

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DANIEL MARCHESI DE CAMARGO NEVES

*Propriedades vibracionais e térmicas do  
aminoácido L-triptofano*

FORTALEZA

2011

DANIEL MARCHESI DE CAMARGO NEVES

*Propriedades vibracionais e térmicas do  
aminoácido L-triptofano.*

Trabalho de final de curso submetido à  
Coordenação do Curso de Graduação em  
Física da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito para obtenção do grau de  
Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso  
Cavalcante Freire

FORTALEZA

DEZEMBRO, 2011

DANIEL MARCHESI DE CAMARGO NEVES

*Propriedades vibracionais e térmicas do  
aminoácido L-triptofano.*

Esta monografia foi julgada para a obtenção do grau de Bacharel em Física, e aprovada em sua forma final pela Coordenação do Curso de Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/2011

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. José Alves Lima Júnior  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Marcos Antonio Araújo Silva  
Universidade Federal do Ceará - UFC

## *Agradecimentos*

A minha família, amigos e namorada, por terem me apoiado sempre que precisei e por estarem comigo nesta longa batalha que foi o curso de graduação;

Ao professor Dr. Paulo de Tarso, por ter me orientado neste trabalho;

A todos os professores e funcionários do departamento, em especial ao Prof. Dr. Antonio Gomes de Sousa Filho, por ter me dado a possibilidade de participar de importantes eventos científicos, e com isto, me estimulado a seguir no curso de física;

Ao Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva e o Dr. José Alves Lima Júnior, por aceitarem participar da banca examinadora;

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado aos projetos de pesquisa aos quais participei.

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

## ***Resumo***

Neste trabalho, investigou-se a amostra do pó do aminoácido L-triptofano à temperatura ambiente usando-se das técnicas de espectroscopia FT-Raman e FT-Infravermelho e análise térmica por DSC. A técnica FT-Raman foi feita no intervalo espectral de 20 à 3500  $cm^{-1}$  e a FT-Infravermelho no intervalo de 400 à 3500  $cm^{-1}$  onde foram observados, respectivamente 61 e 57 modos normais de vibração, e posteriormente, classificados por tentativa baseando-se em estudos já realizados com o L-triptofano e outros aminoácidos. De forma complementar, também foi realizado o experimento de análise térmica por DSC com a finalidade de observar as propriedades térmicas do aminoácido. Este experimento, mostrou a estabilidade térmica do aminoácido L-triptofano e até sua temperatura de decomposição (538,3K), não foram observados eventos associados à transição de fase do aminoácido.

# *Sumário*

## **Lista de Figuras**

## **Lista de Tabelas**

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS DO TRABALHO</b> .....	13
2.1 O efeito Raman .....	13
2.1.1 A explicação do efeito Raman .....	13
2.1.2 Teoria Clássica do espalhamento Raman .....	14
2.2 A absorção no infravermelho .....	17
2.2.1 Introdução .....	17
2.2.2 O modelo quântico do oscilador Harmônico.....	18
2.2.3 O processo de absorção da radiação infravermelha. ....	19
2.3 Análise Térmica. ....	21
2.3.1 Introdução .....	21
2.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). ....	22
2.3.3 Termogravimetria (TG).....	23
2.4 Modos normais de vibração .....	24
2.4.1 Introdução .....	24
2.4.2 Classificação dos tipos de movimentos vibracionais. ....	25
<b>3 AMINOÁCIDOS</b> .....	27
3.1 Classificação dos aminoácidos segundo seus grupos R .....	28
3.1.1 Grupos R alifáticos ou apolares: .....	28
3.1.2 Grupos R aromáticos.....	29
3.1.3 Grupos R não-carregados:.....	30
3.1.5 Grupos R negativamente carregados (ácidos) :.....	31
3.2 O aminoácido triptofano.....	32
<b>4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	34
4.1 Análise Térmica .....	34

4.2 Espectroscopia Raman .....	35
4.2.1 Espectroscopia Raman Convencional .....	35
4.2.2 Espectroscopia FT-Raman .....	36
4.3 Espectroscopia FT-Infravermelho .....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>39</b>
5.1 Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	39
5.2 Espectroscopia FT-Raman .....	40
5.2.1 Região Espectral de 20 a 300 $cm^{-1}$ .....	40
5.2.2 Região Espectral de 300 a 700 $cm^{-1}$ .....	42
5.2.3 Região Espectral de 700 a 1600 $cm^{-1}$ .....	43
5.2.4 Região Espectral de 2800 a 3500 $cm^{-1}$ .....	46
5.3 Espectroscopia FT-Infravermelho .....	48
5.3.1 Região Espectral de 400 a 1000 $cm^{-1}$ .....	49
5.3.2 Região Espectral de 1000 a 2000 $cm^{-1}$ .....	51
5.3.3 Região Espectral de 2000 a 3500 $cm^{-1}$ .....	53
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>56</b>
<b><i>Referências Bibliográficas</i> .....</b>	<b>57</b>



## *Lista de Figuras*

Figura 2.1: Representação esquemática do efeito Raman em seus 3 processos, da esquerda à direita: espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes [20].	14
Figura 2.2: As linhas inteiras mostram a curva de energia potencial e os níveis de energia ocupáveis por uma molécula diatômica. Já as linhas pontilhadas mostram um potencial harmônico quântico e seus níveis energéticos ocupáveis, para efeito de comparação [7].	19
Figura 2.3: Representação da interação do infravermelho com uma molécula diatômica, que entra em ressonância com a vibração molecular e é absorvido. Da esquerda para a direita: (a) antes da absorção da radiação; (b) após a absorção da radiação [7].	21
Figura 2.4: Representação esquemática das técnicas de análise térmica [4].	22
Figura 2.5: Representação pictográfica de alguns modos vibracionais [21].	26
Figura 3.1: (a) representação da forma genérica tridimensional de um $\alpha$ -aminoácido; (b) representação de um aminoácido em suas formas isoméricas levógena (L) e destrógena (D).	27
Figura 3.2: Representação de um aminoácido no seu estado “normal” e na sua forma ionizada ou <i>zwitterion</i> [24].	28
Figura 3.3: Exemplos de aminoácidos apolares; (a) Isoleucina; (b) Valina; (c) Metionina.	29
Figura 3.4: Exemplos de aminoácidos aromáticos; (a) Tirosina; (b) Triptofano; (c) Fenilalanina.	29
Figura 3.5: Exemplos de aminoácidos não-carregados; (a) Asparagina; (b) Cisteína; (c) Glutamina.	30
Figura 3.6: Exemplos de aminoácidos positivamente carregados; (a) Arginina; (b) Histidina; (c) Lisina.	31
Figura 3.7: Exemplos de aminoácidos negativamente carregados; (a) Ácido aspártico; (b) Ácido glutâmico.	31
Figura 3.8: representação espacial e estrutural do aminoácido triptofano [23].	32
Figura 4.1: Equipamento DSC 204F1 da empresa Netzsch [18].	34
Figura 4.2.: (a) Representação esquema simplificada do espectrômetro Raman; (b) Representação do sistema de análise Raman, com o aparelho de espectroscopia Raman T64000, da empresa Jobin Yvon, ao centro da figura [11].	36
Figura 4.3: Espectrômetro FT-Raman que é acoplado ao VERTEX 70, da empresa BRUKER OPTICS [11].	37
Figura 5.1: Análise DSC do aminoácido L-triptofano.	39
Figura 5.2: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 20 a 300 $cm^{-1}$ .	41

Figura 5.3: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 300 a 700 $cm^{-1}$ .....	42
Figura 5.4: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 700 a 1700 $cm^{-1}$ .....	45
Figura 5.5: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2800 a 3500 $cm^{-1}$ .....	47
Figura 5.6: Espectro IR do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 400 a 1000 $cm^{-1}$ . .....	50
Figura 5.7: Espectro IR do L-triptofano a temperatura ambiente no intervalo espectral de 1000 a 2000 $cm^{-1}$ .....	52
Figura 5.8: Espectro IR do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2000 a 3500 $cm^{-1}$ .....	54

## *Lista de tabelas*

Tabela 5.1: Classificação dos modos vibracionais, pela técnica de espectroscopia FT -Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 20 a 300 $cm^{-1}$ .....	41
Tabela 5.2: Classificação dos modos vibracionais, pela técnica de espectroscopia FT -Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 300 a 700 $cm^{-1}$ .....	43
Tabela 5.3 Classificação dos modos vibracionais, pela técnica de espectroscopia FT -Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 700 a 1700 $cm^{-1}$ .....	45
Tabela 5.4 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia FT -Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2800 a 3500 $cm^{-1}$ ..	47
Tabela 5.5 Tabela comparativa dos modos vibracionais equivalentes nas técnicas FT-Raman e FT-IR no intervalo espectral de 400 a 3500 $cm^{-1}$ .....	48
Tabela 5.6 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia IR, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 400 a 1000 $cm^{-1}$ .....	51
Tabela 5.7 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia IR, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 1000 a 2000 $cm^{-1}$ .....	53
Tabela 5.8 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia IR, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2000 a 3500 $cm^{-1}$ .....	55

# 1 INTRODUÇÃO

Os aminoácidos, além de serem as estruturas primárias das cadeias polipeptídicas formadoras de macromoléculas protéicas, constituintes principais da estrutura corporal dos seres vivos, possuem inúmeras funções biológicas essenciais, sendo componentes indispensáveis em inúmeros processos bioquímicos que permitem o funcionamento saudável e regular das estruturas biológicas vivas. No caso do aminoácido L-triptofano, que será investigado neste trabalho, são inúmeras as funções biológicas desempenhadas por ele, dentre as principais estão as desempenhadas no controle de distúrbios neuroquímicos relacionados à serotonina, como a depressão e o transtorno obsessivo compulsivo (TOC), uma vez que a serotonina é sintetizada a partir do processo de hidroxilase da molécula de triptofano.

A investigação das propriedades vibracionais, com a intenção de caracterizar os modos vibracionais das moléculas de aminoácido, fornece informações de grande valor a respeito da conformação molecular e às ligações de hidrogênio da molécula, e com estas informações, tem-se, entre outras coisas, a possibilidade de se investigar a formação de estruturas cristalinas diversas, os chamados polimorfismos. Ao mesmo tempo, as investigações feitas por análise térmica, permitem-nos obter informações importantes de propriedades físicas dos cristais do aminoácido, como seu nível de estabilidade quando sob condições de temperaturas baixas ou altas, assim como a identificação de possíveis processos de transição de fase do material.

Neste trabalho, serão feitas investigações de propriedades vibracionais à temperatura ambiente do aminoácido L-triptofano, através das técnicas de espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) e Infravermelho, e de suas propriedades térmicas em altas temperaturas utilizando-se da técnica de análise térmica DSC.

No segundo capítulo do trabalho, serão tratados os aspectos teóricos que permitam entender o funcionamento das técnicas utilizadas neste trabalho, como a explicação do efeito Raman, o processo de absorção da radiação infravermelha pela

amostra com a explicação do modelo do oscilador harmônico quântico e a influência da variação do momento de dipolo, o mecanismo das técnicas de análise térmica e os princípios e classificações das vibrações moleculares.

No terceiro capítulo serão abordados conceitos e classificações de vários tipos de aminoácidos e posteriormente, algumas informações importantes a respeito das características e utilidades do triptofano serão também abordadas.

No quarto capítulo serão discutidos os procedimentos experimentais do trabalho, como a caracterização e explicação do funcionamento dos equipamentos utilizados para as obtenções dos resultados experimentais.

No quinto capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas medições experimentais feitas pelas técnicas de espectroscopia FT Raman e Infravermelho à temperatura ambiente e análise térmica.

E por último, no capítulo 6, serão expostas as conclusões obtidas pelo trabalho, assim como as perspectivas que este poderá abrir às investigações complementares a respeito do aminoácido aqui estudado.

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS DO TRABALHO

### 2.1 O efeito Raman

#### 2.1.1 A explicação do efeito Raman

A interação da luz com a matéria, através da refração, é um fenômeno conhecido e estudado há muitos séculos por cientistas como Willebrord Snel van Royen (Snell) e René Descartes, tendo eles formulado a lei óptica da refração da luz. Posteriormente, quando se passou a estudar mais a fundo os fenômenos ondulatórios da luz, a percepção da luz como uma onda eletromagnética deu um aparato teórico à descrição do comportamento desta interação matéria-luz. Então, mais recentemente com a evolução tecnológica e o surgimento da mecânica quântica como uma nova ciência capaz de explicar com mais exatidão o comportamento de partículas subatômicas, a ciência evoluiu para a tentativa de se extrair informações dos materiais baseado nos padrões de difração destes na luz que interagia com eles, podendo, assim, extrair informações de propriedades químicas e físicas com este procedimento [18].

Foi neste contexto que o físico indiano C. V. Raman (1928), através de estudos experimentais desta interação luz-matéria descobriu o que chamamos de efeito Raman [11].

Viu-se que, quando uma luz monocromática de frequência  $\omega_I$  interage com uma amostra, sofrendo nesta interação um espalhamento, tendo como resultado desta interação três possibilidades:

1ª A luz espalhada tem frequência  $\omega_S$  menor que  $\omega_I$ .

2ª A luz espalhada tem frequência  $\omega_S$  maior que  $\omega_I$ .

3ª A luz espalhada tem frequência  $\omega_S$  igual a  $\omega_I$ .

No 1º caso, a interação do fóton com a matéria foi um processo de transmissão de energia para os átomos, e esta transmissão ocasionou na perda de frequência da luz espalhada. Temos com isto um fenômeno chamado espalhamento inelástico Raman Stokes. No 2º caso, a interação foi tal que o fóton absorveu energia da matéria e esta absorção foi traduzida em ganho de frequência da luz espalhada, caracterizando-se, desta forma o efeito de espalhamento inelástico Raman Anti-Stokes. No 3ª caso, houve apenas um processo de espalhamento da luz, sem que houvesse transmissão ou absorção de energia pelo fóton, o que caracteriza o espalhamento elástico Rayleigh [2].

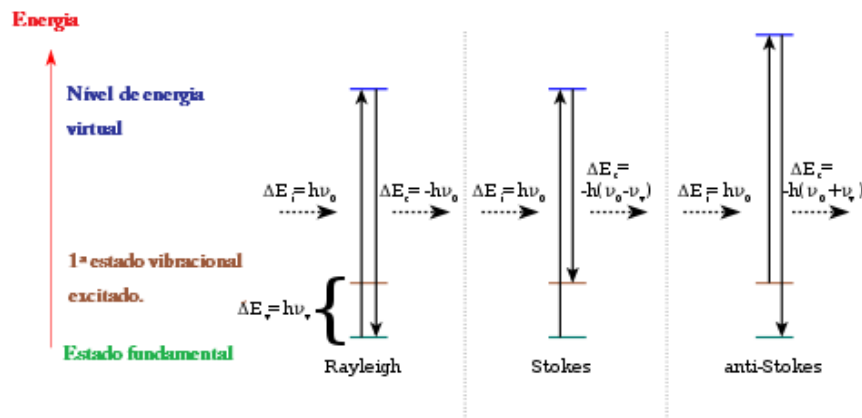


Figura 2.1: Representação esquemática do efeito Raman em seus 3 processos, da esquerda à direita: espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes [20]

### 2.1.2 Teoria Clássica do espalhamento Raman.

A teoria clássica do espalhamento Raman, apesar de incompleta e incapaz de tratar todos os detalhes fenômenos de espalhamento Raman, fornece uma ferramenta importantíssima no estudo de muitos casos de interesse científico, em especial nos casos em que se estuda a dependência de frequência e em alguns aspectos particulares de

regras de seleção [2], de tal modo que fornece aparato teórico suficiente ao trabalho desenvolvido nesta monografia, sem que haja a necessidade de recorrer a explicações mais avançadas da Teoria Quântica do Espalhamento Raman.

A radiação eletromagnética incidente, segundo a teoria eletromagnética clássica, induz momentos dipolo elétrico e magnético oscilantes nas moléculas da amostra que interage com a radiação, e estes campos, por sua vez dão origem à radiação espalhada.

A polarizabilidade que é induzida por um campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação incidente é dada pela equação:

$$\vec{P} = \vec{P}^1 + \vec{P}^2 + \vec{P}^3 \quad (2.1)$$

Onde

$$\vec{P}^1 = \alpha_1 \cdot \vec{E} \quad (2.2)$$

$$\vec{P}^2 = \frac{1}{2} \alpha_2 \cdot \vec{E}^2 \quad (2.3)$$

$$\vec{P}^3 = \frac{1}{3} \alpha_3 \cdot \vec{E}^3 \quad (2.4)$$

Em que os  $\alpha$  são tensores de polarizabilidade da molécula, que são funções do estado de vibração das moléculas [1,2]. No caso, pode-se sem grandes perdas desprezar as constantes de ordens maiores e tratar o problema em primeira ordem, que fornece uma equação de polarizabilidade mais simples:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$



Tem-se então o vetor de polarização, que é de forma geral uma função dependente da frequência de vibração molecular da molécula em que foi induzida a polarização [2].

Uma vez que o campo elétrico de uma luz incidente que oscila a uma frequência  $\omega_0$  é dada por :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi\omega_0 t \quad (2.6)$$

A equação (2.5) ficará :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cdot \cos 2\pi\omega_0 t \quad (2.7)$$

Baseando-se no fato de que o sistema considerado é uma molécula que possui liberdade no movimento vibracional, mas não pode realizar o movimento rotacional, pode-se expandir as componentes do tensor de polarizabilidade em uma série de Taylor com respeito às coordenadas normais de vibração, associadas às frequências vibracionais das moléculas, denominadas, respectivamente de  $Q$  e  $\omega$ . Temos assim:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.8)$$

A fim de simplificar os cálculos, podem-se negligenciar, sem perdas significativas, os termos de 2ª ordem e superiores, e assim tem-se a equação:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (2.9)$$

Então, uma vez que  $Q_k$  é dado por:

$$Q_k = Q_{k_0} \cos (\omega_k t + \delta_k) \quad (2.10)$$

Onde  $\delta_k$  é o fator de fase, a combinação dos resultados (2.7), (2.9) e (2.10), associados à utilização de artifícios trigonométricos de simplificação [neste caso utiliza-se da propriedade trigonométrica:  $\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ ], e usando-se também a simplificação de notação  $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 = \alpha'_{kj}$ , tem-se a equação de polarizabilidade:

$$\vec{P} = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \alpha'_{kj} E_0 Q_{k_0} \{ \cos[(\omega_k + \omega_0) + \delta_k] t + \cos[(\omega_k - \omega_0) - \delta_k] t \} \quad (2.11)$$

Fornecendo a equação de um dipolo elétrico que vibra em 3 componentes de frequência:  $\omega_0$ ,  $\omega_0 - \omega_k$  e  $\omega_0 + \omega_k$ . A componente de frequência  $\omega_0$  está associada ao processo de espalhamento Rayleigh, a  $\omega_0 - \omega_k$  ao espalhamento Raman Stokes e a  $\omega_0 + \omega_k$  ao espalhamento Anti-Stokes [1, 2]. Então, uma vez que o segundo e terceiro termo da equação estão correlacionados à derivada 1ª do tensor polarizabilidade, se esta derivada for nula, isso implica também na anulação do 2º e 3º termos, e nesta condição, não há efeito Raman. Logo, esta equação nos leva à conclusão de que a existência do efeito Raman na interação está associada a não-nulidade da derivada do tensor polarizabilidade, tomando-se o caso da posição de equilíbrio.

## 2.2 A absorção no infravermelho

### 2.2.1 Introdução

Nos sistemas envolvendo ligações atômicas e moleculares, tem-se um sistema de interação molecular que não pode mais ser tratada classicamente, e por este motivo, sua descrição teórica é tratada do ponto de vista da mecânica quântica. O potencial de interação entre as moléculas e átomos é normalmente um poço de potencial do tipo

Lennard-Jonnes, que nos intervalos de baixas energias, onde ocorrem os processos analisados pela espectroscopia vibracional, este potencial pode ser aproximado a um potencial harmônico. Por isto, a compreensão do sistema de oscilador harmônico quântico nos dá um aparato teórico satisfatório para a compreensão dos processos estudados na absorção de radiação por parte das moléculas analisadas pelas técnicas de espectroscopia de absorção, como é o caso do infravermelho. Logo, nesta parte do trabalho, será explicado o modelo teórico do oscilador harmônico quântico e, posteriormente, o processo de absorção da radiação infravermelha pela molécula e sua dependência da variação do momento dipolo da mesma.

### 2.2.2.O modelo quântico do oscilador Harmônico

No modelo do oscilador harmônico quântico, a energia de vibração da molécula tem variação quantizada, isto significa que os intervalos de energia acessíveis às vibrações moleculares não podem variar continuamente, mas terão valores discretos, que para uma molécula diatômica, são dados por:

$$E_{vib.} = (n + 1/2) h\nu_m \quad (2.11)$$

Onde  $\nu_m$  é a frequência de vibração molecular e  $n = 0, 1, 2..$

Quando um fóton de energia  $h\nu_f$  interage com uma molécula diatômica e é absorvido, esta molécula sofre uma transição no seu estado energético inicial  $E_i$  para um outro estado  $E_j$ , dado pela equação:

$$h\nu_f = E_j - E_i = \Delta E_m \quad (2.12)$$

Em que  $\Delta E_m$  é a energia necessária para que ocorra na molécula a transição de um nível energético para o outro. Considerando-se o caso de 2 níveis energéticos vizinhos  $n$  e  $n+1$ , tem-se, a partir de (2.11) que:

$$\Delta E_m = [(n + 3/2) - (n + 1/2)]h\nu_m = h\nu_m \quad (2.13)$$

E combinando as equações (2.13) e (2.12), tem-se que:

$$\nu_m = \nu_f \quad (2.14)$$

E esta igualdade tem como significado de que, para que ocorra a absorção do fóton pela molécula, elevando seu estado energético para um nível superior, a frequência da radiação do fóton emitido deve ser igual, portanto, estar em ressonância, com a frequência de vibração da molécula. Do mesmo modo, a variação negativa de um nível energético da molécula faz com que a mesma emita um fóton de igual frequência do que foi absorvido para se variar positivamente de um estado ao outro [3, 7].

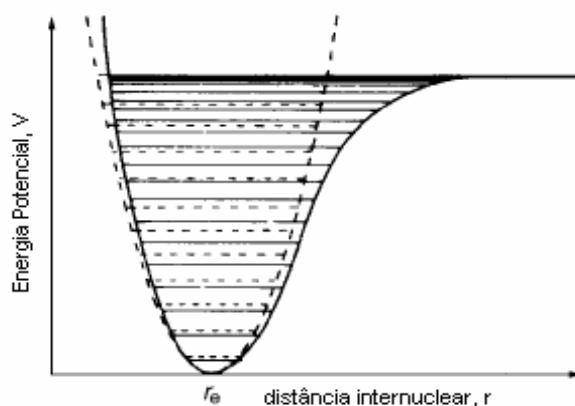


Figura 2.2: As linhas inteiras mostram a curva de energia potencial e os níveis de energia ocupáveis por uma molécula diatômica. Já as linhas pontilhadas mostram um potencial harmônico quântico e seus níveis energéticos ocupáveis, para efeito de comparação [7].

### 2.2.3 O processo de absorção da radiação infravermelha.

A radiação infravermelha que penetra numa amostra, é absorvida pelas moléculas somente para as frequências em que a radiação incidente é igual a frequência

de vibração das moléculas contidas na amostra, ocorrendo, com esta absorção, um aumento de sua energia de vibração. Logo, ao analisar a radiação que emerge da amostra, a constatação da ausência de contribuições de determinadas frequências em relação à luz incidente fornece as informações de quais foram as frequências absorvidas pelas moléculas, portanto, isto nos dá os modos vibracionais da mesma.

A intensidade da absorção do fóton pela molécula está intimamente associada a variação do momento de dipolo da molécula, que é causada pela vibração da própria molécula. Ocorre que o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente exerce uma força que tende a induzir a vibração do momento de dipolo da molécula na mesma frequência da radiação incidente, logo, nas frequências onde o núcleo e momento de dipolo oscilam simultaneamente, ocorrerá uma mudança do momento de dipolo da molécula e, desta forma, o fóton de mesma frequência é absorvido com facilidade, aumentando, portanto a energia de vibração do núcleo da molécula. Caso ocorra o contrário, ou seja, se o momento dipolo não sofrer variação durante a vibração da molécula, não há absorção do fóton, portanto, não ocorre alteração na energia vibracional do núcleo. Portanto, a regra básica para que ocorra absorção de radiação infravermelha pela molécula é que a radiação molecular deva produzir uma variação do momento de dipolo da molécula.

Um dos motivos de se utilizar a radiação infravermelha para o processo de espectroscopia é que, para muitas substâncias orgânicas, suas frequências de vibração molecular equivalem ao espectro de frequência da radiação infravermelha, tornando, portanto, a técnica eficiente para obtenção da informação dos modos vibracionais destas moléculas [7].

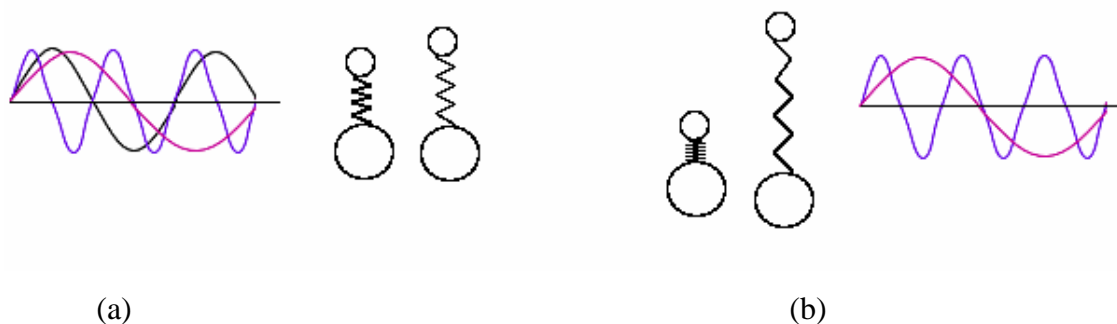


Figura 2.3: Representação da interação do infravermelho com uma molécula diatômica, que entra em ressonância com a vibração molecular e é absorvido. Da esquerda para a direita: (a) antes da absorção da radiação; (b) após a absorção da radiação [7].

## **2.3 Análise Térmica.**

### **2.3.1 Introdução**

A análise térmica, cuja definição é adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM), consiste em um grupo de técnicas de monitoramento em função da temperatura ou tempo de exposição, de propriedade física ou química de uma substância enquanto sua temperatura é submetida a uma variação controlada sob uma condição de pressurização pré-estabelecida. Dentre várias técnicas específicas com aplicações científicas e tecnológicas diversas, como por exemplo na investigação de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, argilas, minerais, metais e ligas entre muitos outros, discutiremos especificamente 2 métodos térmicos, os quais serão utilizados na investigação que se fará neste trabalho: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e a Termogravimetria (TG).

Na figura abaixo, tem-se uma representação esquemática de algumas das principais técnicas de análise térmica [4].

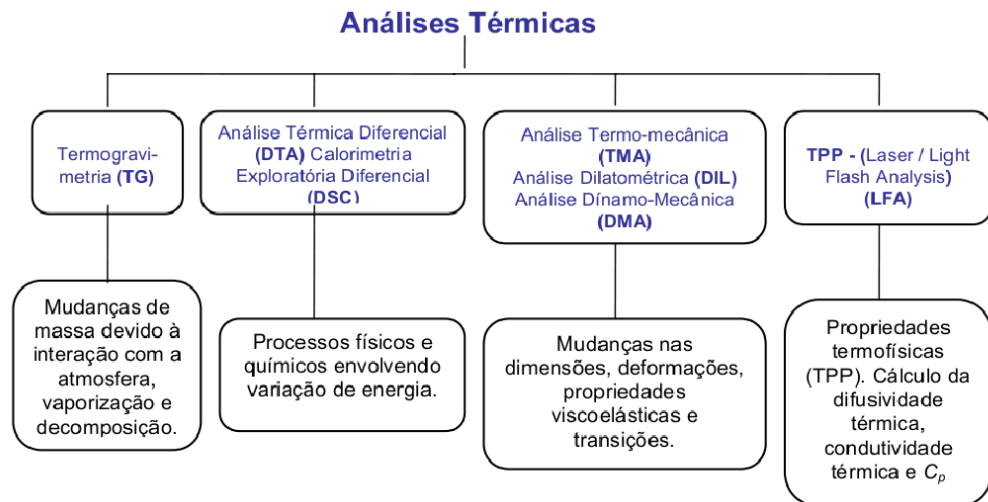


Figura 2.4: Representação esquemática das técnicas de análise térmica [4].

### 2.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

A DSC, por definição, é a técnica de medição da variação de energia fornecida à substância que se está se investigando, ao material de referência que obedece a uma função temporal ou térmica, enquanto o material e a substância são submetidos a uma variação programada de temperatura. O propósito do desenvolvimento da técnica DSC foi de compensar as dificuldades encontradas no método DTA, ao criar um equipamento que quantifica a energia envolvida nas reações observadas. A medição do DSC fornece uma curva que é uma evolução temporal da taxa de fluxo de calor que foi entregue à amostra utilizada. A área do pico deste gráfico é diretamente proporcional à variação da entalpia do evento estudado, que é um dado bastante relevante a respeito da termodinâmica do evento investigado. A aplicação da técnica, entre muitas outras é feita em: catálises, alívio de tensões, análises de copolímeros e blendas, capacidade calorífica e térmica, determinação de pureza dos materiais, diagramas de fase, etc [4].

### 2.3.3 Termogravimetria (TG)

A técnica de termogravimetria consiste na medição da mudança de massa de uma substância em função de sua temperatura sob uma condição atmosférica controlada. Esta variação pode tanto ser resultado de transformações físicas (evaporação, sublimação, condensação) quando de caráter químico (oxidação, decomposição, etc). As curvas de TG são obtidas empiricamente e estão diretamente relacionadas à amostra e ao tipo de equipamento utilizado na verificação experimental.

Ainda em relação às curvas, para obter-se uma melhor comparação de valores, temos a variação função do percentual de massa em função da temperatura, ao invés de se trabalhar com a massa total, o que facilita a representação em curvas de base normalizada [4].

A técnica pode ser de três formas: isotérmica, semi-isotérmica ou dinâmica. Na variação isotérmica a variação da amostra ocorre a uma temperatura constante. Na semi-isotérmica, o aquecimento da amostra é feito a uma massa constante a cada intervalo de aumento térmico. Já no caso da termogravimetria dinâmica, a amostra é aquecida a uma temperatura pré-determinada preferencialmente a uma velocidade constante [4].

Dentre as muitas aplicações científicas e tecnológicas desta técnica, estão: calcinação e torrefação de minerais, decomposição de materiais explosivos, curvas de adsorção e desadsorção, destilação e evaporação de líquidos, determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas, etc [4].



## 2.4 Modos normais de vibração

### 2.4.1 Introdução

Um átomo, descrito em um sistema coordenadas cartesianas de 3 dimensões espaciais, tem a possibilidade de movimento nas três dimensões, considerando-se este como livre no espaço e sem influências de forças ou barreiras que limitem seu movimento. Logo, quando tratamos de um sistema com  $N$  átomos de movimento livre, dizemos que este sistema tem grau de liberdade igual a  $3N$ . Neste caso específico em que tratamos átomos que não sofrem qualquer forma de interferência em seus movimentos, o grau de liberdade em seu movimento equivale ao grau de liberdade de sua vibração, uma vez que a vibração em si é um tipo de movimento. Quando tratamos de moléculas, que nada mais são que átomos ligados entre si por interações de forças, a relação de vínculo entre os átomos que compõem a molécula restringe seus movimentos vibratórios. No caso em que consideramos uma molécula não linear, 3 graus de liberdade da molécula equivalem a seu movimento translacional em torno do seu centro de massa, enquanto outros 3 graus correspondem 3 possíveis movimentos rotacionais em torno do centro de massa da molécula, logo, esta molécula tem  $3N-6$  graus de liberdade vibracionais. No caso de uma molécula linear, haverá também uma restrição de 3 graus de liberdade do movimento translacional, mas como não há rotação em torno do eixo intermolecular, o movimento rotacional terá restrição no movimento vibracional igual a 2, o que nos dá um total de  $3N-5$  graus de liberdade vibracional para o caso de uma molécula de estrutura geométrica linear. Estes graus de liberdade de vibração representam os chamados modos normais de vibração, que são movimentos de oscilação vibracional aproximadamente harmônicos em torno de um ponto de equilíbrio, que possuem independência entre si [3,11,18].

### 2.4.2 Classificação dos tipos de movimentos vibracionais.

As moléculas, por possuir geometria e forças intermoleculares de intensidade próprias, apresentam 2 tipos básicos de movimentos vibracionais, onde estes também são divididos em subtipos de movimentos. São estes os modos *stretching* (do inglês, significa “estiramento”) e *bending* (também do inglês, significa dobramento).

Os movimentos do tipo *stretching* são caracterizados por movimentos vibracionais periódicos de relaxamento e estiramento entre os átomos que compõem a molécula. Este movimento, por sua vez, está subdividido em dois subgrupos que são:

#### a) Movimento de modo simétrico

Neste movimento os dois átomos das extremidades da molécula movem-se em fase para dentro e para fora do plano molecular.

#### b) Movimento de modo assimétrico

Neste caso, um dos átomos se movimenta para fora do plano, enquanto o outro realiza um movimento para dentro do plano, movimentando-se de forma alternada.

Já no caso dos movimentos do tipo *bending*, as vibrações ocorrem na direção perpendicular à ligação entre os átomos em uma molécula. Este movimento, é dividido em 4 subgrupos, que são:

#### a) *Scissoring* (ou corte)

Este movimento ocorre na direção da mudança angular, mas com os átomos mantendo-se no mesmo plano;

#### b) *Wagging* (ou balanço)

Neste caso, os movimento dos átomos ocorre para cima e para baixo do plano, mas não há mudança do angular entre as ligações;

**c) *Twisting* (ou torção)**

Movimento análogo ao wagging, mas que neste caso, porém, possui diferença de fase entre os átomos que estão em movimento;

**d) *Rocking* (ou oscilação)**

Neste caso, os átomos oscilam em fase no mesmo plano.

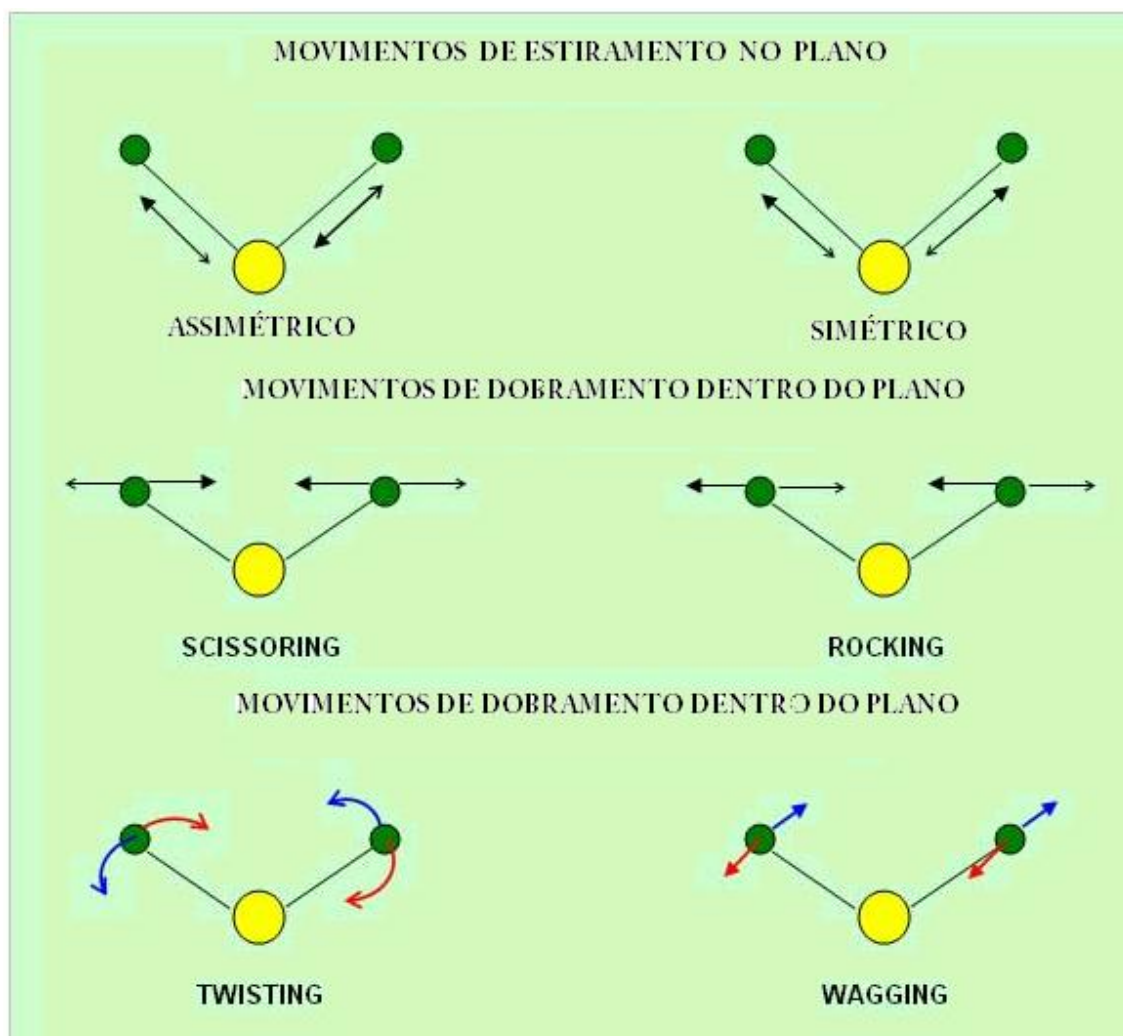


Figura 2.5: Representação pictográfica de alguns modos vibracionais [21].

### 3 AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos são micromoléculas de grandíssima importância para os seres vivos. São eles as subpartes das macromoléculas de proteína, que desempenham diversas funções vitais nas constituições biológicas dos organismos vivos. Estas pequenas estruturas, compostas, em sua configuração mais elementar (também chamada de  $\alpha$ -aminoácido), por um átomo de carbono central ligado a uma carboxila, um agrupamento amina, um átomo de hidrogênio e um grupo radical, denominado de R. O arranjo tetraédrico dos grupos  $\alpha$ -aminoácido tem uma estrutura geométrica assimétrica, onde esta assimetria gera a formação de compostos chamados de isômeros ópticos, que são moléculas com a mesma composição molecular, mas que espacialmente são uma a imagem da outra, sendo uma levógena (L) e outra destrógena (D). Apesar de existirem vários tipos de aminoácidos, apenas 20 deles são partes da constituição de proteínas, sendo que em todos os casos, as proteínas são formadas por aminoácidos de geometria levógena [5, 6].

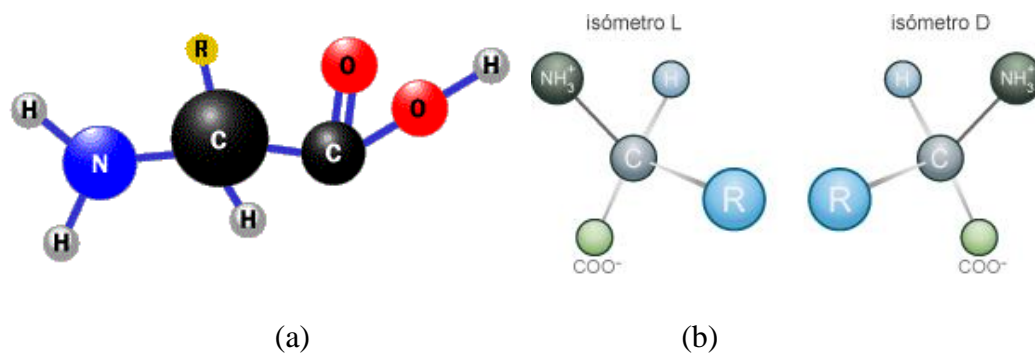


Figura 3.1: (a) representação da forma genérica tridimensional de um  $\alpha$ -aminoácido; (b) representação de um aminoácido em suas formas isoméricas levógena (L) e destrógena (D).

Entre os aminoácidos, o grupo R é o fator de diferenciação entre eles. O radical associado ao aminoácido dá singularidade às propriedades elétricas, estruturais, tamanho e em sua solubilidade em água. Quando estão sob um ambiente de pH neutro ou na sua forma sólida cristalizada, encontram-se na forma de íon bipolar conhecida

como *zwitterions*, onde ocorre uma desprotonação do grupo amina ( $NH_3^+$ ) e protonação do grupo carboxila ( $-COO^-$ ) [5, 6].

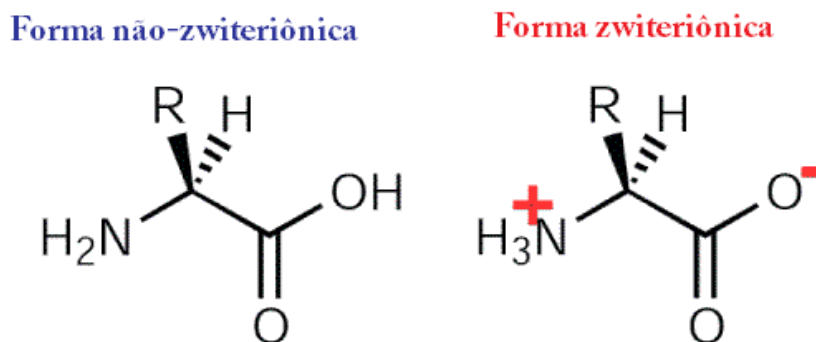


Figura 3.2: Representação de um aminoácido no seu estado “normal” e na sua forma ionizada ou *zwitterion*[24].

### 3.1 Classificação dos aminoácidos segundo seus grupos R

Baseado nas propriedades dos grupos R, em especial a suas características de polaridade, podemos agrupar os aminoácidos em 5 subclasses que são [6].:

#### 3.1.1. Grupos R alifáticos ou apolares:

São grupos hidrofóbicos, que normalmente se localizam no interior das proteínas, estabilizando as estruturas protéicas por meios de interações hidrofóbicas. São exemplos deste grupo os aminoácidos: alanina, valina, leucina, isoleucina, glicina, metionina e prolina.

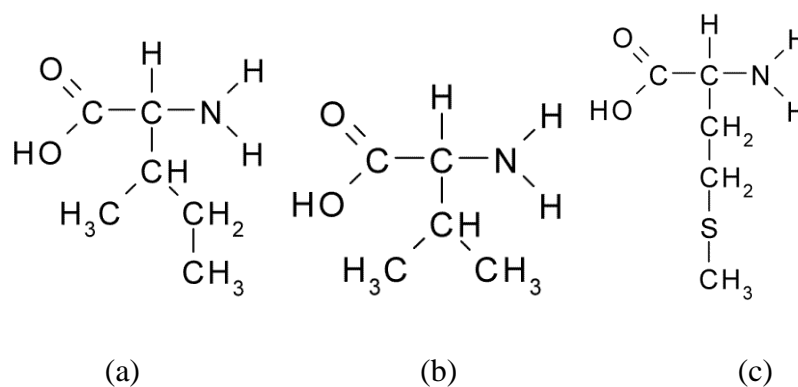


Figura 3.3: Exemplos de aminoácidos apolares; (a) Isoleucina; (b) Valina; (c) Metionina.

### 3.1.2. Grupos R aromáticos

São grupos relativamente apolares e que participam de interações de caráter hidrofóbico, cuja estrutura se caracteriza por possuir um anel aromático, são exemplos deste grupo os aminoácidos: tirosina, triptofano e fenilalanina.

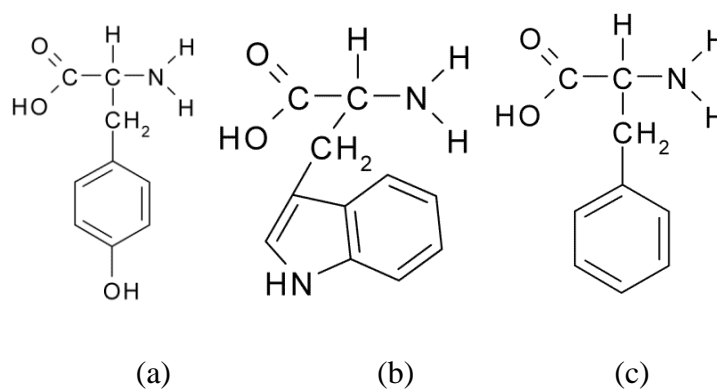


Figura 3.4: Exemplos de aminoácidos aromáticos; (a) Tirosina; (b) Triptofano; (c) Fenilalanina

### 3.1.3. Grupos R não-carregados:

Neste grupo, os aminoácidos podem tanto ter alta solubilidade em água, quanto serem hidrofóbicos, pois seus grupos funcionais podem formar ligações de hidrogênio com água. Como exemplos destes grupos de aminoácidos têm: serina, treonina, cisteína, asparagina e glutamina.

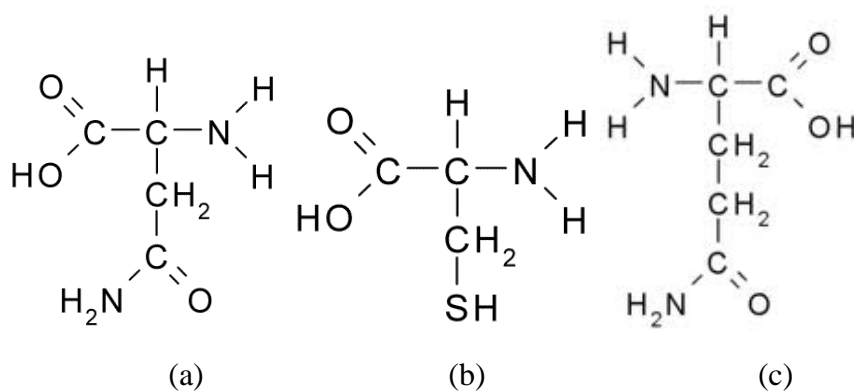


Figura 3.5: Exemplos de aminoácidos não-carregados; (a) Asparagina; (b) Cisteína; (c) Glutamina.

### 3.1.4 Grupos R positivamente carregados (Bases) :

São grupos carregados positivamente, cujo pK dos grupos R são significativamente maiores que 7, o que lhes dá um caráter básico. São exemplos desses aminoácidos: lisina, arginina e histidina.

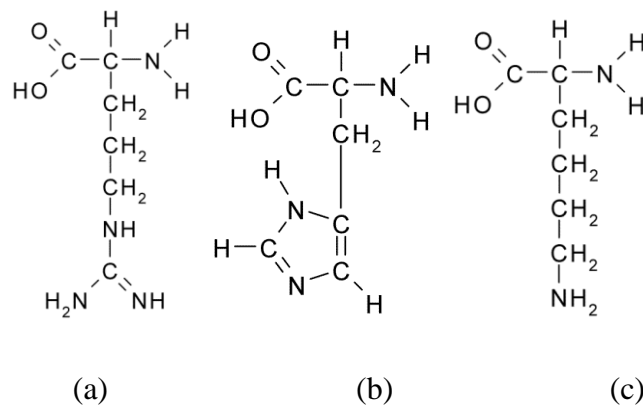


Figura 3.6: Exemplos de aminoácidos positivamente carregados; (a) Arginina; (b) Histidina; (c) Lisina

### 3.1.5 Grupos R negativamente carregados (ácidos) :

São grupos carregados negativamente, com PH significativamente inferior a 7, lhes dando, desta forma, um caráter ácido. São exemplos desse grupo os aminoácidos: glutamate e aspartate.

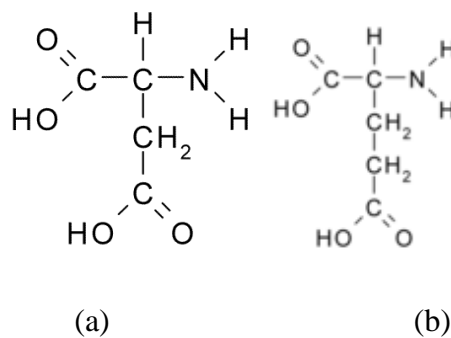


Figura 3.7: Exemplos de aminoácidos negativamente carregados; (a) Ácido aspártico; (b) Ácido glutâmico.



### 3.2 O aminoácido triptofano

É um aminoácido aromático, de fórmula química dada por  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ , que está entre os 20 aminoácidos essenciais, que são codificados pelo código genético e como não pode ser produzido pelo organismo, é obtido somente através de dieta alimentar, com um consumo recomendado de aproximadamente 100 mg/Kg de massa corpórea [9]. apenas sua forma isomérica levogéna (L-triptofano) é constituinte das proteínas. É também precursor de algumas substâncias importantes para o funcionamento do corpo, entre elas a serotonina, um neurotransmissor associado ao controle da sensação de bem-estar do corpo humano. A serotonina é sintetizada a partir do triptofano pelo processo químico de triptofano hidroxilase [9].

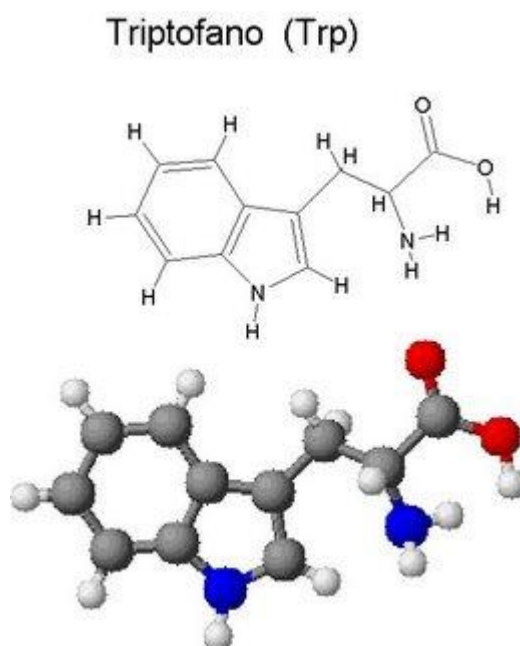


Figura 3.8: representação espacial e estrutural do aminoácido triptofano [23].

Além disso, possui funções de extrema importância aos seres vivos em processos bioquímicos como na regulação do sono, comportamento, fadiga muscular, participação no crescimento normal e síntese protéica, estímulo da secreção da insulina e o hormônio do crescimento e suplemento terapêutico, além de sua concentração em

certas doses no sistema nervoso central de mamíferos estar associada a redução da agressividade e controle da depressão, provavelmente por causa de participação no processo de síntese da serotonina [9].

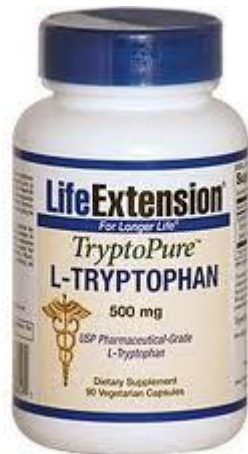


Figura 3.9: o aminoácido L-triptofano é vendido como suplemento alimentar [22].

Algumas fontes alimentares com concentração significativa de triptofano são: aveia, leite e derivados, chocolate, ovos, peixe, carne vermelha, milho, amendoim, etc [10].

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão discutidos os procedimentos experimentais deste trabalho, que consistem na Análise térmica (DSC) de baixa e alta temperatura, além das técnicas de espectroscopia infravermelho e Raman.

### 4.1 Análise Térmica

No procedimento de análise térmica pela técnica DSC, foi utilizado o equipamento DSC 204F1 da Netzsch (figura 4.1), realizado em uma atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ). Foi utilizada uma amostra de aproximadamente 2,1 mg que foi posta dentro de um cadinho de alumínio (Al) e analisada utilizando-se do procedimento: a amostra foi aquecida no intervalo de temperatura de 20 até 350°C a uma taxa de 5°C/min.



Figura 4.1: Equipamento DSC 204F1 da empresa Netzsch [18].

## 4.2 Espectroscopia Raman

Nesta parte do trabalho, muito embora se tenha optado pela utilização da técnica FT Raman na realização dos experimentos, será também abordada a técnica Raman convencional, que também é utilizada no departamento de física.

### 4.2.1 Espectroscopia Raman Convencional

Os espectros Raman são registrados por um espectrômetro triplo, da Jobin Yvon, modelo T64000, com um sistema de detecção do tipo CCD (Coupled Charge Device) resfriado com nitrogênio líquido. O sistema tem configuração de dupla subtração e uma geometria de retro espalhamento. A figura 4.2 (a) esquematiza o a montagem do espectrômetro Raman, que acopla-se a um sistema de micro análise e a um computador, representados na figura.4.2 (b). Nos experimentos realizados por esta técnica, utiliza-se o laser de argônio (Ar), modelo Innova 70 Coherent Inc., que emite de frequência 514,5nm, potências de 200 à 300 mW em uma região espectral de observação das análises no intervalo de 50 a 3500  $cm^{-1}$ . O feixe do laser percorre um caminho ótico que é composto por espelhos, prismas, lentes, polarizadores, diafragmas e rodadores de polarização, que de modo a deixar paralelos os feixes incidente e espalhado pela amostra em estudo, indicado também na figura (4.2). O sistema de micro análise é constituído por uma câmera de vídeo ligada a um monitor e adaptada a um microscópio confocal, ilustrada na figura (4.2).

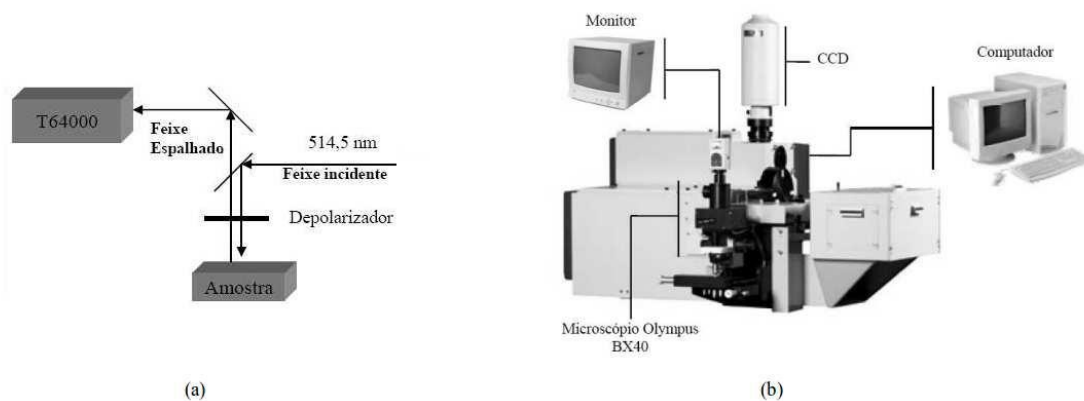


Figura 4.2.: (a) Representação esquema simplificada do espectrômetro Raman; (b) Representação do sistema de análise Raman, com o aparelho de espectroscopia Raman T64000, da empresa Jobin Yvon, ao centro da figura [11].

## 4.2.2 Espectroscopia FT-Raman

### Vantagens da técnica em relação a Raman convencional

Esta técnica é muitas vezes escolhida por suas vantagens em relação a técnica convencional, dentre as quais, estão:

1) Permite a eliminação das bandas de fluorescência, o que torna a técnica aplicável a amostras que possam conter efeitos de fluorescência, que seriam captados pela técnica convencional.

2) O experimento é efetuado mais rapidamente e a subtração espectral é bastante precisa.

3) Aumenta-se a razão sinal/ruído, uma vez que nas técnicas de espectroscopia FT o sinal e o detector contém ambos o sinal óptico e o ruído [1, 19].

### Descrição da técnica

As 2 técnicas são baseadas no mesmo princípio de funcionamento, o qual foi descrito na seção anterior, diferenciando-se apenas em 2 aspectos:

1) Na técnica FT-Raman, utiliza-se um laser cujo comprimento de onda está próximo da região do infravermelho, utilizando-se normalmente de um laser Nd: YAG com comprimento de onda em torno de 1064 nm. No caso da técnica convencional, o comprimento de onda do laser está no intervalo da radiação visível.

2) Ao invés de utilizar as grades de dispersão do Raman convencional, utiliza-se o interferômetro de Michelson para se analisar a luz espalhada.

Desta forma, temos um aparelho constituído dos componentes: laser Nd: YAG de comprimento de onda de 1064nm e 200 mW de potência, um ou mais filtros para bloquear o espalhamento Rayleigh, um interferômetro de Michelson para analisar a luz espalhada e um sensor de alta sensibilidade e capacidade de realizar rapidamente a transformada de Fourier no interferograma obtido na medição [11].

No presente trabalho, as análises de espectroscopia FT Raman foram feitas no pó da amostra, que estavam à temperatura ambiente, utilizando-se do módulo RAM II, da Bruker Optics, que estava acoplado a um detector de germânio (Ge) que foi resfriado a nitrogênio líquido ( $N_2$ ), mostrado na figura (4.3). A região espectral analisada foi de 20 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ .



Figura 4.3: Espectrômetro FT-Raman que é acoplado ao VERTEX 70, da empresa BRUKER OPTICS [11].

### 4.3 Espectroscopia FT-Infravermelho

Os espectros infravermelho deste experimento foram obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da empresa Brunker Optics, modelo VERTEX 70, o mesmo aparelho utilizado na técnica de espectroscopia FT-Raman, representado na figura 4.3. O aparelho usa um laser de comprimento de onda de 1064 nm e fonte *Globar ou Nernst* para a faixa de comprimento de onda do infravermelho médio e um detector piroelétrico de sulfato de triglicina deuterada. A região espectral analisada foi na faixa de 400 a 4000  $cm^{-1}$  e resolução de 4  $cm^{-1}$ . Os experimentos foram feitos dissolvendo-se o pó da amostra em uma pastilha de KBr, onde a amostra representa aproximadamente 1% da massa total da mistura com a pastilha de KBr.

As análises foram realizadas no laboratório de espectroscopia FT-IR, Raman confocal e FT-Raman da Universidade Federal do Ceará, [17].

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão expostos e discutidos os resultados dos experimentos de análise térmica DSC e os de espectroscopia FT Raman e IR feitos com a amostra de policristais do aminoácido L-triptofano.

### 5.1 Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Como resultado do experimento de análise térmica DSC do L-triptofano, observou-se um processo de decomposição na amostra iniciado na temperatura de aproximadamente 265,3 °C, cujo pico do processo foi em 281,3 °C. Logo, o resultado, exposto na figura 5.1, sugere que neste intervalo de temperatura analisado não ocorre processo de transição de fase.

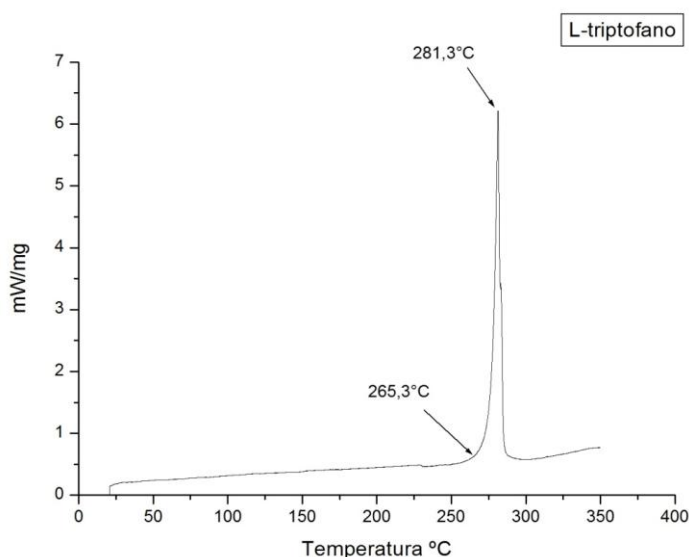


Figura 5.1: Análise DSC do aminoácido L-triptofano.



## 5.2 Espectroscopia FT-Raman

Nesta parte do trabalho, apresentaremos o resultado do experimento de espectroscopia FT-Raman, classificando os modos normais de vibração observados, usando o método de classificação por tentativa, na região espectral de 20 a 3500  $cm^{-1}$ . Basicamente, foram utilizados como referência bibliográfica o trabalho da tese de doutorado de Adriana Matei [8] e a dissertação de Fabrício Moraes de Almeida [12], para a classificação dos modos de vibração da região espectral de 20 a 200  $cm^{-1}$ , e o trabalho de Chi-Hung Chuang e colaboradores [15] para a classificação de todos os modos da região espectral de 200 a 3500  $cm^{-1}$ , sendo, inclusive, a mesma nomenclatura de classificação dos modos deste trabalho, em que o modo dobramento é simbolizada por  $\beta$ , o estiramento por  $\nu$ , "rocking" por  $\gamma$ , cisalhamento por  $\alpha$ , "wagging" por  $\omega$ , "twisting" por  $\delta$  e o símbolo  $\theta$  representando a respiração dos anéis aromáticos r (pirrólico) ou R (benzênico).

No total foram obtidos experimentalmente 61 modos vibracionais e, pelo método de classificação por tentativa, não foi possível obter a classificação de todos eles. Uma das possíveis causas é a possibilidade de as impurezas contidas no pó da amostra serem geradoras de alguns módulos [12], e que, alguns picos de fraca intensidade detectados em minha amostra, não foi detectado nos outros trabalhos de referência.

### 5.2.1 Região Espectral de 20 a 300 $cm^{-1}$

De acordo com as referências [12] e [8], todos os modos da região espectral entre 20 a 200  $cm^{-1}$ , foram classificados como modos de vibrações externos ou de rede, sendo obtidos nesta região espectral um total de 5 modos. Além disto, os modos

localizados em 239 e 269  $cm^{-1}$  são atribuídos, respectivamente, da deformação simétrica dos anéis benzênicos e pirrólicos ( $\beta_s R, r$ ) e da deformação tipo rocking da molécula de  $CH_2$ , ( $\gamma CH_2$ ).

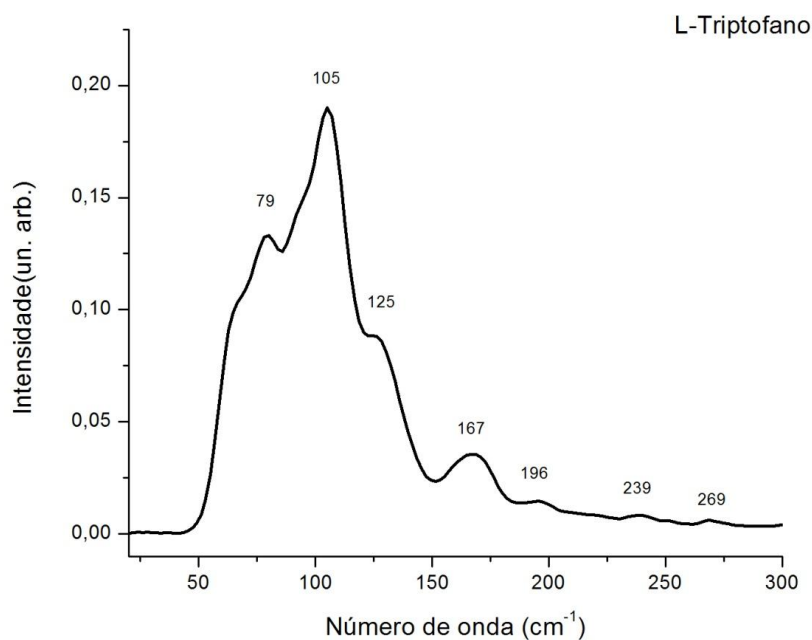


Figura 5.2: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 20 a 300  $cm^{-1}$ .

Tabela 5.1: Classificação dos modos vibracionais, pela técnica de espectroscopia FT-Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 20 a 300  $cm^{-1}$

Modo	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Classificação do modo
1	79	rede
2	105	rede
3	125	rede
4	167	rede
5	196	rede
6	239	$\beta_s R, r$
7	269	$\gamma CH_2$

### 5.2.2 Região Espectral de 300 a 700 $cm^{-1}$

Nesta região espectral foram identificados 15 modos vibracionais. Os modos obtidos em 350 e 513  $cm^{-1}$  foi associado a deformação “twisting” das moléculas de CH CH<sub>2</sub>, ( $\delta$ CH<sub>2</sub> CH). Deformações nos anéis benzênico foram observadas em 428, 598, 66  $cm^{-1}$ . Nos números de onda 463, 550 e 686  $cm^{-1}$ , foi observado o modo de estiramento nos anéis benzênico e pirrólico, e em 396, foi observado uma deformação no anel benzênico da molécula (Def. R). Os números de onda 576 e 598  $cm^{-1}$  estão, por sua vez, associados a deformação do NH no anel pirrólico ( $\beta$  NH (r)), e em 661  $cm^{-1}$ , é também associado a deformação do grupo CH no anel pirrólico. A tabela abaixo mostra a classificação dos modos na região espectral de 300 a 700  $cm^{-1}$ .

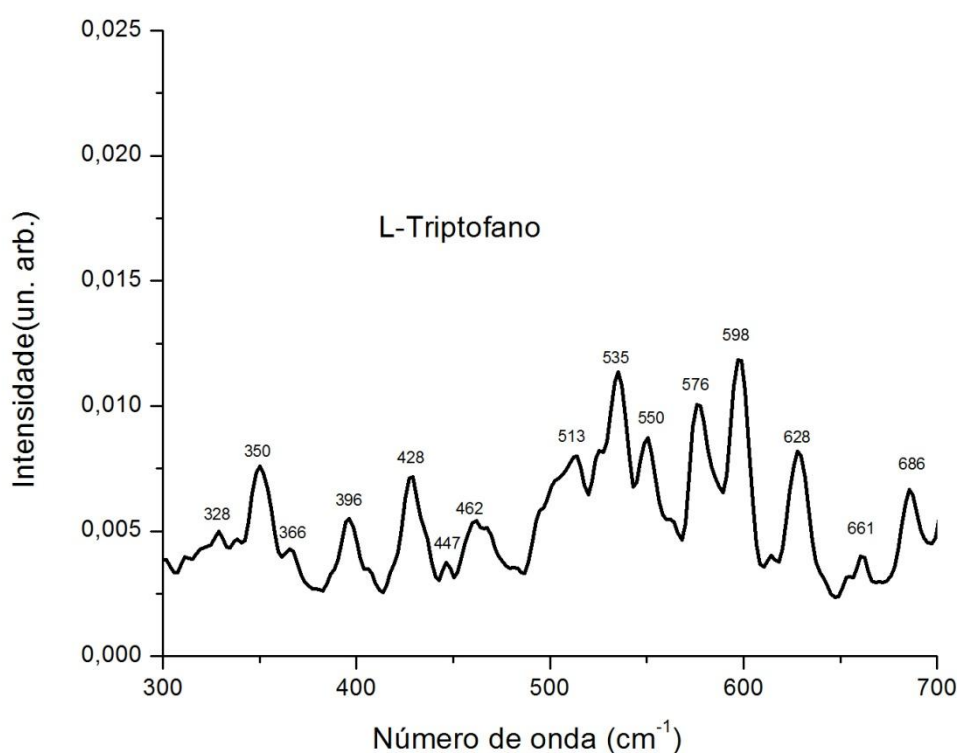


Figura 5.3: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 300 a 700  $cm^{-1}$ .

Tabela 5.2: Classificação dos modos vibracionais, pela técnica de espectroscopia FT-Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 300 a 700  $cm^{-1}$

<b>Modo</b>	<b>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Classificação do modo</b>
<b>8</b>	<b>328</b>	-----
<b>9</b>	<b>350</b>	<b><math>\delta</math>CH<sub>2</sub> CH</b>
<b>10</b>	<b>366</b>	-----
<b>11</b>	<b>396</b>	<b>def. R</b>
<b>12</b>	<b>428</b>	<b>def. R, r</b>
<b>13</b>	<b>447</b>	-----
<b>14</b>	<b>462</b>	<b>v R, r</b>
<b>15</b>	<b>513</b>	<b><math>\delta</math> CH-CH<sub>2</sub></b>
<b>16</b>	<b>535</b>	-----
<b>17</b>	<b>550</b>	<b>vR, r</b>
<b>18</b>	<b>576</b>	<b><math>\beta</math> NH (r)</b>
<b>19</b>	<b>598</b>	<b><math>\beta</math> NH (r), def . R, r</b>
<b>20</b>	<b>628</b>	-----
<b>21</b>	<b>661</b>	<b><math>\beta</math> CH (r), def . R, r</b>
<b>22</b>	<b>686</b>	<b>v R, r</b>

### 5.2.3 Região Espectral de 700 a 1600 $cm^{-1}$

Nesta região espectral foram observados 28 modos vibracionais, sendo possível, usando-se o trabalho de Chi-Hung Chuang sob o estudo de espectroscopia FT-Raman do pó de L-triptofano [15] como referência bibliográfica, a classificação de 26 modos. Foram observados em 9 números de onda vibrações do tipo estiramento. No em 708 e 989  $cm^{-1}$ , observou-se o modo de estiramento na unidade CN (v CN). Estiramentos na unidade C-CCO<sup>-</sup> (v C-CCO<sup>-</sup>) foram observados em 805, 926 e 1209  $cm^{-1}$ . O estiramento unicamente no anel pirrólico foi observado em 1209 $cm^{-1}$  e, nos números de onda 1300, 1420, 1458, 1488 e 1559  $cm^{-1}$  foram observados estiramento tanto nos anéis pirrólicos quanto nos benzênicos.

Deformações nos anéis benzênicos e pirrólicos (def. R, r) foi detectada no número de onda 708  $cm^{-1}$  e, em 758 e 1012  $cm^{-1}$ , foi observado o modo de vibração associado a “respiração” dos anéis aromáticos benzeno e pirrol ( $\theta$  (R),  $\theta$  (r)).

As deformações do tipo dobramento ou “bending” ( $\beta$ ) foram detectadas em 18 números de onda, observando-se do tipo torção ou “twisting” ( $\delta$ ), “rocking” ( $\gamma$ ), “wagging” ( $\omega$ ) e cisalhamento ou “scissoring” ( $\alpha$ ).

O modo vibracional de cisalhamento ( $\alpha$ ) foi observado nos números de onda 875, 1079, 1120, 1151, 1162, 1234 e 1578  $cm^{-1}$  onde, respectivamente, o primeiro deles temos o modo relacionado a uma ligação de hidrogênio dos anéis benzênico e pirrólico ( $\alpha$  H (R),  $\alpha$  H (r)), do segundo ao quarto modo está relacionado à ligação de hidrogênio apenas do anel benzênico ( $\alpha$  H (R)), e o sexto modo está relacionado à unidade  $NH_3^+$  ( $\alpha$   $NH_3^+$ ).

O modo vibracional “rocking” ( $\gamma$ ) foi detectado nos números de onda 805, 926, 1234 e 1253  $cm^{-1}$  onde, respectivamente, o primeiro está associado à unidade,  $CH_2$  ( $\gamma$   $CH_2$ ), o segundo, às unidades  $CH_2$  e  $CH_3^+$  ( $\gamma$   $CH_2$ ,  $\gamma$   $CH_3^+$ ), o terceiro à ligação de hidrogênio do anel pirrólico ( $\gamma$  H (r) e o quarto, às ligações de hidrogênio dos anéis pirrólico e benzênico ( $\gamma$  H (R) ( $\gamma$  H (r))).

No caso das deformações “twisting” ( $\delta$ ), elas foram observadas em 850 e 966  $cm^{-1}$  relacionadas às ligações de hidrogênio do anel benzênico ( $\delta$ H (R)) e, em 989  $cm^{-1}$  a unidade  $CH_2$  ( $\delta$   $CH_2$ ). As vibrações “wagging” ( $\omega$ ) foram detectadas nos números de onda 1105 e 1120  $cm^{-1}$  associadas à unidade  $NH_3^+$  ( $\omega$   $NH_3^+$ ) e em 1317 e 1360  $cm^{-1}$ , à unidade  $CH_2$  ( $\omega$   $CH_2$ ).

As deformações dobramento ou “bending” ( $\beta$ ) na unidade CH foram observadas nos números de onda 11253, 1317, 1341 e 1360  $cm^{-1}$  e na unidade H ( $CH_2$ ) em 1282 e 1341  $cm^{-1}$ . E por último, estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$ ) em 1620  $cm^{-1}$  está associado a unidade  $CO_2^-$  ( $\nu_{as}$   $CO_2^-$ ).

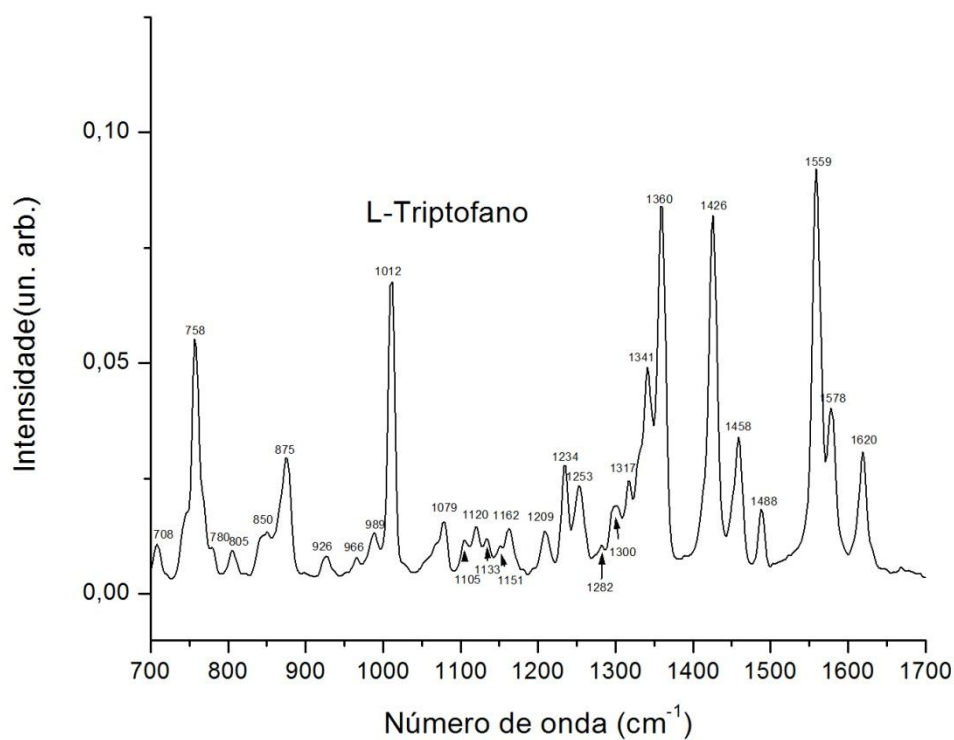


Figura 5.4: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 700 a 1700  $cm^{-1}$ .

Tabela 5.3 Classificação dos modos vibracionais, pela técnica de espectroscopia FT -Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 700 a 1700  $cm^{-1}$ .

Modo	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Classificação do modo
23	708	$\nu$ CN, def. R, r
24	758	$\theta$ (R), $\theta$ (r)
25	780	-----
26	805	$\nu$ (C-CCO <sup>-</sup> ), $\gamma$ CH <sub>2</sub>
27	850	$\delta$ □ H (R)
28	875	$\alpha$ H (R), $\alpha$ H (r)
29	926	$\nu$ (C-CCO <sup>-</sup> ), $\gamma$ CH <sub>2</sub> , $\gamma$ CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
30	966	$\delta$ H (R)
31	989	$\delta$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ CN
32	1012	$\theta$ (R), $\theta$ (r)
33	1079	$\alpha$ H (R)
34	1105	$\omega$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , $\beta$ H (C)
35	1120	$\omega$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , $\alpha$ H (R)

Modo	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Classificação do modo
36	1133	-----
37	1151	$\alpha$ H (R)
38	1162	$\alpha$ H (R), $\delta$ CH <sub>2</sub>
39	1209	$\nu$ (CCC O <sup>-</sup> ), $\nu$ (r)
40	1234	$\alpha$ H (R), $\gamma$ H (r)
41	1253	$\beta$ CH, $\gamma$ H (R), $\gamma$ H (r)
42	1282	$\beta$ CH (CH <sub>2</sub> )
43	1300	$\nu$ (R), $\nu$ (r)
44	1317	$\omega$ C H <sub>2</sub> , $\beta$ CH
45	1341	$\beta$ CH, $\beta$ H (CH <sub>2</sub> )
46	1360	$\omega$ H <sub>2</sub> , $\beta$ CH
47	1426	$\nu$ (R), $\nu$ (r)
48	1458	$\nu$ (R), $\nu$ (r)
49	1488	$\nu$ (R), $\nu$ (r)
50	1559	$\nu$ (R), $\nu$ (r)
51	1578	$\alpha$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
52	1620	<i>vas</i> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

#### 5.2.4 Região Espectral de 2800 a 3500 $cm^{-1}$

Nesta região espectral, todos os modos foram do tipo estiramento ( $\nu$ ), sendo observados também sua variação simétrica ( $\nu_s$ ) e assimétrica ( $\nu_{as}$ ).

Os modos de estiramento ( $\nu$ ) foram observados em 2858 e 2909  $cm^{-1}$  associados à unidade CH ( $\nu$  CH), e em 3405  $cm^{-1}$ , associado à unidade NH do anel pirrólico ( $\nu$  NH (r)). O estiramento em 2950 e 2981  $cm^{-1}$  esta associado à ligação de hidrogênio do anel benzênico ( $\nu_{as}$  H (R)), e em 2935, observou-se um estiramento assimétrico associado à unidade CH<sub>2</sub> ( $\nu_{as}$  CH<sub>2</sub>). Por último, temos o estiramento simétrico ( $\nu_s$ ), que para 2858 e 2909  $cm^{-1}$  está associado à unidade CH<sub>2</sub> ( $\nu_s$  CH<sub>2</sub>), em 3057  $cm^{-1}$  à ligação de hidrogênio do anel benzênico ( $\nu_s$  H (R)), e em 3080  $cm^{-1}$  à unidade NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $\nu_s$  NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

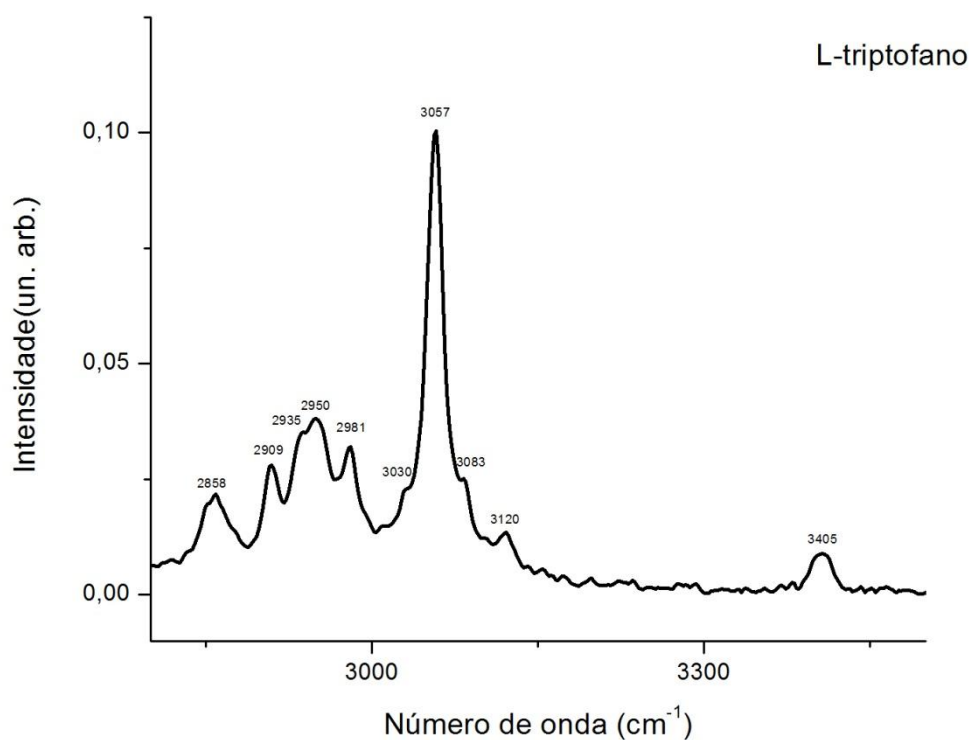


Figura 5.5: Espectro FT-Raman do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2800 a 3500  $cm^{-1}$ .

Tabela 5.4 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia FT -Raman, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2800 a 3500  $cm^{-1}$ .

Modo	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Classificação do modo
53	2858	$\nu$ CH, $\nu_s$ CH <sub>2</sub>
54	2909	$\nu$ CH, $\nu_s$ CH <sub>2</sub>
55	2935	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
56	2950	$\nu_{as}$ H (R)
57	2981	$\nu_{as}$ H (R)
58	3057	$\nu_s$ H (R)
59	3080	$\nu_s$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
60	3120	$\nu$ H (R)
61	3405	$\nu$ NH (r)



### 5.3 Espectroscopia FT-Infravermelho

Nesta seção, serão apresentados os resultados experimentais dos modos normais de vibrações no intervalo espectral de 400 a 4500  $cm^{-1}$ , que foram detectados pela técnica de espectroscopia infravermelho, sendo obtidas, como na técnica FT-Raman, através da classificação por tentativa, utilizando-se como referência bibliográfica o trabalho publicado no artigo de Xiaolin Cao e Gad Fischer em seus estudos do espectro infravermelho do pó de L-triptofano [16]. É importante lembrar que, como já era esperado, muitos modos vibracionais obtidos na técnica FT-Raman também foram detectados na técnica infravermelho, e em alguns casos, embora picos FT-Raman fossem encontrados no mesmo intervalo de frequência do Infravermelho, ou a classificação dos modos vibracionais foram distintas, ou foi possível classificar apenas para um dos casos. Algumas investigações adicionais são necessárias para se entender a natureza dos modos vibracionais do L-triptofano para que se possa interpretar corretamente estes resultados. A fim de ilustração, a tabela 5.5 expõe os casos em que se obteve modos vibracionais coincidentes nas 2 técnicas baseando-se nas referências [15] e [16].

Tabela 5.5 Tabela comparativa dos modos vibracionais equivalentes nas técnicas FT-Raman e FT-IR no intervalo espectral de 400 a 3500  $cm^{-1}$

Número de onda ( $cm^{-1}$ ) 400 a 3500 (Raman)	Classificação do modo	Número de onda ( $cm^{-1}$ ) 400 a 3500 (IR)	Classificação do modo
428	Def. R, r	422	def. R
535	-----	526	def. r, def. R
576	$\beta$ NH(r)	580	$\beta$ NH (r)
628	-----	625	$\beta$ NH (r), $\beta$ CH
686	$\nu$ R, r	682	def. r
708	N CN, def. R, r	706	-----
780	-----	778	-----
805	$\nu$ (C-CCO <sup>-</sup> ), $\gamma$ CH <sub>2</sub> )	803	$\beta$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , $\beta$ CH <sub>2</sub>
850	$\delta$ H (R)	849	def. r, def. R

Número de onda ( $cm^{-1}$ ) 400 a 3500 (Raman)	Classificação do modo	Número de onda ( $cm^{-1}$ ) 400 a 3500 (IR)	Classificação do modo
875	$\alpha$ H (R), $\alpha$ H (r)	875	$\beta$ H (r)
926	$\nu$ (C-CCO <sup>-</sup> ), $\gamma$ CH <sub>2</sub> , $\gamma$ CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	920	$\beta$ CH <sub>2</sub>
966	$\delta$ H (R)	963	$\beta$ H (R)
989	$\delta$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ (CN)	987	Def. R
1012	$\theta$ (R), $\theta$ (r)	1007	$\nu$ CN, $\beta$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1079	$\alpha$ H (R)	1076	$\beta$ H (R), $\beta$ H (r)
1105	$\omega$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , $\beta$ H (C)	1099	$\beta$ H (r)
1120	$\omega$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , $\alpha$ H(R)	1115	$\beta$ H (R)
1133	-----	1132	-----
1151	$\alpha$ H(R)	1147	-----
1162	$\alpha$ H(R), $\delta$ CH <sub>2</sub>	1157	$\nu$ CC
1209	$\nu$ (C-CCO <sup>-</sup> ), $\nu$ (r)	1208	$\nu$ r
1234	$\alpha$ H(R), $\gamma$ H(r)	1230	$\beta$ CH, $\nu$ R
1253	$\beta$ CH, $\gamma$ H(R), $\gamma$ H(r)	1251	$\nu$ R
1282	$\beta$ CH (CH <sub>2</sub> )	1278	$\nu$ r, $\nu$ R
1300	$\nu$ (R), $\nu$ (r)	1294	-----
1317	$\omega$ CH <sub>2</sub> , $\beta$ CH	1315	$\beta$ CH <sub>2</sub> , $\nu$ r
1360	$\omega$ CH <sub>2</sub> , $\beta$ CH	1355	$\beta$ CH, $\nu$ CC
1458	$\nu$ (R), $\nu$ (r)	1457	$\beta_s$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1488	$\nu$ (R), $\nu$ (r)	1486	$\nu$ r, $\nu$ R
2858	$\nu$ CH, $\nu_s$ CH <sub>2</sub>	2852	$\nu$ CH <sub>2</sub>
2909	$\nu$ CH, $\nu_s$ CH <sub>2</sub>	2905	$\nu$ CH (R)
2981	$\nu_{as}$ H (R)	2975	$\nu$ CH (R)
3080	$\nu_s$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3079	$\nu$ CH (R)
3405	$\nu$ NH (r)	3403	$\nu$ NH (r)

### 5.3.1 Região Espectral de 400 a 1000 $cm^{-1}$

Neste intervalo, foram identificados 23 modos, sendo possível a classificação de apenas 19 deles. Em 422, 558 e 987  $cm^{-1}$ , foi identificado o modo de deformação somente no anel benzênico (def. R) e nos números de onda 455, 655 e 682  $cm^{-1}$ ,

apenas o modo de deformação do anel pirrólico (def. r). Já em 526 e 849  $cm^{-1}$ , foram identificados os 2 modos de deformação descritos acima (def. r, def. R).

Todos os outros modos identificados desta região espectral foram classificados como modo de deformação do tipo “bending” ou dobramento ( $\beta$ ). O modo dobramento na unidade  $CO_2^-$  ( $\beta CO_2^-$ ) foi observado em 498, 767 e 803  $cm^{-1}$ , já o da unidade NH no anel pirrólico ( $\beta NH$  (r)) foi visto em 550, 580 e 625  $cm^{-1}$ . O da unidade CH ( $\beta CH$ ) foi observado apenas no número de onda 625  $cm^{-1}$ , já a unidade  $CH_2$  ( $\beta CH_2$ ) foi observada em 803 e 920  $cm^{-1}$ . Por fim, vibrações “bending” relacionadas às ligações de hidrogênio no anel benzênico ( $\beta H$  (R)), foram vistas em 744, 864 e 963  $cm^{-1}$  enquanto as mesmas, ocorridas no anel pirrólico ( $\beta H$  (r)) foram detectadas apenas no número de onda 875  $cm^{-1}$ .

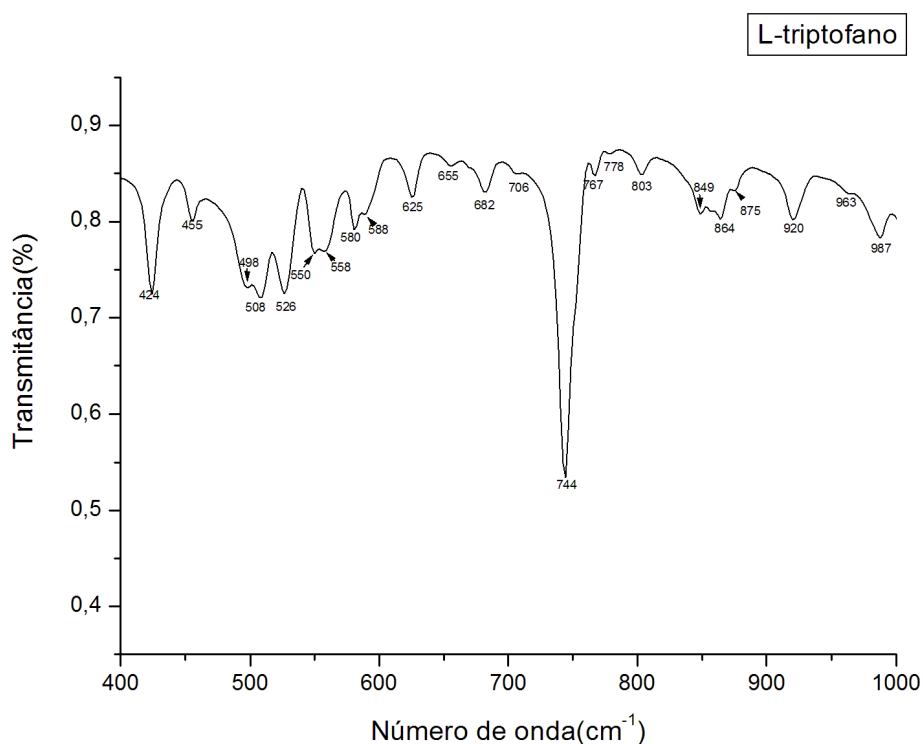


Figura 5.6: Espectro IR do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 400 a 1000  $cm^{-1}$ .

Tabela 5.6 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia IR, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 400 a 1000  $cm^{-1}$

<b>Modo</b>	<b>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Classificação do modo</b>
<b>1</b>	<b>422</b>	<b>def. R</b>
<b>2</b>	<b>455</b>	<b>def. r</b>
<b>3</b>	<b>498</b>	<b><math>\beta CO_2^-</math></b>
<b>4</b>	<b>508</b>	<b>-----</b>
<b>5</b>	<b>526</b>	<b>def. r, def. R</b>
<b>6</b>	<b>550</b>	<b><math>\beta</math> (NH (r))</b>
<b>7</b>	<b>558</b>	<b>def. R</b>
<b>8</b>	<b>580</b>	<b><math>\beta</math> NH (r)</b>
<b>9</b>	<b>588</b>	<b>-----</b>
<b>10</b>	<b>625</b>	<b><math>\beta</math> NH (r), <math>\beta</math> CH</b>
<b>11</b>	<b>655</b>	<b>def. r</b>
<b>12</b>	<b>682</b>	<b>def. r</b>
<b>13</b>	<b>706</b>	<b>-----</b>
<b>14</b>	<b>744</b>	<b><math>\beta</math> H (R)</b>
<b>15</b>	<b>767</b>	<b><math>\beta CO_2^-</math></b>
<b>16</b>	<b>778</b>	<b>-----</b>
<b>17</b>	<b>803</b>	<b><math>\beta CO_2^-</math>, <math>\beta CH_2</math></b>
<b>18</b>	<b>849</b>	<b>def. r, def. R</b>
<b>19</b>	<b>864</b>	<b><math>\beta</math> H (R)</b>
<b>20</b>	<b>875</b>	<b><math>\beta</math> H (r)</b>
<b>21</b>	<b>920</b>	<b><math>\beta CH_2</math></b>
<b>22</b>	<b>963</b>	<b><math>\beta</math> H (R)</b>
<b>23</b>	<b>987</b>	<b>Def. R</b>

### 5.3.2 Região Espectral de 1000 a 2000 $cm^{-1}$

Neste intervalo, foram identificados 21 modos, sendo possível a classificação de apenas 18 desses modos. Os modos de estiramento ( $\nu$ ) foram observados em 11 números de onda que foram: 1007, 1157, 1208, 1230, 1251, 1278, 1315, 1355, 1413, 1486 e 1666  $cm^{-1}$ . No primeiro dos 11 modos, foi observado o estiramento relacionado

à unidade CN ( $\nu$  CN), já o segundo modo estão relacionados à unidade CC ( $\nu$  CC). O terceiro, o sétimo e o nono modo estão relacionados ao estiramento somente do anel pirrólico ( $\nu$  r), o quarto e quinto modos estão relacionados ao estiramento do anel benzênico ( $\nu$  R) e o sexto e décimo modos estão relacionados tanto ao estiramento do anel benzênico, quanto pirrólico ( $\nu$  r,  $\nu$  R). Por último, no décimo primeiro modo, foi identificado um estiramento assimétrico da unidade  $CO_2^-$  ( $\nu_{as} CO_2^-$ ).

O restante dos modos observados foram todos de deformação do tipo dobramento, que foram detectados nos números de onda: 1007, 1023, 1051, 1076, 1099, 1115, 1230, 1315, 1355, 1457 e 1590  $cm^{-1}$ . A deformação “bending” na unidade  $NH_3^+$  foi observado em dobramento no primeiro e terceiro ( $\beta NH_3^+$ ), “bending” simétrico da mesma unidade, foi observado no décimo ( $\beta_s NH_3^+$ ), e o assimétrico no décimo primeiro ( $\beta_{as} NH_3^+$ ). O “bending” do grupo CH ( $\beta$  CH) foi observado apenas no sétimo e nono número de onda de deformação “bending” e o do grupo  $CH_2$  ( $\beta CH_2$ ) foi visto no oitavo número de onda. O dobramento bending relacionado às ligações de hidrogênio apenas do anel benzênico ( $\beta$  H (R)) foi observado no segundo e sexto, somente do anel pirrólico ( $\beta$  H (r)) no quinto, e em ambos os anéis ( $\beta$  H (R),  $\beta$  H (r)), foi observado no quarto caso.

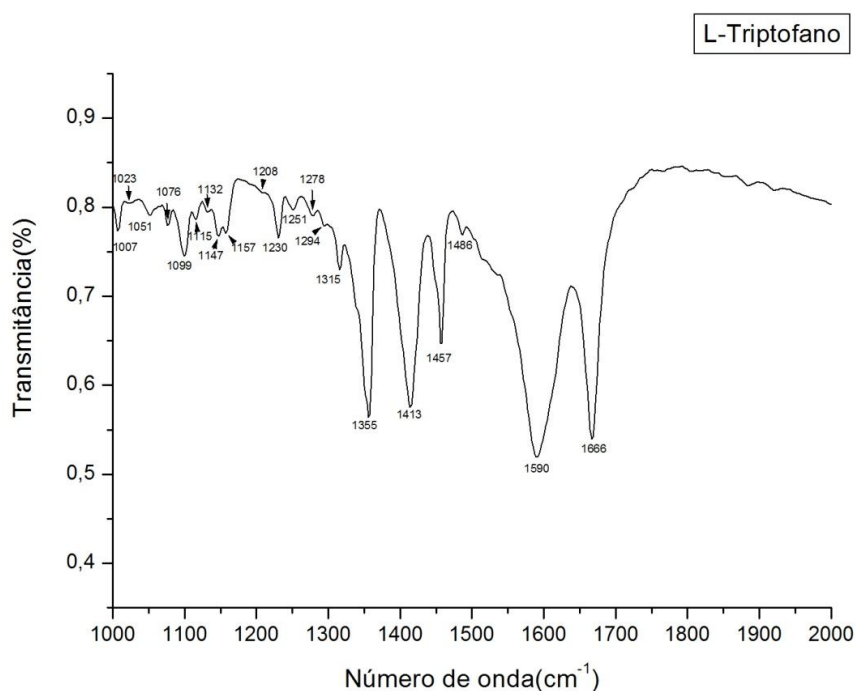


Figura 5.7: Espectro IR do L-triptofano a temperatura ambiente no intervalo espectral de 1000 a 2000  $cm^{-1}$ .

Tabela 5.7 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia IR, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 1000 a 2000  $cm^{-1}$

Modo	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Classificação do modo
24	1007	$\nu$ CN, $\beta$ $NH_3^+$
25	1023	$\beta$ H (R)
26	1051	$\beta$ $NH_3^+$
27	1076	$\beta$ H (R), $\beta$ H (r)
28	1099	$\beta$ H (r)
29	1115	$\beta$ H (R)
30	1132	-----
31	1147	-----
32	1157	$\nu$ CC
33	1208	$\nu$ r
34	1230	$\beta$ CH, $\nu$ R
35	1251	$\nu$ R
36	1278	$\nu$ r, $\nu$ R
37	1294	-----
38	1315	$\beta$ $CH_2$ , $\nu$ r
39	1355	$\beta$ CH, $\nu$ CC
40	1413	$\nu$ r
41	1457	$\beta_s$ $NH_3^+$
42	1486	$\nu$ r, $\nu$ R
43	1590	$\beta_{as}$ $NH_3^+$
44	1666	$\nu_{as}$ $CO_2^-$

### 5.3.3 Região Espectral de 2000 a 3500 $cm^{-1}$

Neste intervalo espectral, foram detectados 13 modos sendo possível a classificação de apenas 6 deles. De acordo com a literatura, a região espectral de 2000 a 2800  $cm^{-1}$  não possui modos vibracionais associados ao aminoácido L-triptofano, o que leva a crer que os modos obtidos por este trabalho a esta região pode estar associado a presença de outras estruturas policristalinas contidas na amostra de pó de L-triptofano [16].

Os 6 modos que obtiveram classificação são do tipo estiramento ( $\nu$ ) e são: em 2905, 2975 e 3079  $\text{cm}^{-1}$  estão associados à vibração da unidade CH no anel benzênico ( $\nu$  CH (R)), em 3039  $\text{cm}^{-1}$  do mesmo grupo CH mas associada ao anel pirrólico ( $\nu$  CH (r)), em 2852  $\text{cm}^{-1}$  ao grupo  $\text{CH}_2$  ( $\nu$   $\text{CH}_2$ ) e, por fim, o número de onda 3403  $\text{cm}^{-1}$  está associado ao estiramento da unidade NH do anel pirrólico ( $\nu$  NH (r)).

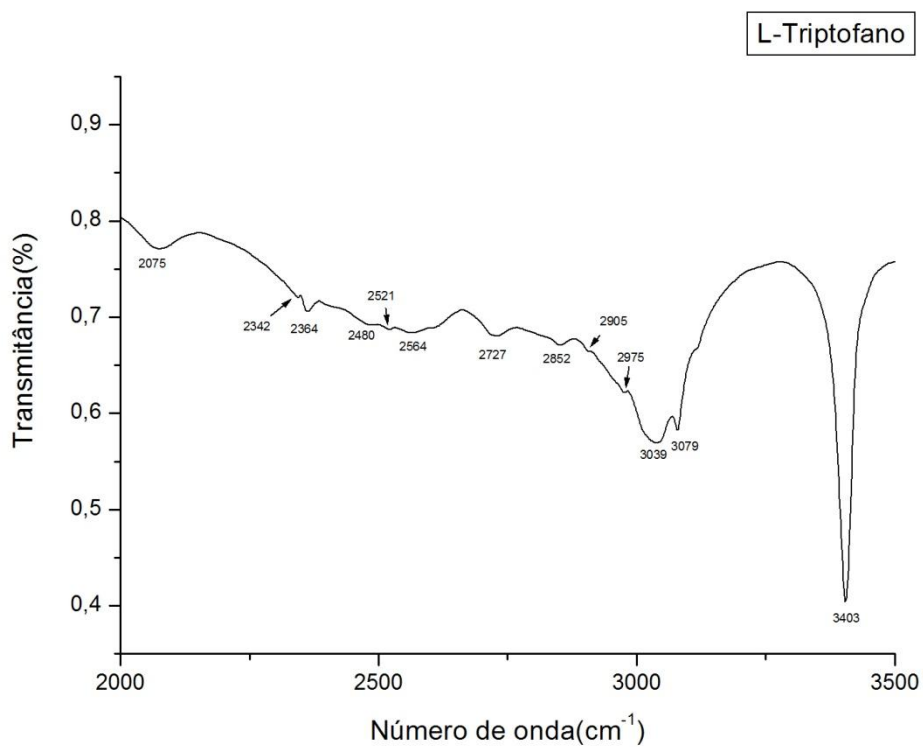


Figura 5.8: Espectro IR do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5.8 Classificação dos modos vibracionais, obtidos pela técnica de espectroscopia IR, do L-triptofano à temperatura ambiente no intervalo espectral de 2000 a 3500  $cm^{-1}$

<b>Modo</b>	<b>Número de onda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Classificação do modo</b>
<b>45</b>	<b>2075</b>	-----
<b>46</b>	<b>2342</b>	-----
<b>47</b>	<b>2364</b>	-----
<b>48</b>	<b>2480</b>	-----
<b>49</b>	<b>2521</b>	-----
<b>50</b>	<b>2564</b>	-----
<b>51</b>	<b>2727</b>	-----
<b>52</b>	<b>2852</b>	<b>v CH<sub>2</sub></b>
<b>53</b>	<b>2905</b>	<b>v CH (R)</b>
<b>54</b>	<b>2975</b>	<b>v CH (R)</b>
<b>55</b>	<b>3039</b>	<b>v CH (r)</b>
<b>56</b>	<b>3079</b>	<b>v CH (R)</b>
<b>57</b>	<b>3403</b>	<b>v NH (r)</b>



## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foram realizados os experimentos de espectroscopia FT-Raman e Infravermelho, em amostras de pó do aminoácido L-triptofano à temperatura ambiente, assim como as medidas DSC em alta temperatura do mesmo material. Identificou-se, no procedimento de espectroscopia FT-Raman, no intervalo espectral de 20 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , 61 modos vibracionais sendo possível a classificação, pelo método de tentativa, de 54. Já no procedimento de espectroscopia FT-Infravermelho feito no intervalo espectral de 400 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , foram obtidos 57 modos vibracionais, sendo possível a classificação, também pelo método de tentativa, de 43 modos. O experimento de análise térmica a altas temperaturas não mostrou nenhum processo de transição de fase quando o material foi aquecido até sua temperatura de decomposição.

O trabalho abre a perspectiva para investigações, por via das mesmas técnicas de espectroscopia e outras complementares, acerca das modificações ocorridas nos modos vibracionais e a intensidade dos picos dos modos deste aminoácido sob condições de baixa ou alta temperatura e pressão, nos fornecendo, desta forma, informações importantes a respeito de propriedades físico-químicas deste material. Também contribuirá com o enriquecimento deste trabalho, utilização de técnicas de cálculo ab initio para o cálculo destes modos vibracionais fornecendo informações mais consistentes e precisas na obtenção e associação de determinados modos obtidos experimentalmente. Além disso, a utilização da técnica de difração de raio X forneceria informações sobre a estrutura das ligações e geometria molecular do material.

## *Referências Bibliográficas*

- 1 SIEBERT, F. ; HILDEBRANDT, P. *Vibrational Spectroscopy in Life Science*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008.
- 2 LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Bradford: John Wiley and Sons Ltd, 2002.
- 3 LARKIN, J. P. *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectra Interpretation*. San Diego: Elsevier Science Ltd, 2011.
- 4 WENDHAUSEN, P. A. P. *Análises Térmicas*. Apostila: Universidade Federal de Santa Catarina.
- 5 HUGES, A. B. *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry, Volume 1: Origins and Synthesis of Amino Acids*. Victoria: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009.
- 6 NELSON, D. L.; COX, M. M. ; LEHNINGER, A. *Lehninger: Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman, 2008
- 7 FILHO, P. de F. F. *Estudo de Espalhamento Raman em Cristais de L-leucina Submetidos a Altas Temperaturas e a Altas Pressões* . Tese: Universidade Federal do Ceará, 2007.
- 8 MATEI, A. *Optical Investigations of Biological Samples in Far Infrared*. Tese: Universität Stuttgart, 2005.
- 9 MARTINS, A. C. L. *Determinação de Precursores da Serotonina-Triptofano e 5-Hidroxitriptofano-em Café por Clae-Par Iônico*. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

- 10 HOLDEN, J. *USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 22*. United States Department of Agriculture, 2009.
- 11 VIEIRA, C. M. *Propriedades vibracionais e térmicas dos aminoácidos policristalinos ácido L-aspártico e ácido L-glutâmico*. Monografia: Universidade Federal do Ceará, 2011.
- 12 DE ALMEIDA, F. M. *Propriedades Vibracionais do Cristal de L-Histidina Hidroclorida Monohidratada*. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Ceará, 2002.
- 13 BASTOS, I. C. V. B. *Crescimento de Cristais de L-Asparagina Monohidratada Dopada com Metais de Transição e Propriedades Vibracionais a Altas Temperaturas*. Tese: Universidade Federal do Ceará, 2006.
- 14 DOVBESHKO, G. ;BEREZHINSKY, L. Low frequency vibrational spectra of some amino acids. *Journal of Molecular Structure*, v 450, p. 121-128, 1998.
- 15 CHUANG, C. ;CHEN, Y. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination. *Journal of Raman Spectroscopy* 2, v 40, p. 150-156, 2009.
- 16 CAO, X. ;Fischer, G. Infrared Spectral, Structural, and Conformational Studies of Zwitterionic L-Tryptophan. *Journal of Physical Chemistry A*, v 103, p. 9995-10003, 1999.
- 17 LIMA, C. da L. *Estudo Espectroscópico de Materiais: A Múltipla Aplicabilidade da Espectroscopia Raman na Caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de sódio, e óxidos nanomoldados*. Tese: Universidade Federal do Ceará, 2011.
- 18 ALVES, C. de A. *Espectroscopia Vibracional em Ácido L-glutâmico sob altas temperaturas*. Monografia: Universidade Federal do Ceará, 2010.

19 AGARWAL, U. P. ; ATALLA, R. H. FT Raman spectroscopy: What it is and what it can do for research on lignocellulosic materials. *The 8th international symposium on wood and pulping chemistry*, Vol. III, p. 67–72, 1995.

20 RAMANSCATTERING.SVG (Modificado). Altura: 800 pixels. Largura: 403 pixels. 21Kb.Formato SVG. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ramanscattering.svg> . Acesso em: 15 nov. 2011.

21 FTIR-ATOMIC-VIBRATIONS.JPEG (Modificado). Altura: 529 pixels. Largura: 577pixels.26,7Kb.Formato JPEG. Disponível em: <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/FTIR-E168andE1252-more.asp>. Acesso em: 29 nov. 2011.

22 LIFE-EXTENSION-L-TRIPTOFANO-500MG-90-CAPSULAS.JPEG. Altura: 600 pixels. Largura: 600 pixels. 25,3Kb. Formato JPEG. Disponível em: [maisvitaminas.com.br](http://maisvitaminas.com.br) . Acesso em : 29 nov. 2011.

23 TRIPTOFANO.JPEG. Altura: 320 pixels. Largura: 260 pixels. 14,1Kb.Formato JPEG. Disponível em: [enciclopedia.com.pt](http://enciclopedia.com.pt) . Acesso em: 29 nov. 2011.

24 NZ\_VS\_ZW.GIF (MODIFICADO). Altura: 480 pixels. Largura: 212 pixels. 6 Kb. Formato GIF. Disponível em: [http://www.cchem.berkeley.edu/erwgrp/img/nz\\_vs\\_zw.gif](http://www.cchem.berkeley.edu/erwgrp/img/nz_vs_zw.gif). Acesso em: 30 nov. 2011