. van Attekum and G.K. Wertheim. Excitonic effects in core-hole screening. *Physical review letters*, 43(25):1896, 1979.
- [54] Henriette Estrade-Szwarczopf. XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak. *Carbon*, 42(8–9):1713 – 1721, 2004.
- [55] Nick Daems, Xia Sheng, Ivo F.J. Vankelecom, and Paolo P. Pescarmona. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(12):4085–4110, 2014.
- [56] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, and J. Hamilton. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution *in situ* X-ray-based spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(34):17009–17019, 2011.
- [57] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, and K.M. Thomas. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*, 33(11):1641 – 1653, 1995.
- [58] J.L. Hueso, J.P. Espinós, A. Caballero, J. Cotrino, and A.R. González-Elipe. XPS investigation of the reaction of carbon with NO , O_2 , N_2 and H_2O plasmas. *Carbon*, 45(1):89 – 96, 2007.

- [59] R.K. Sharma, W.G. Chan, and M.R. Hajaligol. Product compositions from pyrolysis of some aliphatic α -amino acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(2):69 – 81, 2006.
- [60] L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8):3190–3196, 2011. PMID: 21696186.
- [61] Andreas Barth. Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1767(9):1073–1101, 2007.
- [62] Joanna S. Stevens, Stephen J. Byard, Colin C. Seaton, G. Sadiq, R.J. Davey, and Sven L.M. Schroeder. Crystallography aided by atomic core-level binding energies: Proton transfer versus hydrogen bonding in organic crystal structures. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(42):9916–9918, 2011.
- [63] W. Shen, T. Hu, and W. Fan. Cellulose generated-microporous carbon nanosheets with nitrogen doping. *RSC Adv.*, 4:9126–9132, 2014.
- [64] J. Zhang, Z. Xia, and L. Dai. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. *Science Advances*, 1(7), 2015.
- [65] H. Kiuchi, T. Kondo, M. Sakurai, D. Guo, J. Nakamura, H. Niwa, J. Miyawaki, M. Kawai, M. Oshima, and Y. Harada. Characterization of nitrogen species incorporated into graphite using low energy nitrogen ion sputtering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:458–465, 2016.
- [66] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, and Y. Lin. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS nano*, 4(4):1790–1798, 2010.
- [67] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, and T. Uno. Polarized Raman spectra and intermolecular potential of L-alanine crystal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 34(9):909 – 914, 1978.
- [68] J.T. Navarrete, V. Hernandez, and F.J. Ramirez. IR and Raman spectra of L-aspartic acid and isotopic derivatives. *Biopolymers*, 34(8):1065–1077, 1994.
- [69] Koshi Matsubara, Takeshi Nakato, and Masayuki Tomida. ^1H and ^{13}C NMR characterization of poly (succinimide) prepared by thermal polycondensation of L-aspartic acid. *Macromolecules*, 30(8):2305–2312, 1997.
- [70] C. Murli, S.M. Sharma, K. Karmakar, and S.K. Sikka. α -glycine under high pressures: a Raman scattering study. *Physica B: Condensed Matter*, 339(1):23–30, 2003.

- [71] F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1970.
- [72] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97:187401, Oct 2006.
- [73] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1):47–57, 2007.
- [74] K. Niwase, T. Tanabe, and I. Tanaka. Annealing experiment of ion-irradiated graphite by laser Raman spectroscopy. *Journal of nuclear materials*, 191:335–339, 1992.
- [75] V. Țucureanu, A. Matei, and A.M. Avram. FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6):502–520, 2016.