



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

JOÃO PAULO NOBRE SOARES

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM L-CISTEÍNA HCl SOB
CONDIÇÕES AMBIENTES**

**FORTALEZA
2014**

JOÃO PAULO NOBRE SOARES

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM L-CISTEÍNA HCl SOB CONDIÇÕES
AMBIENTES

Monografia de Bacharelado
apresentada à Coordenação da
Graduação do Curso de Física, da
Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a
obtenção do Título de Bacharel em
Física.

Orientador: Paulo de Tarso
Cavalcante Freire

FORTALEZA
2014

JOÃO PAULO NOBRE SOARES

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM L-CISTEÍNA HCl SOB CONDIÇÕES
AMBIENTES

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 03/12/2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Hermínio Da Silva
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- S655e Soares, João Paulo Nobre
Espectroscopia vibracional em L-cisteína HCl sob condições ambientes / João Paulo Nobre Soares. – Fortaleza, 2014.
31 f. : il. algumas color. enc.; 30 cm.
- Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Curso de Bacharelado em Física, Fortaleza, 2014.
Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Raman, Espectroscopia de. 2. Aminoácidos. 3. Espectros vibracionais. I. Freire, Paulo de Tarso Cavalcante. II. Título.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pela dedicação, assistência e paciência durante todo esse processo.

A todos meus professores que me ajudaram durante a minha graduação.

A minha mãe e meus irmãos por toda a estrutura que eles me forneceram.

Aos meus amigos de sala pelo companheirismo e por sempre me ajudarem quando precisei, especialmente ao Daniel Linhares.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento dos modos vibracionais de um dos 20 aminoácidos que formam as proteínas que são encontradas nos seres vivos, a L-cisteína HCl. Mais especificamente foram investigados policristais de L-cisteína. As amostras utilizadas na pesquisa estavam em forma de pó. Para tal estudo foi utilizada a espectroscopia Raman com o cristal submetido a condições ambientes. A região espectral estudada foi a de número de onda entre 15 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} . Adicionalmente foi realizada uma tentativa para classificar os modos normais de vibração da L-Cisteína HCl baseado em outros estudos realizados sobre o mesmo aminoácido.

Abstract

This work studied the behavior of vibrational modes of one of the 20 amino acids that form the proteins that are found in living organisms, L-Cysteine HCl. The samples used in the study were in the powder form. For this study, Raman spectroscopy was employed under ambient conditions. The spectral range studied spanned the wave number region between 15 cm^{-1} and 3250 cm^{-1} . The graph obtained from these regions attempts were made to classify the normal modes of vibration of L-Cysteine HCl based on other studies on the same amino acid.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Estrutura geral de um aminoácido.	p. 12
Figura 1.2: Enantiômeros Cisteína.	p. 13
Figura 1.3: Estrutura da L-Cisteína.	p. 13
Figura 1.4: Tiol com um grupo sulfidrilado destacado em azul.	p. 13
Figura 2.1: (a) As rotações nos 3N graus de liberdade duas para linear; (b) 3 para não linear.	p. 17
Figura 2.2: Modos de vibração molecular. Os sinais X e ● representam para fora e para dentro do plano, respectivamente.	p. 19
Figura 2.3: Deslocamentos de planos de átomos devido a uma onda longitudinal. Pontos escuros representam os átomos em sua posição de equilíbrio e setas representam os deslocamentos dos planos.	p. 20
Figura 2.4: Ramos óptico e acústico da relação de dispersão para uma rede diatômica linear. Mostram-se as frequências limitadas por $K = 0$ e $K = \frac{\pi}{a}$	p. 21
Figura 3.1 : L-cisteína cloridrato pó.	p. 22
Figura 3.2: Espalhamento Raman na geometria de retro-espalhamento.	p. 23
Figura 3.3: Espectrômetro Raman T64000 (a direita da figura)	p. 24
Figura 4.1: Espectro Raman do ácido L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 15 cm^{-1} e 650 cm^{-1}	p. 25
Figura 4.2: Espectro Raman do ácido L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 650 cm^{-1} e 1300 cm^{-1}	p.27
Figura 4.3: Espectro Raman do ácido L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 1300 cm^{-1} e 1950 cm^{-1}	p. 28
Figura 4.4: Espectro Raman do ácido L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 1950 cm^{-1} e 2600 cm^{-1}	p. 29
Figura 4.5: Espectro Raman do ácido L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 2600 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}	p. 30

Lista de Tabelas

Tabela 4: Legenda indicando o significado de cada abreviatura do modos de vibrações. . .	p. 24
Tabela 4.1: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 15 cm^{-1} e 650 cm^{-1}	p.25
Tabela 4.2: No intervalo espectral de 650 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} da L-cisteína HCl foram encontrados 13 modos que estão visíveis na figura 4.2 e listados na tabela 4.2	p. 26
Tabela 4.3: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 1300 cm^{-1} e 1950 cm^{-1}	p. 27
Tabela 4.4: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 1950 cm^{-1} e 2600 cm^{-1}	p. 28
Tabela 4.5: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 2600 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}	p. 29

Sumário

1	Introdução	11
1.	Aminoácidos	12
1.1	Enantiômeros.....	12
1.2	Cisteína.....	13
2.	Espectroscopia Raman	14
2.1	Teoria clássica do espalhamento Raman.....	15
2.2	Vibrações moleculares	16
2.3	Classificações das vibrações	18
2.4	Vibrações em cristais	19
3.	<i>Procedimento experimental</i>	21
3.1	Amostras utilizadas	21
3.2	Método de crescimento do cristal.....	21
3.3	Espectroscopia Raman a temperatura ambiente.....	22
4.	<i>Propriedades vibracionais da L-Cisteína HCL</i>	24
4.1.1	Região espectral entre 15 cm ⁻¹ a 650 cm ⁻¹	24
4.1.2	Região espectral entre 650 cm ⁻¹ a 1300 cm ⁻¹	26
4.1.3	Região espectral entre 1300 cm ⁻¹ a 1950 cm ⁻¹	27
4.1.4	Região espectral entre 1950 cm ⁻¹ a 2600 cm ⁻¹	28
4.1.5	Região espectral entre 2600 cm ⁻¹ a 3250 cm ⁻¹	29
6	Conclusões e Perspectivas	31
	Referências Bibliográficas.....	32

1 Introdução

Os aminoácidos são unidades estruturais básicas que compõem as proteínas. Existem 20 tipos de aminoácidos principais, porém também há alguns aminoácidos especiais que só aparecem em alguns tipos de proteínas. A L-cisteína HCl, objeto de estudo deste trabalho, desempenha um papel muito importante no corpo. Além disso, serve para realizar a síntese de proteínas como a glutathione, taurina e coenzima a. Outra utilidade é a sua aplicação em alimentos para animais de estimação, suplemento alimentar e farmacêutica. Já na indústria pode ser usada em padarias, cosméticos, produtos farmacêuticos. No estudo de que trata este trabalho investigaram-se as propriedades vibracionais do cristal de L-cisteína HCl através de espectroscopia Raman e o comportamento deste sob temperatura ambiente.

2 *Princípios teóricos*

1. Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas formadas por átomos de carbono(C), hidrogênio(O), e nitrogênio(N). Alguns deles podem conter enxofre(S) em sua composição, como a cisteína. Estruturalmente são formados por um grupamento carboxila (COOH), um grupo amina (NH₂) e um radical que determina um dos vinte tipos de aminoácidos[1].

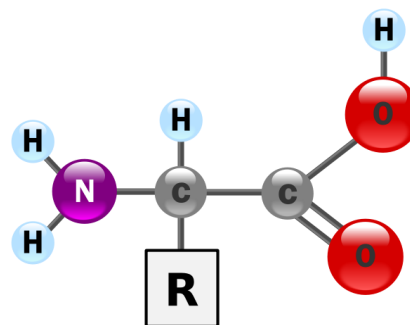


Figura 1.1: Estrutura geral de um aminoácido

Existem 20 aminoácidos principais, denominados de aminoácidos primários ou padrão, mas além desses, existem alguns aminoácidos especiais, que só aparecem em algumas proteínas. Dos vinte aminoácidos principais, nove são chamados de essenciais. Devido a incapacidade do corpo humano os produzir é necessário a sua ingestão através de alimentos para evitar a falta no organismo. Já a outra categoria é chamada de aminoácidos não-essenciais. Eles são aqueles que o organismo tem a capacidade natural de produzir. Mas em situações especiais em que a necessidade deles é aumentada como em queimaduras, atividades físicas ou inflamações, sua produção não é o bastante, exigindo assim a suplementação.

1.1 Enantiômeros

Enantiômeros são moléculas orgânicas que são chamadas assim devido a sua forma, pois para cada enantiômero, existe uma forma igual porém invertida, como se fosse o reflexo de um espelho.

Quando a luz incide sobre uma amostra, os fótons que a compõem podem ser

absorvidos, espalhados pela matéria ou até mesmo passar através sem sofrer nenhuma alteração[2]. Quando uma solução que contém um enantiômero é submetida a isso, ela pode desviar o plano para a direita ou para a esquerda. Se o plano é desviado para a esquerda, diz que a substância levorrotatória ou levogira, representada pelo prefixo L. Se o plano for desviado para a direita é dextrorrotatória ou dextrogira, representada pelo prefixo D.

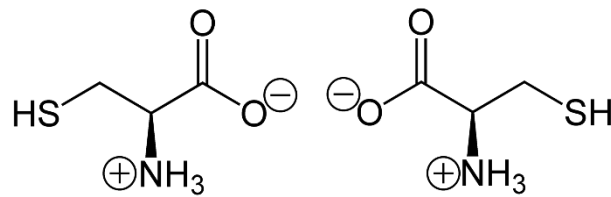


Figura 1.2: Enantiômeros Cisteína

1.2 Cisteína

A cisteína ($C_3H_7NO_2S$) é um dos aminoácidos codificados pelo código genético, sendo, portanto, um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Em sua estrutura possui um composto organossulfurado que contém um grupo $-SH$, também conhecido como tiol. Alguns alimentos ricos em cisteína são alho, cebola, aveia.

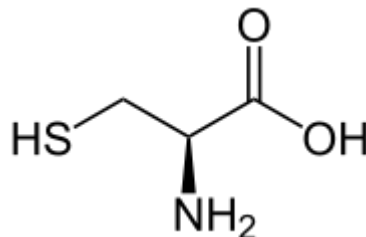


Figura 1.3: Estrutura da L-Cisteína

Os grupos tióis são ácidos, reagem com bases e alguns metais, formando compostos semelhantes a sais, chamados de tiolatos que são definidos como derivados de um tiol em que um átomo de metal substituiu o hidrogênio ligado ao enxofre [3].

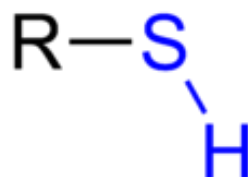


Figura 1.4: Tiol com um grupo sulfidrílico destacado em azul

A cisteína (particularmente a L-Cisteína) possui várias aplicações no mercado, como em suplemento alimentar, produtos farmacêuticos e cuidado pessoal. Também é usada industrialmente em pastelarias e padarias, para amaciar a massa e reduzir o tempo de processamento.

2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica onde é usada uma fonte de luz monocromática a qual, ao atingir a amostra, ela é espalhada, gerando luz com a mesma energia ou de energia diferente da incidente. Caso a luz gerada possua a mesma energia da luz incidente o espalhamento é chamado de elástico e se a energia for diferente é chamado de espalhamento inelástico. A partir do espalhamento inelástico podemos obter muitas informações importantes sobre a composição e ligações químicas da amostra a partir dessa diferença de energia.

Na prática, um feixe de radiação laser monocromático de baixa potência é utilizado para iluminar pequenas áreas do objeto e quando incide com a superfície, é espalhado em todas as direções sendo apenas uma pequena parcela dessa radiação espalhada inelásticamente. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia, por isso chamamos de efeito Raman.

Os processos do espalhamento inelástico são classificados de duas formas: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo irá absorver energia, esse espalhamento é denominado de Stokes e a frequência final do fóton é dada por $\nu_0 - \nu$. Caso a radiação espalhada tenha uma frequência maior do que a radiação incidente, o processo cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse processo é chamado de anti-Stokes e a frequência final do fóton é dada por $\nu_0 + \nu$, onde ν_0 é a frequência inicial do fóton.

No espalhamento de Raman Stokes a molécula absorve um fóton de energia $h\nu_0$ excitando-a para um estado intermediário. Com isso ela imediatamente passa para um estado de maior energia do que o inicial, emitindo ou espalhando um fóton de energia. No caso do espalhamento anti-Stokes a partícula já está em um estado vibracional excitado, depois de emitir um fóton, ele pode cair para um estado menos energético. Significando que alguma energia vibracional da molécula foi convertida em energia do fóton espalhado. A figura 1.5 ilustra a situação descrita.

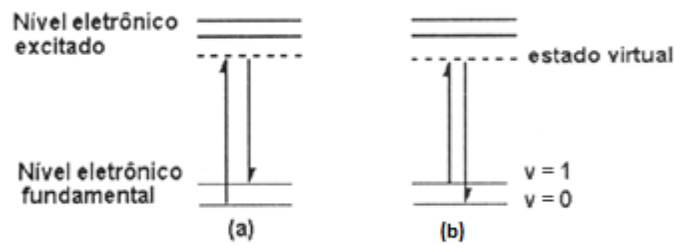


Figura 1.5: (a) Espalhamento Raman Stokes; (b) Espalhamento Raman anti-Stokes.

2.1 Teoria clássica do espalhamento Raman

O efeito Raman envolve uma interação do campo elétrico da radiação eletromagnética com a distribuição da nuvem eletrônica molecular, pois usualmente a radiação monocromática utilizada está na região do visível ou do ultravioleta. A resposta dos elétrons se manifesta através da polarização eletrônica, α . O campo elétrico oscilante irá induzir na molécula um momento de dipolo, \vec{P} . Sabemos que o vetor momento de dipolo (\vec{p}) induzido oscila com sobreposição de frequências e é dado por:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.1.1)$$

Sendo α o tensor polaridade da molécula e \vec{E} o vetor campo elétrico da radiação incidente. Considerando que o momento de dipolo elétrico induzido depende da ação de um campo externo, oscilante com frequência ν e amplitude E_0 , então:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.1.2)$$

Substituindo o valor de \vec{E} na equação (1), obtemos \vec{p} :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.1.3)$$

onde α_0 é a polarizabilidade estática e ν_n são as frequências vibracionais do sistema. Consideramos que os movimentos de vibração possam ser descritos em modos normais, com frequências bem definidas. Iremos supor que a polarizabilidade seja dependente dessas vibrações. Assim podemos escrever a equação:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \vec{E}_0 \sum \alpha_n \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_n t) \quad (2.1.4)$$

De onde teremos:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \sum \alpha_n [\cos 2\pi(\nu + \nu_n)t \cos 2\pi(\nu - \nu_n)t] \quad (2.1.5)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (2.1.5) se trata do espalhamento Rayleigh. Já o segundo termo, com frequência $(\nu + \nu_n)$ se trata do espalhamento Raman anti-Stokes e o terceiro, com frequência $(\nu - \nu_n)$ o espalhamento Raman Stokes. A polarizabilidade α é um tensor de segunda ordem, de maneira que os espalhamentos Rayleigh e Raman variem com a posição angular. Assim, temos a seguinte relação:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}, \quad (2.1.6)$$

onde o tensor formado pelas componentes α_{ij} , é um tensor simétrico, isto quer dizer que: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$.

Escrevendo α em torno da posição de equilíbrio em termos de Q_k na forma de uma série de Taylor:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k \partial Q_l \quad (2.1.7)$$

Suponde que \vec{E} tem um caráter oscilatório e seja da seguinte forma:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \text{ e } \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.1.8)$$

Teremos finalmente que:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \vec{E}_0 \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\nu + \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_i)t] \quad (2.1.9)$$

2.2 Vibrações moleculares

Para uma molécula de N átomos é necessário usar coordenadas x , y e z para descrever as posições de cada um dos átomos, logo essa molécula necessita de um total de $3N$

coordenadas para descrever suas posições no espaço. As mudanças nas coordenadas podem ter valores diferentes, então, uma molécula com N átomos necessita de um total de $3N$ mudanças de coordenadas para descrever seus movimentos[4]. Já que os átomos estão livres para se mover dizemos que a molécula possui $3N$ graus de liberdade.

As mudanças nas coordenadas podem ser escolhidas de maneira simultânea para que dois dos movimentos (moléculas lineares) ou três dos movimentos (moléculas não-lineares) de todos os átomos correspondam a rotações de molécula sobre um eixo molecular.

A figura 5 mostra os graus de liberdade rotacionais em moléculas lineares e não lineares. No caso das rotações e translações os átomos presentes na molécula estão se movendo juntos, de tal maneira que a molécula se move. Já no caso das rotações o centro de massa das moléculas permanece parado no espaço. Isto resulta com que as moléculas lineares tenham um grau de liberdade de $3N-5$ e as moléculas não-lineares possuam um grau de liberdade de $3N-6$.

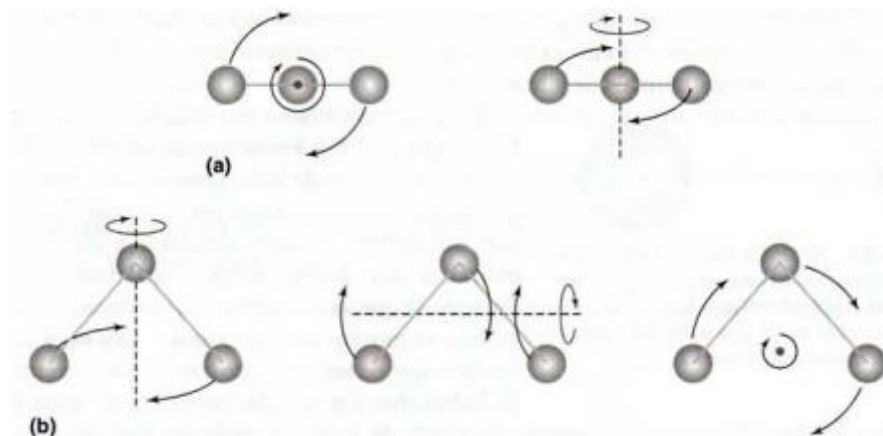


Figura 2.1: (a) As rotações nos $3N$ graus de liberdade duas para linear; (b) 3 para não linear.

Esses movimentos atômicos internos são chamados de graus de liberdade vibracionais ou, simplesmente, de vibrações das moléculas.

O modo normal atua como um oscilador harmônico ideal então podemos utilizar expressões matemáticas da mecânica quântica que descrevem a sua energia. Lembrando que para um oscilador harmônico ideal:

$$E(\nu) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.2.1)$$

Onde n é o número quântico vibracional e h é a constante de Planck. A variação da

energia é dada por:

$$E(\nu + 1) - E(\nu) \equiv \Delta E = h\nu \quad (2.2.2)$$

2.3 Classificações das vibrações

Os modos de vibração são separados em dois tipos diferentes principais com relação ao movimento entre os átomos. Esses tipos são chamados de vibração de deformação axial (*stretching*) e vibração de deformação angular (*bending*)[5].

A deformação axial, ou estiramento, são oscilações radiais que faz com que a distância entre os núcleos aumente ou diminua, onde algumas ligações podem se estirar em fase (*stretching* simétrica) ou fora de fase (*stretching* antissimétrica). Já a deformação angular envolve mudança dos ângulos entre as ligações, ou como na de deformação antissimétrica, fora do plano.

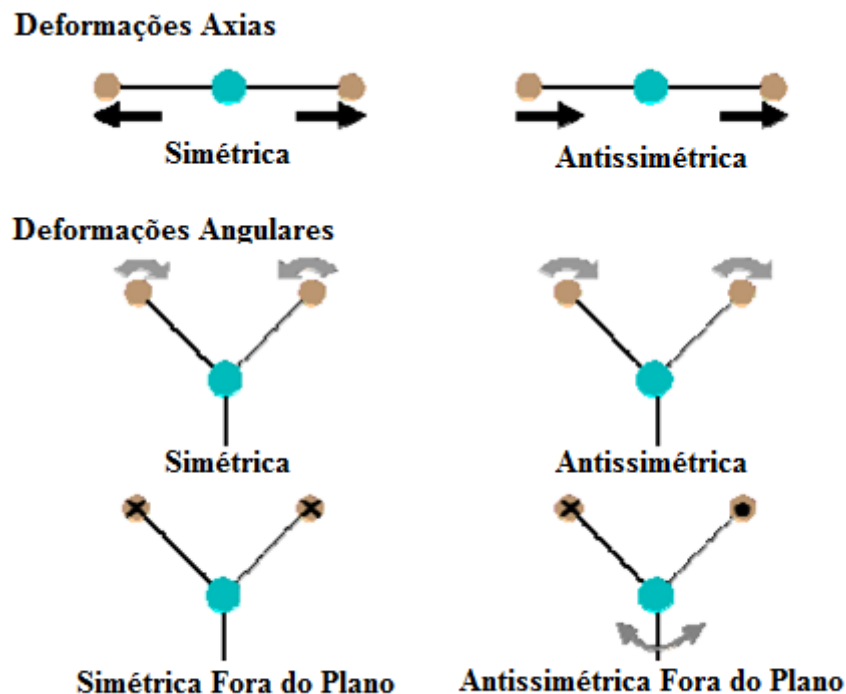


Figura 2.2: Modos de vibração molecular. Os sinais X e • representam para fora e para dentro do plano, respectivamente.

O modo de vibração axial (*bending*) pode ser subdividido em quatro categorias:

deformação angular simétrica no plano do tipo tesoura, “scissor”, ou dobramento, deformação angular simétrica fora do plano (sacudida, “wagging”), deformação angular antissimétrica no plano (balanço, “rocking”) e deformação angular antissimétrica fora do plano (torção, “twist”). A figura 2.1 mostra os modos de deformações axiais e angulares nos átomos.

2.4 Vibrações em cristais

Em um cristal, diferentemente de uma molécula, é preciso considerar que a vibração de cada átomo irá afetar no movimento dos átomos vizinhos fazendo com que toda a rede cristalina tenha um movimento oscilatório, isto é, uma onda de deslocamento que se propaga pela estrutura do cristal.

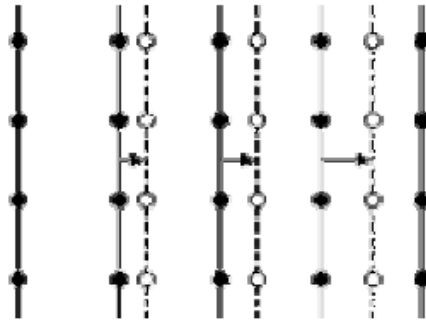


Figura 2.3: Deslocamentos de planos de átomos devido a uma onda longitudinal. Pontos escuros representam os átomos em sua posição de equilíbrio e setas representam os deslocamentos dos planos[6].

Supondo que as forças entre os planos sejam proporcionais ao deslocamento entre eles e que cada átomo interage apenas aos dois átomos vizinhos, usando fundamentos da mecânica clássica, podemos afirmar que a frequência de propagação da onda ω em uma rede cúbica simples em que a direção de propagação da onda é na direção de uma aresta é dada por:

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{f}{m}} \operatorname{sen}\left(\frac{\vec{K} a}{2}\right) \quad (2.3.1)$$

onde \vec{K} é o módulo do vetor de onda, a é a distância entre os átomos, m é a massa de cada átomo e f é a constante de força de ligação. Já o sinal de positivo ou negativo diz se a onda se propaga para esquerda ou para direita.

Se formos montar um gráfico de $\omega \times K$ obtemos que para cada valor de K teremos dois valores para ω gerando duas curvas distintas. Uma dessas curvas é chamada de ramo ótico

pois representa um movimento que pode ser excitado pelo campo elétrico de uma onda de luz. A outra curva é chamada de ramo acústico, pois os átomos (e seus centros de massa) se movem juntamente, semelhante ao que acontece em uma onda acústica.

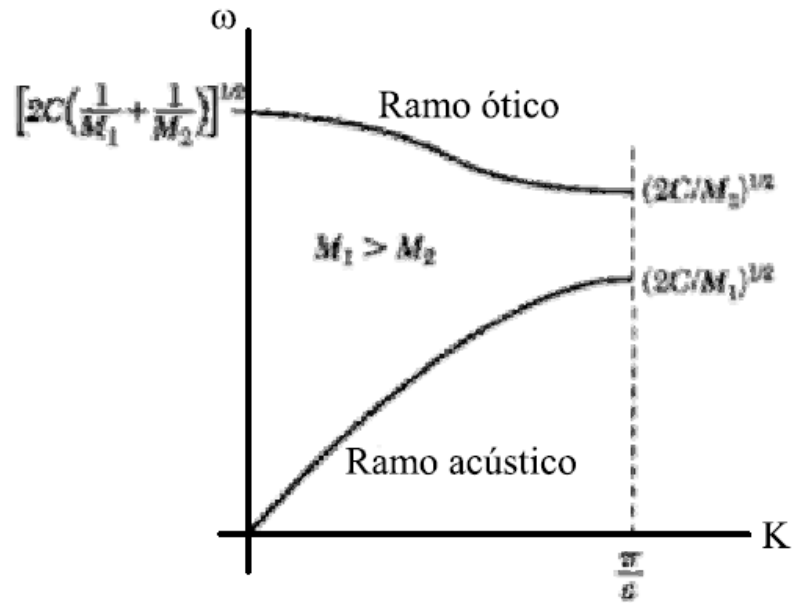


Figura 2.4: Ramos ótico e acústico da relação de dispersão para uma rede diatômica linear. Mostram-se as frequências limitadas por $K = 0$ e $K = \frac{\pi}{a}$ [7].

3. *Procedimento experimental*

Neste capítulo será descrito como se realizou o procedimento experimental durante o desenvolvimento desse trabalho. Na primeira seção serão mostradas as amostras que foram utilizadas no experimento e na segunda seção o equipamento utilizado para obter mais informações sobre a amostra.

3.1 Amostras utilizadas

As amostras de L-cisteína utilizadas nesse trabalho possuem a forma de pó (figura 3.1(a)). Este material foi fabricado pela Vetec Química Fina Ltda e a figura 3.1(b) mostra o cristal de L-cisteína crescido.



Figura 3.1: (a)L-cisteína cloridrato pó; (b) Cristal de L-cisteína HCl

3.2 Método de crescimento do cristal

As amostras foram crescidas pelo método de evaporação lenta. Esse método consiste basicamente em dissolver parte do soluto em um determinado solvente. Para acelerar o processo de dissolução coloca-se um agitador dentro do frasco que contém a solução e depois o recipiente é colocado em cima de uma plataforma que irá gerar um campo magnético e rotacionar o agitador, facilitando a mistura dos dois. Após dissolver o béquer é vedado e colocado sobre uma mesa em um local a temperatura ambiente de aproximadamente 25° C. Ao decorrer do tempo a água na solução vai sendo evaporada, a solução se torna supersaturada e a amostra cristaliza. O tempo para o processo ser finalizado varia de acordo com o material utilizado, quantidade de soluto e solvente.

Para obter se as amostras de L-cisteína HCl cristalizada demorou em torno de duas ou três semanas para cada amostra.

3.3 Espectroscopia Raman a temperatura ambiente

Por meio de um espectrômetro triplo modelo T6400 da Jobin Yvon – SPEX, Division d'Instruments S.A foram obtidos os espectros Raman da L-cisteína HCl. Nesse espectrômetro são acoplados um microcomputador, um sistema de microanálise e um sistema de detecção tipo CCD resfriado a nitrogênio líquido. O sistema é configurado para que fique com a geometria de retro-espalhamento(figura 3.2).

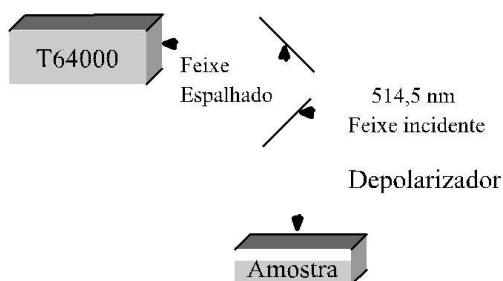


Figura 3.2: Espalhamento Raman na geometria de retro-espalhamento

Como fonte de excitação foi utilizado um laser de argônio, modelo Innova 70 da Coherent Inc., que emite na linha de 514,5nm e com a potência de 250 mW. O feixe do laser segue um caminho ótico composto por prismas, lentes, espelhos, polarizadores, rodadores de polarização e diafragmas, que são colocados em uma determinada posição para que o feixe que incide na amostra e o feixe espalhado fiquem praticamente paralelos. O laser é focalizado sobre a amostra com a precisão adequada a microanálise, contendo uma câmera ligada a um monitor e adaptada a um microscópio confocal Olympus BXF40.

Na última etapa, quando o feixe chega ao espectrômetro ele é analisado. Um mecanismo adequado permite a transmissão dos sinais coletados para um microcomputador. Esses dados formam a região entre 50 cm^{-1} e 3235 cm^{-1} do espectro Raman da amostra estudada, os quais foram transferidos para outro computador e analisados através dos *softwares* PeakFit, da SPSS Inc. e Origin, da OriginLab Corporation. Após todo este processo os dados obtidos puderam ser interpretados.



Figura 3.3: Espectrômetro Raman T64000 (a direita da figura)

4. *Propriedades vibracionais da L-Cisteína HCl*

Neste capítulo será classificado os modos normais do clorohidrato de L-cisteína a partir dos dados obtidos pelos espectros Raman. Para tal classificação foi utilizado como base artigos sobre o espectro da L-cisteína HCl. Alguns modos observados não constam no trabalho de referência e para estes modos foi feita uma tentativa de classificação a partir de estudos publicados sobre modos vibracionais em cristais de outros aminoácidos[8-11].

Na tabela 4 apresenta uma legenda dos possíveis tipos de vibrações encontrados, bem como o que significa para uma melhor compreensão das tabelas 4.1, 4.2,4.3,4.4 e 4.5.

Tabela 4: Legenda indicando o significado de cada abreviatura dos modos de vibrações.

Abreviatura	Significado
Str. sim.	Estiramento simétrico (Stretching)
Str. assim.	Estiramento simétrico (Stretching)
Sci	Tesoura (Scissor)
τ	Torção (Twist)
b	Dobramento (Bending)
r	Balanço (Rocking)
w	Sacudida (Wagging)

4.1.1 Região espectral entre 15 cm^{-1} a 650 cm^{-1}

A figura 4.1 mostra o espectro Raman da L-cisteína HCl a pressão e temperatura ambiente no intervalo entre 15 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . Nessa região foi encontrado 10 modos que estão listados na tabela 4.1.

Na região de menor número de onda geralmente encontramos os modos externos de vibração do cristal, chamados de vibração de rede. Neste trabalho os modos identificados como vibração de rede são aqueles localizados entre 70 cm^{-1} e 108 cm^{-1} . Para encontrar os outros modos de vibração foi feito uma comparação com outros trabalhos realizados sobre a L-cisteína HCl[6-7].

Tabela 4.1: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 15 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
1	70	rede
2	81	rede
3	108	rede
4	157	$\tau(\text{SH})$
5	194	
6	289	b(CCC)
7	355	$\tau(\text{NH}_3)$
8	388	
9	457	b(CCN)
10	526	r(CO ₂)
11	611	str(CS)

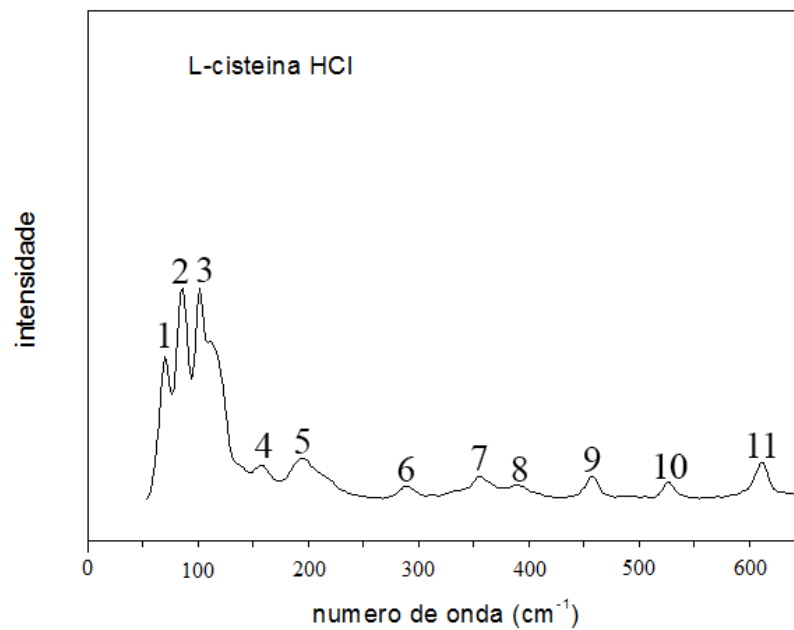


Figura 4.1: Espectro Raman do ácido L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 15 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

4.1.2 Região espectral entre 650 cm^{-1} a 1300 cm^{-1}

No intervalo espectral de 650 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} da L-Cisteína HCl foram encontrados 13 modos que estão visíveis na figura 4.2 e listados na Tabela 4.2. O modo 683 cm^{-1} corresponde a um estiramento str(CS) da ligação C-S. Os modos localizados em 739 e 1209 correspondem respectivamente a um rocking e uma torção do grupo CH_2 . Os modos 990 e 1059 rocking do grupo NH_3 .

Tabela 4.2: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-Cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 650 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
12	683	str(CS)
13	739	r(CH ₂)
14	777	b(CO ₂)
15	847	
16	869	str(CC)
17	929	b(SH)
18	990	r(NH ₃)
19	1059	r(NH ₃)
20	1111	
21	1140	b(CH)
22	1209	<i>t</i> (CH ₂)
23	1224	
24	1272	

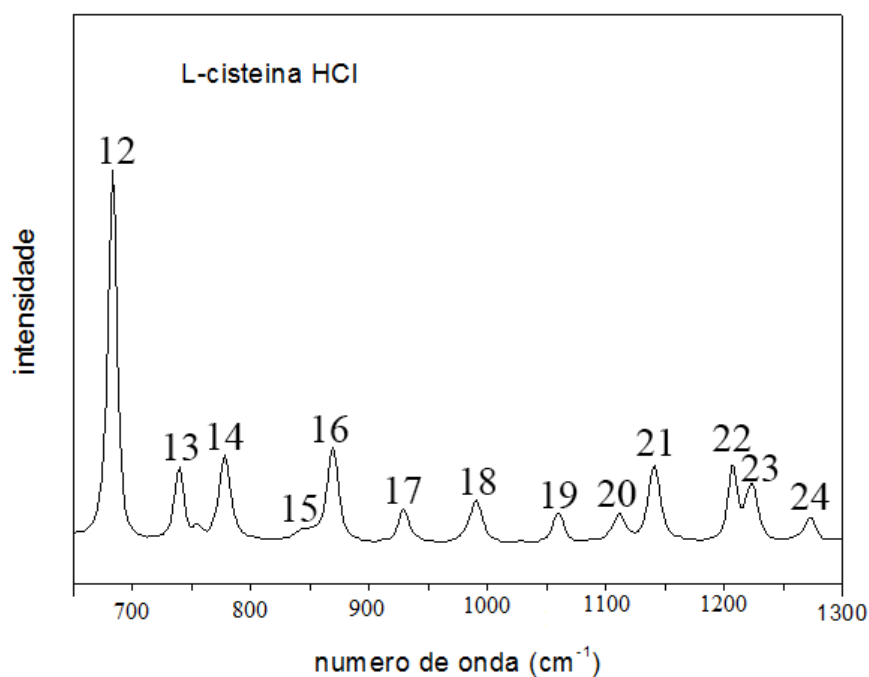


Figura 4.2: Espectro Raman L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 650 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

4.1.3 Região espectral entre 1300 cm^{-1} a 1950 cm^{-1}

No intervalo espectral de 1300 cm^{-1} a 1950 cm^{-1} foram encontrados 6 modos que estão visíveis na figura 4.3 e listados na tabela 4.3. Destes seis modos, três foram identificados. Os modos com valor de frequência (número de onda) 1403 e 1743 correspondem a vibração do grupo CO_2 sendo o primeiro estiramento simétrico e o segundo modo um estiramento assimétrico.

Tabela 4.3: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-Cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 1300 cm^{-1} e 1950 cm^{-1} .

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
25	1315	
26	1350	
27	1403	str. sim.(CO_2)
28	1428	
29	1579	b. assim.(NH_3)
30	1743	str. assim.(CO_2)

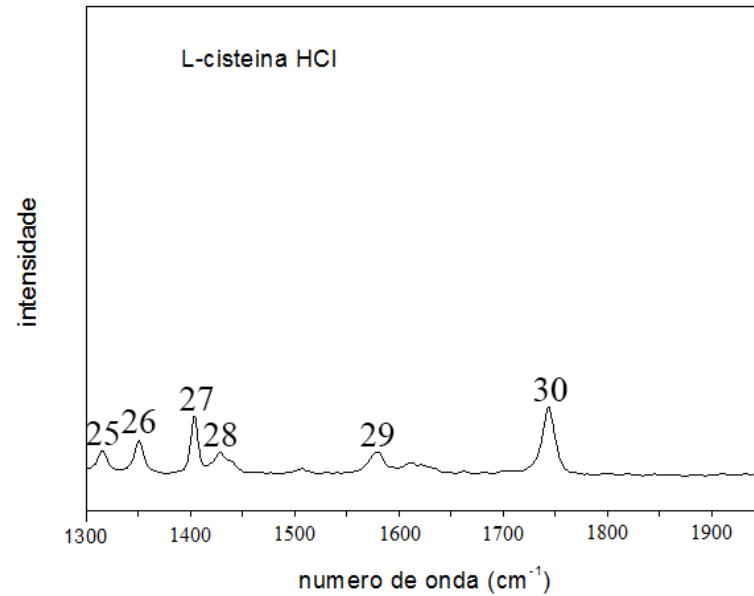


Figura 4.3: Espectro Raman L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 1300 cm⁻¹ e 1950 cm⁻¹.

4.1.4 Região espectral entre 1950 cm⁻¹ a 2600 cm⁻¹

No intervalo espectral de 1950 cm⁻¹ a 2600 cm⁻¹ foi encontrado 1 modo que está visível na figura 4.4 e listados na tabela 4.4. O modo de número de onda 2566 encontrado nessa região corresponde a uma vibração do grupo SH sendo classificado como estiramento.

Tabela 4.4: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-Cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 1950 cm⁻¹ e 2600 cm⁻¹.

Modo	Número de onda (cm ⁻¹)	Identificação
31	2566	str (SH)

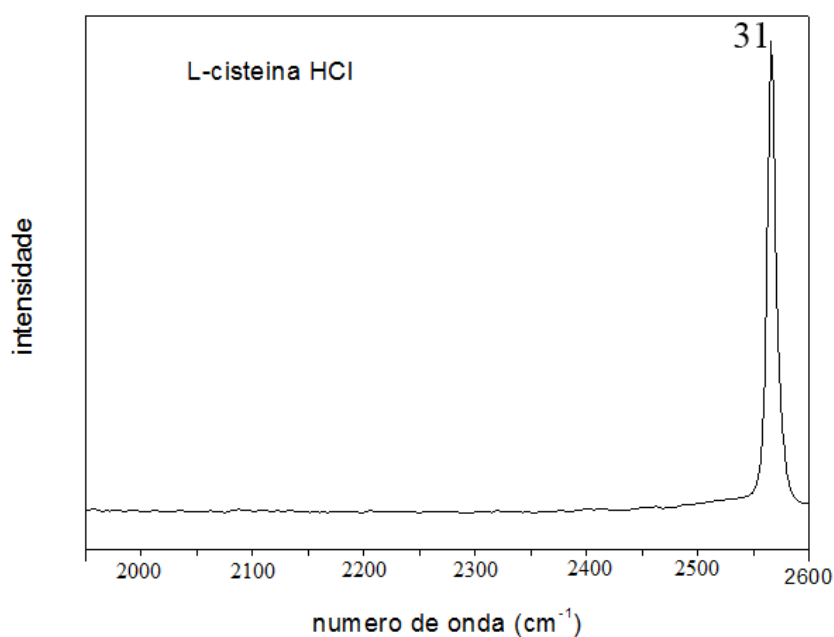


Figura 4.4: Espectro Raman L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 1950 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} .

4.1.5 Região espectral entre 2600 cm^{-1} a 3250 cm^{-1}

No intervalo espectral de 2600 cm^{-1} a 3250 cm^{-1} foram encontrados 2 modos que estão visíveis na figura 4.5 e listados na tabela 4.5. Os modos com valor de frequência (número de onda) 2947 e 2995 correspondem respectivamente a vibração do grupo CH e do grupo CH_2 sendo o primeiro estiramento e o segundo modo um estiramento assimétrico.

Tabela 4.5: Classificação dos modos de vibração Raman ativos da L-Cisteína HCl observados à temperatura ambiente no intervalo entre 2600 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
32	2947	str (CH)
33	2995	str. assim.(CH ₂)

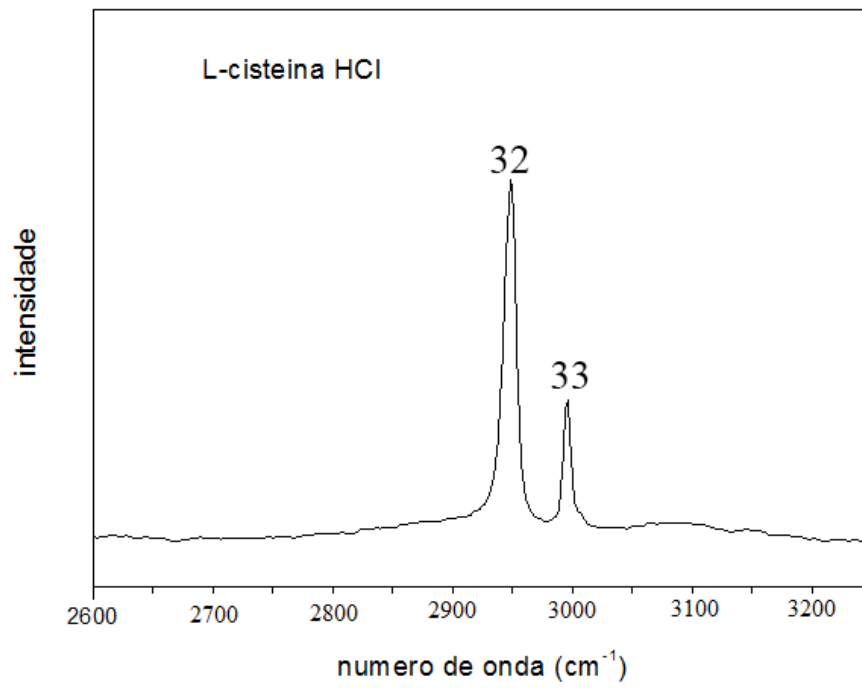


Figura 4.5: Espectro Raman L-cisteína HCl à temperatura ambiente na região espectral entre 2600 cm⁻¹ e 3250 cm⁻¹.

6 *Conclusões e Perspectivas*

Neste trabalho foi estudado o comportamento dos espectros Raman dos policristais do aminoácido L-cisteína HCL sob a condição de temperatura ambiente. A partir do experimento utilizando espectroscopia Raman foi possível identificar e classificar a maioria dos modos normais de vibração da L-cisteína HCL no intervalo entre 15 cm^{-1} até 3250 cm^{-1} possibilitando uma melhor compreensão do aminoácido utilizado.

Após esse estudo é possível utilizar esses resultados para um tipo de pesquisa ainda mais avançada onde ao invés de analisar o cristal sob condições ambientes poderemos verificar o que acontece quando variamos a temperatura e a pressão para talvez encontrar algum polimorfismo.

Referências Bibliográficas

- 1 ALLINGER, N.D. **Química orgânica**, 3ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, capítulo 6, 1983.
- 2 SMITH, E.; DENT, G. **Modern Spectroscopy: A Practical Approach**. [S.l.]: John Willey and sons, 2005.
- 3 PATAI, SAUL “**The chemistry of the thiol group**” Saul Patai, Ed. Wiley, London, 1974.
- 4 FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 2003.
- 5 CAMPBELL, MARY K. **Bioquímica**. 3º edição, Artmed, 2006.
- 6 AMABIS, JOSÉ MARINHO. **Biologia**. Volume 1. Editora Moderna.
- 7 PAUL M. DEWICK (2009). **Medicinal natural products: a biosynthetic approach**. John Wiley and Sons.
- 8 MOGGACH, S. A., ALLAN, D. R., MORRISON, C. A., S. PARSONS and SAWYER, L. **Acta Cryst. Section B**. 61, 58, (2005).
- 9 S. A. MOGGACH, W. G. MARSHALL and S. PARSONS. **Acta Cryst. Section B**. 62, 815, (2006).
- 10 CHÁVEZ, M. I. A. **Deposição e caracterização de filmes de SiO₂ crescidos pela técnica de PECVD a baixa temperatura. Dissertação (Mestrado)** — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- 11 FERNANDES, C. R. **Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspártico. Dissertação (Mestrado)** — Universidade Federal do Ceará, 2010.
- 12 KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 13 LONG, D. A. **The Raman Effect**. [S.l.]: John Willey and sons, 2002.