



**I ENCONTRO BRASILEIRO DE
ESPECTROSCOPIA RAMAN – ENBRAER**

De 06 a 09 de dezembro de 2009

Hotel Colina Verde

São Pedro (SP)

Comissão Organizadora

- Dalva Faria - IQUSP
- Marcia Temperini - IQUSP
- Paulo S. Santos - IQUSP
- Mauro C. C. Ribeiro - IQUSP
- Paola Corio - IQUSP
- Luiz Fernando C. de Oliveira - UFJF
- Antônio Gomes de Souza Filho - UFC

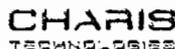
Comissão Científica

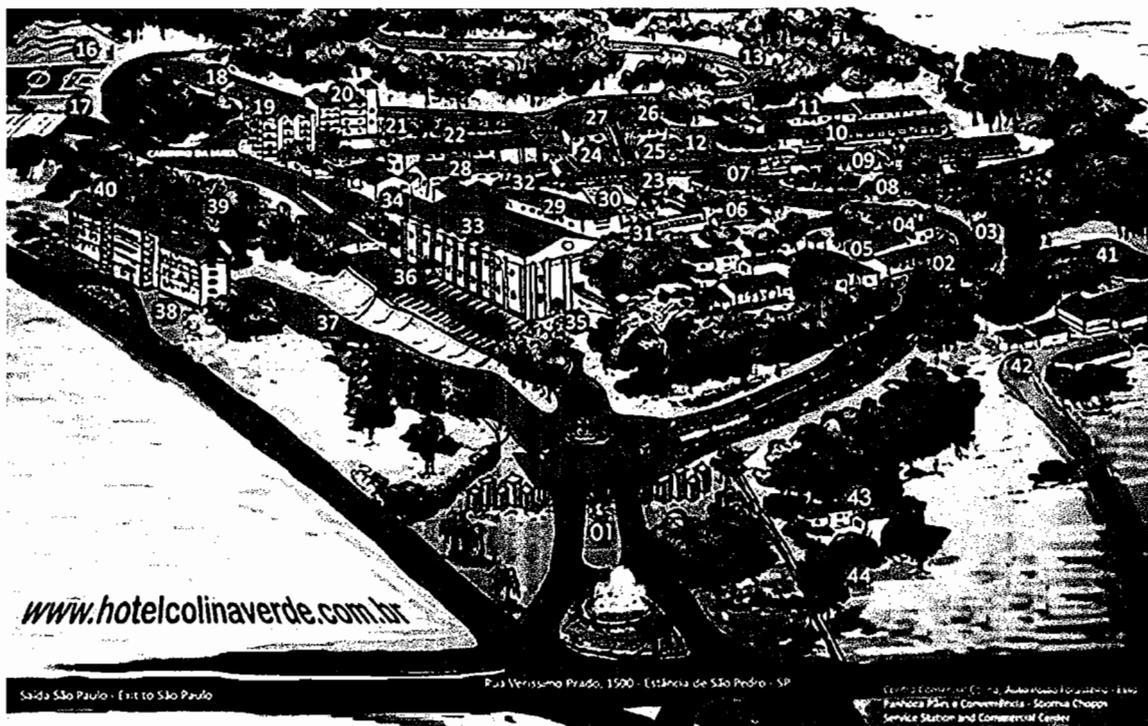
- Oswaldo Sala - IQUSP
- Yoshio Kawano - IQUSP
- Marcos Pimenta - UFMG
- Alexandre Brolo - Universidade de Victoria, Canadá
- Carlos Della Védova - Universidade de La Plata , Argentina
- Joel C. Rubim - UnB
- Josué Mendes Filho - UFC
- Oswaldo L. Alves - UNICAMP
- Ricardo F. Aroca - Universidade de Windsor, Canadá
- Antônio Ricardo Zanatta - IFSC

Realização



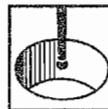
Apoio



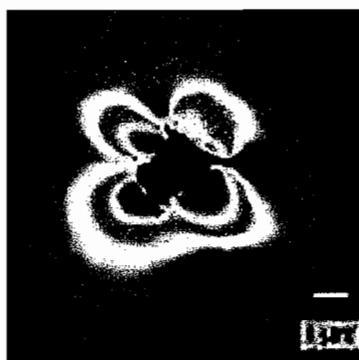
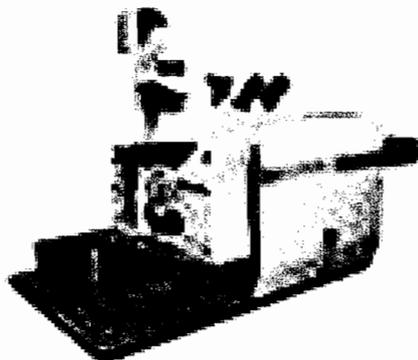
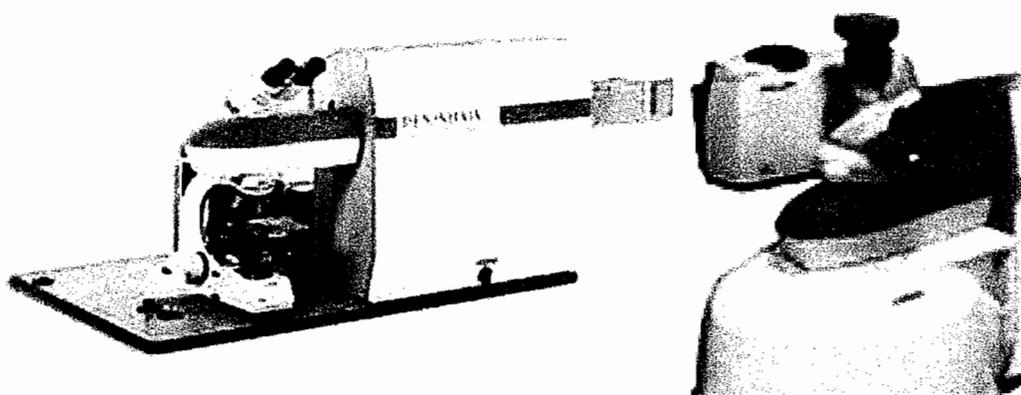


Check-in & check-out: recepção (02)
Expositores & painéis: salão Medieval (29)
Apresentações: salão Magistral (32)

RENISHAW®



apply innovation™

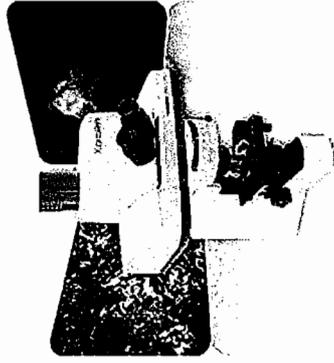


Renishaw Latino Americana Ltda
Calçada dos Cravos 141
C.C. Alphaville
CEP 06453-053
Barueri SP
Brasil (Brazil)
www.renishaw.com.br

**REPRESENTANTE EXCLUSIVO NO BRASIL
PARA OS SISTEMAS RAMAN
HORIBA JOBIN YVON**

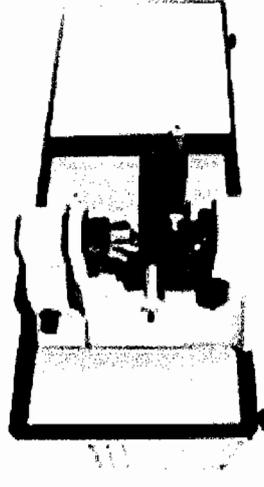
Xplora

Smart Microscope



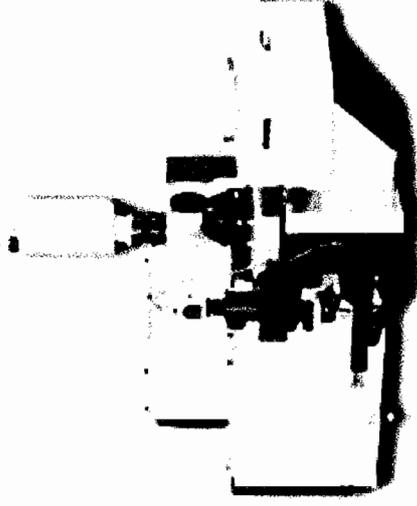
LabRam HR

High Resolution Raman Microscope



T64000

Raman Research System



**XYZ imaging • Estágio de Temperatura • Probes Confocais •
FTIR simultâneo • Célula de Catálise • Faixa de Operação UV-VIS-NIR**

Spectronix Comércio e Representações Ltda
Rua Martim Francisco, 141 - 2º andar
Bairro Santa Paula - São Caetano do Sul
São Paulo - Cep: 09541-330
Fone: (0xx11)4228-2055 - Fax: (0xx11)4228-2656
E-mail: spectronix@spectronix.com.br
Site: www.spectronix.com.br

Spectronix
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Programa

HORÁRIO	DOMINGO (06/12)
14 – 18:30 h	Entrega do material e inscrições (Salão Medieval, Hotel Colina Verde)
19 h	Abertura e Palestra (Prof. Oswaldo Sala)
20 h	Coquetel de abertura

HORÁRIO	SEGUNDA-FEIRA (7/12)
09:00	Formalismos para o efeito Raman (Mauro C. C. Ribeiro, USP)
10:00	Espalhamento Raman com raios-X: princípios e perspectivas no Brasil (Eduardo Granado, Unicamp e LNLs)
10:30	Intervalo
	Sessão: Nanoestruturas e semicondutores (Coord. Ítalo Mazali)
10:50	Uso da espectroscopia Raman no estudo de nanomateriais feitos por mecano-síntese (Carlos E M Campos)
11:10	Porous silicon for chemical sensors application (Walter Salcedo)
11:30	Espectroscopia Raman como ferramenta na investigação de nanoestruturas de TiO ₂ /MoO ₃ tipo caroço@casca (Elias B. Santos)
11:50	Estudo da Adsorção de Ácido Oléico em Nanopartículas de Maghemita por Meio da Espectroscopia Raman (Maria A. G. Soler)
12:10	Funcionalização de nanotubos de carbono com cisteamina e sua aplicação em células solares orgânicas (Giovanni Conturbia)
	Almoço
14:00	Espalhamento Raman em Cristais de Aminoácidos (Josué Mendes, UFC)
14:30	Raman study of breast disease (Airton Martin, UNIVAP)
15:00	Espectroscopia Raman Aplicada a Amostras Reais (Luiz F. Oliveira, UFJF)
	Sessão: Aplicações (Coord.: Luiz Fernando C. de Oliveira)
15:30	Espalhamento Raman em sólidos farmacêuticos: além do “fingerprint” (Alejandro Ayala)
15:50	Intervalo
16:10	Corrosão de chumbo em ambientes internos: o papel do formaldeído (Thiago Puglieri)
16:30	Monitoramento em linha de processos de polimerização heterogêneos usando espectroscopia Raman e NIR (Reinaldo Giudici)
16:50	Espectroscopia Raman in vivo: Investigação das alterações bioquímicas da pele humana pelo uso de cosmético (Maira Tosato)
17:10	Identificação de Pigmentos e Aditivos em Artefatos Arqueológicos Cerâmicos da Cultura Guarani do Sítio Arqueológico Lagoa S. Paulo-02, Presidente Epitácio, SP (Adriana Cavalheri)
17:30	Raman Instrumentation (Celso Marcandali, Spectronix)
18:00 – 19:00	Sessão de painéis

HORÁRIO	TERÇA-FEIRA (8/12)
09:00	Da Química de Coordenação à Nanotecnologia: a espectroscopia vibracional na resolução de problemas de química molecular e de materiais (Oswaldo L. Alves, IQ-Unicamp)
10:00	Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of copper electrodes in ionic liquids (Joel C. Rubim, UnB)
10:30	Mechanism of Near-Field Raman Enhancement in One-Dimensional Systems (Gustavo Cançado, UFMG)
11:00	<i>Intervalo</i>
	Sessão: Sensores e filmes finos (Coord.: Antônio G. Souza Filho)
11:20	Controle eletroquímico das flutuações de intensidade temporais no Espalhamento Raman Intensificado por Superfícies (SERS) (Diego Pereira dos Santos)
11:40	Estudo Raman de Filmes Finos de Dióxido de Titânio Preparados pelo Método Camada por Camada (Maria Terezinha C. Sansiviero)
12:00	Raman Scattering and their Surface Enhanced phenomena as a powerfull tool in thin organic film characterization (Diogo Volpati)
12:20	Membranas de celulose bacteriana multifuncionais. Sensores SERS e novos luminóforos (Sidney Ribeiro)
	<i>Almoço</i>
14:00	Metallic Nanostructures for surface enhanced Raman scattering (SERS) (Alexandre Brolo, Univ. Victoria)
15:00	The effect of environment and defects on the Raman spectra of carbon nanotubes (Ado Jorio, UFMG)
	Sessão: Estrutura (Coord.: Marcia L. A. Temperini)
15:30	Espectroscopia Raman da elpasolita hexagonal $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$ (Lilian Sosman)
15:50	<i>Intervalo</i>
16:10	Estrutura e interação cátion-anião em líquidos iônicos sondados por dimetilformamida (Fábio Rodrigues)
16:30	Caracterização de filmes de diamante CVD dopados com boro por espectroscopia Raman (Lívia E. Brandão)
16:50	Espectroscopia Raman como ferramenta fundamental na análise comparativa de diamante nanocristalino dopado tratado por plasma de H_2 e O_2 (Neidenei Ferreira)
17:10	Espectroscopia Raman Ressonante do Cadion: Identificação das Espécies Neutra, Aniônica e Complexada com Metais de Transição (Rômulo Ando)
17:30	Raman microscopy without an optical microscope (Richard Bormet, Renishaw)
18:00 – 19:00	Sessão de painéis

HORÁRIO	QUARTA-FEIRA (9/12)
09:00	Espectroscopia Raman Ressonante em Nanotubos de Carbono e Grafenos (Marcos Pimenta, UFMG)
10:00	Resonance Raman scattering studies of chemically modified carbon nanotubes (Antonio Gomes Souza Filho, UFC)
10:30	Efeito Raman: vibracional ou eletrônico? (Paulo S. Santos, USP)
11:00	<i>Intervalo</i>
	Sessão: Raman ressonante e SERS (Coord.: Paulo Sérgio Santos)
11:20	Metallic nanostructures modified optical fibres for SPR and SERS biosensing (Gustavo F. S. Andrade)
11:40	Caracterização Raman ressonante dos produtos de reação de anilina e persulfato de amônio em diferentes pHs (Claudio H. Silva)
12:00	Surface-enhanced resonance Raman scattering of polyaniline on silver and gold colloids (Celly Izumi)
	<i>Almoço</i>
14:00	Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de pressão não-hidroestática aplicada a materiais semicondutores (Paulo Sérgio Pizani, UFSCar)
15:00	Cálculos químico quânticos e análise de coordenadas normais (Yoshiyuki Hase, Unicamp)
15:30	<i>Intervalo</i>
15:50	Desenvolvimento de novas metodologias analíticas utilizando espectroscopia Raman e Quimiometria (Ronei Poppi, UNICAMP)
	Sessão: Teoria (Coord.: Herculano Martinho)
16:30	Efficient Methods for DFT and Ab Initio Calculation of Absolute Infrared Intensities and Differential Raman Scattering Cross Sections (Alamgir Khan)
16:50	Transições anarmônicas em L-Cisteína: um estudo via espectroscopia Raman, difração de Raios-X e dinâmica molecular (Herculano Martinho)
17:10	Distribuições de Energia Potencial dos Modos Vibracionais Obtidos pelos Métodos de Hartree-Fock, B3LYP e MP2 para o Ácido Nicotínico (Norberto S. Gonçalves)
17:30 – 18:30	Plenária e encerramento
20:00	Jantar de encerramento

Apresentação

Bem vindos ao I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman – Enbraer.

Este Encontro acontece em um momento de franca expansão no uso da técnica em nosso país, impulsionado por frequentes e significativos avanços em termos de instrumentação.

Desde a implantação da técnica no Brasil por Stammreich na década de 1940, grupos de pesquisa formados por físicos e por químicos sempre atuaram de forma marcante, dando importantes contribuições à técnica e às suas aplicações, as quais foram largamente ampliadas recentemente, com a possibilidade de resolução espacial. Os primeiros tempos da espectroscopia Raman no Brasil será tema da Palestra de Abertura, a ser proferida pelo Prof. Oswaldo Sala.

O Enbraer reflete, em alguma extensão, esse quadro. Em que pese o fato de ser o primeiro evento desse tipo país e a exigüidade de tempo para sua organização, foram apresentadas contribuições provenientes de Instituições de 8 Estados e do Distrito Federal. Além disso, com muita satisfação, registramos a participação de representantes da Argentina e Canadá.

As contribuições foram agrupadas em 6 Sessões Coordenadas nas quais buscou-se contemplar a temática e não a abordagem em si, para que fosse possível obter o máximo de interação entre os participantes. Essa também foi a motivação para que não fossem organizadas sessões paralelas.

As Palestras e Minipalestras foram organizadas visando também atender esses temas de maior interesse e serão ministradas por pesquisadores atuantes nessas áreas.

Foi também possível incluir palestras técnicas de patrocinadores, as quais estão inseridas logo após as sessões coordenadas. Tais palestras permitirão aos participantes tomar contato com recentes desenvolvimentos em instrumentação de alguns dos maiores fabricantes mundiais de espectrômetros Raman.

Finalmente, esperamos que este seja o primeiro de uma duradoura série de reuniões de especialistas, usuários e interessados em Espectroscopia Raman. Vida longa ao Enbraer!

Enbraer/Organização

Palestras

Formalismos para o efeito Raman

Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro

Laboratório de Espectroscopia Molecular (Instituto de Química – USP)

(E-mail: mccrbei@iq.usp.br)

A palestra apresentará diferentes formalismos para espectroscopia Raman: teoria clássica, teoria quântica, formalismo do tempo e flutuações. Serão discutidos os aspectos conceituais de cada formalismo, suas similaridades e diferenças, ou seja, procurar-se-á colocar os diferentes formalismos em perspectiva. Os diferentes formalismos serão confrontados no sentido que o espalhamento Raman pode ser considerado como resultado de uma molécula isolada ou de flutuações da polarizabilidade de um sistema consistindo de várias moléculas. As equações matemáticas fundamentais de cada formalismo serão apresentadas enfatizando o contexto de aplicações para o qual cada um é apropriado.

Da Química de Coordenação à Nanotecnologia: a espectroscopia vibracional na resolução de problemas de química molecular e de materiais

Oswaldo Luiz Alves*

Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP

(E-mail: ovalves@iqm.unicamp.br)

Nesta palestra procuraremos traçar um panorama das atividades em Espectroscopia Vibracional realizadas deste do início dos anos 70 com as quais tivemos forte envolvimento. Problemas relacionados com a identificação dos sítios de coordenação, simetria de complexos e atribuição de bandas - usando cálculos de Análise de Coordenadas Normais (ACN)-, serão comentados, procurando com isto traçar a evolução que sofreram estas metodologias em função da melhoria da instrumentação e novas possibilidades de uso de computadores.

Num segundo momento discutiremos a utilização de espectroscopia vibracional no estudo de compostos organometálicos contendo ligações metal-metal e aplicações da espectroscopia Raman, com resolução espacial, no estudo de materiais multifásicos.

Finalmente serão apresentadas as contribuições mais recentes do LQES que passam pela aplicação da espectroscopia vibracional no entendimento da estrutura e da natureza das ligações em sistemas nanoestruturados, com especial enfoque em nanotubos/nanofitas inorgânicas [1-3].

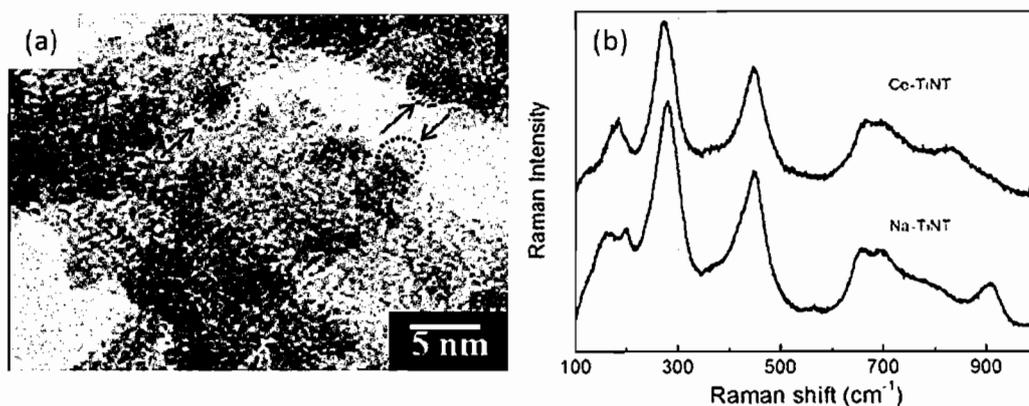


Figura 1. Imagem de microscopia eletrônica (a) e espectro Raman (b) de nanotubos de titanatos puros e decorados com nanopartículas de CeO_2 .

Referências

- [1] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho, C. M. Rodrigues, S. G. Moraes, J. Mendes Filho, O. L. Alves, *J. Phys. Chem. C* (2009) no prelo.
- [2] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, O. L. Alves, *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 167-175 (2009).
- [3] A. G. Souza Filho, O. P. Ferreira, E. J. G. Santos, J. Mendes Filho, O. L. Alves, *Nano Letters* **4**, 2099-2104 (2004).

Metallic Nanostructures for surface enhanced Raman scattering (SERS)

Alexandre G. Brolo*, Mohammad Rahman, Meikun Fan, Gustavo Andrade, John Qiao, Reuven Gordon

*Department of Chemistry, University of Victoria, Victoria, British Columbia, V8W 3V6, Canada
(E-mail: agbrolo@uvic.ca)*

Surface-enhanced Raman scattering is a significant increase in the Raman cross section experienced by molecules in the vicinity of metallic nanostructures. The effect is related to the excitation of surface Plasmon resonances that lead to a strong localization of the light field in certain regions of the nanostructured surface. Gold, silver and copper can support surface Plasmon excitations in the visible range and are the most used metals in SERS.

In the last few years, our research group has been heavily involved in the development of substrates containing metallic nanostructures that support SERS. Both bottom up and top down approaches have been used to provide optimized structures for maximum enhancement. In this work, we will present an overview of our progress. The bottom up approach will be illustrated by the fabrication of multilayer structures using gold and silver nanoparticles by self-assembly. We will show that the enhancement factor from a molecular probe adsorbed in these structures can be optimized for a particular excitation wavelength by the number of deposited layers. This procedure for nanoparticle immobilization has been used to modify an optical fiber tip, enabling SERS as a tool for remote sensing. The top down approach will be exemplified by structures nanofabricated using either e-beam lithography or focused ion beam milling. Arrays of nano-wires, nano-slits, nano-discs and nano-bowtie structures were fabricated. The exquisite level of control from these nanofabrication methods allowed the correlation of the fabrication parameters with the optical and spectroscopic properties of the nanostructures. In another words, it was possible to tune the geometry of the nanostructures to provide optimized SERS. The SERS properties of anisotropic structures are polarization dependent. This polarization dependence was explored to provide a new method for background subtraction. Finally, preliminary results on the application of these nanofabricated structures to measure fluctuations in SERS intensities will be presented. These fluctuations have been linked to the behavior of single molecules adsorbed on SERS hot spots. The statistical analysis of the SERS fluctuations seems to imply that the SERS-active sites from organized structures are indeed more controllable than for random structures.

Espectroscopia Raman Ressonante em Nanotubos de Carbono e Grafenos

M. A. Pimenta, C. Fantini, L. G. Cançado, A. Jório, L. G. Moura, D. L. Mafra e L. M. Malard
*Laboratório Raman, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais,
Caixa Postal 702, 30123-970 Belo Horizonte, MG
(E-mail: mpimenta@fisica.ufmg.br)*

A espectroscopia Raman tem sido uma técnica poderosa para estudar diferentes tipos de materiais feitos a base de carbono, como o grafite, o diamante, os fullerenos, os nanotubos e, mais recentemente, o grafeno. Esta técnica tem sido usada desde o início da década de 70 para investigar defeitos e tamanho de cristalitos em amostras de grafite desordenado. Em especial, devido à dispersão de elétrons particular do grafite, onde qualquer fóton na região do visível é capaz de induzir uma transição eletrônica, podemos também obter informações sobre a estrutura eletrônica de materiais a base de grafite, como os nanotubos e o grafeno. Isto é feito variando-se o comprimento de onda (ou energia) do laser de excitação, e observando como a intensidade dos picos Raman depende da energia do laser. Esta é a chamada espectroscopia Raman ressonante. Temos estudado diferentes tipos de materiais de carbono em nosso laboratório há mais de 10 anos, coletando espectros com um grande número de linhas de laser entre 800 nm (1.55 eV) e 325 nm (3.8 eV). No caso específico dos nanotubos de carbono, onde as transições eletrônicas dependem de seu diâmetro e ângulo chiral, mostramos que a técnica de espectroscopia Raman ressonante permite uma caracterização da estrutura de cada nanotubo. Materiais a base de grafite também apresentam algumas bandas cujas posições (deslocamento Raman) dependem da energia do fóton de excitação, e estas bandas são originadas pelo chamado processo Raman com dupla ressonância. Mostraremos como este efeito pode ser usado para fornecer informações sobre a dispersão dos elétrons e dos fônons em materiais de grafite e, em especial, em grafenos de uma e duas camadas. Finalmente, mostraremos resultados de espectroscopia Raman em amostras de grafeno onde é possível transferir cargas de forma controlada aplicando-se uma tensão de porta. Discutiremos como os elétrons, fônons e a interação entre eles (acoplamento elétron-fônon) dependem da concentração de cargas na amostra.

Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de pressão não-hidrostática aplicada a materiais semicondutores

Paulo Sergio Pizani^{*1} e Renato Goulart Jasinevicius²

¹ *Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Caixa Postal 676, 13 565-905 São Carlos, SP*

² *Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia Mecânica, Caixa Postal 369, São Carlos, SP.*

(E-mail: pizani@df.ufscar.br)

A aplicação de altas pressões não-hidrostáticas via micro endentações Vickers, torneamento com tornos mecânicos de alta precisão com ponta única de diamante e impacto mecânico de alta energia pode levar a transições de fase estrutural e a formação de estados multifases em semicondutores elementares e compostos. Para caracterizar esses efeitos em Si, GaAs, GaSb e InSb, cristalinos e amorfos, foi usado o espalhamento Raman na configuração micro-Raman. No presente trabalho será discutido o que tem sido feito nos últimos anos pelo grupo de altas pressões do Laboratório de Semicondutores do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Em Si, por exemplo, os resultados mostram que a formação de múltiplas fases estruturais geradas por endentações cíclicas depende do estado de cristalinidade do material e mesmo da orientação cristalográfica. Em amostras amorfas de Si, é impossível gerar outras fases cristalinas, indicando a irreversibilidade dessa transição. Para todos os materiais semicondutores estudados, as altas pressões não-hidrostáticas aplicadas pela ponta da ferramenta durante o processo de usinagem, executado no regime dúctil, leva invariavelmente a amorfização da superfície, um estado de desordem estrutural. O estado cristalino pode ser recuperado somente nos semicondutores elementares. Nos semicondutores III-V, o tratamento térmico produz segregação do elemento V (As, Sb), uma desordem química irreversível. Para os semicondutores compostos, o estado multifases só foi obtido por impacto mecânico de alta energia, onde as taxas de compressão/descompressão são cerca de milésimos de segundo.

Minipalestras

Espalhamento Raman com raios-X: princípios e perspectivas no Brasil

Prof. Dr. Eduardo Granado

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

(E-mail: egranado@ifi.unicamp.br)

Espalhamento Raman com raios-X (ou espalhamento inelástico de raios-X, IXS) tem se estabelecido nos últimos anos como uma técnica extremamente poderosa e facilmente viável em laboratórios síncrotrons de terceira geração. Com ela, pode-se sondar diretamente as curvas de dispersão dos fônons com pequenos monocristais (centenas de microns de tamanho), já que o momento linear que os fótons de raios-X carregam são comparáveis aos momentos dos fônons. Além disso, abre-se novas possibilidades de se sondar excitações eletrônicas, pois ressonâncias antes inacessíveis associadas a diferentes bordas de absorção dos elementos passam a ser facilmente atingidas. Para este último caso, o termo RIXS (Resonant Inelastic X-Ray Scattering) foi cunhado. Não é absurdo afirmar que o advento de fontes de luz síncrotron de terceira geração têm dado um novo impulso à espectroscopia Raman, comparável à introdução dos lasers no passado. Com as discussões em andamento de casos científicos que justifiquem a possível construção do LNLS-2, a comunidade brasileira de espectroscopia Raman tem uma oportunidade única de se manifestar e ampliar o escopo da técnica no país, complementando os estudos realizados em suas instituições. Neste mini-palestra, será feita uma breve descrição dos princípios da técnica, seguida por uma discussão dos requisitos mínimos para sua implantação. Finalmente, será feita uma revisão de alguns problemas científicos que têm sido abordados pelas diferentes variantes da técnica, abrindo a discussão sobre suas perspectivas de implantação no Brasil.

Espalhamento Raman em Cristais de Aminoácidos

Paulo de Tarso Cavalcante Freire¹, Josué Mendes Filho¹, Francisco Erivan de Abreu Melo¹, José Alves de Lima Jr.², Ricardo Jorge Cruz Lima³

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, PO Box 6030, 60455-970, Fortaleza, CE, Brazil

²Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos, Universidade Estadual do Ceará, Limoeiro do Norte-CE, Brazil

³Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz-MA, Brazil

A espectroscopia Raman tem sido utilizada sistematicamente na investigação das propriedades vibracionais de cristais de aminoácidos, principalmente nos últimos quinze anos. Os aminoácidos são moléculas simples do tipo $H-R-C-NH_3^+-CO_2^-$, onde R é um radical que diferencia todas as diferentes espécies (alanina = CH_3 , glicina = H, etc.). Sua importância reside no fato de que o conjunto destas moléculas produz estruturas mais complexas – as proteínas – que estão associadas com os grandes processos bioquímicos dos seres vivos. Neste trabalho apresentamos um resumo de algumas investigações realizadas em nosso laboratório relacionados à espectroscopia Raman em cristais de aminoácidos, tanto com variação de temperatura quanto com variação de pressão. Os resultados são separados em dois grupos: (i) aminoácidos alifáticos; (ii) aminoácidos não alifáticos. No que diz respeito aos cristais do primeiro grupo observou-se que a L-alanina, a L-valina, a L-leucina e a L-isoleucina apresentam no mínimo uma mudança estrutural quando são submetidos a pressões de até cerca de 5 GPa. Estas mudanças são inferidas principalmente pela observação de variações nos espectros Raman dos materiais na região de pequenos números de onda, que estão associados principalmente aos chamados modos da rede. No que diz respeito a variações estruturais com a temperatura, entre os cristais de aminoácidos alifáticos observou-se que a L-valina apresenta no mínimo uma transição de fase a baixa temperatura, enquanto que a L-leucina apresenta uma transição de fase a altas temperaturas, possivelmente passando de uma simetria C_2 para uma simetria C_3 . Para os cristais de aminoácidos não alifáticos observou-se comportamento anômalo ou com a temperatura ou com a pressão em cristais de L-metionina, L-prolina, L-histidina clorohidratada monohidratada, L-asparagina monohidratada, entre outros. Finalmente, faz-se uma discussão particular sobre o comportamento de algumas bandas relacionadas com as ligações de hidrogênio. É conhecido que este tipo de ligação desempenha um papel importantíssimo na estabilidade da estrutura cristalina dos cristais de aminoácidos. Estudando-se o número de onda do modo de torção do NH_3^+ sob pressão, por exemplo, foi possível obter uma correlação tentativa entre a sua variação e as distâncias médias das ligações de hidrogênio na célula unitária dos cristais.

Raman study of breast disease

Marcelo Moreno^{1,2}, Leandro Raniero², Emília Ângelo Loschiavo Arisawa², Ana Maria do Espírito Santo², Edson Aparecido Pereira dos Santos², Renata Andrade Bitar² and Airton Abrahão Martin^{2*}.

¹Laboratory of Biomedical Vibrational Spectroscopy, IP&D, Universidade do Vale do Paraíba - UniVap, Shishima Hifumi Avenue, 2911, 12244-000, São José dos Campos, São Paulo, Brazil

²Universidade Comunitária Regional de Chapecó - Unochapecó, Medical School. Senador Attílio Fontana Avenue, 591-E, 89809-000, Chapecó, Santa Catarina, Brazil
(E-mail: amartin@univap.br)

The Raman spectroscopy (RS) has been studied as a promising new tool for noninvasive, real-time diagnosis of benign and malignant lesions in human breast tissue [1-8]. The changes occurring at molecular level are linked to the pathological situation of the tissue. Many efforts have been done to classify the Raman spectra of normal and abnormal tissues [9-11]. Statistical methods such as principal components analyses have been used to automate the classification of the spectra according to histopathological analysis. In this work the spectral differences between normal breast tissue (NB), fibrocystic breast conditions (FBC), fibroadenoma (FD), ductal carcinoma in situ (DCIS or intraductal carcinoma) and invasive ductal carcinoma (IDC or infiltrating carcinoma) are analyzed. The changes in the spectra were explained from the biochemical point of view with some speculation about the chemical reaction occurring in the tissue.

A total of 31 mammary tissue samples were collected from 31 patients with different kinds of breast diseases that were submitted to modified radical mastectomy or conservative breast surgery with the following diagnosis: FD (one patient), IDC (twenty two patients), DCIS (two patients) and FBC (six patients). The normal breast tissues (six patients) were acquired from reductive aesthetic mastectomy. A total of 74 spectra (two to three measurements from each one) were collected from the samples. Informed consent was obtained from all patients, and the study followed the guidelines of the institutional ethical committee (017/2000/CEP).

A FT-Raman spectrometer (Bruker RFS 100/S) was used with an Nd:YAG laser at 1064 nm as the excitation light source. The laser power at the sample was kept at 110 mW while the spectrometer resolution was set to 4 cm⁻¹. The spectra of pathological breast tissues were recorded with 150 scans. The evaluation of spectra data were done by clustering analysis and a statistical multivariate test based on Principal Component Analysis (PCA) utilizing MINITAB Release® 14.20 software. The information from this analysis was obtained through four Principal Components (PC1, PC2, PC3, and PC4). Three pathologists reviewed the diagnosis following criteria from the Brazilian Pathology Society.

A reasonable separation between normal and modified tissue was obtained using principal component analyses. The comparison between all spectra studied showed more important contribution at lower Raman shift for altered tissue, which could be associated with the reduction and oxidation process in the cell, which resulted in a inflammatory reaction. The phenylalanine also shows an increased contribution in all groups, except in the normal tissue group. This could be correlated with the presence of collagen fibers. Finally, a decrease of peak at 1740 cm⁻¹ and the widening of bands could be related to the formation of fibrous connective tissue.

1 Haka AS, Shafer-Peltier KE, Fitzmaurice M, Crowe J, Dasari RR, Feld MS., Proc Natl Acad Sci U S A. 2005 Aug 30;102(35):12371-6.

2 Stone N, Matousek P. , Cancer Res. 2008 Jun 1;68(11):4424-30.

3 Krishna CM, Kurien J, Mathew S, Rao L, Maheedhar K, Kumar KK, Chowdary MV Expert Rev Mol Diagn. 2008 Mar;8(2):149-66.

- 4 Miranda Marzullo AC, Neto OP, Bitar RA, da Silva Martinho H, Martin AA Photomed Laser Surg. 2007 Oct;25(5):455-60.
- 5 Matousek P, Stone N. J Biomed Opt. 2007 Mar-Apr;12(2):024008.
- 6 Haka AS, Volynskaya Z, Gardecki JA, Nazemi J, Lyons J, Hicks D, Fitzmaurice M, Dasari RR, Crowe JP, Feld MS. Cancer Res. 2006 Mar 15;66(6):3317-22.
- 7 Keller M. D., Kanter E. M. and Mahadevan-Jansen A., Spectroscopy, 2006, 33-41.
- 8 Bitar R. A., Tierra-Criollo C. J., Ramalho L. N. Z., Netto M. M. and Martin A. A., Journal of Biomedical Optics, 2006, 11(5), 054001-1/8.
- 9 Chad A. Lieber, Shovan K. Majumder, Dean Billheimer, Darrel L. Ellis and Anita Mahadevan-Jansen, . Biomed. Opt., Vol. 13, 024013 (2008); doi:10.1117/1.2899155
- 10 C. A. Lieber and A. Mahadevan-Jansen, "Automated method for subtraction of fluorescence from biological Raman spectra," Appl. Spectrosc. 57(11), 1363–1367 (2003)
- 11 Stone N., Kendall C., Smith J., Crow P. and Barr H., Faraday Discuss., 2004, 126, 141–157.

Espectroscopia Raman Aplicada a Amostras Reais

Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Universidade Federal de Juiz de Fora

(E-mail: luiz.oliveira@ufjf.edu.br)

Neste seminário serão apresentados os principais resultados de espectroscopia Raman aplicada a amostras reais, envolvendo desde pigmentos usados em arte e arqueologia, alimentos, produtos naturais, fármacos e outras moléculas de interesse biológico, líquens, conchas etc., além de estudos feitos com sistemas modelos usados em arquitetura molecular, desenvolvidos pelo Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of copper electrodes in ionic liquids

Joel C. Rubim,^{*a} Leonardo A. F. Costa,^a Christian R. R. Brandão,^a and Harumi S. Breyer^a

^a *Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC-INCT-CMN), Instituto de Química da Universidade de Brasília, CP.04478, 70904-970, Brasília, DF, Brazil (jocrubim@unb.br)*

Ionic liquids (ILs) as those derived from the dialkylimidazolium cation exhibit very interesting properties such as chemical and thermal stability, reasonable conductivities, wide electrochemical windows, among others [1]. Due to these especial characteristics ILs have been used in different electrochemical applications such as batteries [2], supercapacitors [3], solar cells [4], among others that have recently been reviewed [5, 6]. Moens et al. have investigated the chemical and thermal properties of ILs and suggested they could be a new class of heat transfer or storage fluids for parabolic trough electric systems [7]. In this sense, Perissi et al. have investigated the corrosion behavior of several metals and metal alloys (copper, nickel, AISI 1018 steel, brass, Inconel 600) exposed to a typical ionic liquid, the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMI.NTf₂), by electrochemical and weight-loss methods [8]. For instance, they have observed that copper exhibits a good corrosion resistance at room temperature. However, this behavior changes dramatically for higher temperatures, as corrosion is observed [8]. Almost all electrochemical applications of ILs described above involve metal/ILs interfaces. Therefore, it seems very important to get information regarding the structure of such interfaces. It has been shown that SERS-active silver [9] and copper [10] surfaces can be obtained in ILs. In order to address the problem copper corrosion in ILs [8], in this work we report the SERS effect of a copper electrode in two different ILs in the absence and presence of benzotriazole (BTAH), since BTAH is known as one of the best corrosion inhibitors for copper [11].

Two different ILs were used, the hydrophilic BMI.BF₄ and the hydrophobic BMI.NTf₂. These ILs were synthesised as described in the literature [12]. The copper electrode (99.999%) was mounted in a high-vacuum spectroelectrochemical cell, using a Pt coil as the auxiliary electrode and a Pt wire as the quasi reference electrode (PQRE). The copper electrode was activated by performing oxidation reduction cycles in the -2.0 to 0.9 V potential region at 100 mV.s⁻¹. The SER spectra, excited at 1064 nm were recorded in intervals of 0.2 V from 0.0 to -2.8 V.

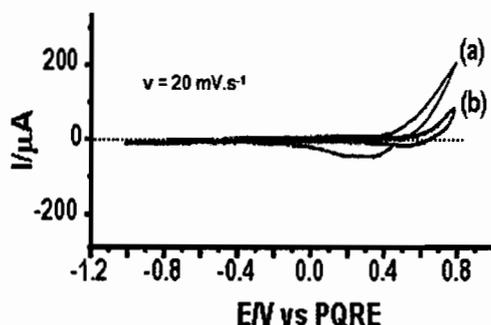


Fig.1 Cycle voltammograms of a copper electrode in BMI.BF₄ in the absence (a) and presence (b) of 0.001 M BTAH.

The cycle voltammograms (CVs) of a copper electrode in BMI.BF₄ in the absence and presence of BTAH are shown in Fig.1. These results show that the presence of 1.0 mM BTAH there is a considerable decrease in the copper oxidation currents for potentials above 0.4 V, suggesting that BTAH indeed inhibits the corrosion of copper in the IL.

The SER spectra of a copper electrode in BMI.BF₄ and in the absence of BTAH have shown that a thin film of Cu₂O is present on the electrode surface at open circuit, and before the SERS-activation procedure. This film is reduced for potentials more negative than -0.8 V. At potentials less negative than -1.0 V there is almost no enhancement of the Raman features characteristic of the IL. Considerable enhancement of some BMI⁺ characteristic Raman features are observed for potentials more negative than -1.0 V. At -2.6 V

the BMI⁺ is reduced, leading to the formation of a species with localized C=C bonds [10]. The potential of maximum SERS intensity for the adsorbed BMI⁺ is -2.0 V.

The SER spectra of a copper electrode in the absence and presence of BTAH are displayed in Fig. 2. At -1.6 V*, one observes clearly the presence of new features that are not observed in the spectra of BMI⁺ adsorbed on copper. It is well known that BTAH can dissociate in BTA⁻ and H⁺. Therefore, one would expect the presence of surface species containing BTAH or BTA⁻. For the sake of comparison we have also investigated the SER spectra of a copper electrode in KCl neutral and acidic solutions. We have also compared the SERS spectra in the IL with the Raman spectra of the [Cu(I)BTA]_n and [Cu(I)CIBTAH]₄ complexes. The results have shown that at potentials less negative than -0.8 V, SERS features characteristic of the [Cu(I)BTA]_n complex were identified at 561, 792, 1045, 1182 cm⁻¹. At potentials more negative than -1.2 V, this surface complex is reduced. At -1.6 V, the SERS signals at 556, 787, and 1114 cm⁻¹ (the latter is the δ-NH in plane bending mode) characterize the presence of BTAH on the electrode surface forming a Cu-N bond. The corresponding ν(Cu-N) stretching is observed at 251 cm⁻¹. At potentials more negative than -1.6 V BTAH is replaced by the BMI⁺ cations.

Therefore, it can be concluded that even in ILs BTAH can act as a corrosion inhibitor for copper due to the formation of the polymeric [Cu(I)BTA]_n complex on the electrode surface as copper is oxidized to Cu(I).

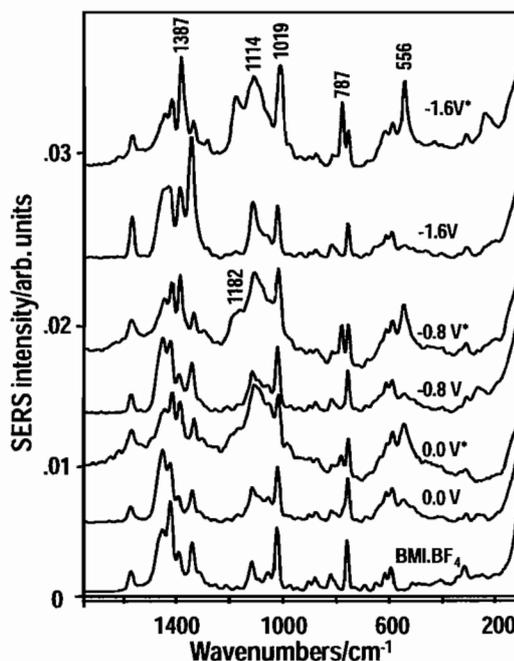


Fig.2 SER spectra of a copper electrode in BMI.BF₄ in the absence and presence (*) of 1.0 mM BTAH at the indicated potentials.

References

- [1] J. Dupont, R. F. de Souza, and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **102**:3667 (2002).
- [2] J. H. Shin, W. A. Henderson, and S. Passerini, *Electrochem. Commun.* **5**:1016 (2003).
- [3] M. Lazzari, M. Mastragostino, and F. Soavi, *Electrochem. Commun.* **9**:1567 (2007).
- [4] N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **111**:4763 (2007).
- [5] S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.* **41**:421 (2008).
- [6] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nature Mater.* **8**:621 (2009).
- [7] L. Moens, D. M. Blake, D. L. Rudnicki, and M. J. Hale, *J. Solar Energy Eng.* **125**:112 (2003).
- [8] I. Perissi, U. Bardi, S. Caporali, and A. Lavacchi, *Corr. Sci.* **48**:2349 (2006).
- [9] V. O. Santos, M. B. Alves, M. S. Carvalho, P. A. Z. Suarez, and J. C. Rubim, *J. Phys. Chem. B* **110**:20379 (2006).
- [10] C. R. R. Brandão, L. A. F. Costa, H. S. Breyer, and J. C. Rubim, *Electrochem. Commun.*:doi:10.1016/j.elecom.2009.07.034 (2009).
- [11] J. C. Rubim, I. G. R. Gutz, O. Sala, and W. J. Orvillethomas, *J. Molec. Struct.* **100**:571 (1983).
- [12] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, and J. Dupont, *Adv. Synt. Catal.* **348**:243 (2006).

Mechanism of Near-Field Raman Enhancement in One-Dimensional Systems

Luiz Gustavo Cancado¹, Ado Jorio¹, Ariel Ismach², Achim Hartschuh³, E. Joselevich², and Lukas Novotny⁴

¹ *Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, Brazil.*

² *Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel.*

³ *Department Chemie und Biochemie and CeNS, Ludwig-Maximilians-Universität München, 81377 München, Germany.*

⁴ *University of Rochester, The Institute of Optics, Rochester, New York 14627, USA.
(E-mail: cancado@fisica.ufmg.br)*

Many experimental works have recently shown that near-field Raman is an useful optical technique for the study of carbon nanotubes on the nanometric scale [1,2,3]. The high-resolution achieved in these experiments (~10-30 nm) made it possible to resolve local variations in the Raman spectrum along an isolated single-wall carbon nanotube, which would otherwise be hidden in far field measurements.

In spite of the great potential of near-field Raman on the development of the science of carbon nanotubes, a careful analysis taking in account its theoretical basis still missing. This talk presents a theory describing the mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems [4]. The theory predicts that the near-field Raman intensity is inversely proportional to the 10th of the tip-sample distance. Supporting the theory, experimental results of near-field Raman measurements performed on distinct carbon nanotubes (with different chiralities) is presented. The experimental data show that distinct peaks present in the near-field Raman spectra originated from an specific tube present the same enhancement for a given tip-sample distance. These results indicate that the near-field enhancement does not dependent considerably on the symmetry of the Raman mode, but mainly on the field enhancement factor intrinsic from the near-field probe used in the experiment.

References:

- [1]. L. G. Cancado, A. Hartschuh, and Lukas Novotny, *J. of Raman Spec.* **40**, 1420 (2009).
- [2]. A. Hartschuh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8178 (2008).
- [3]. I. O. Maciel *et al.*, *Nature Mat.* **7**, 878 (2008).
- [4]. L. G. Cancado, A. Jorio, A. Ismach, A. Hartschuh, E. Joselevich, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 186101 (2009).

The effect of environment and defects on the Raman spectra of carbon nanotubes

Ado Jorio^{1,*}, Indira O. Maciel¹, Paulo T. Araujo¹, Luiz G. Cançado¹, Huihong Quan¹, Achim Hartschuh¹

¹*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais*

²*Munich University, Germany.*

(E-mail:adojorio@fisica.ufmg.br)

In this work we discuss the importance of environmental effects in the optical and vibrational properties of carbon nanotubes, with emphasis on the developments related to near-field optical spectroscopy and microscopy. The presence of charged defects cause energy renormalization on electrons and phonons, and can be used to probe doping, with information about the nature of the dopant atoms. Changing environment also changes the Raman response from the tubes, and this has been used to study the local effects due to DNA wrapping. The development of models to understand the effect of a changing dielectric constant, van der Waals forces and tube-substrate interactions, obtained both by new experiments and a broad analysis of results in the literature, lead us to a general understanding of the importance of the environmental effects.

Resonance Raman scattering studies of chemically modified carbon nanotubes

Antonio G. Souza Filho^{1,2,*}

¹LQES, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

²Departamento de Física- Universidade Federal do Ceará –UFC, Fortaleza-CE

(E-mail:agsf@fisica.ufc.br)

Carbon nanotubes are very stable systems having considerable chemical inertness due to the strong sp^2 hybridized covalent carbon bonds on the nanotube surface. However, various applications of carbon nanotubes require their chemical modification in order to tune/control their physico-chemical properties. One way for achieving this control is by carrying out doping processes through which atoms and molecules interact (covalently or non-covalently) with the nanotube surfaces which can lead to hybrid systems with novel properties. In this talk we discuss the vibrational properties of two different hybrid systems obtained through chemical modification of carbon nanotubes. First, we present a resonance Raman scattering study of a novel carbon nanotube-based system that is a coaxial nanocable made of carbon as core and selenium as shell. Carbon nanotube bundles are wrapped up within a trigonal selenium shell.¹ Resonance Raman spectroscopy was used to access the properties of both the carbon nanotubes and selenium wires. The behavior of the radial breathing mode and the G-band indicates that the Se shell primarily covers semiconducting nanotubes. Changes in the electronic properties of the nanotubes due to the interaction are discussed in terms of changes in the resonance Raman conditions and charge transfer effects. Second, we discuss resonance Raman scattering data for the SWCNT-COOH, SWCNT- CCl_3 , SWCNT- $COCCl_3$ systems.² After functionalization, the Raman frequencies were observed to be upshifted relative to the pristine samples, thereby indicating charge transfer phenomena between the SWCNTs and CCl_3 , COOH and $COCCl_3$ groups covalently bonded to the tube wall, in qualitative agreement with the results obtained from quantum mechanical calculations. The presence of functional groups is confirmed by infrared spectroscopy.

Acknowledgements: Funding from FAPESP, CAPES, CNPq, FUNCAP agencies is acknowledged.

References

1. O. E. D. Rodrigues, G. D. Saraiva, R. O. Nascimento, E. B. Barros, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Synthesis and characterization of Selenium-Carbon nanocables, *Nano Letters* **8**, 3561-3655 (2008).
2. E. C. Girão, Y. Liebold-Ribeiro, J. A. Batista, E. B. Barros, S. B. Fagan, J. Mendes Filho, M. S. Dresselhaus, A. G. Souza Filho, Functionalization of single-wall carbon nanotubes through chloroform adsorption: Theory and experiment, submitted (2009).

Efeito Raman: vibracional ou eletrônico?

Paulo Sérgio Santos

Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química da USP

(E-mail: pssantos@iq.usp.br)

A grande maioria dos tratamentos introdutórios do efeito Raman o apresenta em paralelo com a absorção no infravermelho, dentro do contexto da espectroscopia vibracional. Pretende-se mostrar as vantagens do tratamento do efeito Raman como tendo origem eletrônica, o que permite entender o efeito de ressonância como universal e não como caso especial.

Cálculos químico quânticos e análise de coordenadas normais

Yoshiyuki Hase

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP
(hase@iqm.unicamp.br)

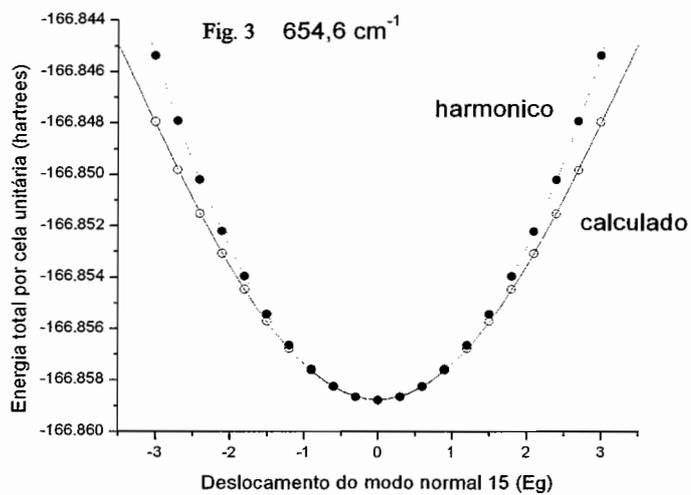
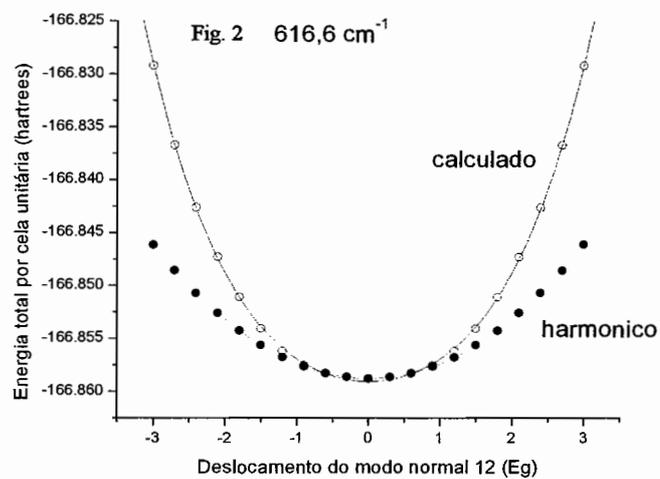
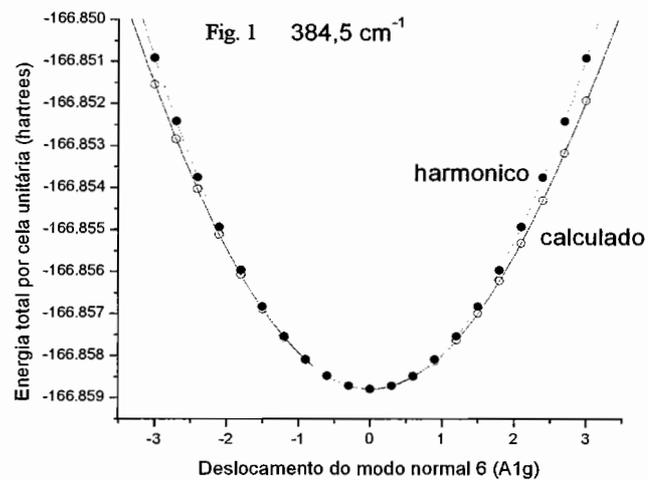
O estudo teórico de vibrações cristalinas e anarmonicidade do hidróxido de lítio serão apresentados como exemplos do tema abordado.

Uma análise completa das vibrações fundamentais do hidróxido de lítio, LiOH, foi estudada anteriormente por meio de espectroscopia de absorção por infravermelho e de espalhamento Raman [1,2]. Naqueles trabalhos mostramos que, apesar de os modos vibracionais serem movimentos internos e librações dos grupos hidroxila e movimentos reticulares dos íons, as frequências fundamentais observadas para os quatro espécies isotópicas, ou seja, ${}^{6,7}\text{LiOH}$ e ${}^{6,7}\text{LiOD}$, comportam muito bem a regra isotópica de produto construída originalmente para as moléculas livres com o modelo de osciladores harmônicos e foi útil usar esta regra estendida simplesmente às vibrações dos estados sólidos.

No trabalho apresentado, estudamos teoricamente através dos cálculos quânticos em níveis HF e DFT os comportamentos dos modos vibracionais deste hidróxido de lítio. Os cálculos foram realizados usando o programa Crystal06, otimizando todos os parâmetros de rede cristalina e as posições dos átomos na cela unitária. O conjunto de funções básicas foi derivado de 6-31G e a última camada sp do átomo de lítio foi otimizada. O expoente 0,15 determinado para este lítio cercado por quatro oxigênios pode ser considerado aceitável comparando com o valor 0,10 para o lítio cercado por 6 oxigênios e 0,30 para o lítio fortemente perturbado pelos anions [3]. Nas Figuras 1-3, mostramos as variações de energia total DFT por cela unitária para os três modos normais típicos dos movimentos externos e ativos no espectro Raman. As vibrações ativas no espectro de absorção por infravermelho possuem curvas semelhantes. O modo ν_4 é do movimento translacional da rede e sua curva potencial calculada pode ser aproximada bem com o potencial harmônico. A curva do ν_{12} do movimento rotacional dos íons OH- na rede cristalina do hidróxido de lítio é totalmente diferente e o termo quarteto tem uma contribuição significativa. O potencial do modo ν_{15} do movimento translacional dos íons lítio parece o harmônico no fundo do potencial, mas a transição fundamental recebe a influência da anarmonicidade do nível energético do primeiro estado vibracional excitado. O tratamento foi realizado considerando os movimentos não acoplados com os outros que pertencem a mesma espécie de simetria.*

Referências

- [1] Hase, Y. e Yoshida, I.V.P., Chem. Phys. Lett. 65 (1979) 46.
- [2] Yoshida, I.V.P. e Hase, Y., Spectrosc. Lett. 12 (1979) 409.
- [3] Hase, Y., dados não publicados.



Desenvolvimento de novas metodologias analíticas utilizando espectroscopia Raman e Quimiometria

Ronei Jesus Poppi

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C. P. 6154, 13083-970, Campinas, SP
(E-mail: ronei@iqm.unicamp.br)

A quimiometria pode ser definida como a área da química que usa métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas e experimentos e extrair o máximo da informação química relevante, com a análise multivariada dos dados. A quimiometria divide-se em várias áreas entre as quais se pode destacar: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados e métodos de inteligência artificial. Dentre essas áreas a construção de modelos de regressão a partir de dados de primeira ordem, ou seja, dados que podem ser representados através de um vetor para cada amostra, tem sido a principal linha de pesquisa da quimiometria aplicada à química analítica. A construção desses modelos é denominada de calibração multivariada. Também outra área de grande impacto dentro da química analítica tem sido o desenvolvimento de modelos de classificação, onde a partir de um conjunto de dados, podem-se identificar amostras pertencentes a classes previamente estabelecidas.

A utilização da quimiometria para tratamento de dados obtidos da espectroscopia Raman, tem possibilitado o desenvolvimento de novas metodologias analíticas, pois se podem aliar as vantagens da técnica como pouca manipulação da amostra, rapidez, medida não destrutiva, com o tratamento multivariado dos dados que pode extrair informações quali e quantitativas de sistemas complexos e sem resolução espectral.

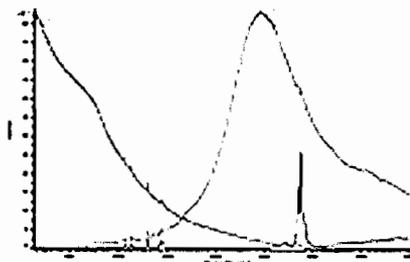
Os equipamentos utilizados para obtenção dos espectros Raman podem ser divididos entre dispersivos e baseados em transformada de Fourier. Os equipamentos com transformada de Fourier normalmente utilizam lasers operando a 1029 nm que fazem com que pouca ou nenhuma fluorescência seja observada nas medidas, porém a intensidade Raman é pequena, o que é compensada com a utilização da vantagem das medidas multiplexadas do equipamento. Esses equipamentos têm maiores custos, mas conseguem ótima resolução e relação sinal/ruído. Porém, com o desenvolvimento dos lasers de diodo e detectores de matriz de diodo de carga acoplada (CCD), equipamentos portáteis e de baixo custo tem surgido no mercado, o que pode tornar possível o desenvolvimento de aplicações com espectroscopia Raman mais simples e a um custo acessível. A desvantagem desses equipamentos mais simples é que normalmente lasers no visível são utilizados, gerando espectros com fluorescência e pouco resolvidos. Com a possibilidade do tratamento dos dados por métodos quimiométricos, tem sido demonstrado que a ausência de resolução e a presença de fortes interferências espectrais não são fatores limitantes para o desenvolvimento de métodos de análise para determinações quantitativas.

Nesta apresentação pretende-se exemplificar o desenvolvimento de metodologias analíticas utilizando quimiometria e espectroscopia Raman já realizadas no grupo envolvendo equipamentos com transformada de Fourier e dispersivo de baixa resolução. Utilizando um equipamento baseado em transformada de Fourier, serão apresentadas a determinação do nível total de insaturação de diversos tipos de óleos vegetais e a determinação do teor de amilose em amidos utilizando calibração multivariada. Utilizando um equipamento de baixa resolução, foram desenvolvidas aplicações visando a diferenciação de bactérias causadoras de faringites e gastroenterites por reconhecimento de padrões e determinação de hormônio tireoestimulante (TSH) em plasma sanguíneo utilizando espectroscopia Raman amplificada por superfícies (SERS) e calibração multivariada.

Raman Instrumentation

Celso Mercandali
Spectronix
(E-mail: spectronix@spectronix.com.br)

Best suited Laser wavelength - The correct selection of the laser wavelength can be an important consideration for Raman spectroscopy. With modern equipment, often several laser wavelengths may be employed so as to achieve the best detection of the Raman signal:



For instance, many samples, especially those of an 'organic' or 'biological' nature will be quite fluorescent species. Exciting these samples with a laser in the green (532 nm) may promote this fluorescence, and may swamp any underlying Raman spectrum to such an extent that it is no longer detectable.

In this instance, the use of a laser in the red (633 nm) or NIR (785 nm) may provide a solution. With the lower photon energy, a red or NIR laser may not promote the electronic transition (and hence the fluorescence) and so the Raman scatter may be far easier to detect.

Conversely, as one increases the wavelength, from green to red to NIR, the scattering efficiency will decrease, so longer integration times or higher power lasers may be required.

Thus, it is often most practical to have a number of laser wavelengths available to match the various sample properties one may encounter, be it resonance enhancements, penetration depth of fluorescence.

Raman microanalysis for nano-materials: Bringing Raman spectroscopy to the SEM and AFM microscope.

Eduardo A Carrasco-Flores** and Richard Bormett*

* 5277 trillium Blvd, Hoffman Estates IL, 60192 – USA

+ Calçada dos Cravos, 141, Centro Comercial de Alphaville
06453-053 - Barueri - SP – Brasil.

Advances in Raman instrumentation and the ease of use of modern micro-Raman instruments have allowed Raman microscopy to become a routine method of chemical analysis in an optical microscope. However Raman imaging in an optical microscope had remained a time intensive spectroscopic method, generally not well suited to surveying large areas or nano-materials where there are potentially unknown constituents. The spatial resolution problem has been solved by incorporating Raman spectroscopy into non-optical microscopes, for example scanning electron microscopes and atomic force microscopes. The scanning electron microscope and atomic force microscope support a number of “fast” chemical and topographical contrast methods, including energy dispersive x-ray analysis and cathode luminescence and fluorescence, which can greatly simplify area composition distribution analysis. Additionally new methods of fast mapping, for example Streamline™, improve large area mapping problem of speed by utilizing a multiplexed line focus illumination method and fast CCD readout. The multiplex illumination methods of Raman mapping are ideal for use with the new generation of SERS substrates. A discussion and comparison of the various optical and non-optical Raman imaging techniques will be discussed.

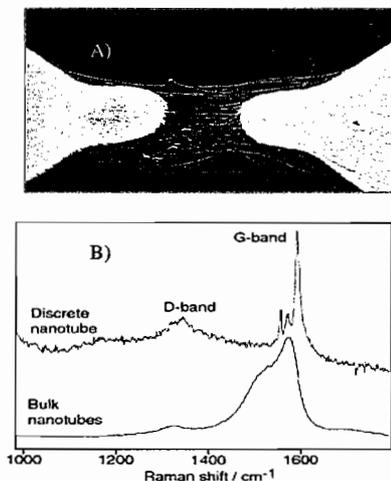


Fig:1 Raman/SEM.,
A) SEM(PCA) Image SEM enable discrete resolved. B) Raman Spectra.

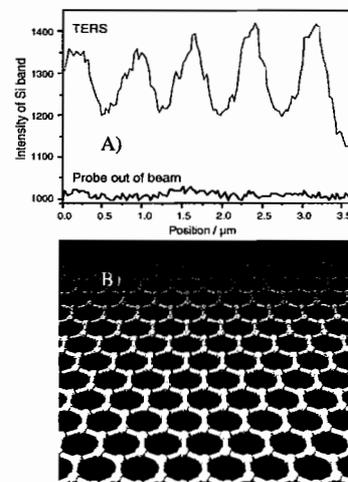


Fig:2 Raman/AFM.
A) TERS gives significant enhancement of Overall Si signal. B) Graphene's 1 atom thick honeycomb lattice.

Apresentações orais

Uso da espectroscopia Raman no estudo de nanomateriais feitos por mecano-síntese

Carlos E.M. Campos ¹, F.L. Fanta ¹, T.A. Grandi ¹ e P.S. Pizani ²

¹ *Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, 88 040-900 Florianópolis, SC, Brasil (pcemc@fisica.ufsc.br)*

² *Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13 565-905 São Carlos, SP, Brasil*

Desde 2001 ligas nanocristalinas e amorfas produzidas por mecano-síntese [1] vêm sendo estudadas através de inúmeras técnicas experimentais, com destaque para a difração de raios X e a espectroscopia Raman [2-5]. Dada a complementaridade das informações físicas obtidas por essas técnicas, muitos detalhes da caracterização das ligas produzidas têm sido elucidados somente com a análise combinada dos resultados experimentais. Um bom exemplo disso é a capacidade da espectroscopia Raman em sondar o caráter molecular das estruturas cristalinas contendo Selênio, Telúrio e Enxofre (chalcogênicos). Um dos resultados mais interessantes destes 8 anos de estudos mostra que os modos Raman das cadeias de Se_n, presentes na fase trigonal do Se (usada como precursora da mecano-síntese), se mantêm ativos mesmo após a total destruição da rede trigonal do Se em função das sucessivas quebras e soldas-à-frio proporcionadas pelo método de síntese [1-5]. A comprovação da destruição da rede do Se se deu através do uso de outras técnicas experimentais. A prova mais contundente é a ausência do padrão de difração de raios X do Se trigonal nas amostras produzidas por mecano-síntese. A técnica de calorimetria diferencial comprovou a destruição da fase trigonal do Se pela ausência do pico de fusão da mesma e, além disso, não mostrou fortes evidências de que as cadeias de Se_n estejam relacionadas com Se amorfo, que pode apresentar tanto modos Raman associados a cadeias Se_n quanto anéis Se₈, dependendo de como a liga amorfa foi produzida/processada [6]. Uma hipótese que vem sendo trabalhada para explicar a presença de modos Raman ativos de cadeias de Se_n em ligas que não apresentam Se trigonal nem amorfo, se baseia na possibilidade de existir moléculas de Se dispersas na componente interfacial dos nanocristalitos (nanogrãos amorfos). Esta apresentação pretende mostrar um pouco dos resultados experimentais, especialmente aqueles usando espectroscopia Raman, que conduziram a formulação dessa hipótese.

[1] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1.

[2] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, P.S. Pizani, *Solid State Commun.* 123 (2002) 179.

[3] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, P.S. Pizani, *Vibrational Spectroscopy* 36 (2004) 117–121

[4] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, K.D. Machado, P.S. Pizani, *Solid State Communications* 126 (2003) 611–615

[5] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, J. P. Itie, A. Polian and A. Michalowicz, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 1–14

[6] F.Q. Guo, K. Lu, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10414.

Porous silicon for chemical sensors application

*Walter Jaimes Salcedo, Gustavo Sampaio Cechelero, Danilo Roque Huanca, Daniel Scodeler Raimundo, Joel C. Rubim^a.

Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, Avenida Prof. Luciano Gualberto, travessa 3 n° 380, CEP 05508-900, São Paulo – SP. wsalcedo@lme.usp.br

^aInstituto de Química da Universidade de Brasília C.P. 04478, 70919-970, Brasília, DF.

The porous silicon (PS) was reported by the first time by Uhrir in 1956 (1) as a result of the silicon sample electrochemical anodization process in the HF-based electrolyte solution. These news structures showed different physical and chemical properties from the silicon bulk samples [2-4]. The study of these news properties opens the wide multidisciplinary research field in order to understand the mechanism involved on the porous structure formation and also to find novel applications in the different technological areas, such as sensor devices [2-5]. The singular behavior of this material is related to the easy modulation of its chemical and physical properties just by controlling the electrochemical parameters during porous silicon formation [2-4]. The present work reports the porous silicon optical properties and its application in chemical and electrochemical devices discussing the sensing mechanism.

The mechanism of the photoluminescence (PL) emission from porous silicon structure had been controversial because the theoretical prediction suggests that the radiative recombination happen as a direct recombination process. However, the analysis of the first order and second order Raman spectra have shown that the band gaps of the PS films are indirect as in the bulk c-Si (Figure 1). These results suggest that the PL emission mechanism is a surface radiative process that could be used for sensor application. In fact, the PS film has been applied for organic gas sensor by using the PL quenching effect (Figure 2). The quenching effect was explained in the sense of electron transfer process from the excited PS film to organic molecules. Another interesting feature of PS films is related to their high surface area (500 to 1000 m²/cm³) that could be functionalized with some chemical or optical active molecules. In this work, the PS film has been functionalized with methylene blue (MB) molecules. The optimal chemical condition of the bath for a good MB adsorption on the PS surface has been studied throughout Raman spectra of MB molecules and the results showed that the bath containing MB molecules must be with pH equal to 12. The PS functionalized with MB was applied as pH sensor by monitoring the MB redox peak in the voltametric curves (Figure 3). For other side the PS/MB film has been applied for dynamical pressure sensor by monitoring its PL emission as a function of O₂ concentration (Figure 4), since the ambient pressure has a linear relationship with the O₂ concentration. Finally, the multi photonic band gap device was fabricated using the PS technology and applied as refractometer sensor (Figure 5 and 6). As conclusion the optical properties of PS film together with its high surface area showed to be suitable for chemical and electrochemical sensor application with high sensibility.

References

1. A. Uhrir, Jr. Bell Syst. Tech. J., 333 (1956)
2. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**, 1 (2000)
3. V. Kochergin, and H. Foell, *Mat. Sci. and Eng. R*, **52**, 93 (2006)
4. D. R. Huanca, F. J. Ramirez-Fernandez, W. J. Salcedo, *Microel. J.*, **39**, 499 (2008)
5. A. A. Acosta, D. S. Raimundo, D. R. Huanca, and W. J. Salcedo, *ECSTrans*, **14**, 57 (2008)

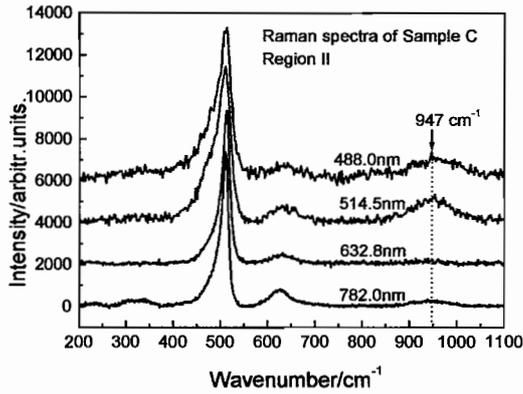


Figure 1. The first and second order phonon Raman spectra of PS film.

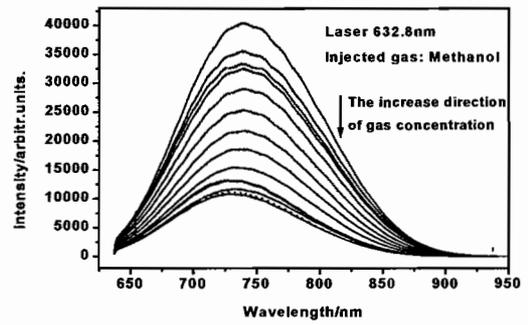


Figure 2. The PL emission of PS film submitted to different methanol vapour concentrations.

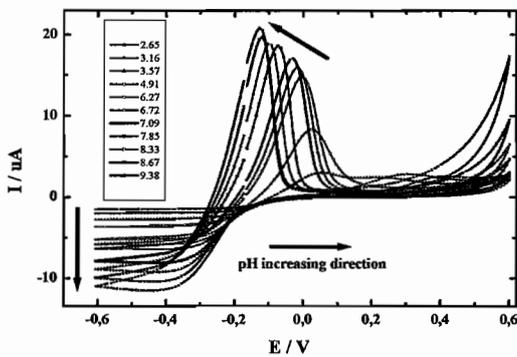


Figura 3. The cyclic voltammetric curves of the PS/MB electrode in different pH bath solutions.

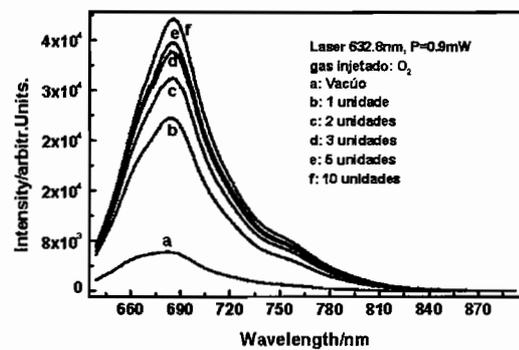


Figure 4. The PL emission from the PS/MB film in different O₂ concentration

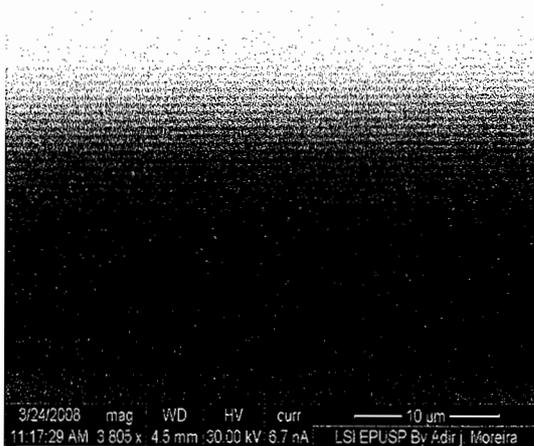


Figure 5. The multi phonic device containing a micro cavity layer (the middle thickest layer).

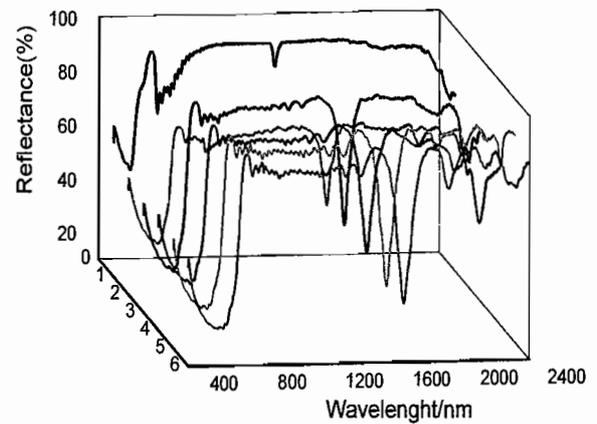


Figure 6. The reflectance spectra from the multi phonic device immersed in different organic solvents: (1) in air, (2) in methanol, (3) in ethanol, (4) in dimethyl formamide, (5) in tri-chlore ethylene, (6) in xylene.

Espectroscopia Raman como ferramenta na investigação de nanoestruturas de $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ tipo caroço@casca

*Elias de Barros Santos (PG)¹, Italo Odone Mazali (PQ)¹.

¹ Instituto de Química-UNICAMP, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas – SP, Brasil. (esantos@iqm.unicamp.br)

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta para estudar as propriedades de materiais sólidos, incluindo partículas cristalinas de semicondutores com tamanho nanométrico¹. Do ponto de vista teórico, o espalhamento Raman de primeira ordem é útil apenas para investigar fônons próximos ao centro da Zona de Brillouin (vetor de onda $q \approx 0$). Esta regra de seleção é uma consequência da periodicidade infinita da rede cristalina. Entretanto, se a periodicidade do cristal é interrompida, como no caso de materiais nanocristalinos, esta regra é relaxada, pois os fônons estão confinados no espaço e fônons com diferentes vetores de onda da Zona de Brillouin ($q \neq 0$) contribuirão para o espectro Raman². Usando o modelo de confinamento de fônons (MCF), que considera a relaxação da regra de seleção $q \approx 0$ para cristais de tamanho finito, fornece uma expressão que permite estimar o tamanho de nanopartículas com simétrica esférica³.

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas caroço-casca (NCC) de $\text{TiO}_2@/\text{MoO}_3$ e $\text{MoO}_3@/\text{TiO}_2$, controlando-se o diâmetro do caroço e a espessura da casca, através da deposição camada por camada, empregando a metodologia de ciclos de impregnação-decomposição (CID), no interior do vidro poroso Vycor (PVG). Neste procedimento, foram empregados os precursores metalorgânicos di-(próposito)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) e 2-etilhexanoato de molibdênio (VI). É possível observar nos espectros Raman da Figura 1(a) o deslocamento da banda atribuída ao modo E_g do TiO_2^A (anatásio) em função do número de CID. Quanto menor é o número de CID, ou seja, quanto menor é o tamanho das nanopartículas maior é o deslocamento da banda E_g para maiores números de onda³, caracterizando um deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul), Figura 1(b).

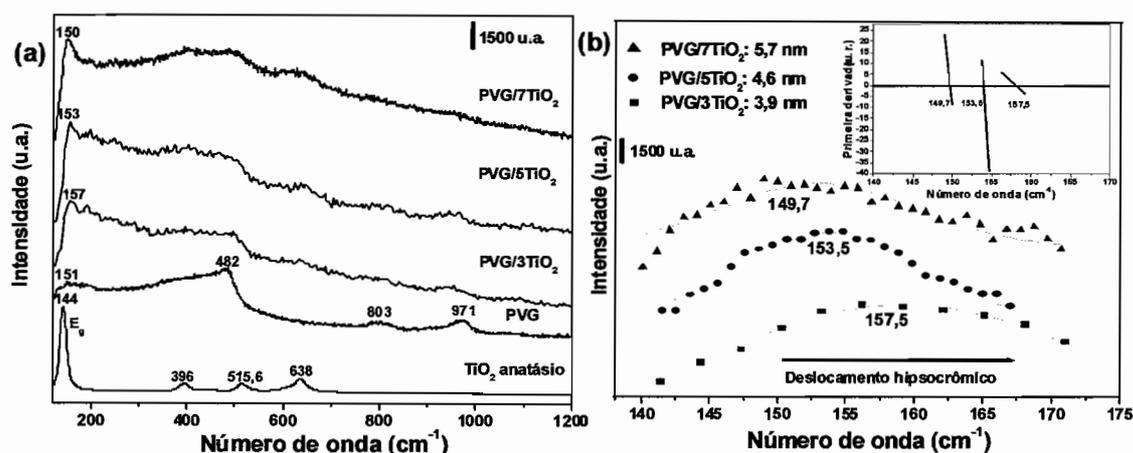


Figura 1. Espectros Raman do (a) sistema $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 , número de CID) e (b) deslocamento da banda E_g do TiO_2^A dentro do PVG. Os diâmetros indicados foram estimados usando o MCF na análise dos espectros em função do número de CID.

Na Figura 1(b) também é mostrado a estimativa do tamanho das nanopartículas de TiO_2^A dentro do PVG calculados com o MCF em função do número de CID. A

determinação do número de onda a partir do cálculo da primeira derivada, inserção da Figura 1(b), também foi usada para os sistemas PVG/NCC e são mostrados de forma resumida na Figura 2.

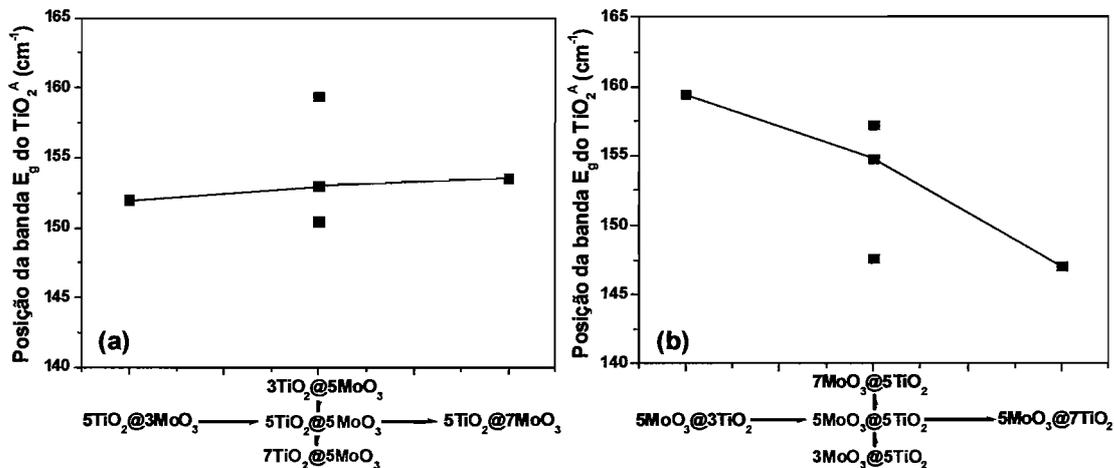


Figura 2. Deslocamento da banda E_g do TiO_2^A para o sistema PVG/NCC: (a) com caroço de TiO_2^A e casca de MoO_3 e (b) com caroço de MoO_3 e casca de TiO_2^A .

Analisando a linha horizontal da Figura 2(a) observa-se que a banda E_g , atribuída a região de fônons do TiO_2^A , praticamente não varia, mantendo-se em torno de 153 cm^{-1} de acordo com o número fixo de 5CID. Na vertical da Figura 2(a), de cima para baixo, é observado que a banda E_g desloca para menores números de onda em função do aumento do número de CID. Para o sistema de nanopartículas com TiO_2^A no caroço, a simples análise do deslocamento da banda E_g não fornece indícios sobre a formação de NCC, necessitando observar o comportamento das bandas atribuídas ao MoO_3 (dados não mostrados), que sustentam esta hipótese. Entretanto, para uma situação inversa, com MoO_3 no caroço e TiO_2^A na casca, Figura 2(b), é possível obter fortes indícios da formação de estrutura caroço@casca. Analisando o gráfico para o sistema com caroço fixo de MoO_3 e casca variável de TiO_2^A , observa-se que a banda E_g desloca-se para menor número de onda em função do aumento do número de CID. Como o caroço de MoO_3 é mantido fixo, a casca de TiO_2^A torna-se cada vez mais espessa, conseqüentemente, formada por cristalitos maiores o que contribui para o deslocamento da banda E_g em direção ao comportamento para o sólido estendido. Na vertical, de baixo para cima, o diâmetro do caroço de MoO_3 aumenta, enquanto a casca de TiO_2^A é mantida fixa. É observado um deslocamento hipsocrômico da banda E_g do TiO_2^A em função do aumento do diâmetro de MoO_3 . Como a casca de TiO_2^A é mantida constante este dado reforça a idéia de formação de NCC, pois com um caroço cada vez maior, a casca estaria cada vez mais fina, formada por cristalitos pequenos, conseqüentemente, contribuindo para um deslocamento da banda E_g para maiores números de onda devido aos efeitos de confinamento de fônons.

Agradecimentos: Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular da USP/SP e ao DF/UFC pelo uso dos equipamentos Raman, ao Prof. A. G. Souza Filho (DF-UFC) pelas discussões e as agências FAPESP (08/03322-0; 07/01320-8) e CNPq pelo suporte financeiro.

¹ Gu, M. X., Pan, L. K.; Tay, B. K.; Sun, C. Q., *J. Raman Spectrosc.*, 38, 780, 2007.

² Bersani, D.; Lottici, P. P., *Appl. Phys. Lett.*, 72, 73-75, 1998.

³ Mazali, I. O.; Souza Filho, A. G.; Viana, B. C.; Mendes Filho, J.; Alves, O. L. *J. Nanopart. Res.*, 8, 141, 2006.

Estudo da Adsorção de Ácido Oléico em Nanopartículas de Maghemita por Meio da Espectroscopia Raman

^{1*}Maria A.G. Soler, ¹Gustavo B. Alcântara, ²Wesley R. Viali, ²Patricia P. C. Sartoratto, ¹Paulo C. Morais

¹Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília DF 70910-900, Brasil

²Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, Goiânia GO 74001-970, Brasil

*soler@unb.br

Ao longo das duas últimas décadas, materiais de baixa dimensionalidade tais como os óxidos de ferro superparamagnéticos, têm sido muito estudados devido às diferentes aplicações tais como em óleo magnético isolante para transformadores,ⁱ e sistemas para transporte de drogas para terapia de câncer.ⁱⁱ Cada aplicação requer materiais nanoparticulados com características muito específicas e com tratamento superficial, é necessário levar em conta a estabilidade química e estrutural da nanopartícula e as propriedades físico-químicas e biológicas da camada molecular adsorvida na sua superfície, na sua preparação. As propriedades dessa camada adsorvida na superfície da nanopartícula têm um papel fundamental na estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos (FM). Nanopartículas de ferritas, mais especificamente magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), são materiais típicos que apresentam alta compatibilidade biológica, e podem ser preparados por diversos métodos químicos e físicos. Entre as sínteses químicas, a de coprecipitação via hidrólise alcalina de íons de metais de transição em meio aquoso,ⁱⁱⁱ tem sido muito utilizada devido à simplicidade e facilidade para produção em grande escala. Tem surgido também uma grande variedade de processos sofisticados para a funcionalização de nanopartículas, contribuindo para ampliar o leque de suas aplicações. A eficácia da adsorção de moléculas na superfície das nanopartículas para aplicação direta ou posterior encapsulamento é um aspecto importante e requer total compreensão das consequências de tais modificações superficiais sobre as propriedades da nanopartícula, bem como das propriedades físicas e químicas de superfície. Neste estudo, foram produzidas nanopartículas de óxido de ferro de maghemita cobertas com ácido oleico (AO), estabilizadas como suspensões coloidais (fluido magnético) que foram usadas como modelo para investigações da estabilidade do fluido. Partículas de maghemita (diâmetro médio em torno de 7 nm, ver figura 1) foram obtidas via oxidação de nanopartículas de magnetita, esta última sintetizada via coprecipitação de íons de Fe (II) e Fe (III) em meio alcalino. As nanopartículas de maghemita produzidas foram funcionalizadas com ácido oleico para produção de amostras de fluidos magnéticos. Os dados obtidos por meio da Espectroscopia Raman, em conjunto com os de análise termogravimétrica (TGA), foram utilizados para investigar a influência da adsorção do surfactante na superfície das nanopartículas na estabilidade do FM. Os espectros Raman foram obtidos em função da intensidade do laser incidente (0,5 a 16,1 mW) para amostras cobertas e não cobertas de maghemita. As bandas Raman observadas na região espectral de 150 a 800 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais de estruturas de óxidos de ferro, e a banda em torno de 1400 cm^{-1} , é característica de maghemita de baixa dimensionalidade.^{iv} Os espectros Raman típicos de amostras cobertas com AO (ver figura 2), também apresentam bandas em 980, 1309, 1073, 1560, 2859 e 2913, sendo que algumas dessas bandas são observadas no espectro Raman de AO puro. Os resultados Raman foram interpretados considerando-se o coeficiente de moléculas de AO quimiosorvido/fisiosorvido na superfície das nanopartículas.

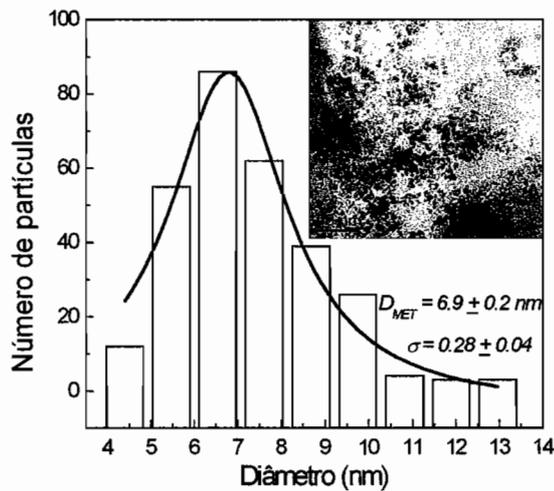


Figura 1 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostra de maghemita coberta com ácido oléico.

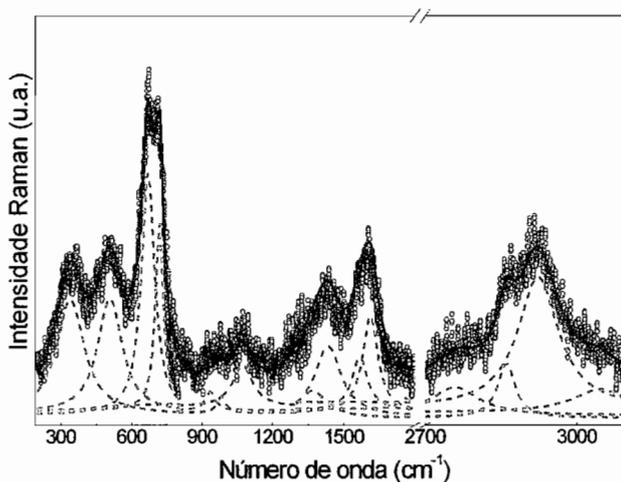


Figura 2 – Espectro Raman obtido à temperatura ambiente de amostra de maghemita coberta com ácido oleico.

ⁱ Sartoratto, P. P. C.; Neto, A. V. S.; Lima, E. C. D.; Rodrigues de Sá, A. L. C.; Morais, P. C. J. Appl. Phys. 2005, 97, 10Q917.

ⁱⁱ Islam, T.; Josephson, L. Cancer Biomarkers 2009, 5, 99.

ⁱⁱⁱ Morais, P. C.; Garg, V. K.; Oliveira, A. C.; Silva, L. P.; Azevedo, R. B.; Silva, A. M. L.; Lima, E. C. D. J. Magn. Magn. Mater 2001, 225, 37.

^{iv} de Faria, D. L. A.; Venancio Silva, S.; de Oliveira, M.T. J. Raman Spectrosc. 1997, 28, 873. Chourpa, I.; Douziech-Eyrolles, L.; Ngaboni-Okassa, L.; Fouquenot, J.; Cohen-Jonathan, S.; Soucé, M.; Dubois, P. Analyst 2005, 130, 1395. Soler, M. A. G.; Alcantara, G. B.; Soares, F. Q.; W. R. Viali, W. R.; Sartoratto, P. P. C.; Fernandez, J. R. L.; Da Silva, S. W.; Garg, V. K.; Oliveira, A. C.; Morais, P. C. Surf. Sci. 2007, 601, 3921.

Funcionalização de nanotubos de carbono com cisteamina e sua aplicação em células solares orgânicas

Giovanni Conturbia^{1*}, Vitor Baranauskas², Ana Flávia Nogueira¹

¹ Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil
(gconturbia@yahoo.com.br)

² Laboratório de Nanoengenharia e Diamantes, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil

Resumo

A proposta inicial do trabalho que será descrito a seguir era a funcionalização de nanotubos de carbono de paredes simples com moléculas de cisteamina (etanoaminotiol) e por meio da afinidade química dos grupos sulfidrilas (-SH) por superfícies metálicas (como o ouro, por exemplo), realizar uma auto-organização destes nanotubos em filmes finos. A finalidade era então montar um dispositivo fotovoltaico “nanoestruturado”. No entanto, surgiram muitas dificuldades no início do projeto que impossibilitaram a montagem do dispositivo “nanoestruturado”. Os nanotubos funcionalizados foram então aplicados em células solares orgânicas de heterojunção dispersa.

Os nanotubos de carbono partida obtidos comercialmente da Nano-C[®], foram submetidos a um tratamento químico (H₂SO₄/HNO₃ (3:1)) sob ultrassom por um período de 8 horas, sendo posteriormente filtrados e lavados até pH em torno de 6. Esta amostra será denominada ao longo do texto de Nano-P. É bem conhecido na literatura que o tratamento oxidante usando H₂SO₄/HNO₃ (3:1), corta os nanotubos e introduz grupos funcionais tais como álcool, cetonas e principalmente ácidos carboxílicos em suas pontas, como pode ser visto na ilustração da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**¹

Após o tratamento oxidativo, os SWNT (Nano-P) foram dispersos com auxílio de ultrassom em uma solução de dicitlohexilcarbodiimida (DCC) em dimetilformamida (DMF), seguida da adição de excesso de cisteamina. O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas e em seguida, filtrado com uma membrana hidrofílica (Millipore[®]) com diâmetro dos poros de 0,45 µm e lavado com etanol. A amostra funcionalizada com cisteamina será chamada de Nano-F. A Figura 1 ilustra um esquema da rota sintética empregada para a funcionalização dos nanotubos de carbono.

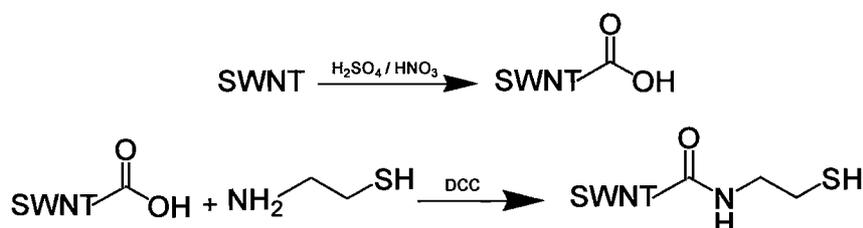


Figura 1: A rota sintética empregada para funcionalizar os nanotubos de carbono com cisteamina.

A Figura 2 mostra a ampliação do espectro Raman na região correspondente aos modos vibracionais de respiração radial (RBM). Os picos centrados em 220 e 258 cm⁻¹

e o ombro em torno de 195 cm^{-1} observados no espectro da amostra Nano-C correspondem ao modo RBM dos SWNT que estão em ressonância com o comprimento de onda do laser utilizado (633 nm). Através do diagrama descrito por Kataura et al [2], pode-se afirmar que os picos em 220 e 258 cm^{-1} são manifestações vibracionais de SWNT semicondutores ao passo que o ombro centrado em 195 cm^{-1} corresponde a vibração RBM dos nanotubos de carbono com caráter metálico.

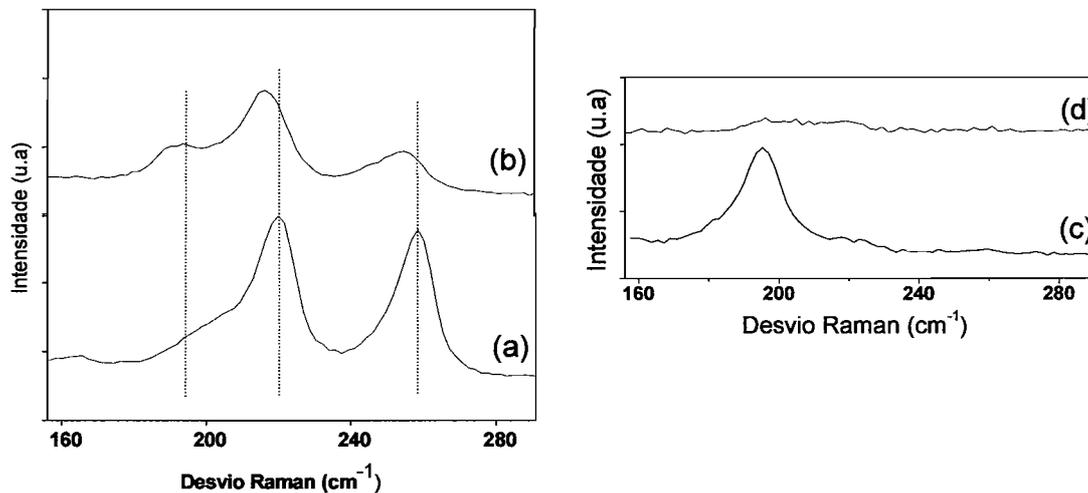


Figura 2: Ampliação do espectro Raman na região RBM. (a) amostra Nano-C, (b) Nano-P, (c) Nano-F e (d) amostra pós-Nano-F

Através do cálculo da razão entre intensidades das bandas (altura do pico) em números de onda 1300 cm^{-1} (banda D) e 1600 cm^{-1} (banda G), pode-se inferir o caráter covalente da funcionalização e/ou o grau desordem introduzido com a modificação química. Observa-se que a razão I_D/I_G aumenta, durante o processo de funcionalização, sugerindo a formação de ligações químicas com as paredes dos nanotubos de carbono.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a evolução dos valores das razões I_D/I_G ao decorrer das modificações.

Tabela 1: Razão I_D/I_G obtido através dos espectros Raman.

SWNT	Nano-C	Nano-P	Nano-F	pós-Nano-F
Razão (I_D/I_G)	0,22	0,42	0,56	0,8

[¹] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, Lverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* 280, 1253, (1998).

[²] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Met.* 103, 2555, (1999).

Espalhamento Raman em sólidos farmacêuticos: além do “fingerprint”

Alejandro Pedro Ayala

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030,60.455-760, Fortaleza (CE) (apayala@fisica.ufc.br)

Nos últimos anos, os avanços na instrumentação têm permitido o desenvolvimento de espectrômetros Raman de baixo custo facilitando a difusão de uma técnica que estava tradicionalmente limitada aos laboratórios de pesquisa. Uma das áreas que tem se beneficiado destas novas tecnologias é a indústria farmacêutica. Em particular, no campo das formulações sólidas, as características distintivas da espectroscopia Raman demonstraram o potencial desta técnica analítica. Em particular, a sensibilidade desta técnica frente a mudanças estruturais faz que esta seja um dos métodos de primeira escolha no estudo das formas sólidas dos fármacos, isto é, polimorfos, solvatos, hidratos, sais, cocristsais, etc. No entanto, a grande maioria dos trabalhos realizados em sólidos farmacêuticos limita-se ao uso desta técnica na produção de “impressões digitais” dos compostos/formas cristalinas de interesse. Ainda que esta metodologia possui um alto grau de especificidade, uma análise mais apurada dos espectros pode fornecer informações relevantes para o entendimento de diversos fenômenos apresentados pelos fármacos como formas sólidas. Assim, a espectroscopia Raman pode ser facilmente combinada com cálculos de primeiros princípios no intuito de realizar uma classificação detalhada do espectro vibracional. A partir destes cálculos é possível identificar, por exemplo, os grupos moleculares que estabilizam a estrutura cristalina e inferir as possíveis conformações moleculares presentes na mesma. Por outro lado, transformações estruturais induzidas por pressão ou temperatura podem acontecer durante o processo de produção de comprimidos afetando a biodisponibilidade do fármaco. Do mesmo modo, a eficácia de um medicamento pode ser comprometida pela absorção/liberação de água em transformações hidrato↔anidro em condições variáveis de unidade. Portanto, monitorar *in situ* processos físico-químicos é muito importante no caso dos sólidos farmacêuticos. Estes e outros parâmetros termodinâmicos podem ser facilmente variados usando a espectroscopia Raman. Ainda que, o processamento dos resultados destas medidas pode ser um processo tedioso, no entanto, o uso de métodos avançados de tratamento de dados, tais como, quimiometria ou correlações 2D, permitem obter de forma rápida e precisa resultados qualitativos e/ou quantitativos. Neste trabalho serão discutidas diferentes metodologias de medida e análise dos resultados que permitem estender as aplicações da espectroscopia Raman na indústria farmacêutica além simples comparação das respectivas “impressões digitais” espectrais.

Corrosão de chumbo em ambientes internos: o papel do formaldeído

Dalva L. A. de Faria*¹, Andrea Cavicchioli² e Thiago S. Puglieri¹

¹*Instituto de Química, Universidade de São Paulo (dlafaria@uol.com.br)*

²*Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo*

Apesar de ser um metal banido por sua toxicidade, o chumbo é amplamente encontrado em objetos ligados ao patrimônio histórico, artístico e cultural, como esculturas policromadas, estruturas de vitrais, objetos de mobiliário e decoração, além de compor construções históricas como em telhados, entre outros exemplos.

A necessidade de preservação desses objetos, por fins culturais e econômicos, motiva a realização de estudos sistemáticos visando determinar seus processos de degradação e o papel de fatores ambientais nesse decaimento.

A ação de ácidos orgânicos (principalmente fórmico e acético) tem chamado a atenção dos pesquisadores pelo fato destes ácidos serem produzidos, juntamente com outros compostos orgânicos, na hidrólise da celulose presente na madeira¹, a qual é amplamente empregada em ambientes internos. Trabalhos recentes têm esclarecido diversos aspectos relacionados à corrosão de Pb por essas substâncias^{2,3}.

Formaldeído (H₂CO), gerado juntamente com os ácidos acético e fórmico, é também liberado por resinas utilizadas em aglomerados e por adesivos⁴. O fato de formiato de sódio (Na(HCOO)) ter sido encontrado entre os produtos de corrosão de vidro⁵, na ausência de fontes conhecidas de ácido fórmico, pode indicar a ocorrência de redução de CO₂ atmosférico catalisada por íons metálicos presentes na estrutura do vidro, mas não se pode descartar a eventual participação de formaldeído proveniente de produtos de limpeza. Apesar da potencial importância do formaldeído na corrosão de metais, há um número bem mais limitado de estudos a esse respeito do que aqueles envolvendo ácidos orgânicos. Os poucos trabalhos reportados indicam uma menor agressividade do H₂CO em relação aos ácidos acético e fórmico^{6,7}. Nesses trabalhos, os produtos de corrosão identificados foram óxido de chumbo, carbonato básico de chumbo e plumbonacrita⁸. Este trabalho objetiva então, esclarecer o papel do formaldeído na corrosão de Pb.

Cupons de chumbo (Pb 99.99%, Goodfellow) foram expostos à atmosfera saturada de soluções 1% e 4% de formaldeído (preparadas a partir de solução de formaldeído 37% Carlo Erba, estabilizada com 10% de metanol) e analisados por espectroscopia Raman (Renishaw e Bruker FT-Raman) e microscopia eletrônica de varredura (Jeol, modelo JSM – 7401 F). A concentração de 4% de formaldeído foi empregada a fim de reproduzir experimento da referência 8 (no qual os produtos de corrosão foram identificados por XRD – difração de raios-X), entretanto, a espectroscopia Raman revelou bandas que não correspondiam às espécies químicas detectadas anteriormente. O mesmo comportamento foi observado para a concentração de 1% de formaldeído. Além disso, observou-se que o perfil dos espectros altera-se com o tempo como mostrado na Figura 1.

A Figura 1 também mostra que após cerca de 30 dias de exposição à atmosfera saturada de formaldeído, ocorre estabilização na composição dos produtos de corrosão (Fig.1D e E). Após 52 dias, os cupons foram expostos por 3 dias à atmosfera aberta e mostraram um aumento na intensidade da banda $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ em 1050 cm⁻¹. Curiosamente, o espectro é semelhante ao do produto de corrosão de Pb por ácido fórmico.

Como a composição da camada de corrosão foi determinada anteriormente na literatura empregando apenas XRD, é possível que somente os compostos cristalinos presentes tenham sido registrados. Produtos de corrosão em Pb tendem a ser amorfos e por esse motivo é possível que tenham escapado à análise feita na referência 8. Além disso, a

dependência temporal da composição dos produtos de corrosão pode também ter influenciado nas conclusões reportadas anteriormente.

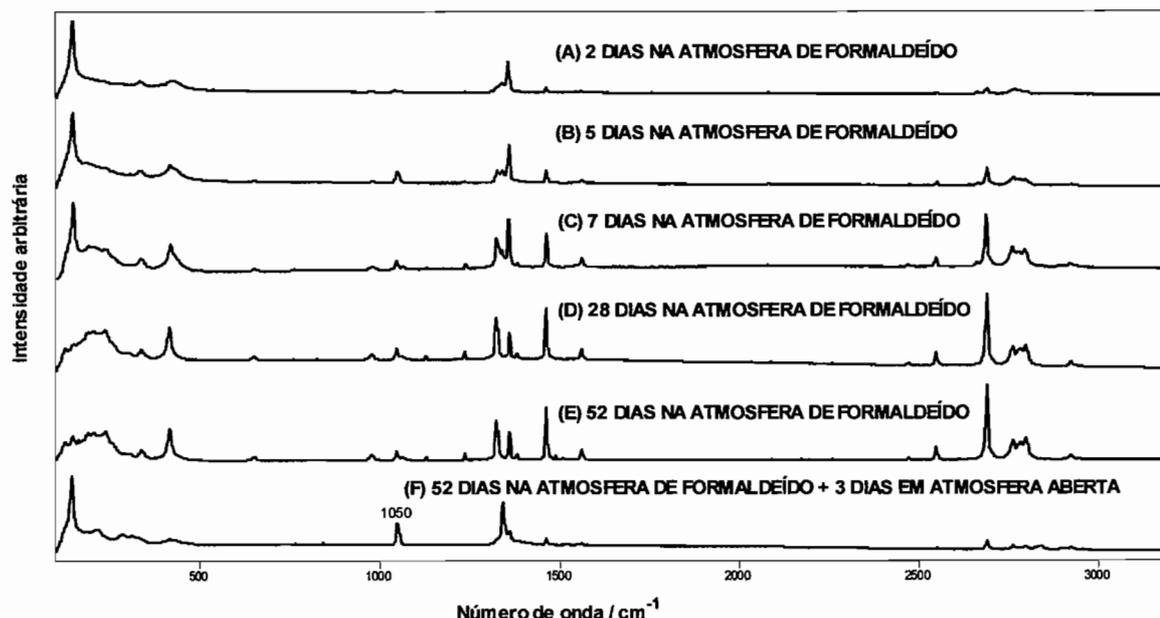


FIGURA 1: Espectros Raman obtidos dos produtos de corrosão de Pb por H₂CO em função do tempo.

A literatura sugere que a ação do formaldeído se deve ao fato de ele gerar ácido fórmico, o qual pode danificar estruturas de Pb^{9,10}. Sugere ainda, que a formação de formiato a partir de formaldeído está ligada à presença de poluentes oxidantes como H₂O₂⁸. Os resultados aqui apresentados demonstram que a produção de formiato pode resultar da reação do formaldeído com a camada de óxido existente na superfície do metal.

¹ Arni, P.C., Cochrane, G.C. and J.D. Gray (1965). *Journal of Applied Chemistry* **15**, 305.

² Niklasson, A., Johansson, L. and J. Svensson (2007). "Atmospheric Corrosion of Lead". *Journal of the Electrochemical Society* **154**(11): C618-C625.

³ Tétreault, J., Sirois, J. and E. Stamatopoulou (1998). *Studies in Conservation* **43**, 17.

⁴ "Lead corrosion in show cases". Disponível em: <<http://iaq.dk/image/lead>>. Acesso em: 17 de Agosto de 2009.

⁵ Fearn, S., McPhail, D.S., Hagenhoff, B. and E. Tallarek (2006). "TOF-SIMS analysis of corroding museum glass". *Applied Surface Science* **252**, 7136-7139.

⁶ J. Tétreault et al. (2003). "Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours". *Studies in Conservation* **48**, 237-250.

⁷ Bradley, S. and D. Tickett "The pollutant problem in perspective". Disponível em: <http://www.iaq.dk/iap/iap1998/1998_05>. Acesso em: 28 de Julho de 2009.

⁸ Raychaudhuri, M.R. and P. Brimblecombe (2000). "Formaldehyde Oxidation and Lead Corrosion". *Studies in Conservation* **45**, 226-232.

⁹ Tétreault, J. "Standards for levels of pollutants in museums: part II". Disponível em: <http://iaq.dk/iap/iap1999/1999_05>. Acesso em: 17 de Agosto de 2009.

¹⁰ Raychaudhuri, M. "Formaldehyde collection and detection". Disponível em: <http://iaq.dk/iap/iap1999/1999_02>. Acesso em: 17 de Agosto de 2009.

Monitoramento em linha de processos de polimerização heterogêneos usando espectroscopia Raman e NIR

Dennis Chicoma ¹, Claudia Sayer ², Pedro Henrique Hermes de Araújo ², Marlon Martins dos Reis ³, Reinaldo Giudici ^{1,*}

¹*Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Depto. Engenharia Química. C.P. 61548 CEP 05424-970, São Paulo, SP, Brasil (rjudici@usp.br).*

²*Universidade Federal de Santa Catarina, Depto. Engenharia Química e de Alimentos. C.P. 476, CEP 88040-970, Florianópolis, SC, Brasil.*

³*Fundação Universidade Federal de Rondônia, Departamento de Química, Porto Velho, RO, Brasil*

O monitoramento em linha e em tempo real de processos de polimerização permite melhorar a qualidade do produto e aumentar a segurança do processo. A carência de instrumentos confiáveis para a medição em linha de propriedades do polímero é uma das principais dificuldades para a implementação de controle de processos de polimerização. As revisões de literatura [1,2,3] apresentam diversos esforços para o desenvolvimento de técnicas mais robustas e acuradas para o monitoramento de processos de polimerização. As altas viscosidades do meio reacional (processos em massa e em solução) e os problemas associados à estabilidade das partículas poliméricas presentes (processos em emulsão e em suspensão) criam dificuldades para a amostragem, linhas de transferência, circulação e pré-tratamento (p.ex., diluição, extração, evaporação) de amostras em ambiente industrial. Técnicas espectroscópicas não invasivas e baseadas no uso de fibras ópticas, tais como NIR e Raman, permitem o monitoramento in-situ, em tempo real e remoto de diversas variáveis simultaneamente, usando um único sensor. O objetivo da presente comunicação é o de reportar e discutir resultados obtidos com o uso de espectroscopias Raman e NIR no monitoramento em linha e em tempo real de processos de polimerização heterogêneos (em emulsão e em suspensão), demonstrando a potencialidade destas técnicas para este tipo de aplicação [4,5,6,7,8].

Os experimentos foram realizados em um reator Bucchi tipo tanque, em aço inox, encamisado, de volume 3 L. A sonda NIR (Hellma modelo 661-622-NIR com sistema de transflexão e caminho óptico de 1 mm) é de imersão e a sonda Raman (Bruker modelo FRA 106/S) é adaptada à janela de quartzo (espessura 15 mm) do reator. Os sensores são ligados a um espectrômetro Bruker IFS 28/N. Os espectros medidos on-line foram obtidos com resolução e número de varreduras compatível com um tempo de aquisição curto, da ordem de 10 a 30 segundos por espectro, e filtragem, especialmente no caso do Raman, onde o sinal apresenta um maior grau de ruído. As calibrações foram feitas usando métodos quimiométricos convencionais baseados em projeção em espaços reduzidos (PCA, PLS), usando como técnicas de referência “off-line” a cromatografia gasosa (Shimadzu HS-GC 17A com amostrador “head-space”) para as concentrações dos comonômeros; a gravimetria para a concentração de polímero, e espectroscopia de correlação de fótons ou espalhamento dinâmico de luz (Coulter N4-Plus) para o tamanho médio das partículas poliméricas na faixa submicrométrica (polimerização em emulsão). As figuras 1 e 2 exemplificam alguns resultados, comparando os valores monitorados on line a partir dos espectros e dos modelos de calibração com as respectivas medidas off-line por técnicas de referência.

É particularmente interessante notar que, além das medidas de caráter químico, tais como as concentrações dos monômeros e do polímero, é possível também obter informações de caráter “físico” presentes nos espectros medidos (tanto nos espectros Raman como nos

espectros NIR), em particular o tamanho médio das partículas poliméricas [4,5,7]. Esta é uma informação extremamente útil no monitoramento de processos de polimerização heterogêneos, pois o tamanho das partículas afeta as propriedades do produto polimérico em sua aplicação e, no caso da polimerização em emulsão, afeta também a própria cinética do processo de polimerização.

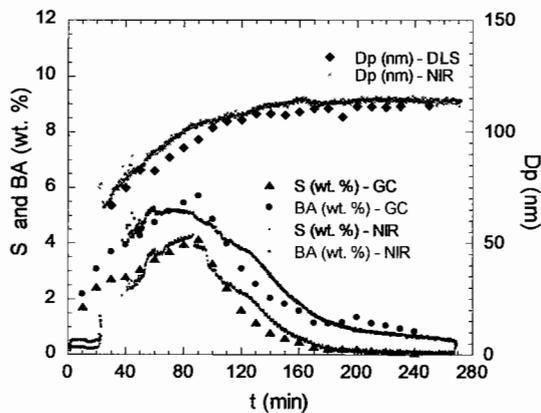


Figura 1: Comparação das estimativas obtidas a partir dos espectros NIR e modelos de calibração com as medicos off-line de monômero (estireno e acrilato de butila) e diâmetro médio das partículas, durante uma polimerização em emulsão semicontínua ab initio [8].

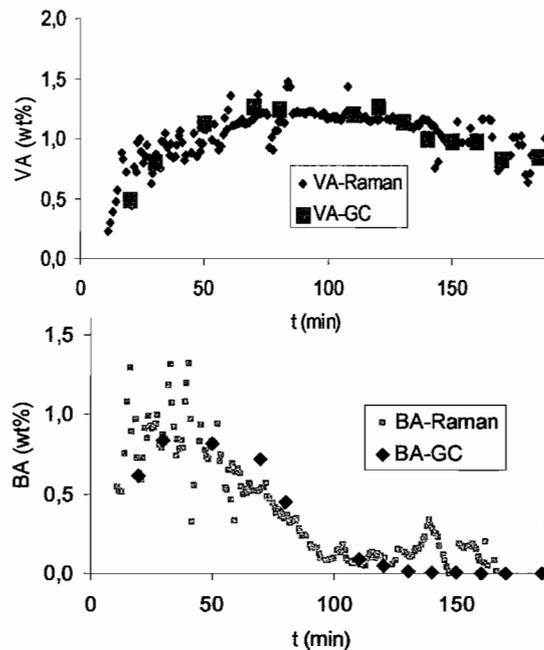


Figura 2: Comparação das estimativas obtidas a partir dos espectros Raman e modelos de calibração com as medicos off-line de monômero (acetato de vinila e acrilato de butila), durante uma polimerização em emulsão semicontínua ab initio [6].

Outro aspecto interessante é que é possível incorporar ao monitoramento testes de reconhecimento de padrões para verificar se os espectros que estão sendo medidos pertencem ou não à região dos espectros utilizados na elaboração do modelo de calibração. Em caso positivo, o modelo de calibração é aplicado normalmente fornecendo o valor da variável monitorada; em caso negativo, trata-se de detecção de falha, indicando a possível ocorrência de “falha” de medição (p.ex., depósito de polímero sobre a sonda). A incorporação de técnicas de detecção de falhas aumenta substancialmente a robustez da técnica de monitoramento, o que é especialmente importante para aplicações industriais.

Agradecimentos –A FAPESP, CNPq, e CAPES pelo suporte financeiro destas pesquisas.

- [1] Chien, D.C.H.; Penlidis, A. *J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1990**, *C30(1)*, 1-42.
 [2] Kammona, O.; Chatzi, E.G.; Kiparissides, C. *J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *C39(1)*, 57-134.
 [3] Hergeth, W.D.; Jaeckle, C.; Krell, M. *Polymer Reaction Engng.* **2003**, *11 (4)*, 663-714.
 [4] Santos JC.; Reis MM.; Machado RAF; Bolzan A; Sayer C; Giudici R; Araujo PHH, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43 (Nov)*, 7282-7289.
 [5] Reis, M.M.; Araújo, P.H.H.; Sayer, C.; Giudici, R. *Polymer* **2003**, *44*, 6123.
 [6] Reis, M.M.; Araújo, P.H.H.; Sayer, C.; Giudici, R. *Macromol. Symp.* **2004**, *206*, 165-178.
 [7] Reis, M.M.; Araújo, P.H.H.; Sayer, C.; Giudici, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 620-624.
 [8] Reis M. M.; Araujo P. H. H.; Sayer C.; Giudici R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 7243-7250.

Espectroscopia Raman *in vivo*: Investigação das alterações bioquímicas da pele humana pelo uso de cosmético

Maira Gaspar Tosato*¹, Edson Pereira dos Santos¹, Rani de Souza Alves¹, Leandro Raniero¹, Airton Abrahão Martin¹, Priscila Fernanda C. Menezes², Odvânia Kruger², Carlos Eduardo O. Paes²

¹Universidade do Vale do Paraíba- Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica – LEVB

Av. Shishima Hifumi, 2911 – Urbanova - São José dos Campos - SP, (mgtosato@univap.br)

²O Boticário Franchising – Av Rui Barbosa, 3450 – Afonso Pena – São José dos Pinhais

O processo de envelhecimento da pele é acelerado por diversos agentes externos tais como umidade do ar, radiação UVA e UVB [1-3]. As alterações bioquímicas nas estruturas lipídicas e protéicas são responsáveis pelas alterações macroscópicas. Neste estudo a pele de 31 voluntárias (60 a 75 anos) foi analisada por espectroscopia Raman *in vivo* antes e após a aplicação de um cosmético. Durante 60 dias, um grupo de 17 destas voluntárias fez uso de um cosmético (grupo A), enquanto as demais aplicaram apenas o placebo (grupo B). Os espectros Raman foram coletados em alta (2800-3500 cm^{-1}) e baixa (900-1800 cm^{-1}) frequências mostrando alterações na hidratação, lipídeos e proteínas. A primeira medida foi obtida como referência para as demais. As principais variações foram observadas nas seguintes regiões espectrais: 1250-1350 cm^{-1} (colágeno e amida III) e 1500-1750 cm^{-1} (colágeno, elastina e amida I). O grupo A apresentou um aumento de intensidade na região de colágeno e amida III (1250-1350 cm^{-1}), após 30 dias. Outra alteração foi observada nos picos 1450 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais de δCH_2 (lipídeos) e νOH (água), evidenciando melhora na hidratação visto que a perda de água é determinada pela barreira lipídica. As mudanças na hidratação e proteínas em função da ação cosmética proporcionam um melhor entendimento estrutural, bioquímico e mecânico de sua influência no processo de envelhecimento da pele.

[1] Jin Ho Chung, Jin Young Seo, Hai Ryung Choi et al , “Modulation of Skin Collagen Metabolism in Aged and Photoaged Human Skin In Vivo”, The Society for Investigative Dermatology, Inc **117**, 1218-1224 (2001).

[2] Monika Gniadecka, Ole Faurskov Nielsen, Sonja Wessel, Michael Heidenheim, Daniel Højgaard Christensen and Hans Christian Wulf, “Water and Protein Structure in Photoaged and Chronically Aged Skin”, Journal of Investigative Dermatology **111**, 1129–1132 (1998).

[3] Mariko Egawa, H. Tagami, “ Comparison of the depth profiles of water and water-binding substances in the stratum corneum determined in vivo by Raman spectroscopy between the cheek and volar forearm skin: effects of age, seasonal changes and artificial forced hydration”, Journal of Dermatology **158**, 251-260, (2008).

Identificação de Pigmentos e Aditivos em Artefatos Arqueológicos Cerâmicos da Cultura Guarani do Sítio Arqueológico Lagoa São Paulo–02, Presidente Epitácio, SP

Adriana Segato Cavalheri^{1*}, Ana Maria Osório Araya Balan¹, Ruth Künzli², Carlos José Leopoldo Constantino¹

¹*Departamento de Física, Química e Biologia, FCT-UNESP Presidente Prudente-SP.*

²*Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente, FCT-UNESP Presidente Prudente-SP.*

(adrianasegato@ig.com.br)

A aplicação da técnica Raman em arte e arqueologia pode complementar o estudo de obras artísticas e arqueológicas para caracterizar e identificar os materiais utilizados na composição dos artefatos. A análise de pigmentos por espectroscopia Raman vem sendo realizada para papel, como papiros egípcios [1], iluminuras medievais [2], manuscritos chineses e persas [3], além de peças arqueológicas egípcias [4], artes sacras [5] e fragmentos arqueológicos cerâmicos [6]. Neste contexto, esta técnica permite investigar e assim proporcionar informações sobre a paleta característica do artista, do uso de misturas de materiais e assim contribuir para a verificação de autenticidade da obra e critérios para procedimentos de conservação e restauração.

O objetivo principal deste trabalho é identificar os pigmentos utilizados na fabricação dos artefatos cerâmicos encontrados no sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02, Presidente Epitácio, SP, bem como a análise da composição das cerâmicas para entender como os artefatos foram confeccionados. É importante salientar que a classificação do material arqueológico é um dos meios utilizados para estudar o sistema sociocultural das populações indígenas, numa tentativa de reconstituir sua história. Para isso, estudos são voltados para a análise de cerâmicas arqueológicas e as metodologias mais comuns adotadas são a determinação da presença de aditivos por meio da comparação das diferenças entre a superfície e o corpo cerâmico, além da avaliação das substâncias que constituem o pigmento que está fixado na sua superfície. Por aditivos entende-se a presença de fibras vegetais, conchas, ossos e grãos de quartzo adicionados como materiais antiplásticos antropomórficos, ou mesmo naturalmente encontrados nas argilas da região [7]. Para estes estudos as amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional via espalhamento micro-Raman.

A Figura 1 mostra as amostras estudadas e as análises Raman de três amostras do sítio arqueológico. A amostra 6679 possui os pigmentos preto e vermelho, a amostra 6605 possui apenas o pigmento vermelho e a amostra 6090 possui apenas o pigmento branco. Para o pigmento vermelho foram identificadas bandas característica da hematita, um óxido de ferro encontrado nas rochas avermelhadas das encostas dos rios que eram desgastadas pela água. Isto fazia com que se formasse uma fina camada vermelha sobre a superfície, a qual era extraída para ser usada como pigmento na confecção das cerâmicas arqueológicas. O pigmento preto, provavelmente, deve-se a utilização de carvão mineral, que era encontrado na natureza como o produto da queima de matéria orgânica, como por exemplo, a queima de pedaços de madeira. Para o pigmento branco identificou-se a alumina. Porém, o caulim seria um composto mais utilizado por estes povos na preparação do pigmento branco. Entretanto, os resultados apresentados até o momento neste trabalho não sugerem sinal Raman deste material.

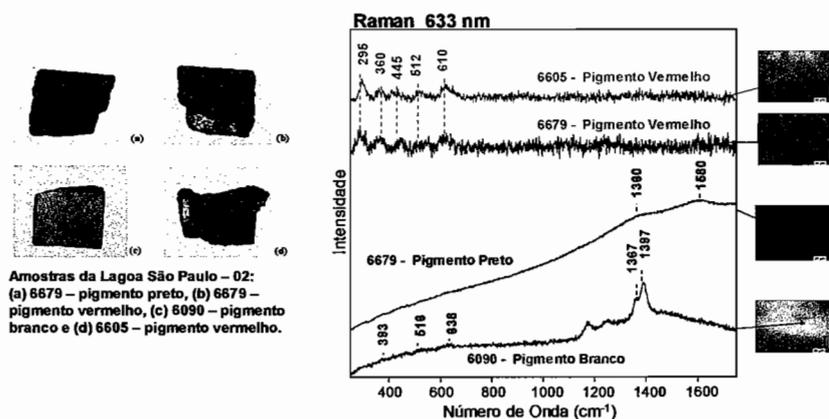


Figura 1: As amostras cerâmicas do sítio arqueológico Lagoa São Paulo – 02 e os espectros Raman destas amostras para o laser 633 nm.

A Figura 2 mostra o corte transversal da amostra 6605 e os espectros dos aditivos identificados. Os espectros dos pontos brancos presentes nas amostras mostram as bandas características do quartzo. Conseguia-se este material pelo tritramento de rochas que o continham em sua composição. Estas rochas eram trituradas e adicionadas à confecção das cerâmicas como antiplástico. As bandas 1360 e 1580 cm^{-1} estão presentes nos espectros da cerâmica escura das amostras 6605 e 6679 e nos espectros das regiões escuras presentes na cerâmica clara da amostra 6090. A presença destas bandas sugere que as amostras 6605 e 6679 passaram pelo processo de queima, e a presença delas nos espectros das regiões escuras da amostra 6090 indica que é carvão mineral adicionado como antiplástico.

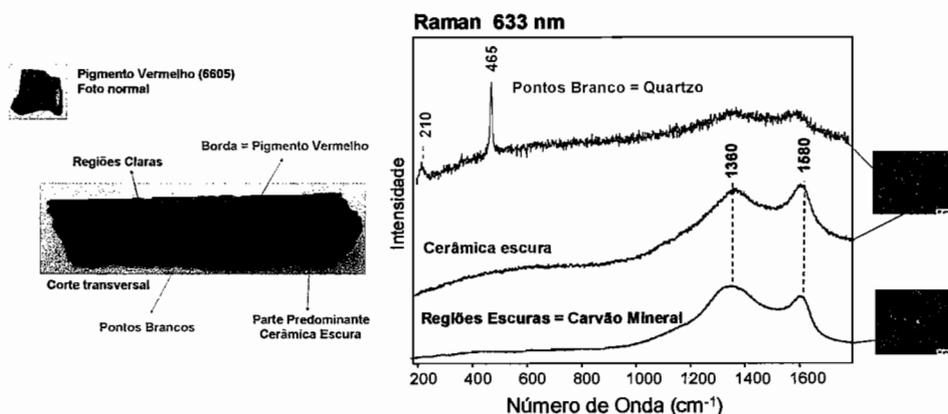


Figura 2: O corte transversal para a cerâmica 6605 e os espectros dos aditivos para o laser 633 nm.

Agradecimento: FAPESP.

- [1] Burgio L, Clark RJH. *J. Raman Spectrosc.*; v.31: 395, 2000.
- [2] Bruni S, Cariati F, Casadio F, Toniolo L. *Spectrochim. Acta, Part A* 55: 1371, 1999.
- [3] Burgio L, Clark RJH, Gibbs PJ. *J. Raman Spectrosc.*, v.30: 181, 1999.
- [4] Edwards, H.G.M.; Villar, S.E.J.; David, A.R.; Faria, D.L.A.; *Analytica Chimica Acta*, v. 503, p. 223–233, 2004.
- [5] Edwards, H.G.M.; Wolstenholme, R.; Wilkinson, D.S.; Brooke, C.; Pepper, M.; *Anal Bioanal Chem*, v. 387, p. 2255–2262, 2007.
- [6] Pérez, J.M.; Esteve-Tébar, R.; *Archaeometry*, v. 46 (4), p. 607–614, 2004.
- [7] Rodrigues, U.P.; Bicudo, R.C.; Felicíssimo, M.P.; Imazawa, A.D.; da Silva, P.R.V.; Peixoto, J.L.; *Estudo Arqueométrico de Cerâmicas Indígenas Pré-Coloniais*.

Controle eletroquímico das flutuações de intensidade temporais no Espalhamento Raman Intensificado por Superfícies (SERS)

Diego P. dos Santos^{1*}, Gustavo F. S. Andrade¹, Alexandre G. Brolo², Márcia L.A. Temperini¹

¹Instituto de Química – Universidade de São Paulo, CP 26.077, CEP 05513-970, São Paulo, S.P., Brasil. (fq.diego@gmail.com)

²Department of Chemistry – University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria, BC, Canada, V8W3V6.

Medidas espectroscópicas usuais são medidas médias. Os resultados obtidos em um experimento são correspondentes a um grupo grande de moléculas que podem responder diferentemente à excitação causada. Devido a esta propriedade, torna-se intrigante a possibilidade de se estudar moléculas individualmente e, por conseqüência, sua resposta individual a uma dada excitação.

Dentre as poucas técnicas espectroscópicas com esta capacidade de detecção, a técnica SERS possibilita a obtenção de espectros em nível de detecção de moléculas individuais e se sobressai em relação a outras técnicas de alta sensibilidade pelo fato de apresentar alta especificidade molecular. Além disso, a necessidade do uso de superfícies metálicas em SERS (Ag, Au ou Cu)¹ possibilita o acoplamento entre a espectroscopia vibracional e a eletroquímica de moléculas individuais através da escolha apropriada do tipo de substrato SERS-ativo.

Uma característica importante nos espectros SERS de moléculas individuais é que estes apresentam altas flutuações de intensidade, as quais tem sido atribuída a diferentes dinâmicas do sistema superfície metálica/molécula.² Este presente trabalho visa contribuir na utilização de um sistema eletroquímico para o controle das flutuações de intensidade SERS no regime de moléculas individuais. Neste trabalho os espectros foram obtidos em eletrodo de Ag ativado por ciclos de oxidação e redução.

Na Figura 1 são apresentados resultados referentes a uma solução aquosa contendo os corantes Rodamina 6G (R6G) e Vermelho do Congo (CR) em concentração de 2.10^{-8} mol.L⁻¹

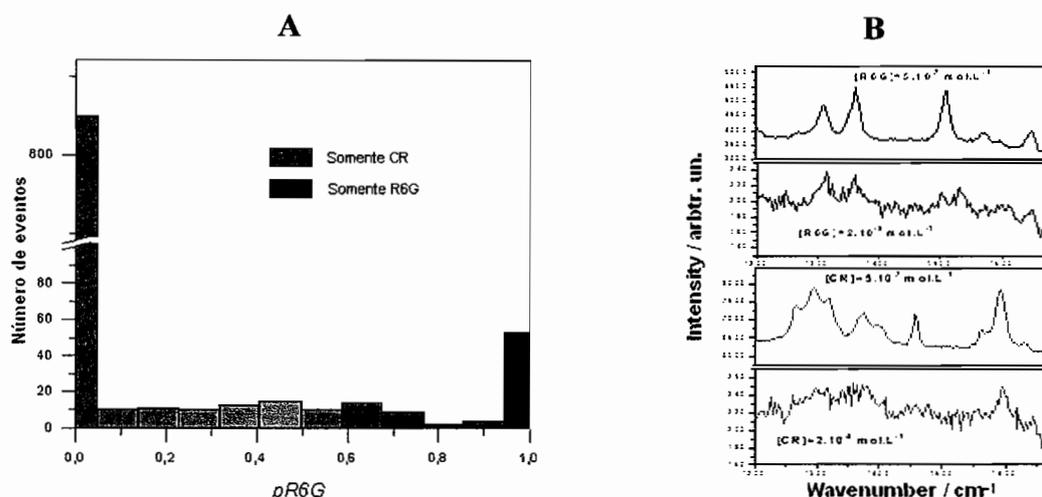


Figura 1: A-Histograma do número de eventos em função da porcentagem de sinal referente a R6G em um dado espectro. B-Dois espectros escolhidos aleatoriamente dentro do conjunto de 1000 espectros em comparação com espectros de R6G (B1) e CR (B2) obtidos em concentrações maiores.

O histograma apresentado na Figura 1A indica que existe um número apreciável de eventos em que somente espectros de R6G ($pR6G = 1$) foram observados e em que

somente espectros de CR foram observados ($pR6G=0$). Os espectros tomados dos dois extremos discutidos do histograma estão apresentados na Figura 1B e estes são comparados com espectros de R6G e CR obtidos, separadamente, à concentrações superiores ($5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$), comprovando o resultado apresentado visualmente no histograma. Esta dinâmica temporal indica que os resultados foram obtidos em condição de regime de moléculas individuais.³ Caso não fosse esta a situação, não se esperaria a observação de uma ou outra espécie isoladamente, mas de ambas ao mesmo tempo.⁴ Figura 2 são apresentados histogramas de distribuição de intensidades em função do potencial aplicado para R6G (A) e CR (B).

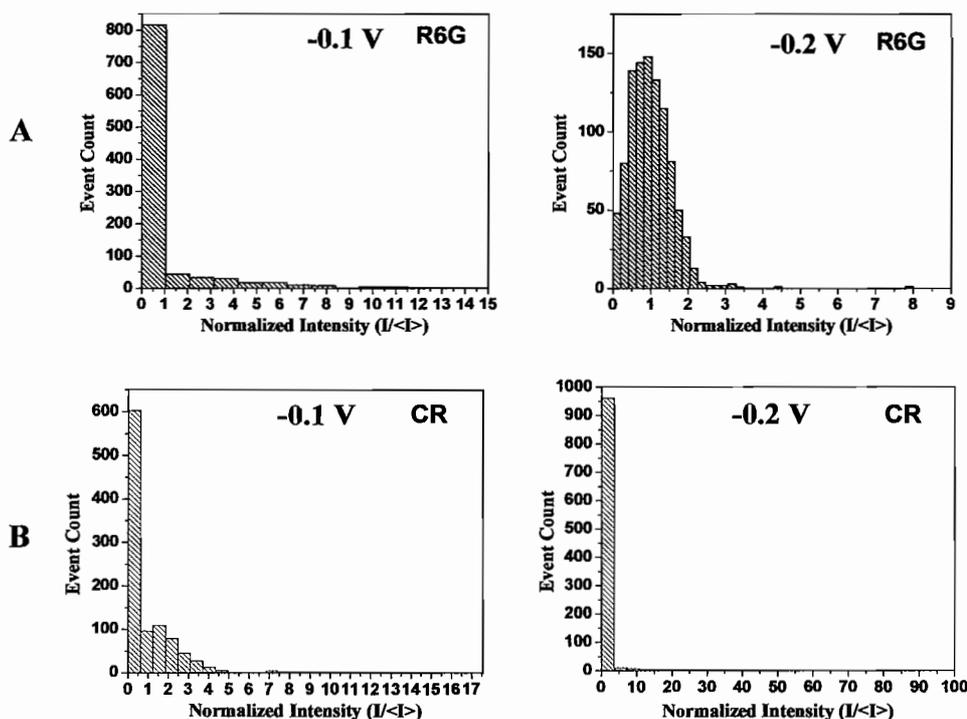


Figura 2: Histogramas de intensidades para as bandas em 1500 cm^{-1} da R6G (A) e 1600 cm^{-1} do CR (B).

Observa-se que existe uma alteração significativa nas distribuições de intensidade referentes a cada analito. Para potenciais mais negativos a distribuição de intensidades de R6G apresenta um número reduzido de eventos nulos, se assemelhando a uma distribuição do tipo lognormal. Para o CR o efeito observado da aplicação de potenciais mais negativos foi o contrário. Em se considerando que R6G é uma espécie catiônica e que CR é uma espécie aniônica, os resultados indicam que a aplicação de potencial eletroquímico leva a uma maior ou menor afinidade de uma das espécies químicas pela superfície através de interação eletrostática.

Estes resultados são significativos na medida que indicam a existência de uma resposta do sistema à aplicação de potencial eletroquímico em regime de moléculas individuais e, portanto, abre perspectivas de se estudar outros processos eletroquímicos, como os faradáicos, por exemplo, de espécies químicas individualmente.

¹ Aroca, R., Surface-enhanced vibrational spectroscopy. John Wiley & Sons: New York, 2006.

² Weiss, A.; Haran, G. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 12348-12354.

³ Dieringer, J. A.; Lettan, R. B.; Scheidt, K. A.; Van Duyne, R. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 16249-16256.

⁴ Etchegoing, P. G.; Meyer, M.; Blackie, E.; Le Ru, E. C. *Anal. Chem.*, 2007, 79, 8411-8415.

Estudo Raman de Filmes Finos de Dióxido de Titânio Preparados pelo Método Camada por Camada

Maria Terezinha C. Sansiviero*^{1,2}, David S. dos Santos², Aldo E. Job², Ricardo F. Aroca²
¹Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, ²Department of Chemistry and Biochemistry, University of Windsor, Windsor, Canadá. (mtcaruso@ufmg.br)

O dióxido de titânio é um semicondutor ($E_{\text{gap}} = 3.2$ eV) que se encontra principalmente na forma de três estruturas cristalinas, anatásio, rutilo e brokita. A forma anatásio é a que apresenta maior atividade fotocatalítica^{1,2}, sendo grandemente usada como fotocatalisador devido à sua alta eficiência e baixo custo. Outras aplicações relevantes envolvendo o TiO_2 são: Fotocatálises assistida por semicondutor para produzir combustíveis, tais como hidrogênio, e fabricação de células solares baseadas em nanoestruturas de semicondutor.³ Filmes finos de dióxido de titânio foram preparados pelo método eletrostático de auto-construção camada por camada (LbL). O filme assim preparado foi PAH/PSS/ TiO_2 (PSS/ TiO_2)₅ (PSS = poli(sodium-4-styrene sulfonate), PAH = poly(allyamine hydrochloride) sobre lâminas de vidro. Estes filmes finos foram caracterizados por espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM). Três picos proeminentes foram observados no espectro Raman (Fig.1) que são atribuídos ao TiO_2 na fase anatásio⁴ em 636 (E_g), 514 (B_{1g}) e 407 (B_{1g}) cm^{-1} . Estes picos apresentam-se alargados e ligeiramente deslocados para frequências maiores em relação ao material “*bulk*”, especialmente o pico em 407 cm^{-1} que é observado em 395 cm^{-1} no material “*bulk*”. Estes alargamentos e deslocamento para o azul, tem sido discutidos na literatura⁴, e atribuídos a uma quebra na regra de seleção do momentum do fónon de q aprox.0, específico para espalhamento Raman em sistemas ordenados. No caso de cristais de tamanho nanométrico esta regra perde a validade, pois os fónons estão confinados no espaço e todos os fónons sobre a zona de Brillouin contribuirão para o espectro Raman de primeira ordem. A contribuição dos fónons fora do centro aumenta quando o tamanho do cristal diminui e a dispersão dos fónons causa um alargamento assimétrico e deslocamento dos picos Raman, como pode ser visto na Fig.1. Os dados de AFM corroboraram com os obtidos por espectroscopia Raman, a Fig. 2 mostra a imagem AFM do filme, que apresenta domínios globulares em torno de 27 nm e rugosidade de $\text{Img.Rms} = 4,669$ nm (500 x 500nm). A espessura do filme obtida foi de 34,8 nm.

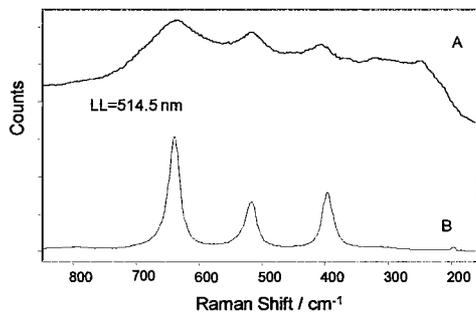


Figura 1 Espectros Raman
(A) filme PAH/PSS/TiO₂ (PSS/TiO₂)₅,
(B) TiO₂ anatásio comercial

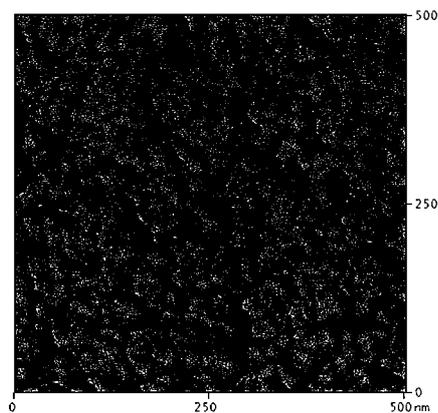


Figura 2 Imagem AFM

-
- ¹ Linsebigler, A. L.; Lu G.; Yates, J. T. Jr.; *Chem. Ver.* **1995**, *95*, 735
² Sclafani, A.; Mozzanega, M. N.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *59*, 181.
³ Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem. C.* **2007**, *111*, 2834.
⁴ Bersani D., Lottici P.P., Ding Xing-Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 73.

RAMAN SCATERING AND THEIR SURFACE ENHANCED PHENOMENA AS A POWERFULL TOOL IN THIN ORGANIC FILM CHARACTERIZATION

D. Volpati^{1*}, R.F. Aroca², C.J.L. Constantino¹

¹*DFQB, Faculdade de Ciências e Tecnologia UNESP- Campus de Presidente Prudente, SP, Brasil (volpati@fct.unesp.br)*

²*Materials and Surface Science Group, University of Windsor, Windsor, ON - Canada*

The organic thin film technology applied to electronic devices has attracted the attention of researchers, in part, due to low cost and uncomplicated processability. Within the large number of organic dyes, perylene derivatives have been used as main component in sensors and other electronic devices in view of the fact that these materials present good thermal and chemical stability and right optical and electrical properties. In this work, thin films of a perylene derivative, bis benzimidazo perylene (AzoPTCD), were produced using the physical vapor deposition (PVD) and Langmuir-Blodgett (LB) techniques. Films were grown with several thicknesses onto quartz, Au mirror, ZnSe and Ag island film (6 nm mass thickness) substrates. The Ag metallic nanostructures, that are shown in figure 1 in a 3D AFM image, sustain localized surface plasmon resonances (LSPR) and are used to achieve surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS – figure 1) with laser line at 514.5 nm and surface enhanced fluorescence (SEF) with laser line at 785 nm. In addition, fluorescence spectra were studied at several temperatures. The ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectroscopy was used to monitor the growth of the AzoPTCD films and to compare both films (PVD and LB) and solution absorption spectra. The vibrational characterization was carried out through Raman scattering and Fourier transform infrared absorption (FTIR). The assignments of both Raman and FTIR characteristic experimental bands were made based on theoretical calculations (DFT/B3LYP – 6-311G(d,p)). It was found that the calculated and experimental wavenumbers were in good agreement. The molecular organization of the AzoPTCD in the PVD film was also determined using FTIR data (transmission and reflection modes) and taking into account the surface selection rules. It was found that the AzoPTCD molecules are placed perpendicularly to the substrate surface.

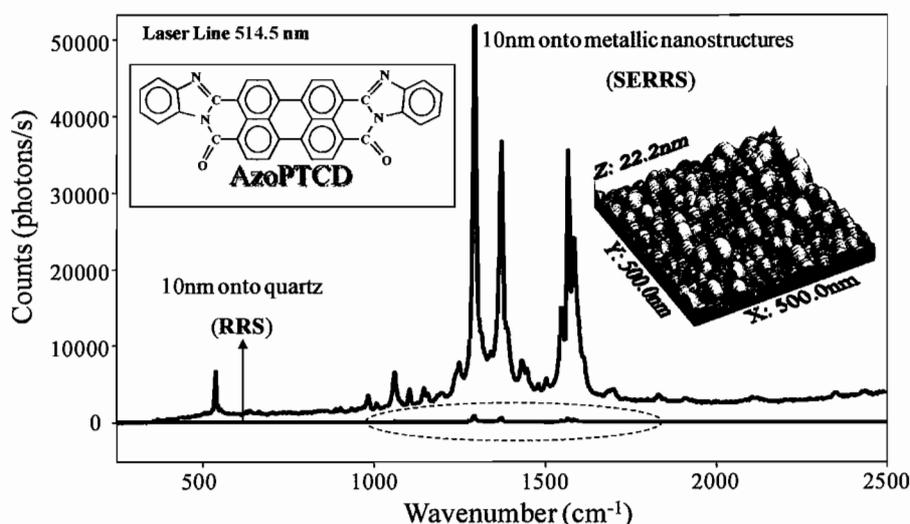


Figure 1 – SERRS and RRS spectra for 10nm PVD film. Inside the figure is showed in a 3D AFM image the metallic nanostructures formed by evaporated 6nm Ag film.

Membranas de celulose bacteriana multifuncionais. Sensores SERS e novos luminóforos

Karina Nigoghossian, Marco A. Cebin, Hernane S. Barud, José Maurício A. Caiut,
Younes Messaddeq e Sidney J.L. Ribeiro*

*Instituto de Química- UNESP, CP 355, CEP 14801-970, Araraquara-SP
(sidney@iq.unesp.br)*

Celulose bacteriana (CB) ou biocelulose é produzida pela bactéria *Glucanacetobacter xylinus* na forma de mantas altamente hidratadas (99% água- 1% celulose) na superfície do meio de cultura. Esta celulose e a celulose de plantas possuem a mesma estrutura química, porém a CB apresenta maior pureza, alta cristalinidade, alta capacidade de absorção de água, resistência mecânica elevada e estrutura na forma de uma rede tridimensional de fios de dimensões nanométricas que propicia aplicações diferenciadas¹. Tanto hidratadas quanto secas as membranas de CB encontram um amplo leque de aplicações que vai desde a medicina, como substituto temporário da pele, até a optoeletrônica, como substratos flexíveis e transparentes para a deposição de OLED's².

As membranas de celulose apresentam elevada capacidade de absorção de diferentes espécies iônicas e moleculares e a possibilidade de funcionalização amplia o leque de espécies que podem ser adsorvidas.

Neste trabalho estamos interessados em membranas de CB multifuncionais. A multifuncionalidade é baseada nas propriedades intrínsecas de absorção e na incorporação de colóides metálicos e complexos luminescentes dos íons lantanídeos Eu^{3+} e Tb^{3+} . Utilizando pectina como agente redutor e estabilizante colóides metálicos foram preparados com cores que cobrem toda a faixa do visível, em função da concentração relativa Ag-Au. Estes colóides foram incorporados a membranas de CB juntamente com os complexos luminescentes e duas propriedades vem sendo exploradas em função do comprimento de onda de excitação: 1- a utilização das membranas contendo os colóides metálicos como novos sensores Raman pela exploração do efeito SERS para espécies adsorvidas e 2- intensificação de emissão dos complexos de lantanídeos adsorvidos nas membranas pelo efeito de aumento de campo local propiciado pelos plasmons dos colóides metálicos presentes. A influência da posição dos plasmons de superfície em função da concentração relativa Ag-Au nos espectros Raman e de luminescência será discutida.

¹ "Bacterial Cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: Preparation, Properties and Applications", E. Pecoraro, D. Manzani, Y. Messaddeq, S. J.L. Ribeiro, Ch. 17 pp369-383 in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Ed.: M.N. Belgacem and A. Gandini, ISBN: 978-0-08-045316-3 2008 Elsevier Ltd.

² C.Legnani, C.Vilani, V.L.Calil, H.S.Barud, W.G.Quirino, C.A.Achete, S.J.L.Ribeiro, M.Cremona, *Thin Sol. Films* 517(2008)1016

Espectroscopia Raman da elpasolita hexagonal $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$

L. P. Sosman^{1*}, F. Yokaichiya², and H. N. Bordallo²

¹*Instituto de Física, UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, 20550-900 Rio de Janeiro, Brasil (sosman@uerj.br)*

²*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Gliniecker Str., 100, 14109 Berlin, Germany (bordallo@helmholtz-berlin.de)*

O composto $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ pertence a família de materiais A_2BMX_6 , onde A, B e M são cátions metálicos ou íons moleculares, e X é um ânion halogênio ou um átomo de oxigênio. Estes minerais são classificados como parte do grupo das elpasolitas. Em elpasolitas contendo impurezas, as propriedades físicas apresentadas são relacionadas com defeitos pontuais que surgem durante a formação do composto pela inserção de impurezas intersticiais na rede hospedeira. Nas elpasolitas isolantes dopadas com metais de transição tais como Cr, Fe, Co, Ni e Mn, a característica mais importante é o surgimento de largas bandas de emissão e absorção nas regiões do visível e do infravermelho próximo^{1,2,3}. Estas bandas permitem o uso destes materiais em um grande número de tecnologias, que vão desde lasers de estado sólido na temperatura ambiente até papéis especiais e dispositivos para proteção radiológica^{4,5,6}. O $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ cristaliza em uma estrutura hexagonal com simetria $R3m$ e $Z = 6$. Monocristais de $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ com 0,1, 0,5, 3,0, 10,0 e 50,0 % de Cr^{3+} foram preparados pelo método hidrotérmico, produzindo cristais com o plano [001] como face dominante; uma tendência natural desses materiais.

As medidas Raman forem feitas em uma configuração *back-scattering*, excitando as amostras com a linha 514 nm com potência de 3.0 mW, de um laser Ar^+ Spectra-Physics 2200, com o cristal montado em três diferentes orientações. Nestas orientações a luz incidente e a observada são paralelas à direção z , enquanto as medidas são feitas usando polarização não cruzada, $\langle z|xx|z \rangle$, $\langle z|yy|z \rangle$ ou cruzada, $\langle z|xy|z \rangle$. Os modos vibracionais são representados por $7 A_{1g} (zz, xx+yy) + 9 E_g (xy, xz, yz, xx-yy) + 2 A_{1u} + 9 A_{2u} + 11 E_u + 2 A_{2g}$. Os componentes Raman que correspondem a modos ativos são indicados entre parênteses. Os modos A_{2g} são modos silenciosos. Os espectros Raman obtidos são mostrados na Fig.1.⁷ As intensidades relacionadas a aniões $[\text{MX}_6]^{3-}$ seguem a ordem $I(A_{1g}) > I(E_g)$, assim o modo localizado em 520 cm^{-1} foi atribuído ao modo vibracional A_{1g} do $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Os modos remanescentes localizados em $307, 316$ e 364 cm^{-1} são modos E_g . Desde que o ânion AlF_6^{3-} está em um octaedro levemente distorcido (D_{3d}), seus modos internos surgem como resultado do desdobramento de três modos internos de um ideal O_h (A_{1g} (ν_1); E_g (ν_2) e T_{2g} (ν_5)). Os modos vibracionais octaédricos são relacionados por: $\nu_1^2 = \nu_2^2 + 3/2 \nu_5^2$. Então, a partir dos valores para os modos ν_1 e ν_2 de 520 e 364 cm^{-1} , respectivamente, podemos esperar o modo $\nu_5 \sim 304 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, um dos modos E_g (307 or 316 cm^{-1}) ou A_{1g} (310 cm^{-1}) são também modos internos do AlF_6^{3-} .

Considerando que a intensidade de uma dada frequência depende da magnitude do acoplamento elétron-fônon, podemos usar esta informação para tecer hipóteses sobre a variação da eficiência quântica em função da concentração do dopante no cristal. O interesse nesse sistema é ligado a resultados prévios⁸ para amostras dopadas com 0,5% de Cr^{3+} que apontam uma eficiência quântica de cerca de 40% na temperatura ambiente e uma banda fotoluminescente muito larga e intensa na região visível-infravermelho próximo na temperatura ambiente. Com este respeito, medidas de luminescência estão sendo realizadas para verificarmos as eficiências quânticas para concentrações menores e maiores do que 0,5% de Cr^{3+} .

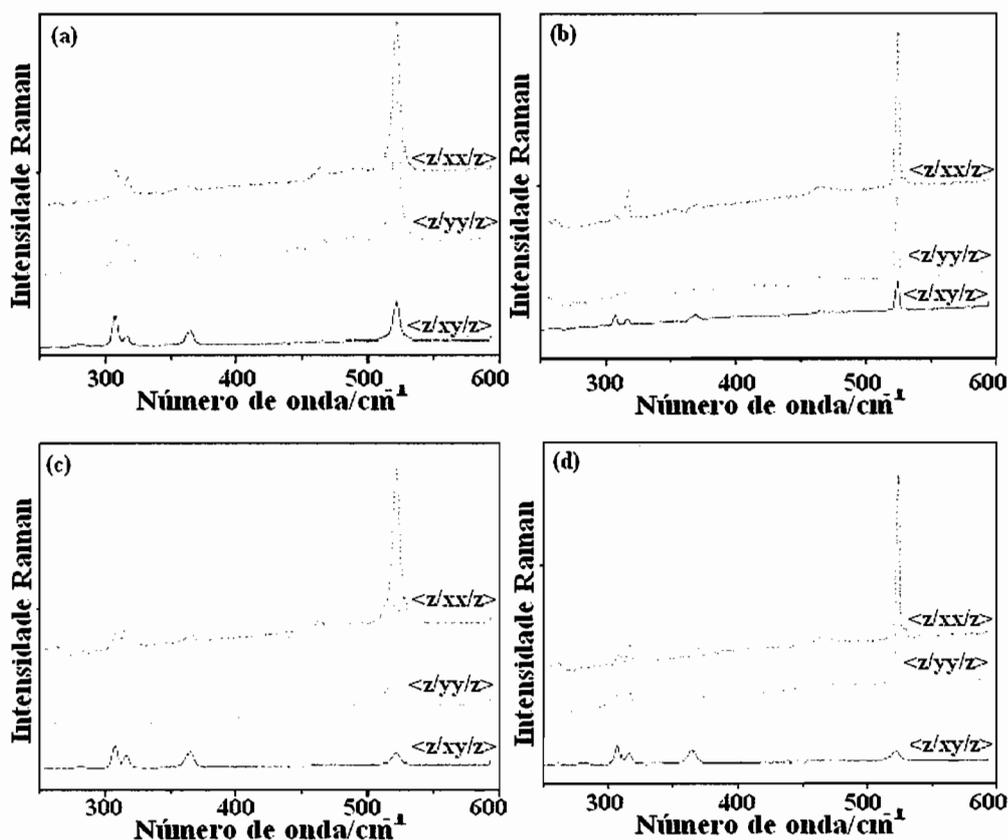


Fig. 1. Espectros Raman do $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ em temperatura ambiente (a,c) e 16 K (b,d) com 0,1% e 3,0 % Cr^{3+} , respectivamente.

Baseados em nossos resultados com amostras de menor concentração de Cr^{3+} , o modo local que surge como uma pequena “asa” no modo A_{1g} indica que a rede $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ é somente localmente perturbada. Na verdade, não foi observado nenhum deslocamento nos modos vibracionais do poliedro AlF_6^{3-} em função da concentração do dopante, e nenhum modo infravermelho de tornou ativo. É importante ressaltar que a combinação de bandas de emissão largas e intensas com alta eficiência quântica sugere que este sistema possa ser usado com fonte de radiação sintonizável na temperatura ambiente, dependendo do comprimento de onda de excitação.

Agradecimentos: a FAPERJ pelo apoio financeiro, a K. M. Hanif pelas medidas Raman e a D. N. Argyriou (HZ Berlin) pelas discussões.

¹ R. H. Bartram, G. R. Wein, D. S. Hamilton, J. Phys: Condens. Matter. 13 (2001) 2363.

² N. Shiran, A. Gektin, S. Neicheva, V. Voronova, V. Kornienko, K. Shimamura, N. Ichinose, Rad. Measur. 38 (2004) 459.

³ M.A.F.M. Silva, R.B. Barthel, L. P. Sosman, J. Sol. Stat. Chem. 179 (2006) 371.

⁴ M. Benabdesselam, P. Iacconi, E. Gheeraert, H. Kanda, D. Lapraz, D. Briand, Radiat. Protect. Dosim. 100 (2002) 329.

⁵ M. O. Ramirez, D. Jaque, M. Montes, J. Garcia Solé, L. E. Baisá, L. Ivleva, Appl Phys. Lett. 84 (2004) 2787.

⁶ M. Grinberg, A. Suchocki, J. Lumin. 125 (2007) 97.

⁷ L. P. Sosman, F. Yokaichiya, H. N. Bordallo, J. Mag. Mater., 321 (2009) 2210.

⁸ H. N. Bordallo, R. W. Henning, L. P. Sosman, R. J. M. da Fonseca, A. D. Tavares Jr, K. M. Hanif, G. F. Strouse, J. Chem. Phys. 115 (2001) 4300.

Estrutura e interação cátion-ânion em líquidos iônicos sondados por dimetilformamida

Fabio Rodrigues^{1*} e Paulo Sérgio Santos¹

¹ Instituto de Química / USP - Av. Prof. Lineu prestes, 748, Butantã, São Paulo – SP
CEP 05508-900

(*farod@iq.usp.br)

Líquidos iônicos são sais com baixo ponto de fusão, muitos deles líquidos à temperatura ambiente, compostos por um cátion grande e por um ânion pouco coordenante. Dentre as diversas possibilidades de líquidos iônicos (que podem chegar a 10^{18}) [1], uns dos que mais se destacam são os derivados do anel imidazol (figura 1) [2].

Por serem iônicos, possuem diversas vantagens em relação aos solventes moleculares convencionais, como maior estruturação, melhor desempenho eletroquímico e pressão de vapor muito baixa, e por serem líquidos a baixas temperatura apresentam vantagens em relação aos sais inorgânicos fundidos, como maior facilidade de manuseio, ser um meio menos corrosivo entre outros. Esses sistemas são também muito versáteis, tendo suas propriedades físico-químicas alteradas conforme se altera parâmetros como tamanho de cadeia e contra-íon, podendo ser hidrofílicos ou hidrofóbicos, miscíveis ou não com outros solventes orgânicos, ter maior ou menor estabilidade térmica ou janela eletroquímica entre várias outras [2].

Essas diversas propriedades fizeram com que eles se tornassem sistemas de muito interesse em diversas áreas, aumentando muito o número de trabalhos na literatura sobre. Apesar desse grande número de trabalhos, a maioria sobre aplicações tecnológicas, suas propriedades fundamentais como estrutura, agregação e ligação química ainda são pouco conhecidas.

Esse trabalho tem como objetivo entender a organização estrutural e interações em líquidos iônicos imidazólicos. Para isso, utilizamos a técnica de espectroscopia Raman (equipamento FT-Raman Bruker UPS/100 com excitação em 1064 nm, resolução de $1,0 \text{ cm}^{-1}$ e 1024 acumulações) e a molécula de dimetilformamida (DMFA) como sonda.

Devido ao alto momento de dipolo do grupo C=O da DMFA, a banda correspondente ao estiramento simétrico desse grupo aparece deslocada em cerca de 12 cm^{-1} no Raman (ca. 1662 cm^{-1}) em relação ao infravermelho (ca. 1674 cm^{-1}), refletindo o modo de rearranjo coletivo das moléculas [3]. A separação física entre duas moléculas vizinhas de DMFA, como por exemplo com a diluição em outro solvente, diminui esse acoplamento, deslocando essa banda.

Nesse trabalho, utilizamos diversos líquidos iônicos imidazólicos (figura 1), variando-se tamanho de cadeia do cátion, ânion e o substituinte do carbono 2 do cátion (o carbono ácido, responsável pelas ligações de hidrogênio), sintetizados e purificados conforme adaptação do procedimento descrito em [4].

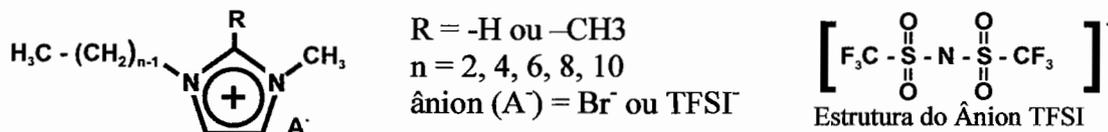


Figura 1: Líquidos iônicos imidazólicos utilizados no estudo, com as variações de tamanho da cadeia carbônica no nitrogênio 1, substituinte no carbono 2 e ânion utilizado.

Para evitar deslocamento da banda causada por erros no preparo da amostra ou problemas na instrumentação, todas as amostras foram preparadas e medidas em

duplicata e o desvio calculado, sendo as medidas repetidas quando esse foi maior que $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Alguns dos dados obtidos são mostrados na figura 2, gráfico que relaciona a frequência da banda Raman correspondente ao grupo C=O da DMFA aos líquidos iônicos adicionados (relação molar 1:1).

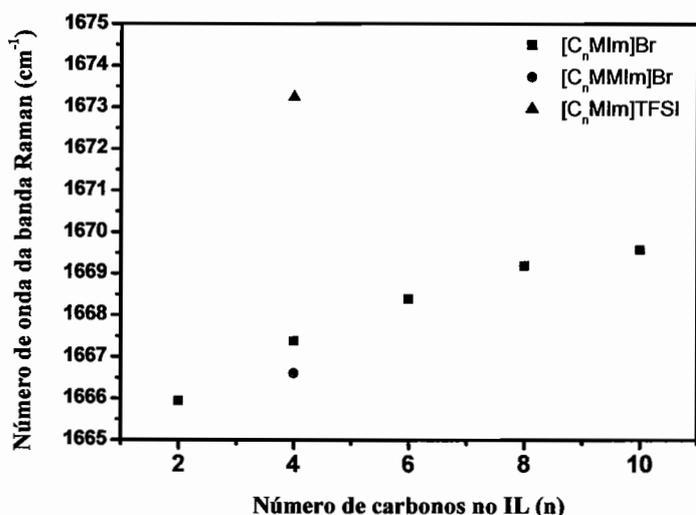


Figura 2: Frequência da banda correspondente a estiramento C=O da molécula de dietilformamida para diversos líquidos iônicos: (■) [1-alkil-3-metilimidazólio]Br, sendo a cadeia alkila variando de 2 a 10 carbonos (●) [1-butil-2,3-dimetilimidazólio]Br e (▲) [1-butil-3-metilimidazólio]TFSI (TFSI = bis(trifluorometanosulfoni)imida).

Quando se mantém o mesmo cátion, variando-se apenas sua cadeia carbônica (■), é possível ver um deslocamento de cerca de 1 cm^{-1} na frequência para cada grupo etil a mais, atribuído ao afastamento físico das moléculas de DMFA vizinha. Quando o hidrogênio do carbono ácido do cátion é blindado (●), diminui-se as ligações de hidrogênio com o oxigênio da DMFA e a frequência se torna mais próxima do da molécula pura, diminuindo sua frequência. Esses dados mostram que o cátion se coloca entre duas moléculas de DMFA, interagindo diretamente com o anel, porém a cadeia carbônica participa, afastando as moléculas.

Num caso mais extremo, em que o ânion também pode interagir de diversas formas com a DMFA (▲), a frequência da banda aumenta muito, indicando uma interação muito mais intensa.

Além dos sistemas demonstrativos mostrados aqui, esse trabalho foi realizado com os diversos tamanhos de cadeia para cada combinação cátion – ânion (não mostrado aqui), o que permite a montagem de curvas semelhantes à (■) para cada caso, com e sem o grupo $-\text{CH}_3$ no carbono 2.

A análise desses comportamentos nos permite obter informações estruturais a respeito da posição dos cátions e ânions desses sistemas em relação à DMFA, assim como caracterizar os tipos de interação entre eles, que pode variar muito, conforme mostrado na figura 2.

Referências

- [1] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Clear Products and Processes* **1999**, *1*, 223-226.
- [2] Dupont, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341-350.
- [3] M. G. Giorgini, *Pure Appl. Chem.*, **2004**, *76* (1), 157 - 169.
- [4] J.G. Huddleston *et al*, *Green Chemistry* **2001**, *3*, 156 – 164.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

Caracterização de filmes de diamante CVD dopados com boro por espectroscopia Raman

Lívia Elisabeth V. de S. Brandão^{1,*}, Márcia M. Lucchese², Naira M. Balzaretto^{1,3}

¹PGCIMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil
(*livia_elisabeth@hotmail.com*)

²Universidade Federal do Pampa, Bagé, RS, Brasil(*mmlucchese@gmail.com*)

³Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil
(*naira@if.ufrgs.br*)

Filmes de diamante crescidos por CVD (deposição química a vapor) são alvo de estudos há anos por serem materiais que reúnem propriedades ímpares e aplicabilidade tecnológica. A dopagem desses filmes possibilita a sintetização de semicondutores tipo -p ou tipo -n e pode ser desenvolvida de forma semelhante ao processo utilizado na tecnologia do silício: incorporação de dopantes à sua rede cristalina. A dopagem dos filmes pode ser realizada in situ ou ex situ. A fonte de dopante utilizada no processo de incorporação de impurezas ao diamante pode ser sólida, líquida ou gasosa. Usualmente, pelo método CVD, utiliza-se fonte gasosa de boro e a incorporação ocorre a partir das espécies ionizadas durante o processo químico.

Neste trabalho, estudamos a incorporação de boro pelo diamante CVD in situ através de uma rota alternativa. Testamos a inserção de boro na estrutura do diamante a partir de substrato feito de zircônia parcialmente estabilizada, o qual permite crescer filmes auto – sustentados ^[1] e alocamos pó de boro no mesmo.

Os filmes crescidos são caracterizados por diferentes técnicas, entre elas a espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas em filmes não-dopados, e em filmes levemente e altamente dopados, em suas duas superfícies: face em contato com o substrato de deposição (lado liso) e face em contato com o plasma (lado rugoso). Os espectros obtidos atestam o crescimento de diamante pela presença do pico fino em torno de 1332 cm⁻¹. A banda compreendida entre 1440 e 1470 cm⁻¹ é atribuída a carbono não-diamante existente entre os grãos de diamante ^[2,3]. Os espectros dos filmes dopados com concentrações acima de 10²⁰ cm⁻³ apresentam mudanças significativas relacionadas com o início da condutividade metálica. O pico simétrico Lorentziano característico do diamante não – dopado transforma-se numa curva tipo Fano assimétrica devido à interferência quântica entre o modo ótico Raman - ativo da zona central e o contínuo de estados eletrônicos induzidos pela elevada concentração de dopante ^[4]. Outros sinais associados à incorporação de boro na rede do diamante são o deslocamento do pico característico do diamante para menores números de onda com o aumento da concentração de boro e o aparecimento de duas bandas largas ao redor de 500 cm⁻¹ e de 1200 cm⁻¹^[5-7]. A banda em torno de 500 cm⁻¹ é relacionada a modos vibracionais dos pares de boro existentes na estrutura devido às distorções na rede do diamante oriundas desses defeitos isolados ^[4]. A partir da convolução dessa banda com uma combinação de curvas Gaussiana e Lorentziana e do deslocamento Raman da curva Lorentziana ^[5] é possível estimar a concentração de boro em cm⁻³ existente nos filmes dopados. O cálculo da tensão interna dos filmes crescidos indica que naqueles dopados, o deslocamento do pico característico do diamante para números de onda menores equivalem a uma tensão tratativa.

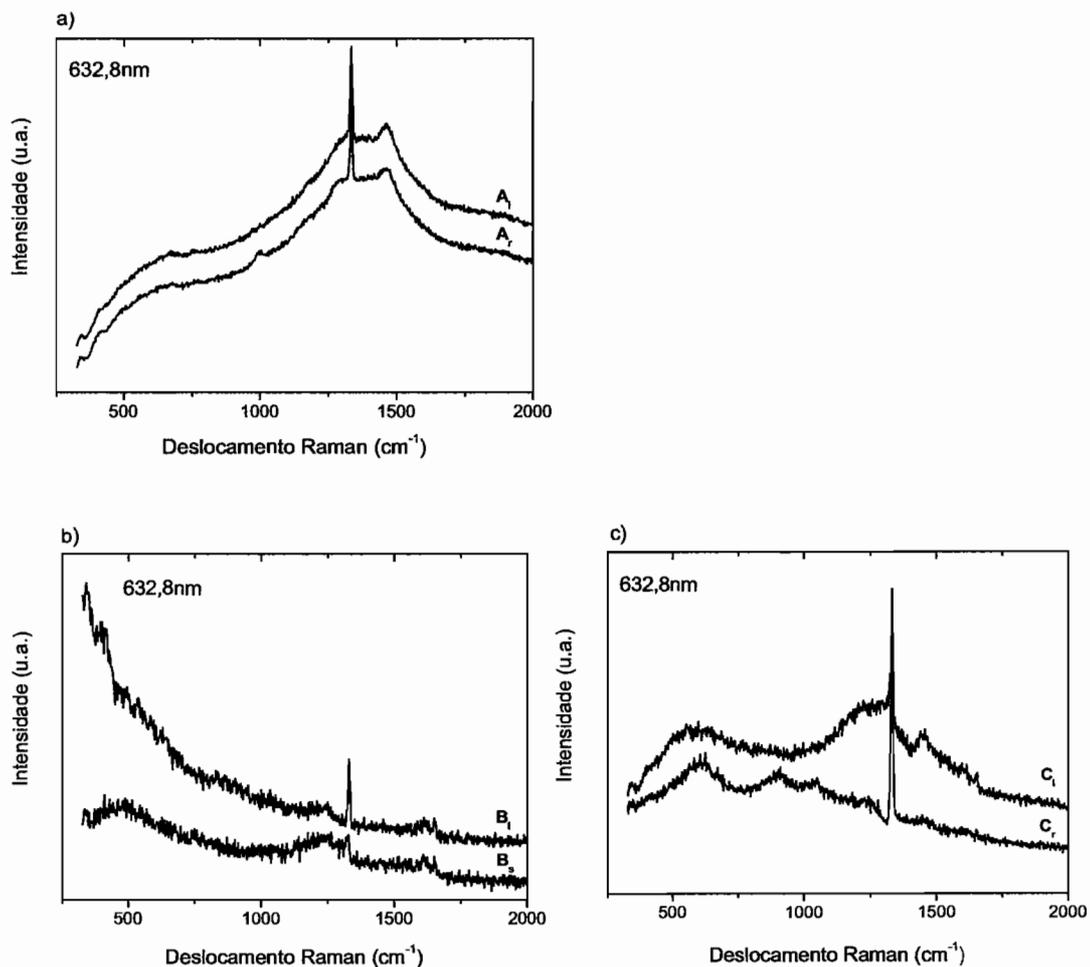


Figura 1 – Espectros Raman de filmes de diamante CVD auto –sustentados (a) não-dopado, (b) levemente dopado e (c) altamente dopado medidos com laser de HeNe (632.8nm). Os subíndices *l* e *r* correspondem às faces lisa e rugosa dos filmes, respectivamente.

- [1] M. Lucchese, C. L. Fritzen, A. S. Pereira, J. A. H. da Jornada, N. M. Balzaretti, *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1605-1610.
- [2] M. H. Grimsditch, E. Anastassakis, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 901-904.
- [3] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2608-2610.
- [4] P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser, *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 103-108.
- [5] M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve, *Diam. & Relat. Mater.* 13 (2004) 896-899.
- [6] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo Y. Sato, H. Kanda, *Diam. & Relat. Mater.* 7 (1998) 1719-1722.
- [7] A. Deneuve, C. Baron, S. Ghodbane, C. Agnès, *Diam. & Relat. Mater.* 16 (2007) 915-920.

Espectroscopia Raman como ferramenta fundamental na análise comparativa de diamante nanocristalino dopado tratado por plasma de hidrogênio e oxigênio.

*A.F. Azevedo, M.R. Baldan, N. G. Ferreira**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, São José dos Campos, SP, Brazil

(neidenei@las.inpe.br)

Nos últimos anos, os diamantes nanocristalinos passaram a ser um tópico de grande interesse da comunidade científica^{1,2}. Baseado na mistura gasosa de crescimento destes filmes, tais como, alta concentração de argônio e baixa de hidrogênio, é possível produzir filmes nanocristalinos com diferentes estruturas e tamanhos. Os filmes dopados podem ser obtidos pela adição de um dopante na mistura gasosa, neste caso o boro, que fornece propriedades para aplicações eletroquímicas. Os eletrodos de diamantes nanocristalinos dopados com boro (DNDB) têm sido amplamente caracterizados e obtidos bons resultados eletroquímicos, entre eles, rápida resposta, baixo limite de detecção, alta estabilidade e boa precisão^{3,4}. Alguns tratamentos pós-deposição, incluindo tratamentos térmicos e exposição a plasmas de oxigênio e hidrogênio, têm mostrado afetar as propriedades elétricas dos filmes de diamante⁵. Este comportamento foi observado em nossos eletrodos após tratamentos em plasma de hidrogênio (microondas: 400 W por 20 min) e oxigênio (descarga pulsada: 700 V por 2 min), bem como, a molhabilidade dos filmes que variou em função dos tratamentos⁶. Como a espectroscopia Raman é conhecida como uma ferramenta ideal, conveniente e não-destrutiva para caracterizar o diamante e outras formas devido a sua sensibilidade as diferentes microestruturas de carbono, que produzem picos Raman distintos, o objetivo deste trabalho é apresentar as possíveis mudanças quantitativas que também foram observadas nos espectros Raman após estes tratamentos.

Na figura 1 tem-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do eletrodo de DNDB antes dos tratamentos, apesar de não ter sido observada nenhuma mudança estrutural também após os tratamentos (não mostrado). Observa-se a uma morfologia não facetada com a formação de aglomerados de grãos em torno de 3 μm , devido principalmente ao processo de renucleação. Imagens obtidas por microscopia de força atômica permitiram observar que o tamanho dos grãos está em torno de 20 a 50 nm.

O espectro Raman do eletrodo de DNDB antes dos tratamentos e com os devidos picos ajustados está mostrado na figura 2. O pico de diamante está alargado e deslocado para 1313 cm^{-1} , que é totalmente consistente com resultados Raman de condutividade do diamante³. Também aparecem as bandas D (1345 cm^{-1}) e G (1560 cm^{-1}) que são relacionados com a quantidade de carbono sp^2 no filme e o par em 1150 e 1490 cm^{-1} que correspondem ao transpoliacetileno (TPA) presente nos contornos dos grãos nanocristalinos⁶. A banda em 1222 cm^{-1} , bem como seu par em 500 cm^{-1} tem sido assunto de debate, pois estão associadas à incorporação do boro na rede⁷, mas alternativamente, picos similares têm sido visto nos espectros Raman de filmes de diamante nanocristalino e estão associados a ligações sp^3 do carbono amorfo⁸.

Aparentemente, os tratamentos por plasma teriam um maior efeito no TPA presente nos contornos dos grãos. Então, para analisar este comportamento, foi feito um ajuste no espectro antes dos tratamentos, e os valores das posições dos picos, bem como, a largura a meia altura, foram adotados como fixos nos demais espectros. Entretanto, os resultados passaram a ter incoerência devido à grande variação na porcentagem do dopante, o que não deveria variar independente do tratamento. Deste modo, decidiu-se fixar também os valores

relacionados a esta posição para os demais espectros. Sendo assim, os resultados obtidos foram: a porcentagem de boro e a banda G mantiveram-se praticamente constantes, e a porcentagem de TPA diminuiu em torno de 2% e 1% após os tratamentos de plasma de hidrogênio e oxigênio, conforme era esperado, pois o principal efeito do plasma de hidrogênio é remover impurezas e criar uma superfície rica em sp^3 . Com relação aos demais picos, após o tratamento com plasma de hidrogênio a porcentagem de diamante dobrou e a razão I_D/I_G , que está relacionada com a desordem do filme⁹, caiu de 0,6 para 0,4 confirmando o resultado anterior, isto é, o filme após este tratamento está mais ordenado e com mais sp^3 . Já o filme tratado com plasma de oxigênio, a porcentagem de diamante diminuiu pela metade e a razão I_D/I_G manteve-se constante. A explicação para a diminuição da quantidade de diamante é que os átomos de oxigênio são mais compatíveis com o carbono sp^3 do que sp^2 , então o que houve foi uma mudança nas terminações deste filme.

Desde modo, estes resultados corroboram com os obtidos pelas demais técnicas de caracterização.

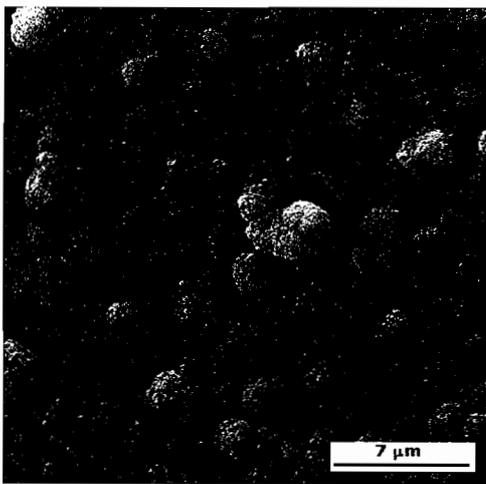


Figura 1. MEV do filme de DNDB antes dos tratamentos

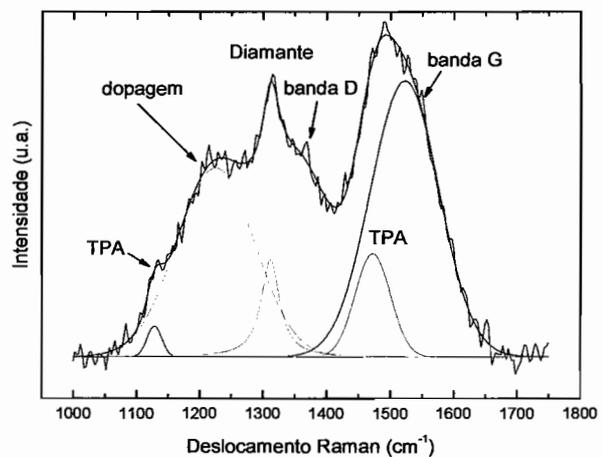


Figura 2. Espectro Raman do filme de DNDB antes dos tratamentos

Referências

- ¹ J.E. Butler, A.V. Sumant, Chem. Vap. Deposition 14 (2008) 145.
- ² P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser, Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 105.
- ³ Y. Zhou, J. Zhi, Y. Zou, W. Zhang, S.-T. Lee, Anal. Chem. 80 (2008) 4141
- ⁴ J. Barek, K. Jandov'a, K. Peckov'a, J. Zima, Talanta 74 (2007) 421.
- ⁵ Y.-C. Chen, A.-J. Cheng, M. Clark, Y.-K. Liu, Y. Tzeng, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 440.
- ⁶ A.F. Azevedo, N.A. Braga, F.A. Souza, J.T. Matsushima, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, submitted to Diamond Relat. Mater. (august 2009)
- ⁷ M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve, Diam. Relat. Mater. 13 (2004) 896.
- ⁸ S. Prawer, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursil, J.L. Peng, Chem. Phys. Lett. 332 (2000) 93.
- ⁹ A.C. Ferrari, J. Robertson, Physical Review B, 64 (2001) 075414.

Espectroscopia Raman Ressonante do Cadion: Identificação das Espécies Neutra, Aniônica e Complexada com Metais de Transição

Rômulo A. Ando*¹, Fabiana Inoue¹, Paola Corio¹ e Paulo S. Santos¹

Instituto de Química USP – Departamento de Química Fundamental. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, B4T. CEP 05508-000 São Paulo-SP (raando@iq.usp.br)

O cadion, ou seja, o 1-(p-nitrofenil)-3-(p-azobenzene)-triazeno, mostrado na Figura 1, tem sido utilizado para a determinação espectrofotométrica (UV-Vis) de metais de transição, como cádmio, níquel, tálio, mercúrio, entre outros.¹⁻⁵ A transição eletrônica de menor energia dá origem a uma banda de absorção extremamente intensa na região do visível, cuja energia depende criticamente do meio em que se encontra e do metal ao qual o cadion está ligado. Este foi o principal fator que permitiu o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos para a determinação de metais nocivos ao meio ambiente.¹⁻⁵

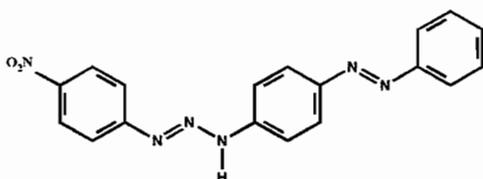


Figura 1. Representação esquemática do cadion, 1-(p-nitrofenil)-3-(p-azobenzene)-triazeno.

Apesar de a espectroscopia no UV-Vis ser extremamente útil para a determinação da presença desses metais, ela não fornece informações diretas sobre o cromóforo, ou seja, sobre as ligações químicas envolvidas na transição eletrônica e que conseqüentemente são responsáveis pela mudança de coloração dependendo do meio e/ou do metal. Esta foi essencialmente a motivação para realizarmos um estudo Raman ressonante com o intuito de caracterizar os grupos cromofóricos das espécies neutra, aniônica, e complexada com diferentes metais de transição.

A Figura 2 mostra os espectros de absorção (UV-Vis) do cadion em solução de DMSO, na presença de cádmio (Cd^{2+}) e em solução básica ($\text{DMSO} + \text{KOH}_{(\text{aq})}$). Com a desprotonação ocorre um substancial deslocamento da banda de menor energia ($\Delta\lambda_{\text{max}} \sim 170 \text{ nm}$), e no caso do complexo de Cd^{2+} este deslocamento é menor ($\Delta\lambda_{\text{max}} \sim 100 \text{ nm}$).

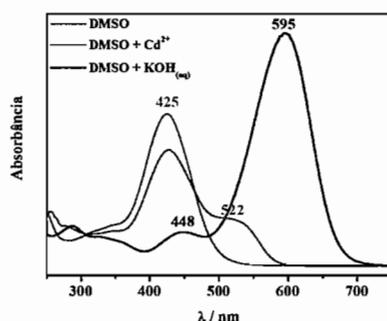


Figura 2. Espectros de absorção (UV-Vis) do cadion em solução de DMSO (—), na presença de cádmio, Cd^{2+} (---) e básica (···).

A Figura 3 mostra os respectivos espectros Raman obtidos em diferentes radiações de excitação.

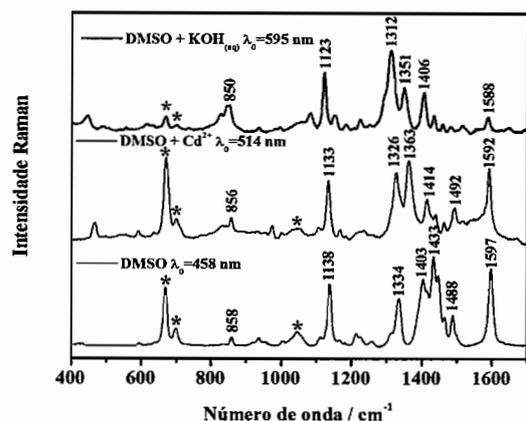


Figura 3. Espectros Raman do cation em solução de DMSO (–), na presença de cádmio, Cd^{2+} (–) e básica (–), em diferentes radiações de excitação. * bandas do solvente (DMSO).

Comparando-se os três espectros, pode-se observar que as principais mudanças ocorrem nas bandas atribuídas ao estiramento simétrico do grupo nitro, $\nu_s(\text{NO}_2)$, e ao estiramento do grupo triazo, $\nu(\text{N}=\text{N})$, em ca. 1334 e 1433 cm^{-1} (na espécie neutra), respectivamente, que se deslocam para ca. 1326 e 1363 cm^{-1} no complexo de Cd^{2+} e para 1312 e 1351 cm^{-1} na espécie aniônica. Além do deslocamento dos valores de número de onda, foi observada a intensificação seletiva destes modos em condições de ressonância (não ilustrado na figura), o que revela que estas ligações estão diretamente envolvidas na transição eletrônica de menor energia do cation.

A presença de diferentes metais (e/ou solventes) afeta a transição eletrônica do cation, observada na espectroscopia UV-Vis, o que também deve se refletir nos espectros Raman, principalmente nos modos vibracionais $\nu_s(\text{NO}_2)$ e $\nu(\text{N}=\text{N})$. Portanto, através da espectroscopia Raman, além de uma caracterização vibracional dos complexos metálicos, seria possível desenvolver um método mais preciso e sensível para a detecção de metais nocivos ao meio ambiente valendo-se de intensificações como o efeito Raman ressonante⁶ e o efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).⁷

Referências

- (1) Rizea, M. C.; Danet, A. F.; Kalinowski, S. *Ver. Chim.* **2007**, *58*, 266.
- (2) Upadhyay, M.; Chauhan, R. S.; Goswami, A. K. *Main Group Met. Chem.* **2005**, *28*, 301.
- (3) Zhu, Y. Y.; Li, Y. *Anal. Lett.* **1993**, *26*, 309.
- (4) Danet, A. F.; David, V. *Talanta* **1992**, *39*, 1299.
- (5) Wei, F. S.; Yin, F. *Talanta* **1983**, *30*, 190.
- (6) Efremov, E. V.; Ariese, F.; Gooijer, C. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *606*, 119.
- (7) Kudelski, A. *Talanta* **2008**, *76*, 1.

Metallic nanostructures modified optical fibres for SPR and SERS biosensing

Gustavo F.S. Andrade,¹ Juliano G. Hayashi,² Mohammad M. Rahman,¹ Antonio M. Brito-Silva,¹ Cristiano M.B. Cordeiro,² Alexandre G. Brolo^{1,*}

¹ Department of Chemistry, University of Victoria, Victoria, British Columbia, V8W 3V6, Canada (agbrolo@uvic.ca)

² Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade de Campinas, Campinas, SP, Brasil.

The modification of either the tips of ordinary optical fibers or the holes of microstructured optical fibers (MOF) with Au and/or Ag nanostructures is reported. Three different devices were constructed, namely: (1) Au Nanohole arrays modified ordinary optical fiber tip, (2) Ag nanoparticles (NP) modified ordinary optical fiber tip, and (3) Au NP modified holes of a micro-structured optical fiber (MOF).

The metallic nanoparticles were synthesized by established wet chemical methods,^{1,2} and immobilized on the fiber tip or inside the holes of MOFs by self-assembly methods, with the modification of glass surface with (3-aminopropyl)-trimethoxysilane (APTMS).

The modification of the ordinary fibers with the Au nanoholes array was done by the focused ion beam milling of nanoholes on gold thin films deposited on the fibers tips.³ These arrays of nanoholes are known to support "extraordinary light transmission (EOT)". The EOT phenomenon is related to surface Plasmon resonances (SPR) and these arrays have been shown to be useful in the analysis of biomolecules⁴ The array of nanoholes on Au have also been shown to present surface-enhanced Raman scattering.⁵

The resulting devices were used as Surface Plasmon Resonance (SPR) and Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) sensors.

The sensing properties of these devices can be used for selective trace detection of biomolecules and dyes. The MOF-based devices also present very long path-length, limited only by the MOF length, increasing significantly the contact between the sensing area and the chemical species being analyzed.

The nanoparticle-modified optical fibers will make SPR and SERS sensors reach a new level of reliability, sensitivity and specificity, and they will be an important advance in the further development of probes for biomedical applications. These devices provide the outstanding advantage of very small sample volume required for ultra-sensitive chemical sensing, and are suitable for future implementation in remote biomedical sensing, including *in vivo* applications in endoscopy spectroscopy.

[1] P. C. Lee and D. Meisel *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391-3395.

[2] G. Frens *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20-22.

[3] A.G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, K.L. Kavanagh *Langmuir* **2004**, *20*, 4813-4815.

[4] R. Gordon, D. Sinton, K.L. Kavanagh, A.G. Brolo, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1049-1057.

[5] A.G. Brolo, E. Arctander, R. Gordon, B. Leathem, K.L. Kavanagh, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2015-2018.

Caracterização Raman ressonante dos produtos de reação de anilina e persulfato de amônio em diferentes pHs

Claudio H. B. Silva¹ e Marcia L. A. Temperini^{1*}

¹Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química – USP, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil. (* mlatempe@iq.usp.br)

Introdução

A forma condutora da polianilina, o sal de esmeraldina (PANI-ES), é obtida através da oxidação de anilina por persulfato de amônio em meio fortemente ácido¹. Com o objetivo de se obter nanoestruturas de PANI, outros protocolos de polimerização de anilina foram propostos^{1,2}. Um parâmetro de síntese que pode levar a essas modificações é o pH do meio de reação. Entretanto, a influência do pH sobre as estruturas dos produtos não foi completamente elucidada. Este trabalho mostra a caracterização estrutural dos produtos de reação de anilina e persulfato de amônio em diferentes pHs iniciais, através principalmente de espectroscopia Raman ressonante.

Resultados e Discussão

Os espectros de absorção no UV-Vis-NIR (figura 1A) mostram que a reação realizada em meio de pH inicial de 0,5 (amostra P0,5) resulta na forma PANI-ES, que apresenta banda larga na região do NIR atribuída radicais-cátions deslocalizados. Para os produtos das reações em pH iniciais de 1,0 e 13,0 (amostras P1 e P13, respectivamente), os espectros apresentam bandas na região de 370 nm, não atribuídas à PANI-ES e a sua forma básica (PANI-EB). Os espectros FT-IR na figura 1B confirmam que a amostra P0,5 é composta por segmentos radicais-cátions pelas bandas em 1128, 1296 e 1565 cm^{-1} , associadas à PANI-ES. Os espectros de P1 e P13 mostram

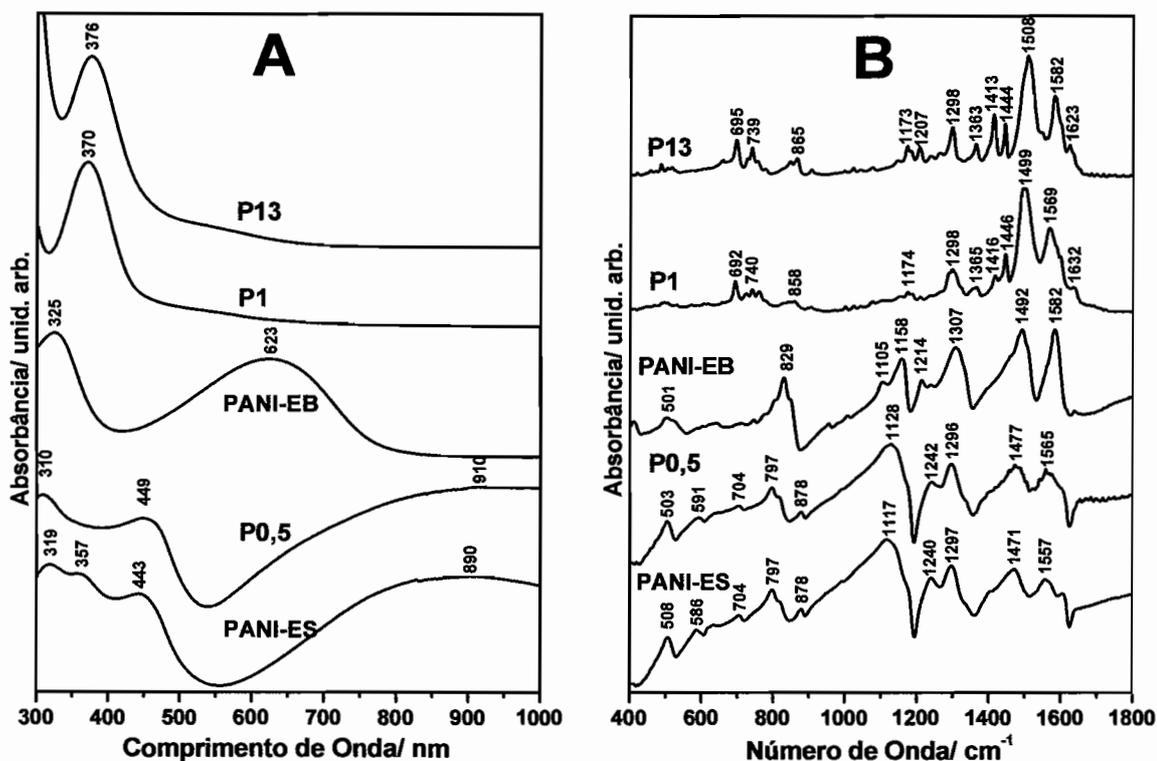


Figura 1. Espectros (A) UV-Vis-NIR e (B) FT-IR das PANI-ES e PANI-EB e das amostras P0,5, P1 e P13.

bandas em 1497-1508 e 1568-1582 cm^{-1} associadas a anéis benzenóides e quinóides, respectivamente. Estas bandas não podem ser associadas às bandas em 1492 e 1582 cm^{-1} da PANI-EB devido à ausência de sua banda em 623 nm nos espectros UV-Vis-NIR da P1 e P13. Através da espectroscopia Raman ressonante (RR) com radiação excitante de 1064 nm (Figura 2A), mostra-se que a amostra P1 ainda possui pequenas quantidades de PANI-ES, observáveis apenas em condições de ressonância dos segmentos radicais-cátions (bandas em 1332-1361 e 1501 cm^{-1}). Para a amostra P13, não são observadas bandas da PANI-ES, indicando que este seria o espectro Raman normal dos produtos obtidos, possivelmente oligômeros. Os espectros RR com radiação excitante de 413,1 nm (Figura 2B) sugerem cromóforos de estruturas semelhantes para P1 e P13, sendo as bandas em 1238, 1365, 1448, 1529 (ombro) e 1604 cm^{-1} associadas às bandas da amostra AnBzq, obtida pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona. As estruturas propostas na literatura para a AnBzq, uma delas em destaque na Figura 2B, resulta de reações de adição nucleofílica da anilina à 1,4-benzoquinona³. Estes resultados sugerem a ocorrência de reações entre anilina e persulfato para formação de intermediários semelhantes à 1,4-benzoquinona para formação de estruturas análogas à da Anbzq. Espectros vibracionais calculados das possíveis estruturas confirmam a presença destes compostos.

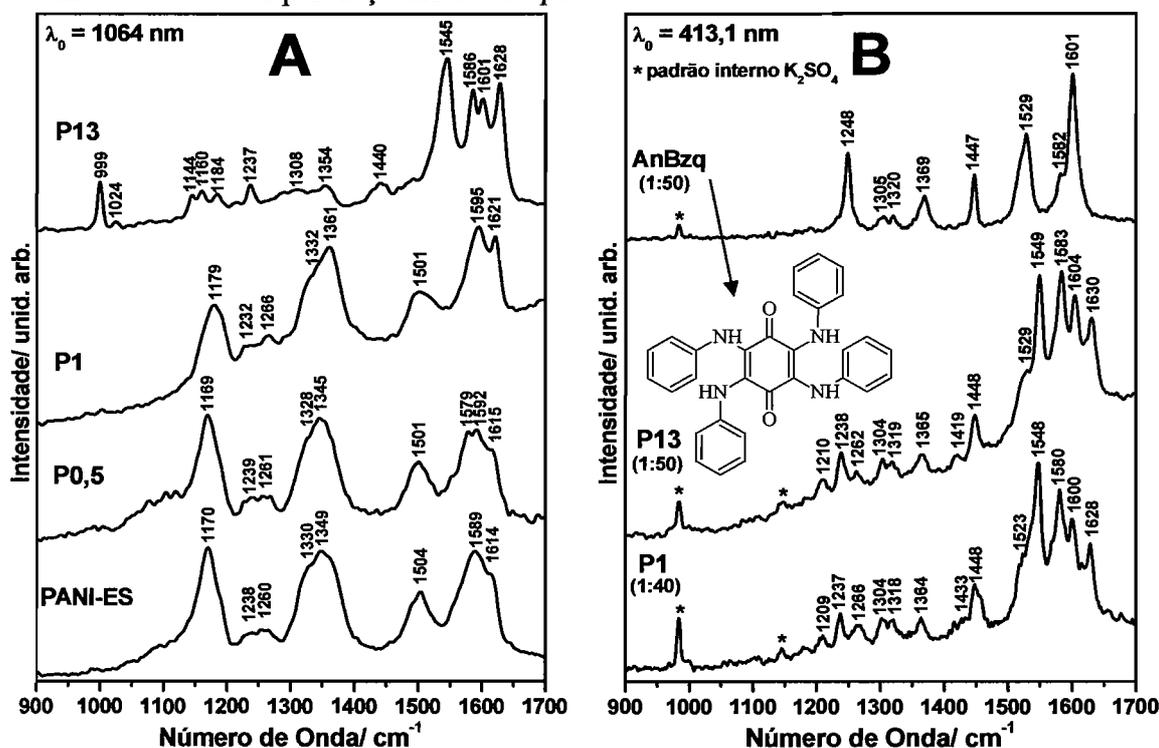


Figura 2. Espectros RR das amostras indicadas com radiação excitante de (A) 1064 e (B) 413,1 nm.

Conclusões

A reação de anilina com persulfato de amônio resulta na forma padrão PANI-ES apenas quando feita em pH inicial é de até 0,5. Meios com pHs a partir de 1,0 resultam em estruturas formadas por processos análogos aos ocorridos na reação de anilina com 1,4-benzoquinona.

- Huang, J. X. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, (1), 15-27.
- Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N. *Macromolecules* **2008**, 41, (10), 3530-3536.
- Surwade, S. P.; Dua, V.; Manohar, N.; Manohar, S. K.; Beck, E.; Ferraris, J. P. *Synth. Met.* **2009**, 159, (5-6), 445-455.

Surface-enhanced resonance Raman scattering of polyaniline on silver and gold colloids

Celly M. S. Izumi, Gustavo F. S. Andrade e Marcia L. A. Temperini*

Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química-USP (mlatempa@iq.usp.br)

Nanocomposites formed by metal nanoparticle and conducting polymers have attracted considerable attention due to the possibilities of creating suitable materials for catalysis, sensors, and microelectronic devices.¹ Hence, the understanding of the nature of the interaction of polymer/metal NPs is fundamental to these applications. In this communication, interaction between polyaniline (PANI) and Ag or Au colloids has been probed by surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS).²

SERRS spectra of emeraldine base (EB-PANI) on gold and silver colloids and the resonance Raman spectrum of aqueous EB-PANI at 632.8 nm are shown in Fig. 1. The band at ca. 1470 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$ of EB-PANI $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ on Ag colloid (Fig 1-Ib) is ca. 35 times more intense than in EB-PANI aqueous solution (Fig 1-Ia). The SERRS spectrum of EB-PANI can be observed for EB-PANI concentrations up to $2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. The SERRS bands at 1490 and 1588 cm^{-1} (Fig 1-Ib-d) are shifted in relation to the aqueous EB-PANI spectrum (Fig 1-Ia); this behavior is characteristic of EB-PANI oxidation to form pernigraniline (PB-PANI).³ This result indicates that EB-PANI is oxidized on the Ag nanoparticles surface, which could be caused by the presence of Ag(I) ions on the Ag nanoparticles.⁴

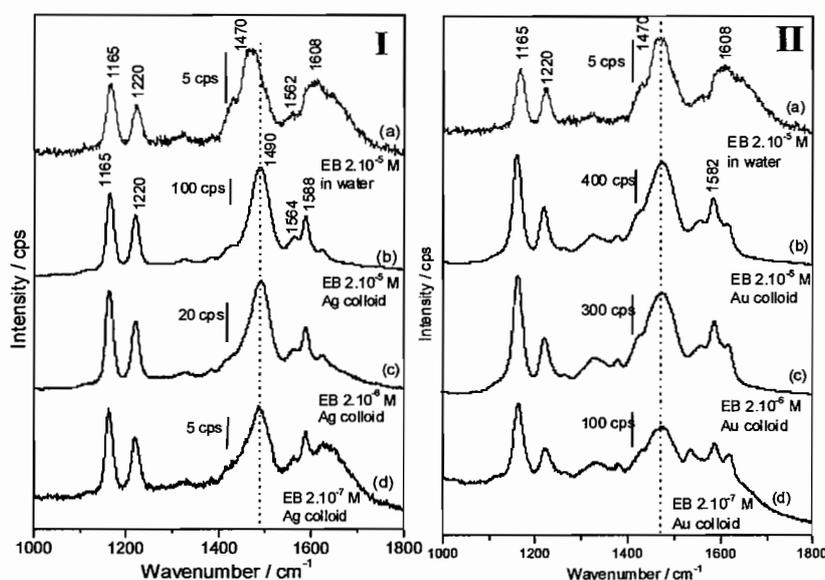
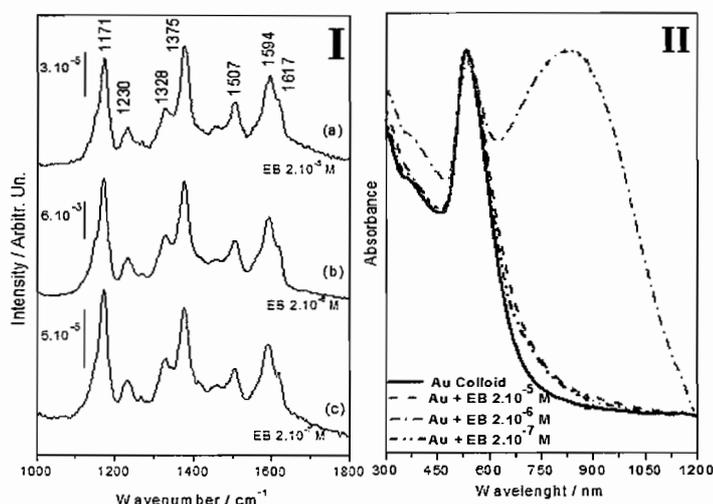


Fig 1. Ia and IIa – resonance Raman spectra of aqueous EB-PANI, Ib-d – SERRS spectra of EB-PANI on Ag colloid and IIb-d – SERS spectra of EB-PANI on Au colloid . □□□□□ nm

SERRS spectra of EB-PANI on gold colloids at 632.8 nm (Fig 1-II) present a different behavior from silver colloids (Fig 1-I). There is no shift of the band at 1470 cm^{-1} indicating that oxidation to PB-PANI is not occurring. The SERRS bands at 1171, 1230, 1328, 1375, 1507, 1594 and 1617 cm^{-1} on the Au colloid at 1064 nm (Fig 2-I) are related to radical cations of PANI. This result shows that doped ES-PANI is formed on the gold nanoparticles surface. SERRS spectra of EB-PANI at 1064 nm present an anomalous behavior; as the EB-PANI

concentration is decreased from 2.10^{-5} to 2.10^{-6} mol.L⁻¹, the intensity of Raman spectrum increases 250 times (Fig 2-Ia and b, respectively). Fig 2-II shows the UV-VIS-NIR spectra of EB-PANI/Au colloid for different EB-PANI concentrations. The gold colloid stabilized with citrate ions exhibits one absorption band at 535 nm; this same profile is observed for a very low concentration of EB-PANI on gold colloid (2.10^{-7} mol.L⁻¹) that is too low to change the aggregation level of the Au nanoparticles. When the EB-PANI is increased to 2.10^{-6} mol.L⁻¹, a new absorption band centered at 830 nm is observed due to colloid aggregation. In this concentration, a partial displacement of citrate by PANI is occurring and this protective layer is not effective for prevent colloid aggregation. The high SERRS enhancement for excitation at 1064 nm for EB-PANI 2.10^{-6} mol.L⁻¹ (Fig 2-Ib) is caused by the new surface plasmon resonance at NIR region. When the EB-PANI concentration is increased to 2.10^{-5} mol.L⁻¹, the majority of surface citrate ions in the capping layer are displaced by polymers that could form a new protecting layer for gold nanoparticles, evidenced by the presence of only one absorption band at 535 nm, and the resulting SERRS spectrum presents much lower intensity than for the concentration of 2.10^{-6} mol.L⁻¹.



**Fig 2. I SERRS spectra of EB-PANI on Au colloid $\forall \forall \forall \lambda$ nm.
II UV-VIS-NIR spectra of EB-PANI/Au colloids.**

Summarizing, SERRS technique shows that the interaction of EB-PANI with metal nanoparticles is strongly dependent on the metal and that EB-PANI concentration plays an important role in determining the degree of aggregation for gold colloids. All these results give support for the recent great interest in the application of PANI/Au composites in sensors and nanoelectronics.

References

1. Wang Z., Yuan J., Han D., Niu L., Ivaska A. *Nanotechnology*, 2007, 18, 115610.
2. Izumi C.M.S., Andrade G.F.S, Temperini M.L.A *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 16334.
3. Izumi C.M.S., Ferreira A.M.D.C., Constantino V.R.L., Temperini M.L.A. *Macromolecules*, 2007, 40, 3204.
4. Muniz-Miranda M., Sbrana G., *J. Raman Spectrosc.* 1996, 27, 105.

Efficient Methods for DFT and Ab Initio Calculation of Absolute Infrared Intensities and Differential Raman Scattering Cross Sections

A. Khan* , L. N. Vidal, and P. A. M. Vazquez

¹ *Departament of Physical-Chemistry, Chemistry Institute, University of Campinas - UNICAMP, Campinas, Brazil, alamgir_khan89@yahoo.com, lnvidal@gmail.com, vazquez@iqm.unicamp.br*

Our research group in vibrational spectroscopy works with the development and computational implementation of methodologies for the calculation of infrared and Raman intensities of fundamental transitions using ab initio electronic structure methods. The vibrational differential Raman scattering cross sections are modeled by Placzek's Polarizability Theory thus requiring the evaluation of geometric derivatives of dynamic polarizabilities. While the polarizabilities are obtained through Linear Response Functions of ab initio models (e.g. Coupled Cluster Single and Double, CCSD) their derivatives, with respect to vibrational normal coordinates, are computed by finite difference methods, using a Fortran code developed by our group. This program, named as PLACZEK, is able to compute Raman intensities at the same excitation frequency used to record the Raman spectrum, as demanded by Placzek's model, and also can efficiently explore the molecular point group symmetry thus reducing the computer time required in the evaluation of the polarizabilities derivatives. In the calculations of Raman intensities, the following aspects are observed: (1) Electron correlation effects^{1a}, (2) Basis sets convergence^{1a}, (3) Modeling the inner electrons by effective core potentials and (4) Relativistic effects coming from the use of a Dirac-Hartree-Fock polarizability surface^{1b}. The analysis of the cited aspects have shown that the need of triple zeta valence basis sets augmented by diffuse functions together with high correlated electronic structures models (CCSD) are required in order to obtain results in good agreement with observed values. Relativistic corrections are seem to become important for systems containing atoms with atomic number equal to 38 or higher. In order to include these effects our group developed polarized valence shell basis sets for the relativistic Effective Core Potentials SBKJC and Stuttgart that are able to reproduce the polarizabilities and Raman intensities, both at uncorrelated and CCSD levels, produced by the Sadlej's p-VTZ standard basis set reducing drastically the computational resources needed. Now, using these ECPs, we are investigating three asymptotic DFT functionals (PBE0, CAMB3LYP and LB94) aiming to calibrate the polarizabilities and Raman intensities produced by them against CCSD results for a set of small polyatomic representatives molecules (H₂O, NH₃, H₂CO, CH₄, Cl₂, HCl, ClF, ClBr, F₂CO and Cl₂CO). This calibration will be used to introduce corrections in the dynamic Raman intensities of a group of large, chlorinated, pesticides (DDT, TDE, Perthane, Methoxychlor, Dicofol, Tetradifon, Heptachlor, Chlordane, Dieldrin, Endrin, and Endosulfan) of environmental interest.

Acknowledgments

The authors thank the National Center for High Performance Computing in Sao Paulo (CENAPAD-SP) for computer time. AK and LNV thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and AK thanks TWAS for a doctoral fellowship.

Transições anarmônicas em L-Cisteína: um estudo via espectroscopia Raman, difração de Raios-X e dinâmica molecular

Herculano da Silva Martinho^{1*}, Thamires Andrade Lima¹, Paula Homem de Mello¹, Fabio Furlan Ferreira², Carlos Giles³

¹ *Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC-UFABC, Santo André - SP (herculano.martinho@ufabc.edu.br)*

² *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas - SP*

³ *Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campina-UNICAMP, Campinas -SP*

O estudo teórico e experimental relativo às propriedades físicas de biomoléculas tem sido recentemente motivado pela busca de correlações entre flutuações/excitações e atividade bioquímica. Em sistemas biológicos flutuações, e conseqüentemente, excitações são componentes intrínsecos da atividade biomolecular. A sua compreensão é de amplo interesse. Os modos vibracionais possuem papel muito importante no arranjo conformacional entre diferentes estados funcionais bem como no balanço energético das ligações químicas.

Um limiar anarmônico possivelmente associado ao limiar de atividade bioquímica tem sido observado para muitas biomoléculas hidratadas de grande cadeia, como por exemplo, lisozima, mioglobina e ácidos nucléicos, em $T_D \approx 200-230K$. [1, 2, 3] Para temperaturas abaixo de T_D , essas biomoléculas apresentam comportamento harmônico e nenhuma atividade bioquímica. Além deste limiar, outra transição tem sido observada em $T^* \approx 100K$ para biomoléculas não hidratadas [1, 4]. A natureza microscópica destas transições está ainda em debate. As possibilidades discutidas na literatura incluem efeitos quânticos próximo dos estados fundamentais das vibrações [5] e rotações dos grupos metil associadas à anarmonicidade [1,5].

No presente trabalho será apresentado um estudo envolvendo a dependência com a temperatura (15-300 K) dos modos vibracionais ativos em Raman na região de impressão digital (600 -1800 cm^{-1}) para o aminoácido L-cisteína II (monoclínica, $Z=4$) com grau de hidratação de 3,5% (1 molécula de água por cela unitária). A discussão e a interpretação dos resultados serão auxiliadas pela análise do comportamento do volume da cela unitária em função da temperatura, obtidos por difração de Raios-X em função da temperatura, por dados de calor específico e pela dinâmica molecular obtida por simulações computacionais envolvendo toda a cela unitária.

[1] J. H. Roh, V. N. Novikov, R. B. Gregory, J. E. Curtis, Z. Chowdhuri, and A. P. Sokolov, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 38101 (2005).

[2] F. Parak e E. W. Knapp. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **95**, 38101 (2005).

[3] W. Doster, S. Cusack e W. Petry, *Nature* **337**, 754 (1989).

[4] Y. Joti, A. Kitao e N. Go, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8705 (2005).

[5] L. Cordone, M. Ferrand, E. Vitrano e G. Zaccai, *Biophys. J.* **76**, 1043 (1999).

Distribuições de energia potencial dos modos vibracionais obtidos pelos métodos de Hartree-Fock, B3LYP e MP2 para o ácido nicotínico

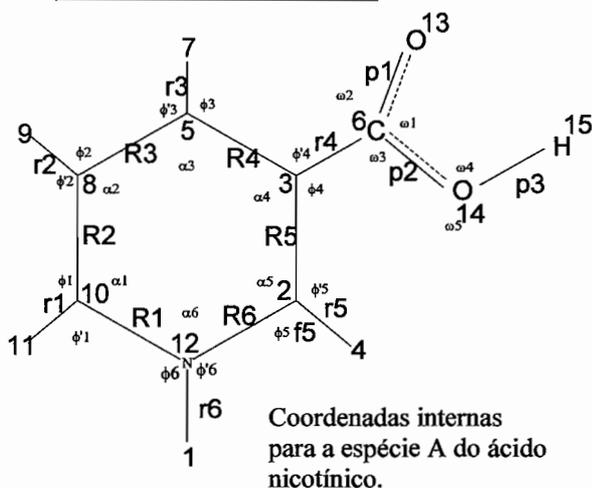
Oswaldo Sala¹, Lucia Kiyomi Noda² e Norberto Sanches Gonçalves^{2*}

(1) *Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química da USP, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, B4T, 05508-900, São Paulo, SP;* (2) *Depto de Ciências Exatas e da Terra, UNIFESP, Campus Diadema, Rua Prof. Artur Riedel, 275, Diadema, SP, 09972-270 (norberto.sanches@unifesp.br).*

Introdução: o ácido nicotínico, também conhecido como vitamina B₃ ou vitamina PP, é uma vitamina hidrossolúvel com propriedades hipolipemiantes [1] cujos derivados (NAD⁺, NADH, NADP⁺ e NADPH) desempenham importante papel no metabolismo energético celular e na reparação do DNA. A designação "vitamina B₃" também inclui a amida correspondente, a nicotinamida, ou niacinamida. O motivo que levou a empreender este estudo foi o conhecimento detalhado de sua estrutura molecular a partir de seu comportamento espectroscópico vibracional, o qual pode fornecer importantes subsídios para o entendimento de suas propriedades químicas e biológicas. Neste trabalho, deu-se seqüência aos estudos anteriores sobre os ácidos piridino-carboxílicos [2-5]. Anteriormente [5], apresentou-se a atribuição vibracional das três espécies (A: neutra; B: zwitteriônica e C: aniônica), sendo a distribuição de energia potencial aquela descrita pelo método de Hartree-Fock. Neste resumo, relata-se um caso específico onde, para um dado modo vibracional, a distribuição de energia potencial segundo os três métodos utilizados para o cálculo dos números de onda vibracionais (HF, B3LYP e MP2) apresentam diferentes contribuições de mistura das coordenadas de simetria.

Metodologia: utilizou-se o programa Gaussian 94 [7] para a otimização da geometria molecular. As estruturas obtidas correspondem aos pontos de mínimo conforme indicou a ausência de frequências imaginárias (números negativos) no resultado do cálculo dos números de onda vibracionais pelo Gaussian 94. Utilizou-se a base 6-31G(dp) para todos métodos e espécies. As distribuições de energia potencial foram obtidas pelo conjunto de programas NCTP6 [6]. A matriz de constantes de força em coordenadas cartesianas foi utilizada como parâmetro de entrada para obter os números de onda vibracionais (que corresponderam aos fornecidos pelo Gaussian 94; isto indica que a escolha das coordenadas de simetria foi correta). As distribuições de energia potencial correspondentes aos vários modos vibracionais foram expressas em coordenadas de simetria compostas por coordenadas internas moleculares.

Resultados e discussão:



Coordenadas de simetria

$\underline{v}(\text{CC}):$

S1 = R1; S2 = R2; S3 = R3; S4 = R4; S5 = R5; S6 = R6

$\underline{v}(\text{CH}):$

S7 = r1; S8 = r2; S9 = r3; S10 = r5

$\underline{v}(\text{CCcarb}):$ S11 = r4

$\underline{v}(\text{NH}):$ S12 = r6

$\underline{v}(\text{CO}):$ S13 = p1; S14 = p2

$\underline{v}(\text{OH}):$ S15 = p3

$\underline{\text{def}}(\text{CCC})$

S16 = $1/\sqrt{6} (\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6)$

S17 = $1/2 (\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_5 - \alpha_6)$

S18 = $1/\sqrt{12} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + 2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6)$

$\underline{\beta}(\text{CH})$

S19 = $\phi_1 - \phi'1$; S20 = $\phi_2 - \phi'2$; S21 = $\phi_3 - \phi'3$; S22 = $\phi_5 - \phi'5$;

$\underline{\beta}(\text{CCcarb}):$ S23 = $\phi_4 - \phi'4$

$\underline{\beta}(\text{NH}):$ S24 = $\phi_6 - \phi'6$

$\underline{\beta}(\text{CO}):$ S25 = $2\omega_1 - \omega_2 - \omega_3$; S26 = $\omega_2 - \omega_3$

$\underline{\beta}(\text{OH}):$ S27 = ω_4

De modo geral, as distribuições de energia potencial dadas pelos três métodos concordam entre si, principalmente nos casos de modos localizados em um grupo funcional (p.e., estiramentos C=O das carboxilas). Por outro lado, em alguns casos, ocorre significativa diferença, conforme mostram as contribuições relativas de cada coordenada de simetria, de acordo com o resultado do cálculo de coordenadas normais pelo programa NCTP6:

1) espécie A, modo vibracional $\beta(\text{OH}) + \nu(\text{C-O}) + \beta\text{CH}(9a)$:

Número de onda (cm^{-1})	HF	B3LYP	MP2
não-escalonado	1340	1208	1228
escalonado	1209	1183	1189
Contribuições à distribuição de energia potencial			
S01 (R1)	8,87	0,37	0,01
S06 (R6)	14,54	1,08	0,81
S14 (p2)	12,33	10,34	5,17
S20 ($\varphi_2 - \varphi_2'$)	5,73	9,03	2,80
S27 (ω_4)	50,63	49,33	55,20

Negrito= contribuição principal; *itálico* = contribuições onde ocorrem maior variação.

Neste caso, o modo vibracional é predominantemente devido à coordenada S27 ($\beta(\text{OH})$), com contribuição menor de S14 e S20 ($\nu(\text{C-O})$ e $\beta\text{CH}(9a)$). Apenas o método HF mostra contribuições significativas das coordenadas S01 e S06 ($\nu(\text{CN})$). Como a correlação eletrônica é melhor descrita pelos métodos B3LYP e MP2, em princípio, a descrição dada por estes métodos seria a mais fiel.

Observou-se que a região mais complexa, isto é, que apresenta maior grau de mistura entre as coordenadas de simetria, é entre 1000- 1300 cm^{-1} , pois é a região onde se encontram os modos de $\nu(\text{CC})$ do anel (ou $\delta(\text{CCC})$ do anel), de $\beta(\text{CH})$ do anel e modos do substituinte, como $\nu(\text{C-O})$, $\beta(\text{O-H})$ e o modo $\nu(\text{C-X})$ (C = carbono do anel e X = substituinte). Os modos dessa região são os que apresentam atribuição mais difícil, não podendo se chegar a uma atribuição única e inequívoca, pois dependendo do método de cálculo, a composição dos modos varia bastante.

Observou-se que no caso da espécie C (aniônica), a distribuição de energia potencial entre os três métodos é bastante concordante, para todos os modos. Futuramente, pretende-se incluir o efeito de solvente nestes cálculos, para se avaliar a importância da solvatação.

Conclusões: no estudo vibracional teórico de uma molécula, pode haver discrepâncias entre os diversos métodos computacionais utilizados. Na falta de dados de substituição isotópica, sugere-se a comparação dos dados estruturais calculados com os dados experimentais, para depois buscar a relação entre as discrepâncias observadas nos números de onda calculados e/ou distribuições de energia potencial com os parâmetros geométricos discordantes.

Agradecimentos: LCCA-USP, CNPq

Referências:

- [1] Raul D. Santos, *Arq. Bras. Cardiol.*, vol.85, supl.5, 2005.
- [2] Lucia K. Noda, O. Sala, *J. Mol. Struct.*, 162, 11, 1987.
- [3] César V. Franco et al., *J. Inorg. Biochem.*, 76, 153, 1999.
- [4] Liang Yu, Lucia K. Noda e Oswaldo Sala, *J. Mol. Struct.*, 554, 271, 2000.
- [5] Oswaldo Sala, Norberto S. Gonçalves e Lucia K. Noda, *J. Mol. Struct.*, 565-566, 411, 2001.
- [6] Normal Coordinate Treatment Package, versão 6.12, Yoshiyuki Hase, Instituto de Química, UNICAMP, 1988.
- [7] Gaussian 94, M. J. A. Pople et al, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 1994.

Painéis

Estructura en fase gaseosa del trifluoroacetato de trimetilsililo, (CH₃)₃SiOC(O)CF₃ y sus propiedades vibracionales

María E. Defonsi Lestard,[†] María E. Tuttolomondo,[†] Derek A. Wann,[§] Heather E. Robertson,[§] David W. H. Rankin,[§] Eduardo L. Varetti[∞] y Aida Ben Altabef[†]

[†] INQUINOA- CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, T4000CAN Tucumán, R. Argentina (altabef@fbqf.unt.edu.ar)

[∞] Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900 La Plata, R. Argentina,

[§]School of Chemistry, University of Edinburgh, West Mains Road, Edinburgh, UK EH9 3JJ.

Como parte de nuestros estudios estructurales, conformacionales y vibracionales de ésteres carboxílicos^{1,2}, en el presente trabajo se estudiaron las propiedades estructurales y los espectros vibracionales del trifluoroacetato de trimetilsililo. Se determinó la estructura del compuesto por difracción de electrones (GED) en fase gaseosa, la que muestra la presencia de solo un conformero con simetría C_s. Se realizaron cálculos de optimización de geometría y de frecuencias vibracionales usando los métodos MP2 y DFT con el funcional B3LYP y con las bases 6-31G*, 6-311G** y 6-311++G**, en la aproximación de la molécula aislada. Todos los niveles de cálculo mencionados predicen la presencia de una conformación estable de simetría C_s. El estudio se completó con el análisis de la densidad electrónica de carga mediante la aplicación de la Teoría de Bader (Atoms in Molecules), con el programa AIM2000. Se analizó además la ocupación de los orbitales moleculares enlazantes, haciendo uso del programa NBO 4.0. Todos los cálculos fueron realizados con el programa GAUSSIAN 03.³

Los datos de difracción de electrones en fase gaseosa fueron obtenidos usando un equipo perteneciente a la Universidad de Edimburgo (Escocia). El espectro IR fue medido entre 4000 y 400 cm⁻¹ para la sustancia en las fases gaseosa y líquida con un equipo FTIR Perkin-Elmer GX1. Los espectros Raman polarizados del líquido fueron medidos usando un equipo Perkin-Elmer 1760-X con un accesorio FT-Raman.

La geometría molecular optimizada mediante la combinación B3LYP/6-311++G** fue obtenida partiendo de estructuras basadas en distancias de enlace y ángulos tomados de sistemas análogos anteriormente estudiados, usando diferentes ensayos conformacionales obtenidos por modificación de los ángulos diedros CCOSi y COSiC(H₃). Estas primeras estructuras fueron generadas con el programa Gauss View. Por otra parte, la estructura del (CH₃)₃SiOC(O)CF₃ obtenida mediante difracción de electrones revela una sola conformación estable con simetría C_s, donde los átomos de flúor del grupo CF₃ se hallan en posición escalonada con respecto a los grupos CH₃ unidos al átomo de silicio.

La molécula estudiada posee 54 modos normales de vibración, todos activos en IR y Raman, de los cuales fueron asignados 51. El campo de fuerzas de la molécula fue obtenido a partir de las constantes de fuerza calculadas mediante la combinación B3LYP/311++G**, que fueron transformadas a un conjunto adecuado de coordenadas de simetría y posteriormente escaladas mediante la técnica de Pulay⁴ a fin de reproducir

las frecuencias de vibración experimentales. Las constantes de fuerza internas fueron calculadas y comparadas con valores equivalentes de moléculas relacionadas.

Conclusiones:

Se realizó una completa investigación de la estructura molecular del trifluoroacetato de trimetilsililo por GED en fase gaseosa, complementada con cálculos teóricos. Tanto la estructura experimental como la calculada muestran una única conformación *anti*, presentando un ángulo diedro CCOSi de 180°. Del estudio de la barrera de energía potencial y del análisis de NBO, se concluye que los efectos de hiperconjugación y las interacciones electrostáticas son los principales responsables de la estabilidad de esta conformación.

Por otra parte se realizó una asignación de las bandas observadas en los espectros de IR y Raman a los distintos modos normales de vibración. Esa asignación sirvió de base para un cálculo de las constantes de fuerza de la molécula estudiada.

Referencias:

- 1- M. E. Defonsi Lestard, M. E. Tuttolomondo, E. L. Varetti, D. A. Wann, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin and A. Ben Altabef, *J. Mol. Struct.*, 917 (2009) 183–192.
- 2- M. E. Defonsi Lestard, M. E. Tuttolomondo, E. L. Varetti, D. A. Wann, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin and A. Ben Altabef, *J. Raman Spectrosc.*, en prensa (2009).
- 3- Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- 4- P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, 347 (1995) 293.

Acoplamento Spin-Fônon Gigante na Perovskita Dupla Ba_2FeReO_6

* A. F. L. Moreira¹, E. Granado¹

¹ Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Caixa Postal 6165, CEP 13088-136, Campinas-SP (lisboa@gmail.com)

Os compostos de perovskitas duplas A_2FeReO_6 ($A = Sr, Ca, Ba$) têm atraído bastante atenção, pois são meio-metais com altas temperaturas de transição magnética ($T_c \sim 300-540$ K), podendo talvez ser usados como fonte de spin em dispositivos de spintrônica. O momento magnético do orbital $5d$ Re do semi-metal Ba_2FeReO_6 leva a uma redução de simetria na transição de uma estrutura cúbica Fm-3m paramagnética para uma tetragonal I4/mmm ferrimagnética abaixo de $T_c \sim 305$ K com uma grande constante magnetoelástica (para um metal) e os spins dispostos espontaneamente ao longo do único eixo tetragonal. Esse grau de deformação e a grande magnetização indicam uma proximidade com a transição metal – isolante¹. O mecanismo de acoplamento magnético nestes materiais ainda permanece uma incógnita. Por isso, a modulação das integrais de troca pelas vibrações de rede (acoplamento spin-fônon), estudada através de espectroscopia Raman, pode fornecer importantes pistas sobre os caminhos de troca e esclarecer as origens microscópicas das altas temperaturas críticas desta família de materiais. Um amostra policristalina de Ba_2FeReO_6 na forma de pastilha foi crescida pelo método de reação em estado sólido¹. Espectros Raman foram excitados com a linha de 488 nm de um laser de Ar^+ e analisados por um espectrômetro de três grades Jobin Yvon T64000. Um criostato de ciclo fechado de He com uma adaptação para altas temperaturas foram utilizados para se variar a temperatura entre 15 e 450 K.

A figura 1(a) mostra o espectro Raman em baixas temperaturas para duas séries de medidas, realizadas em superfícies distintas. A posição dos picos e a largura de linha foram obtidos por ajuste com uma curva Lorentziana. É sabido que os modos de vibração

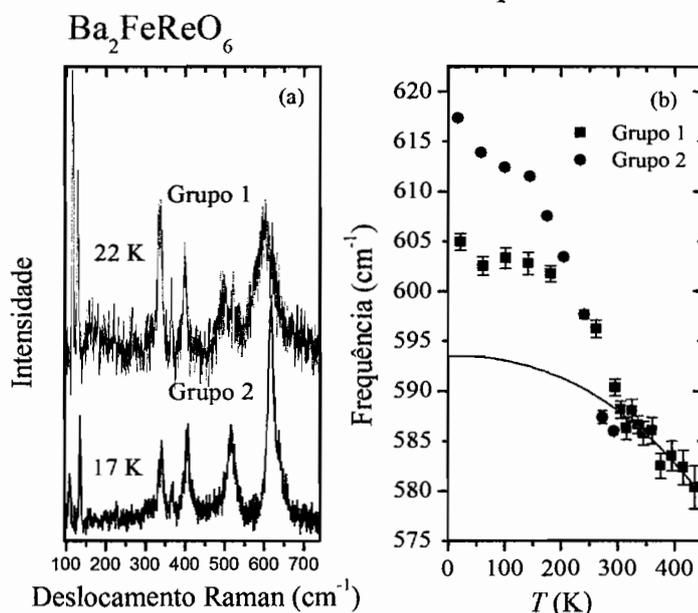


Figure 1 – (a) Espectro Raman para as superfícies 1 e 2 a baixas temperaturas. (b) Desvio da frequência do modo de estiramento do oxigênio em função da temperatura, mostrando anomalias na temperatura de ordenamento magnético, $T_c \sim 300$ K.

de primeira ordem na região entre 600 e 800 cm^{-1} nas perovskitas duplas são referentes a modos de estiramento do oxigênio que possuem energia bem maior do que os outros modos. No sistema à base de FeRe o modo mais intenso no grupo 1 se encontra em 605 cm^{-1} e no grupo 2 em 617 cm^{-1} . Claramente, a largura dos picos observados é menor para a superfície 2,

sugerindo flutuações da desordem de antisítios Fe/Re ao longo da amostra, e uma melhor qualidade desta superfície. A figura 1(b) mostra a frequência do modo de estiramento do oxigênio em função da temperatura, mostrando um desvio em relação ao comportamento anarmônico esperado (linha vermelha), entre 20 e 30 cm^{-1} no intervalo de temperatura entre 22 e 300 K. A curva vermelha é o comportamento convencional da frequência. Observamos que abaixo de $T_c \sim 300$ K, o desvio da frequência se distancia do comportamento convencional nos dois grupos de medidas. Isso pode ser associado a um acoplamento spin-fônon gigante neste material, já que as deformações estruturais associadas ao acoplamento magnético não podem explicar uma anomalia tão pronunciada. A diferença entre os grupos de medidas se deve a qualidade da região medida na superfície da amostra. Sendo assim, no grupo 2, onde houve um maior deslocamento da frequência, também houve uma menor largura de linha. O fortíssimo acoplamento entre o setor de spin e as vibrações de rede neste material indica que o mecanismo de troca não pode ser associado inteiramente a elétrons itinerantes neste composto meio metálico, reforçando a conclusão deste composto estar próximo à fronteira de uma transição metal-isolanteⁱ.

ⁱ C. Azimote, J. C. Cezer, E. Granado, Q. Huang, J. W. Lynn, J. C. P. Campoy, J. Gopalakrishnan, K. Ramesha. *Phys. Rev. Let.* **98**, 017204 (2004).

Anomalias Vibracionais em Perovskitas Duplas $Sr_2B'UO_6$ ($B' = Co, Ni$)

* A. F. L. Moreira¹, E. Granado¹, A. F. García-Flores¹, N.E. Massa², R. M. Pinacca³, J. C. Pedregosa³, R. E. Carbonio⁴, A. Muñoz⁵, J. L. Martínez⁶, J. A. Alonso⁶.

¹ Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Caixa Postal 6165, CEP 13088-136, Campinas-SP (lisboa@gmail.com).

² Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios en Espectroscopía Óptica-Centro CEQUINOR, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 962, 1900 La Plata, Argentina.

³ Área Química General e Inorgánica, Facultad de Química, Biología y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina

⁴ Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

⁵ Universidad Carlos III de Madrid, Escuela Politécnica Superior, Física Aplicada, Avda. de la Universidad, 30 28911-Leganés (Madrid), España

Ruben M. Pinacca, Jose Carmelo Pedregosa

Área Química General e Inorgánica, Facultad de Química, Biología y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina

⁶ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Cantoblanco, E-28049 Madrid, España

Perovskitas duplas têm sido amplamente estudadas devido às suas interessantes propriedades magnéticas e de transporte. Sua fórmula estequiométrica geral $A_2B'B''O_6$ (A = íon alcalino terroso; B', B'' = íons de metais de transição) é derivada da perovskita ABO_3 , onde os cátions B octaedricamente coordenados são ocupados por dois tipos de cátions B' e B'' com grande diferença em carga ou tamanho. Estas perovskitas duplas podem ser classificadas como tipo ordenado e desordenado, dependendo do grau de ordem de longo alcance dos cátions B' e B'' . A perovskita dupla ideal tem simetria cúbica com grupo espacial $Fm-3m$. Porém, incompatibilidades dos tamanhos dos íons nos sítios A e B com a estrutura ideal distorcem a rede, levando a uma redução de simetria do sistema, a qual pode levar a celas unitárias romboédricas, tetragonais, ortorrômbicas, e ainda monoclinicas. As distorções são relacionadas às inclinações dos octaedros de $B'O_6$ e $B''O_6$. Portanto, as propriedades dos compostos de perovskitas duplas são determinadas pelos tamanhos relativos, valências e ordenamento dos íons A e B .

Desde que o efeito de magnetoresistência (MR) foi descoberto na perovskita dupla Sr_2FeMoO_6 em temperatura ambiente, químicos e físicos buscam obter outros substitutos para a estequiometria $A_2B'B''O_6$, tendo como fundo o interesse na aplicação em dispositivos de memória magnética. Estudos mostram que é comum os membros da família $A_2B'B''O_6$ terem propriedades de MR. A maioria dos estudos têm sido realizados em perovskitas duplas contendo Mo , Re , W ou Te como cátion B'' , porém poucos trabalhos foram feitos em perovskitas duplas contendo urânio¹. Daí, vem nosso interesse nos compostos $Sr_2B'UO_6$ ($B' = Co, Ni$). Essas perovskitas apresentam uma estrutura cristalina monoclinica à temperatura ambiente com grupo espacial $P21/n$. Medidas de susceptibilidade magnética mostram um ordenamento antiferromagnético abaixo de $T_N \sim 21$ K para $B'' = Ni^{2+}$ e $T_N \sim 10$ K para $B'' = Co^{3+}$.

Espectros Raman foram excitados com uma linha de 632,8 nm de um laser de He/Ne e analisados por um espectrômetro de três grades Jobin Yvon T64000. Um criostato de ciclo aberto de He Janis SVT, além de um criostato de ciclo fechado de He com uma adaptação para altas temperaturas foram utilizados para se variar a temperatura entre 2.5 e 500 K. As estruturas cristalinas de ambos os materiais foram analisadas em detalhes entre 10 e 400 K

utilizando a linha de difração de pó (XPD) do LNLS no modo de alta resolução⁴, com energia/lambda = 9 KeV / 1,376900 Å.

A partir da evolução dos espectros Raman entre 12 e 450 K na região espectral entre 60 e 440 cm⁻¹ para Sr₂B'UO₆ (B' = Co, Ni), observamos que os picos sofrem um alargamento normal, provocando a sobreposição de três picos na região entre 350 e 440 cm⁻¹, originando uma banda larga. Para B'=Co somente, os modos de baixas frequências (<300 cm⁻¹) sofrem uma forte atenuação da densidade espectral a uma temperatura de próxima de $T_1 \sim 150$ K. Na região de energia entre 440 e 840 cm⁻¹ a área integrada do modo de estiramento do oxigênio em ~ 736 cm⁻¹ sofre um decréscimo sob aquecimento até $T_2 \sim 300$ K para ambos os compostos estudados, e após essa temperatura quase não possui variação. Além disso, este modo de estiramento sofre um endurecimento anômalo de ~ 1 cm⁻¹ sob aquecimento até T_2 . Finalmente, a área integrada da região do espectro característica de espalhamento por dois fônons, entre 900 e 1500 cm⁻¹, também possui mudança de comportamento na temperatura T_2 , o que corrobora a conclusão de que esta é uma temperatura característica que separa distintos comportamentos vibracionais neste sistema.

Para verificarmos a hipótese de que T_2 poderia estar associada a uma transição estrutural nesta família, medidas de difração de pó de raios-x com luz síncrotron foram realizadas no LNLS. A análise estrutural de ambos os compostos mostraram ter uma perovskita dupla monoclinica com nenhum grau observável de desordem de antisítios entre B' e U. O comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura foi estudado, mas nenhuma transição de fase ou comportamento anômalo dos parâmetros de rede foi encontrada em torno de T_2 .

Suportado pela ausência de anomalias estruturais em T_2 , sugerimos que as anomalias nos espectros Raman nesta temperatura poderiam estar associadas ao mecanismo Franck-Condon, tal como reportado em outras perovskitas duplas (Sr₂MnWO₆ e Ba₂MnWO₆)⁵.

¹ Y. Hinatsu, Y. Doi, J. Solid State Chem. 179, 2084 (2006).

² R. M. Pinaca, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, M. J. Martínez-Lope, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, J. Sol. State Chem, 180, 1582 (2007).

³ R. Pinaca, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, J. Martínez, R. E. Carbonio. Dalton Trans., 447 (2005).

⁴ F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr., S. W. Kycia, D. Bruno, R. Droppa Jr. J. Synchrot. Rad. 13, 46 (2006).

⁵ Y. Fujiota, J. Frantti, and M. Kakihana, J. Phys. Chem. B 108, 17012 (2006).

Raman Spectroscopy using thermal sensitive thin films

C. Fonseca¹, Z. M. Da Costa¹, S. Ferraz¹, V. C. Anjos¹, V. Ludwig¹, M. J. V. Bell¹, E. A. Carvalho¹, J. M. Giehl², W. M. Pontuschka².

¹*Universidade Federal de Juiz de Fora – ICE/Departamento de Física.R. João Lourenço Kelmer, S/No. Juiz de Fora – Brazil (zamadaludwig@gmail.com)*

²*Universidade de São Paulo – IFUSP. Travessa R, No. 187, Cidade Universitária/USP – Brazil.*

Raman spectroscopy of polymer films has been shown to be a general technique applicable to films with thicknesses as small as 1 μ . With this technique no apparent interference from spectral features due to the substrate has been observed. It has been shown that compared to a bulk sample the scattering volume in the thin film has increased by 1 to 2 orders of magnitude which results in a Raman spectrum with considerably higher signal/noise ratio. Films microstructure strongly depends on thermal treatment conditions due to phase and compositional changes of the films. Nanostructured amorphous thin films have been characterized by Raman spectroscopy and Electron Spin Resonance (ESR). This study focuses on the correlation between cluster structure and related defects. The ESR spectrum of as prepared and thermally annealed clusters is a line located near the free electron g-factor. Resonance lines were accurately fitted by a single line symmetric and narrow Lorentzian line. The resonance line parameters (line position, line amplitude, and line width) were found to be extremely sensitive to the thermal treatment of the samples. The paramagnetic centres are randomly distributed and correlated with the nanosized nature of the investigated system. The resonance line parameters (position, intensity, and width) are not affected by the orientation of the cluster film relative to the direction of the external magnetic field. But, the position and amplitude of these lines were found to be affected by thermal annealing. Raman modes for the thin films exhibit remarkable frequency shift, which is related to the effect of internal stress.

Acknowledgements:

We thank CNPq, FAPEMIG, CAPES, FAPESP and Prof. Doc. Luiz Fernando Cappa de Oliveira.

References

1. S. P. Bugaev, K. V. Oskomov and N. S. Sochugov, *Surface and Coatings Technology*, **156**, 311(2002).
2. R. Rajkumar, Mukesh Kumar, P. J. George, S. Mukherjee and K. S. Chari, *Surface and Coatings Technology*, **156**, 253(2002)

Comparing vibrational properties of V_2O_5 and V_2O_5 doped with Co

Ana Lucia Ferreira^{*}, Alex Boiarski Cezar, Edilson Sérgio Silveira, Evaldo Ribeiro, Ney Pereira Mattoso Filho
Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990, Curitiba, Paraná (alufe@fisica.ufpr.br).*

Vanadium oxides are used in many technological applications such as in electrical and optical switching devices, light detectors, critical temperature sensors, write-erase media, as catalysts used in the manufacture of important chemicals (e.g. SO_3) and in the reduction of environmental pollution[1], as cathode for solid-state batteries and window for solar cells [2]. They were also proposed more than a decade ago to be used in another redox-dependent application: the direct conversion of electrical energy to mechanical energy in actuators (artificial muscles) [3].

The interesting solid-state physics of vanadium oxides is centred around phase transitions, in particular metal-insulator transitions as a function of temperature, which display important variations in the optical transmittance and reflectance in the infrared region, structural properties, electrical resistivity and magnetic behaviour [4].

The rich and diverse chemistry and the catalytic performance of some vanadium oxides (e.g., V_2O_5 , V_6O_{13}) is based on two factors, namely the variety of vanadium oxidation states, ranging from +2 to +5 and the variability of oxygen coordination geometries, yielding an impressive number of structural arrangements that is the key for the existence of differently coordinated oxygen ions, which provide an important ingredient for the physical and chemical surface properties [1].

In the present work we report the vibrational properties of crystalline V_2O_5 and amorphous $V_2O_5 \cdot nH_2O$ films doped with Co using Raman scattering measurements. Vanadium oxides films were deposited on silicon substrate by electrochemical deposition. The thicknesses of the films of V_2O_5 are 1 μm and the thicknesses of the films of V_2O_5 doped with Co are between 300-500 nm and the Co concentrations in solution were 0, 10, 50 and 100 μM . The Raman spectra were acquired at room temperature with a Renishaw Raman system RM 1000, equipped with an air-cooled CCD-detector, coupled to a Leica microscope. We used a He-Ne laser (633 nm) as the excitation source. A 50 X objective was used to focus the laser light on the surface of the sample. The spectra were obtained with 10 scans of data accumulation and the time of each scan was 10 s. The analyzed spectral range was between 200 and 2100 cm^{-1} . The laser power was kept at 35 mW and no sample damage was observed. Figure 1 shows Raman spectrum of the amorphous $V_2O_5 \cdot nH_2O$ film doped with Co, as well as of the Si substrate. It was possible to observe structures at about 520, 704, 780 and 1010 cm^{-1} . Figure 2 shows Raman spectrum of the crystalline V_2O_5 film. The most pronounced feature in the spectrum, at about 520 cm^{-1} is due to the Si longitudinal optical (LO) mode from the Si substrate. It was possible to observe structures in this spectrum at about 902, 1253 and 1790 cm^{-1} . There is a good agreement between band frequencies and the literature [5,6].

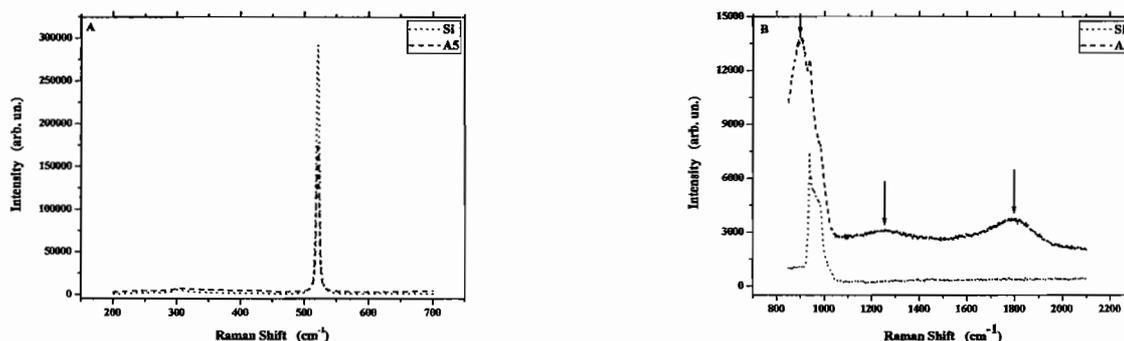


Figure 1: Raman scattering of vanadium oxide sample with Co concentration in solution of 10 μM . The most pronounced peak is due to the LO mode from the Si substrate. A: low-frequency region. B: high-frequency region.

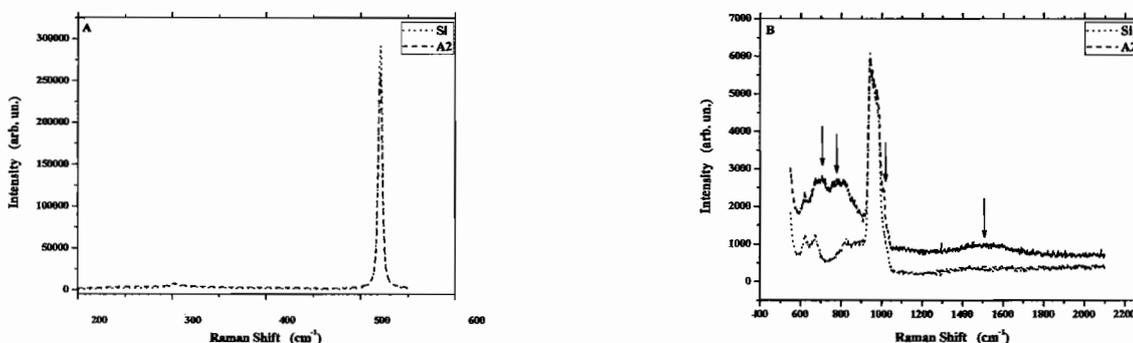


Figure 2: Raman scattering of vanadium oxide sample. The most pronounced peak is due to the LO mode from the Si substrate. A: low-frequency region. B: high-frequency region.

Authors acknowledge financial support from CNPq and CAPES. Raman measurements were performed at the DQUI-UFPR Raman Spectroscopy lab.

References

- [1] S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Progress in Surface Science*, **73**, (2003).
- [2] S. H. Lee, H. M. Cheong, M. J. Seong *et al*, *Solid State Ionics*, **165**, (2003).
- [3] G. Gu, M. Schmid, P. W. Chiu *et al*, *Nature Materials Letters*, **vol 2**, (2003).
- [4] X. J. Wang, H. D. Li, Y. J. Fei *et al*, *Applied Surface Science*, **77**, (2001).
- [5] X. Wu, F. Lai, L. Lin *et al*, *Applied Surface Science*, **255**, (2008).
- [6] M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E. L. Ameziane, *Thin Solid Films*, **265**, (1995).

Structural changes in gluten protein after addition of SSL, DATEM and SSL-DATEM mixtures by Raman Spectroscopy

Evelina G. Ferrer^{1*}, Analía V. Gómez², María C. Añón², María C. Puppo^{2,3}

¹*Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C.962, 1900 La Plata, Argentina.*

(evelina@quimica.unlp.edu.ar)

²*Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA-UNLP-CONICET, 47 y 116 (1900) La Plata, Argentina.*

³*Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (UNLP), 60 y 119 (1900), La Plata, Argentina.*

The objective of this research was to investigate the effectiveness of using Raman Spectroscopy to study the extent of gluten protein modification by the addition of sodium stearyl lactylate (SSL) and diacetyl tartaric acid esters of mono and diglycerides (DATEM), in order to improve its functional properties. Raman bands corresponding to amide I and III can be used to characterize backbone conformation. Usually, proteins having α -helical contents show an Amide I band centered around 1650-1660 cm^{-1} and a weak Amide III band located in a broad region from 1260 to 1300 cm^{-1} [1].

Sample preparation for FT-Raman Spectroscopy:

Gluten samples were prepared with wheat flour (control sample) or a mix composed by flour and emulsifier (SSL, DATEM) and a mix of both additives (1:1) at levels of 0.25, 0.5 and 1.0 % (w/w). Wheat dough was obtained incorporating 4.9 mL of water to 10 g of dry mix and mixing during 1 min in a Glutomatic equipment. Dough formed was then washed with distilled water to obtain gluten. No gluten was able to be formed at levels of emulsifiers higher than 1 %. Gluten samples were freeze dried, milled and stored at 4 °C before analysis.

Analysis:

Figure 1 shows band intensities of the Amide I band of gluten prepared with different SSL, DATEM and SSL + DATEM concentrations.

As can be seen, the intensity of the Amide I band of SSL-gluten increases with a maximum corresponding to 0.25% content. A high intensity in the band, assigned to α -helix conformation, can be related with a mayor folding of the protein and suggests conformational changes to more ordered structure [1].

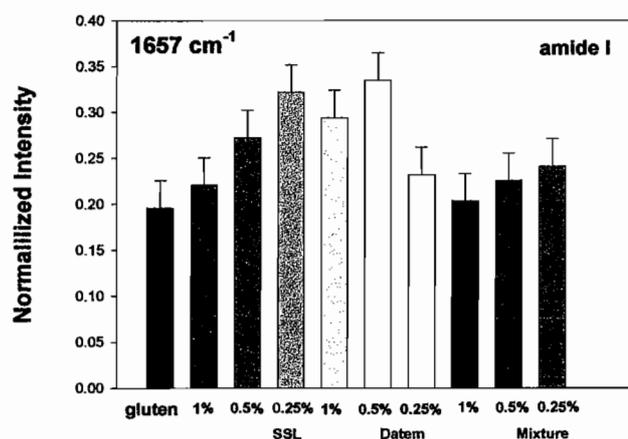


Figure 1

The analysis for the side chain vibrations, were also performed (Figure 2). As an example it is possible to observe that for the SSL-gluten addition, only the 1% concentration produces an increase of the $I_{850/830}$ ratio, in comparison with the gluten control. For lower contents of SSL, this ratio is inferior to the control sample, being in concordance with the burial of the tyrosine group and with folding of gluten protein.

The unusual high intensity ratio value for the 1% level suggests that the tyrosine residue, in an extremely strong hydrogen bond, acts as a positive charge acceptor. In this case this behavior possible could be related to an excess of metal ions (Na^+ and Ca^{+2}) at this concentration of SSL (1%) [2].

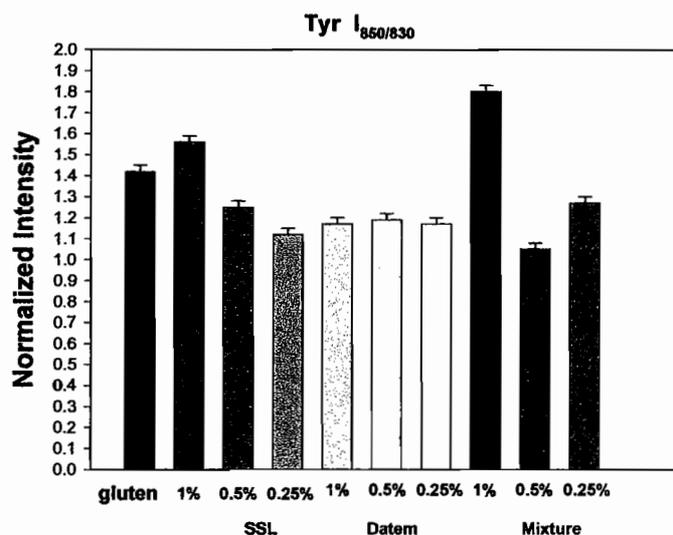


Figure 2

To investigate the CH stretching region, the deconvolution of this band was achieved in the 0.25% SSL-gluten; considering that the most significant changes are observed in this sample, and that the intensities of the CH stretching bands behave in a dissimilar manner [3].

Raman spectroscopy provides a direct analysis of the disulfide region, showing S-S stretching vibrational bands in the region $500-550 \text{ cm}^{-1}$. As can be seen from Figure 3, in gluten control (dotted line) the bands associated to these vibrational modes are located at 534 cm^{-1} and 503 cm^{-1} related to trans-gauche-trans (t-g-t) rotamer and gauche-gauche-gauche (g-g-g) form, respectively. We can observe that g-g-g is the most intense band. With the addition of the perturbing additive (0.25% SSL, solid line), three bands appear at 533 , 514 and 497 cm^{-1} . The first one is related to the t-g-t configuration and the others are probably associated to two types of S-S configuration intrachain and interchain disulfide bonds, respectively. Similar behavior was observed in insulin protein [1]. These results are in agreement with protein folding phenomenon suggested for the gluten protein-additive interaction.

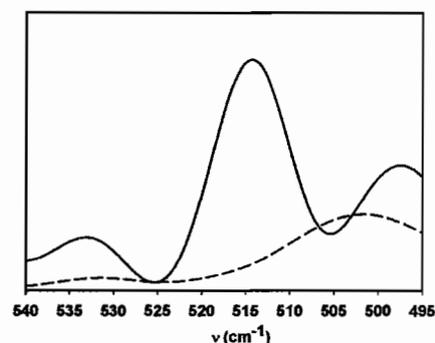


Figure 3

Similar studies for DATEM-gluten system and for the mixtures were also performed.

[1] Tu, A. T. Raman Spectroscopy in Biology. In Principals and Applications; John Wiley and Sons Inc.: New York, 1982.

[2] R.B. Honzatko, R.W. Williams, Biochem. 21 (1982) 6201-6205.

[3] N.K. Howel, G. Arteaga, S. Nakai, E.C.Y. Li-Chan, J. Agric. Food Chem 47 (1999) 924-933.

Otimização de substrato SERS para excitação no infravermelho próximo

Ana Paula Pereira Alves¹, Antonio Carlos Sant'Ana¹

¹Universidade Federal de Juiz de Fora

antonio.sant@ufjf.edu.br

Introdução:

A espectroscopia de espalhamento Raman apresenta baixa intensidade de sinal (pequena seção de choque: 10^{-30} cm² molécula⁻¹ sr⁻¹), impedindo a obtenção dos espectros em soluções diluídas ou em submonocamadas de adsorbatos moleculares. No entanto, técnicas de intensificação de sinal como o Raman ressonante ou o espalhamento Raman intensificado pela superfície (Surface Enhanced Raman Scattering - SERS)¹ possibilitam a obtenção dos espectros nestas condições extremas de baixo número de espalhadores.

A intensificação média na espectroscopia SERS é da ordem de 10^6 , podendo chegar a 10^{10} quando substratos metálicos nanoestruturados são otimizados para a radiação excitante utilizada. Intensificações de sinal da ordem de 10^{14} foram calculadas quando da obtenção dos espectros SERS de apenas uma molécula adsorvida.²

Neste trabalho busca-se a otimização de um substrato de prata para utilização na espectroscopia SERS, para uso com radiação excitante de comprimento de onda 1064 nm. Para isso, foram obtidos aglomerados metálicos por automontagem, a partir da sucessiva deposição de nanopartículas (NPs) sobre vidro funcionalizado com grupos amina. A silanização permite a fixação das estruturas metálicas no vidro por coordenação do metal com os nitrogênios amínicos. Entre cada deposição as NPs adsorvidas foram recobertas com etilenodiamina, que favorece a interação entre as estruturas metálicas por coordenação em ponte entre elas. Como adsorbato foi utilizado o croconato violeta [3,5-bis(dicianometileno)ciclopentano-1,2,4-trionato] (CV) que, por possuir gupamentos ciano e carbonila, pode sofrer quimissorção sobre o metal.

Experimental

A síntese das nanopartículas de prata foi realizada pelo método de Turkevich³, adicionando-se 5mL de solução aquosa de citrato de sódio 1% a 95 mL de solução aquosa de AgNO₃ 10⁻³ mol/L sob refluxo e agitação.

Os espectros SERS foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman da Brucker, Mod.: RFS 100, com laser Nd:YAG, $\lambda = 1064$ nm e detector de Ge, refrigerado com N₂ líquido. Os espectros de extinção foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu por transmissão direta da luz através do vidro recoberto com o metal.

Os reagentes utilizados, nitrato de prata e citrato de sódio foram adquiridos da Aldrich. Todas as vidrarias foram limpas com solução sulfonítrica e lavadas à exaustão.

Resultados

Na figura 1 estão presentes os espectros de extinção das NPs metálicas depositadas sobre vidro com diferentes números de deposições. Pode-se observar que, na medida em que mais metal é depositado, uma nova banda surge na região de 900 nm, sendo possível inferir que ela se estende para a região do infravermelho próximo. Estes espectros mostram que é possível a ocorrência da ressonância entre a radiação excitante em 1064 nm e o plasmon de superfície da prata depositada no vidro.

Na figura 2 os espectros Raman e SERS do CV são apresentados. Pode-se observar a presença das bandas em 1675 e 2214 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos CO da carbonila e CN do ciano, respectivamente⁴, bem como mudanças nas intensidades relativas das mesmas.

Experimentos adicionais envolvendo a otimização do substrato (tamanho inicial das NPs e número de deposições) deve ser realizado para a maximização do sinal com excitação em 1064 nm.

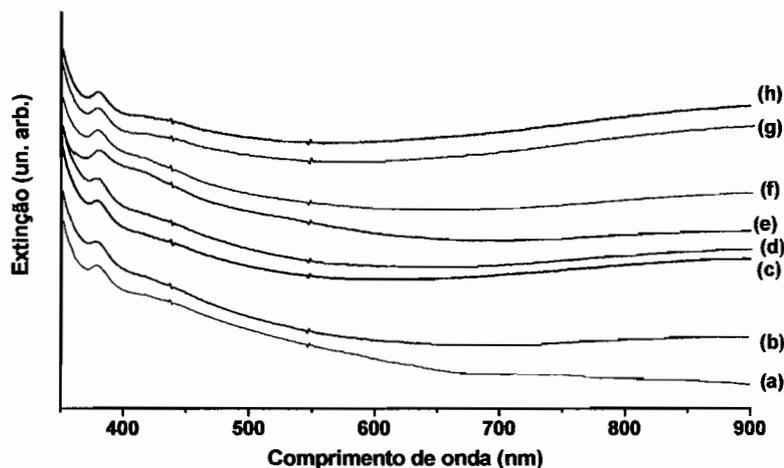


Figura 1: Espectros de extinção dos aglomerados de prata fixos sobre vidro após sucessivas deposições de NPs metálicas: (a) nenhuma deposição: (b) 2 deposições: (c) 4 deposições: (d) 6 deposições: (e) 8 deposições: (f) 10 deposições: (g) 12 deposições: (h) 14 deposições.

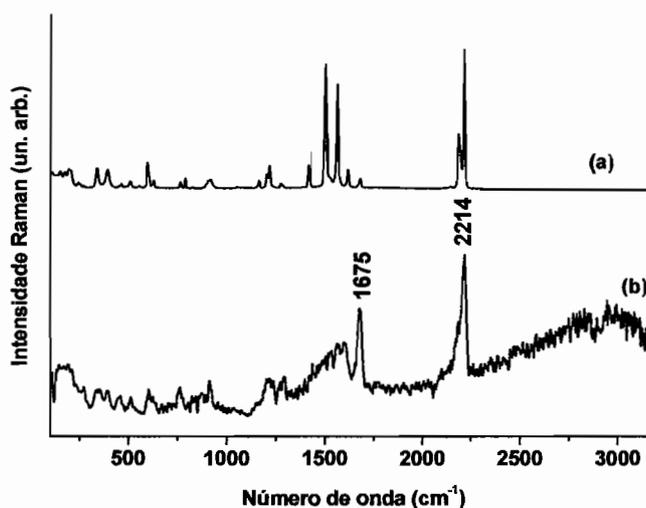


Figura 2: Espectros do CV: (a) Raman do sólido e (b) SERS do adsorvido sobre substrato de prata. ($\lambda_0 = 1064$ nm)

Conclusões

As alterações nas intensidades relativas das bandas SERS do adsorbato em relação ao espectro Raman do mesmo composto no estado sólido são indicativas da adsorção. A intensificação relativa da banda atribuída à carbonila permite supor que este grupo está envolvidos na adsorção do composto.

Referências:

1. Moskovits M. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 485.
2. Kneipp K.; Kneipp H.; Itzkan I.; Dasari R.R.; Feld M.S. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2957.
3. Pillai ZS; Kamat PV *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 945.
4. Abreu HA; Junior ALS, Leitão AA; de Sá LRV; Ribeiro MCC; Diniz R; de Oliveira LFC. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6446.

High pressure resonance Raman studies of functionalized double wall carbon nanotubes

Antonio G. Souza Filho^{1,2,*}, E. B. Barros², P. T. C. Freire², A. L. Aguiar², A. San-Miguel³

¹ LQES, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

² Departamento de Física- Universidade Federal do Ceará –UFC, Fortaleza-CE (E-mail: agsf@fisica.ufc.br)

³ Université Lyon 1 et CNRS, Lyon, France

The electronic band structure of carbon nanotubes can be tuned by external variables such as doping, strain, and hydrostatic pressure. Because of the strong resonant Raman effect which strongly couples electrons and phonons in carbon nanotubes, this technique has been used for investigating single-walled (SWNT) and double-walled (DWNTs) nanotubes under high-pressure conditions.¹ The DWNT system is an interesting system its own because it is an intermediate structure between SWNTs and MWNTs. Since DWNTs have only two tubes and the diameters of the outer tubes are often similar to those of SWNTs, the quantum confinement effects are almost as prominent as in SWNTs and the strong resonant Raman effect is also observed in these systems.

In this work we investigate the vibrational properties of functionalized double-wall carbon nanotubes (DWNTs) by high pressure resonance Raman spectroscopy. We studied pristine DWNTs, Br₂- and H₂SO₄-functionalized DWNTs for different pressure transmitting medium. We find that in all cases, the outer tube is mechanically supported through its interaction with the inner tube, leading to higher collapse pressures than in the corresponding SWNT. The collapse pressure seems to depend on the type of dopant as indicated by the behavior of G-band and showed in Fig. 1. Nevertheless, the onset of the outer tube collapse leads to a cascade-type collapse of the inner tube at pressures much lower than expected for a SWNT of the same diameter. These ideas could be used for the modeling of the mechanical stability of MWNT. The outer tube of the DWNT systems is modified in different ways by the combination of chemical/pressure interaction. In particular, the mechanical resistance of the DWNT system can be improved in the case of H₂SO₄-doping. On the other hand, the inner tube behavior under compression is almost unaffected by the presence or not of chemical doping. DWNT appear then as excellent candidate materials for the engineering of nanotubes based composite materials where the outer tubes ensure the chemical coupling with the matrix and the inner tubes act as mechanical support for the whole system.

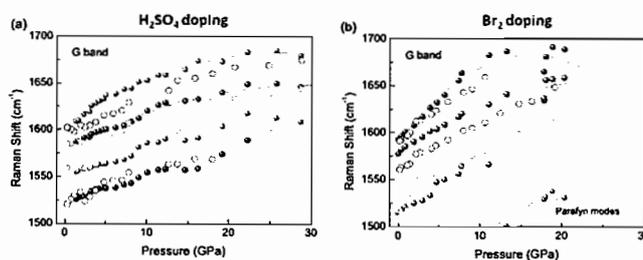


Figure 1. Frequency vs. Pressure plots of H₂SO₄ and Br₂ functionalized DWNTs during compression (solid symbols) and decompression (open symbols).

Acknowledgements: Funding from CAPES-COFECUB agreement is acknowledged.

Reference

¹ For a review on the topic see A. San-Miguel, Chem. Soc. Rev. 35, 876 (2006).

Study of the plasmon localization in semiconductor superlattices

A. D. Rodrigues^{1*}, J. C. Galzerani¹ and Yu. A. Pusep²

¹*Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil.*

²*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil.*

In highly doped semiconductor the free carriers collective excitations (plasma) can interact with the longitudinal optical (LO) phonons, giving rise to the LO-plasmon couple mode. Since the change in the plasma frequency provokes modifications in both the energy and shape of the LO-plasmon Raman lines, the analysis of the Raman spectrum can give information about the dynamical properties of the collective excitations of carriers. In this work we have used Raman spectroscopy in order to study the vertical plasmon in highly-doped InGaAs/InP and GaAs/AlGaAs semiconductors superlattices (SL's). The InGaAs/InP SL's grown with different periods were analyzed using polarized Raman techniques. No Raman selection rules were found in the long period InGaAs/InP SL's due to the structural defects in the bulk materials constituting the layers. With the decrease of the SL period the selection rules emerges and considerable blue shift of the longitudinal optical mode originated in the barriers were observed, as a manifestation of the coupled plasmon-LO phonon vibrations propagating along the growth axis. The observed effect can be attributed to the formation of the miniband electron energy structure. A quantitative analysis showed that the selection rules noticed in the longitudinal optical vibrations of the short period SL's occur due to the increasing of the coherence length of the coupled modes with respect to the coherence length of the optical phonon. The GaAs/AlGaAs SL's studied were growth with different disorder strengths. In weakly disordered SL's we also observed the coupling between the vertical plasmon and the longitudinal optical phonons of the barriers. In these structures both the calculation of the coherence length of LO-plasmon coupled modes and the determination of the damping constant for the overdamped vibrations, allowed us to establish the relation between the plasmon localization effect and the disorder strength, besides to determine the limit of the transition from the delocalization to the localization regimes of the plasmon.

Influência dos íons cloreto no processo de fotodegradação corante Verde de Janus sobre TiO₂.

Carlos E. Bonancêa(PG)^{1*} e Paola Corio(PQ)¹ (cebonar@iq.usp.br)

¹Instituto de Química – Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – São Paulo - SP.

Introdução

Algumas classes de corantes, principalmente a dos azo-corantes, e seus produtos de degradação são altamente carcinogênicos. Processos baseados na geração do radical $\cdot\text{OH}$ podem promover a eficiente degradação desses corantes, sendo que, a fotocatalise utilizando TiO₂, merece destaque.

A ocorrência de sais inorgânicos nos efluentes industriais é bastante comum. Uma grande desvantagem resultante da alta reatividade e não-seletividade dos radicais $\cdot\text{OH}$, é que eles reagem com qualquer composto presente na solução, resultando em uma maior demanda de $\cdot\text{OH}$ no processo de degradação¹. Por outro lado, alguns trabalhos mostraram que a presença de determinados íons inorgânicos como o NO₃⁻ e Cl⁻ promovem um aumento na remoção da coloração de determinados corantes². Esse trabalho visa o estudo do efeito dos íons Cl⁻ no processo de fotodegradação do verde de Janus (VJ) sobre TiO₂.

Resultados e discussão

Baseados nos dados apresentados, foi possível verificar que a fotodegradação do VJ segue diferentes mecanismos na presença e ausência de íons Cl⁻. Os experimentos de fotodegradação foram realizados sobre filmes de TiO₂ depositados sobre placas de FTO (óxido de estanho dopado com flúor), preparados conforme descrito por Bonancêa *et al.*³. 160 mL de uma solução 5,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ do corante VJ foram adicionadas ao fotorreator e uma lâmpada de vapor de Hg (125W, Philips), foi utilizada como fonte de radiação UV. A influencia do íon Cl⁻ foi estudada adicionando à solução de VJ 2,5 x 10⁻² mol.L⁻¹ de NaCl. As amostras coletadas em função do tempo de irradiação foram analisadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis, figura 1.

A figura 1A mostra que o processo de fotodegradação do VJ na ausência de NaCl, envolve a formação de um intermediário com o máximo de absorção eletrônica em 545 nm. Já, na presença de Cl⁻, figura 1B, constatamos que o processo de fotodegradação do VJ envolve principalmente a descoloração da solução, sendo que o mesmo intermediário não é observado.

A constante de velocidade observada (k_{obs}), para o processo de fotodegradação do VJ em ambos os casos, pode ser calculada plotando o logaritmo neperiano da absorbância em função do tempo de degradação. Foram obtidos os k_{obs} para as três bandas apresentadas nos espectros A e B, ou seja, em 286, 392 e 602nm.

Na ausência de Cl⁻, obtivemos 3,24 x 10⁻³, 4,44 x 10⁻³ e 6,36 x 10⁻³ s⁻¹. Já na presença de Cl⁻, obtivemos 3,19 x 10⁻³, 3,62 x 10⁻³ e 4,78 x 10⁻³ s⁻¹, respectivamente para as bandas 286, 392 e 602 nm.

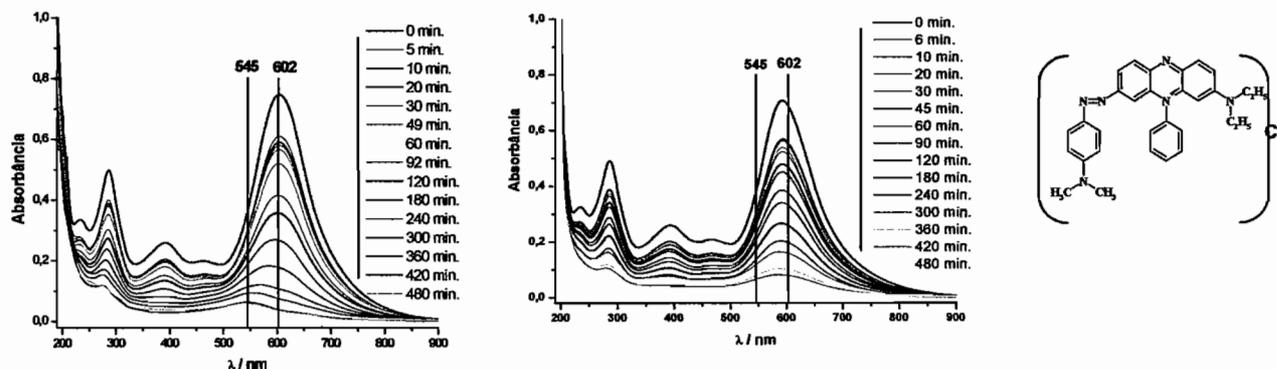


Figura 1. Espectros de absorção UV-Vis da fotodegradação do VJ (A) sem NaCl e (B) com NaCl. (C) fórmula estrutural do VJ.

Interessante notar que, o valor de k_{obs} obtido a partir da banda em 602 nm apresentou um valor superior as demais, para a fotodegradação sem Cl^- , o que pode ser devido a interferência proveniente do intermediário de degradação, que apresenta uma banda de absorção relativamente próxima a essa região. Estudos realizados por espectroscopia Raman e espectrometria de massa, sugerem de que o intermediário de degradação fotocatalítica do VJ provenha de moléculas formadas a partir do grupo fenazínico presente na molécula do corante.

Conclusões

Os resultados mostram que o mecanismo de degradação do VJ ocorre via diferentes rotas na presença e ausência de íons Cl^- . O processo fotocatalítico envolve a formação de um intermediário de reação com absorbância no UV-Vis em 547 nm, proveniente de moléculas formadas a partir do grupo fenazínico do corante.

Agradecemos o apoio da Fapesp, CNPq e Capes.

Referências Bibliográficas

- ¹ Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, *49*, 1.
- ² Zaroni, M. V. B.; Sene, J. J.; Anderson, M. A.; *J. Photochem. Photobio. A*; **2003**, *157*, 55.
- ³ Bonancêa, C. E.; Nascimento, G. M.; Souza, M. L.; Temperini, M. L. A. e Corio P.; *Appl. Cat. B-Environ.* **2006**, *69*, 34.

Investigação por espectroscopia Raman e cálculos DFT da 1,2-(dioctilamino)esquaraína

Carlos E. da Silva^{1*}, Hélio F. dos Santos¹, Renata Diniz¹ e Luíz F. C. de Oliveira¹

¹*Universidade Federal de Juiz de Fora, campus universitário, Martelos, Juiz de Fora - MG, 36036-330 (*cesilva@ice.ufjf.br)*

Oxocarbonos são diânions cíclicos e planos compostos exclusivamente por átomos de carbono e oxigênio de fórmula geral $C_nO_n^{2-}$. Estas espécies químicas, bem como seus derivados (pseudoxocarbonos), são conhecidas principalmente por suas propriedades eletrônicas as quais possibilitam, por exemplo, aplicações em fotônica e óptica não linear (NLO) [1]. Esta classe de compostos também tem chamado a atenção pela versatilidade com que atuam nas interações intermoleculares, o que as torna extremamente atraentes no estudo e obtenção de estruturas supramoleculares. Especialmente no caso das ligações de hidrogênio, estas espécies químicas têm papel diferenciado, uma vez que podem atuar exclusivamente como receptores (diânions) ou simultaneamente como doadores e receptores (totalmente ou semi protonados). A considerável reatividade dos ácidos esquárico ($H_2C_4O_4$) e crocônico ($H_2C_5O_5$) frente a aminas, produz derivados nos quais estas interações podem ser moduladas fazendo destes os pseudo-oxocarbonos mais investigados na química supramolecular. No caso dos derivados do ácido esquárico tais compostos são conhecidos como esquaraínas e se destacam dos demais derivados pela vasta gama de aplicações em tecnologia as quais incluem geradores de segunda harmônica, terapia fotodinâmica e sensores químicos dentre outras [1].

Recentemente, temos obtido a estrutura cristalina da 1,2-dianilinoesquaraína (ACSQ) [2], a qual apresenta fitas formadas por ligações de hidrogênio médias. Com base neste dado experimental, três modelos têm sido utilizados no cálculo DFT da estrutura e espectro Raman deste composto a considerar o monômero, o dímero e por último um modelo trimérico. A molécula no sólido cristalino encontra-se distorcida enquanto que a estrutura otimizada do monômero é totalmente plana. Entretanto, a unidade central do trímero apresenta parâmetros geométricos que estão em bom acordo com os dados experimentais reproduzindo, inclusive, a torção entre os anéis fenílicos e a unidade oxocarbônica. Este resultado mostra que a ligação de hidrogênio é fundamental tanto no arranjo do sólido quanto na conformação molecular. A análise dos espectros vibracionais e de absorção no UV-Vis indica que neste derivado a unidade oxocarbônica é perturbada pela presença dos grupos anilino. No presente trabalho uma esquaraína análoga tem sido obtida, entretanto, neste caso utilizou-se uma amina primária alifática (N-octilamina) como nucleófilo na substituição. Pretende-se com isto avaliar a influência desta amina na estrutura da unidade oxocarbônica e traçar um paralelo com o caso em que se tem uma amina aromática como substituinte. Neste sentido tem-se utilizado os principais modos vibracionais do oxocarbono como sondas espectroscópicas.

O composto 1,2(dioctilamino)esquaraína (ACOSQ) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por de Oliveira *et al*[1], no qual um éster do ácido esquárico é preparado *in situ*, seguido de lenta adição da amina em proporções estequiométricas sob atmosfera de N_2 . Após 30 minutos de agitação observou-se a precipitação do composto o qual foi filtrado e lavado exaustivamente com água e éter etílico. O espectro FT-Raman foi obtido com excitação em 1064 nm de um laser Nd:YAG operando com 30 mW de potência em um espectrômetro Bruker RF-100. Foram feitas 2048 aquisições em resolução espectral de 4 cm^{-1} . Assim como no caso da esquaraína ACSQ, um trímero formado por ligações de hidrogênio intermoleculares (N-H \cdots O) foi utilizado nos cálculos DFT. A geometria molecular foi otimizada utilizando o funcional híbrido B3LYP no conjunto de bases 6-311++G(d,p) e as frequências harmônicas, bem como suas respectivas atividades Raman (S_i), calculadas neste mesmo nível de teoria. A intensidade Raman Stokes teórica para um modo normal Q_i foi

obtida a partir da equação 1, onde h , c , K , T , n_0 e n_i são a constante de Plank, a velocidade da luz, a constante de Boltzman, a temperatura (298,15 K), o número de onda de excitação e o número de onda do modo normal Q_i , respectivamente.

$$I^R = D(n_0 - n_i)^4 [1 - \exp(-hn_i c / KT)]^{-1} S_i \quad \text{eq(1)}$$

A estrutura do trímico otimizado apresenta simetria no grupo pontual C_2 e a ausência de frequências imaginárias confirma que o ponto estacionário corresponde a um mínimo na superfície de energia potencial. As distâncias de ligação $C_{ox}-N$ (1,335Å), $C_{ox}-O$ (1,231Å) e a média para a ligação $C_{ox}-C_{ox}$ (1,469Å), indicam um considerável caráter de dupla ligação na unidade oxocarbônica. Entretanto, a maior diferença entre as distância de ligação C-C no anel de quatro membros ($DCC_{m\acute{a}x} = 0,084\text{\AA}$) é maior do que a medida experimentalmente para o $Na_2C_4O_4 \cdot 3H_2O$ ($DCC_{m\acute{a}x} = 0,0024\text{\AA}$) [3] e para a 1,2-(dianilino)esquaraína ($DCC_{m\acute{a}x} = 0,068\text{\AA}$) [2], o que mostra uma menor equalização das distâncias de ligações C-C no anel oxocarbônico para a estrutura calculada da 1,2-(diocetilamino)esquaraína.

O espectro Ramam do composto ACOSQ apresenta bandas bem definidas e o perfil do espectro é amplamente dominado pelo da unidade oxocarbônica. O modo nCO é atribuído a banda de média intensidade em 1803 cm^{-1} para a esquaraína ACOSQ, o que representa um deslocamento em cerca de 10 cm^{-1} em relação a esquaraína ACSQ e ao esquarato de sódio. Em ambas as esquaraínas uma banda intensa em 1663 cm^{-1} é observada e atribuída ao modo nCC enquanto que no espectro do esquarato de sódio esta encontra-se em 1663 cm^{-1} . O grau de equalização das ligações C-C na unidade oxocarbônica evidenciado pelo parâmetro DCC tem sido relacionado a diferença entre as bandas Raman atribuídas ao modo nCC do anel oxocarbônico na região entre 1050 e 1200 cm^{-1} (Dn_{CC}) de forma que o aumento do primeiro reflete também no aumento do segundo [3]. Neste caso a estrutura obtida a partir dos cálculos DFT para a esquaraína ACOSQ apresenta um valor de DCC maior do que o observado para o composto ACSQ a partir dos dados de difração de raios X de monocristal. Os dados de espectroscopia Raman confirmam este resultado, uma vez que para a esquaraína ACOSQ o valor de Dn_{CC} (58 cm^{-1}) é maior que o obtido para o derivado de anilina (38 cm^{-1}). Outro modo característico do oxocarbono, o de respiração do anel oxocarbônico, ocorre em número de onda próximo ao descrito para o $Na_2C_4O_4 \cdot 3H_2O$ (723 cm^{-1}) para as duas esquaraínas. Tendo como referência o espectro do $Na_2C_4O_4 \cdot 3H_2O$, o modo de deformação do anel ciclobuteno está deslocado para maior número de onda (ca. 12 cm^{-1}) para a esquaraína ACOSQ enquanto que para a esquaraína ACSQ este encontra-se deslocado para menor número de onda (ca. 10 cm^{-1}). Quanto ao grupo substituinte, os modos vibracionais nCH são atribuídas às bandas em 2850 , 2860 , 2879 , 2936 e 2968 cm^{-1} e o conjunto de bandas intensas em 1462 , 1449 e 1300 cm^{-1} atribuídas aos modos de deformação dCH_2 e dCH_3 .

Estes resultados indicam que em relação ao íon esquarato, a introdução dos grupos octilamino perturba consideravelmente o anel de quatro membros, como observado no caso da esquaraína ACSQ. A comparação entre os espectros Raman das esquaraínas mostra que estas variações, apesar de pequenas, dependem da natureza do substituinte. Entretanto, dois modos vibracionais mostraram-se pouco sensíveis quanto ao tipo de grupo substituinte, o modo de respiração do anel (726 cm^{-1}) e o modo nCC (1663 cm^{-1}). Essas duas últimas bandas tornam-se portanto, boas candidatas a marcadores espectrais de esquaraínas cis (substituídas nas posições 1,2).

[1] G. Seitz, P. Imming, Chem. Rev. **92**, 1227-1260 (1992)

[2] C. E. Silva, R. Diniz; H. F. dos Santos *Vibrational Spectroscopy, Crystal Structure and DFT calculations of 1,2-dianilinosquaraine: An Investigation of Replacement Group Effect on the Squarate Ring*. submetido.

[3] S. L. Georgopoulos, R. Diniz, B. L. Rodrigues, M. I. Yoshida, L. F. C. de Oliveira *J. Mol. Struct.* **753**, 157-163 (2005).

Estudo Espectroscópico de Oligômeros de Anilina

Daniela C. Ferreira¹ (PG), Marcia L. A. Temperini^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química – Universidade de São Paulo/ Departamento de Química Fundamental, Av. Prof.º Lineu Prestes, 748, Butantã, São Paulo/ SP, CEP 05508-900, CP 26.077 – 05513-970. (*mlatemp@iq.usp.br)

Introdução

MacDiarmid e colaboradores propuseram, recentemente, a formação de uma nova estrutura do tipo N-N-N (poliazanos) para o produto obtido na polimerização oxidativa da anilina em meio de citrato/fosfato tamponado em pH 3.¹ Sapurina *et al.* baseados em dados espectroscópicos de UV-VIS-NIR e FTIR afirmam que nas mesmas condições de síntese da ref. 1, o produto obtido apresenta estrutura do tipo fenazina.² Sumedh *et al.*, entretanto, considerando dados de UV-VIS-NIR, FTIR, GPC e microanálise propuseram que o produto é constituído de adutos formados por reações de adição do tipo de Michael (ver estrutura Figura 2 C).³ Nesta comunicação é apresentado o estudo Raman ressonante dos produtos da polimerização oxidativa da anilina realizada nas mesmas condições publicadas na ref. 1 com o objetivo de se elucidar a estrutura dos compostos obtidos.

Resultados e Discussões

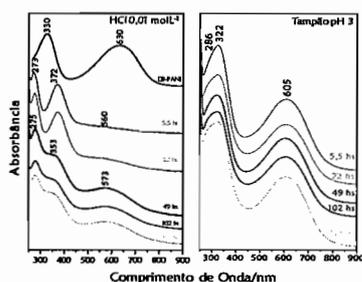


Figura 1: Espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP da EB-PANI e dos oligômeros obtidos em meio de HCl e tampão pH 3 nos vários tempos de reação

Os espectros eletrônicos das soluções em N-metil-pirrolidona (NMP) da EB-PANI e dos produtos de polimerização da anilina, obtidos em meio de HCl 0,01M e em meio de tampão pH 3,0 com razão monômero/oxidante 1/1 isolados nos tempos de reação: 5,5, 22, 49, 102 e 171 hs, são apresentados na Figura 1. Estes espectros são semelhantes aos da literatura¹, confirmando a reprodução da síntese. Os padrões espectrais dos produtos isolados em meio tamponado (todos os tempos de reação) e em HCl (5,5 e 22 hs) diferem fortemente do padrão espectral das formas conhecidas de PANI (polimerização cabeça-cauda) indicando a formação de uma nova estrutura. Os espectros dos produtos obtidos em meio de HCl em 49, 102 e 171 hs de

reação são condizentes com o espectro de oligômeros de EB-PANI.

Os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos oligômeros obtidos em meio de HCl 0,01 molL⁻¹ e tempos de reação menores que 22 hs apresentaram grande fluorescência, entretanto bandas características de segmentos quinônicos (cabeça-cauda): 1164 (β C-H), 1217 (ν C-N), 1483 (ν C=N) e 1594 cm⁻¹ (ν C=C) estão presentes nos espectros dos oligômeros isolados em todos os tempos de reação. Para $\lambda_0 = 1064$ nm são observadas bandas em 1173, 1229, 1331, 1374, 1506 e 1600 cm⁻¹, características de ES-PANI, forma condutora do polímero.

Na Figura 2B são apresentados os espectros Raman ressonante para as radiações excitantes 413,1, 488,0, 514,5, 632,8 e 1064 nm do oligômero sintetizado em tampão pH 3. Como os compostos isolados nos diferentes tempos e volumes de reação apresentaram o mesmo padrão espectral serão mostrados apenas os espectros para 171 hs de reação. Na Figura 2A são mostrados os espectros Raman ressonante para as radiações excitantes 488,0, 514,5, 632,8 e 1064 nm da EB-PANI, para fins de comparação.

O espectro Raman ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) do oligômero apresenta bandas em 1173, 1229, 1327, 1372, 1509 e 1603 cm^{-1} que são características de segmentos semiquinônicos da ES-PANI. Os espectros Raman dos oligômeros de anilina para as radiações excitantes 413,1, 488,0, 514,5 e $632,8 \text{ nm}$ apresentam um padrão espectral totalmente diferente da EB-PANI indicando que os oligômeros possuem estrutura química diferente da PANI. Nestes espectros é observada uma banda em 1000 cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo de estiramento totalmente simétrico de anéis benzênicos monossustituídos. Estes segmentos são grupos terminais da polimerização da anilina e normalmente só aparecem nos espectros de oligômeros, pois nestes casos a concentração de grupos terminais é maior que nos polímeros.

Na Figura 2C são apresentados os espectros Raman ressonante do produto da polimerização da anilina com *p*-benzoquinona em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (AnBzq) para fins de comparação. De acordo com Suwarde *et al.*³ a estrutura da AnBzq é a mostrada na Figura 2C, um aduto do tipo de Michael. Como pode ser verificado, o espectro da AnBzq e do oligômero de anilina para todas as radiações excitantes são idênticos, indicando que o mesmo grupo cromofórico está presente em ambos os compostos.

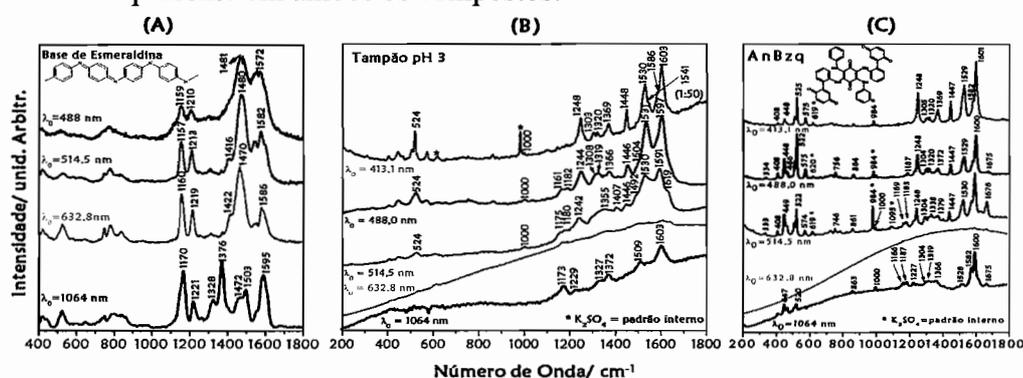


Figura 2: Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 488,0, 514,5, 632,8$ e 1064 nm) da EB-PANI (A), do oligômero de anilina ($\lambda_0 = 488,0, 514,5, 632,8$ e 1064 nm) obtido em 400 mL de solução tampão citrato/fosfato ($\text{pH } 3$) após 171 hs de reação (B) e da AnBzq (C). As bandas Raman assinaladas com * correspondem às bandas do padrão interno K_2SO_4 (1:50 em massa).

Conclusões

A polimerização em meio de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ leva a formação majoritária de oligômeros com estrutura tipo EB-PANI, enquanto que a síntese em meio de tampão citrato/fosfato ($\text{pH } 3$) leva a formação de oligômeros de estrutura diferente das conhecidas para a PANI, embora segmentos semiquinônicos (ES-PANI) sejam observados espectros Raman para radiação excitante 1064 nm . Os resultados de Raman ressonante para diferentes radiações excitantes indicaram que os oligômeros apresentam anéis benzênicos monossustituídos e adutos do tipo de Michael.

Agradecimentos

As autoras agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e bolsa de mestrado (DCF) e ao CNPq pela bolsa de produtividade (MLAT).

¹ EC Venâncio, PC Wang, AG MacDiarmid *Synth. Met.* **2006**; 156: 357-369.

² I Sapurina, J Stejskal *Polym. Int.* **2008**; 57: 1295-1325.

³ SP Surwade, V Dua, N Manohar, SK Manohar, E Beck, JP Ferraris *Synth. Met.* **2009**, 459: 445-455.

Protonação da hexametenotetramina: um exemplo didático da correlação entre simetria e espectroscopia Raman

Deborah Rean Carreiro Matazo^{1*}, Rômulo Augusto Ando¹, Paulo Sérgio Santos¹

¹ Instituto de Química, USP, São Paulo

* *deborah.matazo@usp.br*

A hexametenotetramina (HMTA) pertence a uma classe de compostos denominados gaiolas, contendo 4 átomos de nitrogênio em um arranjo tetraédrico conectados por cadeias alquílicas. A HMTA é o representante mais simples desta classe e, mesmo para a HMTA, poucos trabalhos são encontrados na literatura discutindo a espectroscopia vibracional (Raman e absorção no infravermelho - IR).

A monoprotonação da HMTA deve levar a quebra de simetria tetraédrica (T_d) levando à simetria C_{3v} como mostra a Figura 1.



Figura 1- Estruturas da Hexametenotetramina neutra (HMTA) com simetria T_d e protonada (HMTAH⁺) com simetria C_{3v} .

Na figura 2, são apresentados os espectros Raman da Hexametenotetramina neutra (HMTA) e protonada (HMTAH⁺).

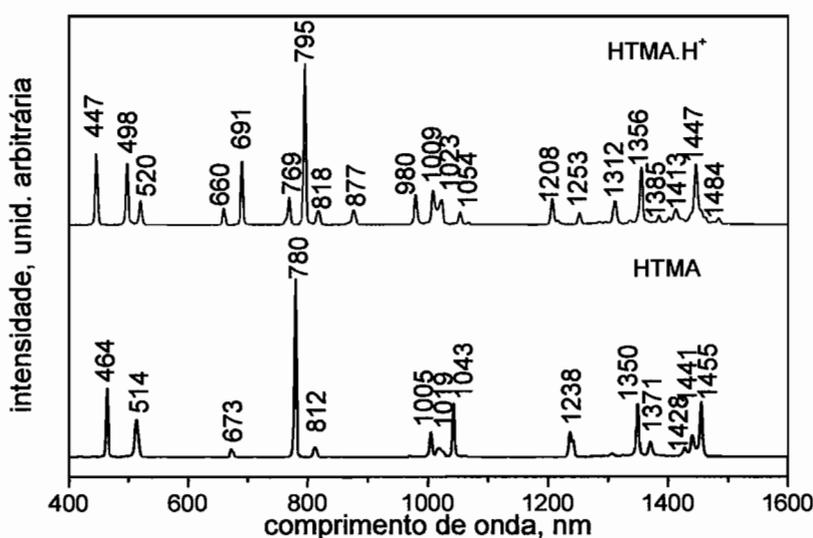


Figura 2- Espectros Raman da Hexametenotetramina neutra e protonada.

Observa-se grande variação espectral causada pela protonação da HMTA, principalmente no que se trata do número de bandas observadas para cada espécie. Considerando os graus de liberdade vibracionais ($3N-6$) o acréscimo de apenas um átomo não

levaria a tão expressiva variação. Pode-se considerar, então, a mudança na simetria da molécula como possível explicação para a variação espectral observada. Utilizando as tabelas de caracteres é possível prever quais modos vibracionais serão ativos na espectroscopia Raman e IRⁱⁱ.

Como é esperado para a molécula com alta simetria (T_d), como a HMTA, observa-se um menor número de bandas, pois existe um maior número de modos degenerados. No caso de moléculas com simetria T_d através da tabela de caracteres sabe-se que os modos ativos no Raman são modos com simetria A_1 (não degenerado), E (duplamente degenerado) e F (triplamente degenerados).

Para a molécula com simetria C_{3v} , como a HMTAH⁺, os modos ativos no Raman são A_1 (não degenerado) e E (duplamente degenerado), ou seja, existe um menor número de modos degenerados e, portanto, observa-se um maior número de bandas.

Duas estratégias podem ser adotadas para a identificação dos modos vibracionais. Para identificação dos modos simétricos pode-se realizar medidas de polarização. Os modos simétricos (A_1) são polarizados, ou seja, quando se compara resultados obtidos com luz polarizada vertical e horizontalmente, observa-se a mudança de intensidade desses modos.

Outra estratégia é utilizar cálculos computacionais. No presente trabalho realizou-se cálculo por Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que forneceu os espectros vibracionais calculados com grande correlação com os obtidos experimentalmente, confirmando as estruturas propostas. Os resultados dos cálculos permitem a análise da simetria de cada um dos modos e a degenerescência de cada banda. Na Figura 3 são apresentados os espectros obtidos pelos cálculos computacionais, com as atribuições de cada uma das bandas.

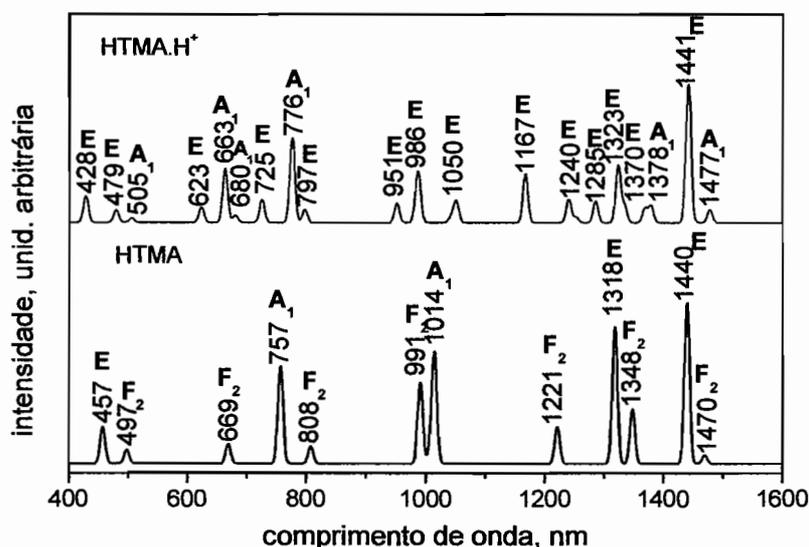


Figura 3- Espectros Raman da Hexametenotetramina neutra e protonada, obtidos através de cálculo computacional (DFT)

Como proposta didática pode-se utilizar a HMTA como modelo para estudar a variação espectral que é causada pela mudança de simetria e a identificação dos modos simétricos e assimétricos, através dos espectros Raman das duas espécies e da realização das medidas de polarização para ambas. Dependendo do escopo da experiência pode-se sugerir que os alunos realizem também os cálculos computacionais.

ⁱ Galasso, V, *Chemical Physics*, 2001,207 79-91

ⁱⁱ Sala, O, "*Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*", 2ª Ed., São Paulo:editora UNESP, 2008.

Estudo Espectroeletróquímico do Bisfenol A

Denise S. Cordeiro* e Paola Corio

Instituto de Química - Universidade de São Paulo (denise@iq.usp.br)

O bisfenol A (BPA) (Figura 1) é um importante representante do grupo dos difenilalcanos comumente utilizado na indústria de plásticos. É um produto industrial largamente empregado como matéria-prima primária na produção de plásticos policarbonatos e epóxi resinas. Entretanto, trata-se de uma substância com atividade estrogênica intensa, o que a torna relevante do ponto de vista ambiental.

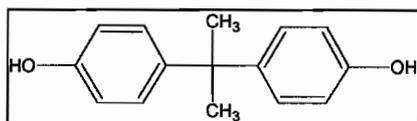


Figura 1. Estrutura molecular do BPA.

O efeito SERS é hoje reconhecido como importante técnica analítica na caracterização de adsorbatos em superfícies, e de transformações químicas ocorrendo em superfícies metálicas.¹ Assim, a aplicação do efeito SERS no estudo *in situ* de processos eletroquímicos fornece informações importantes a respeito da natureza das espécies geradas em superfícies de eletrodos, bem como dos mecanismos envolvidos neste tipo de reações. Assim sendo o estudo espectroeletróquímico do BPA é de grande interesse para identificar os produtos formados através de processos faradaicos. Os resultados espectroeletróquímicos podem auxiliar o entendimento do processo de fotodegradação deste poluente visto que tal processo pode envolver, entre suas etapas, processos redox.

Para a realização do estudo espectroeletróquímico foi utilizada uma célula eletroquímica acoplada ao espectrômetro Raman equipado com um microscópio ótico. A célula espectroeletróquímica (Figura 2), consiste em uma célula de teflon, na qual a radiação *laser* incide perpendicularmente ao eletrodo de trabalho (Au) – tratado eletroquimicamente. Neste experimento, empregou-se o eletrodo prata/cloreto de prata como eletrodo de referência e o eletrodo de platina como contra-eletrodo.

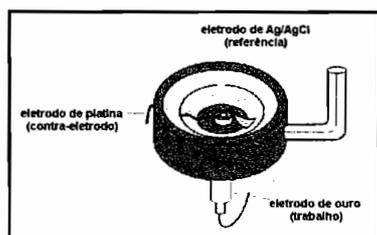


Figura 2. Esquema da célula espectroeletróquímica utilizada para a obtenção dos espectros SERS no espectrômetro Renishaw.

As intensidades relativas dos modos vibracionais em espectros SERS dependem da relação existente entre o analito e a superfície.² A Figura 3 mostra que houve, ao adsorver o BPA na superfície do eletrodo de Au, mudanças nas intensidades relativas dos modos vibracionais característicos dessa substância. O modo vibracional em 1114 cm^{-1} - referente ao $\delta_{\text{C-H}}$ (aromático fenólico) - tem sua intensidade aumentada relativamente ao modo vibracional em 1182 cm^{-1} - referente ao ν_{CO} - quando adsorvido sobre a superfície metálica. Isso nos sugere que a adsorção do analito sobre a superfície metálica envolva o anel aromático.

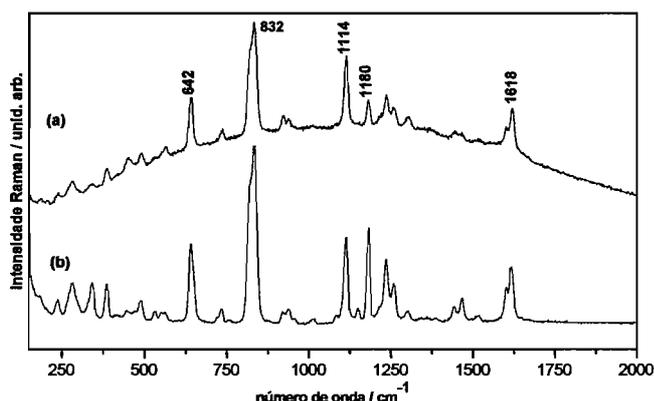


Figura 3. Espectros Raman do bisfenol A (a) sólido e (b) adsorvido sobre a superfície de eletrodo de Au tratado eletroquimicamente; $[BPA] = 2,62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $KCl 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. ($\lambda_{exc.} = 633 \text{ nm}$)

A Figura 4 mostra o comportamento do BPA frente aos processos de oxidação e redução. Em princípio, não foram observadas mudanças significativas no espectro vibracional do BPA durante a aplicação de potenciais anódicos (Figura 4a). Por outro lado, na região dos potenciais catódicos, foram observadas modificações estruturais para potenciais mais negativos que $-0,4 \text{ V}$, com o aparecimento de bandas em 1311 e 1478 cm^{-1} . A banda em 1311 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo vibracional envolvendo o estiramento da ligação C-H do grupo isopropila³, sugerindo que o BPA foi clivado no carbono quaternário, levando à formação de 4-isopropilfenol. O espectro Raman do produto de redução do BPA será então comparado com o espectro Raman do produto de fotodegradação, a fim de buscar elucidar os mecanismos envolvidos nos processos fotoquímicos.

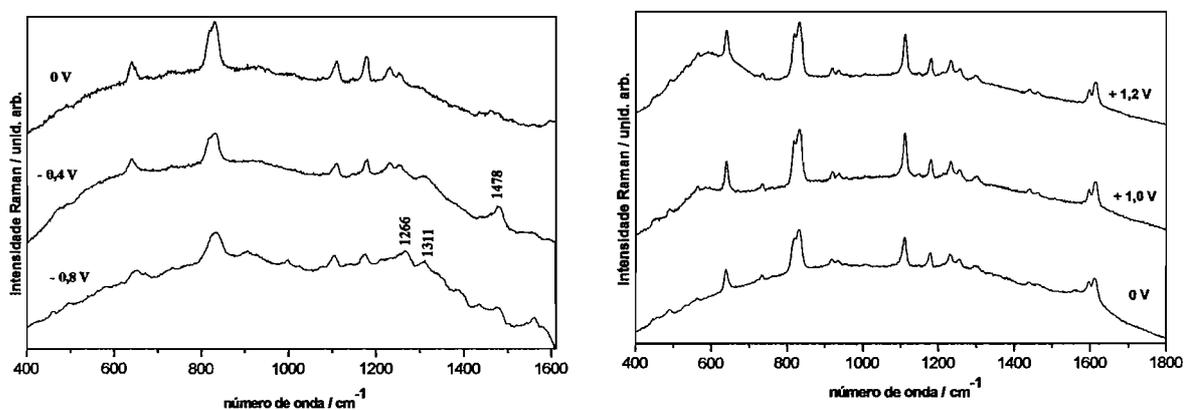


Figura 4. Espectros SERS do BPA ($2,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) adsorvido em eletrodo de Au em função dos potenciais (a) anódicos e (b) catódicos aplicados (vs. $Ag/AgCl$).

- (1) de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; O., S. *Quim. Nova* **1999**, *22*.
- (2) Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd: West Sussex, 2006.
- (3) Szostak, M. M.; Misiaszek, T.; Roszak, S.; Rankin, J. G.; Czernuszewicz, R. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14992.

SURFACE ENHANCED PHENOMENA FOR PERYLENE DERIVATIVE THIN FILMS DEPOSITED ONTO SILVER NANOPARTICLE FILMS

D. Volpati^{1*}, N. Pieczonka², R.F. Aroca², C.J.L. Constantino¹

¹*DFQB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, Presidente Prudente, SP, Brasil
(volpati@fct.unesp.br)*

²*Materials and Surface Science Group, University of Windsor, Windsor, ON, Canada*

In this work the Langmuir-Blodgett (LB) technique is used to produce monolayers of two perylene derivatives: *bis (propylimido) perylene* and *bis (pentadecylimido) perylene*. LB films containing up to 7 layers are fabricated and the growth monitored by UV-Vis absorption spectroscopy. The perylene derivatives showed a characteristic UV-Vis absorption with three vibronic bands (0-0, 0-1 and 0-2) for the solution and a broad absorption band split (red and blue shifts) due to aggregate formation when these materials are forming of LB films. The FTIR spectra of the powder and that of the 7-layer LB film were compared to extract differences due to molecular organization and induced anisotropy in the LB film. Silver island films containing Ag nanoparticles were prepared by thermally evaporating, under 10^{-7} Torr, 6 nm mass thickness of Ag onto glass slides. After heating the substrate (150°C for 2 hours), silver nanostructures with ca. 50 nm of diameter in average were formed as shown in Figure 1, which are used to observe surface enhanced plasmon phenomena. Monolayers of the perylene derivatives were deposited onto the Ag nanostructured films and both surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS) and surface-enhanced fluorescence (SEF) are observed in the same recorded spectrum, as shown in Figure 2. Further, a study of electronic emission by excimer fluorescence was carried out, to investigate the enhancement factor (EF) of fluorescence defined by the ratio between fluorescence (LB monolayer onto glass) and SEF (LB monolayer coating the nanostructured Ag surface). The results showed that the EF presents a maximum value depending on the excitation laser power for both perylene derivatives. For instance, it was found an $\text{EF}=15$ for 100% power and $\text{EF}=25$ for 0.0001% power using the *bis (propylimido) perylene*. It is known that the enhancement effect is dependent on many parameters, such as nanoparticle composition, nanoparticle size, shape and spatial distribution, nanoparticle-peryene separation and perylene quantum efficiency. However, the effect of the laser power (probably photobleaching effect) and observed enhancement factor in surface enhanced fluorescence has not been reported.

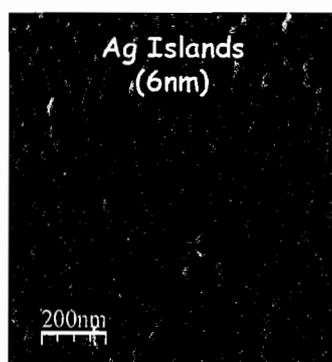


Figure 1 – Ag island film formed by thermal evaporation of 6 nm mass thickness used as substrate for surface enhanced phenomena.

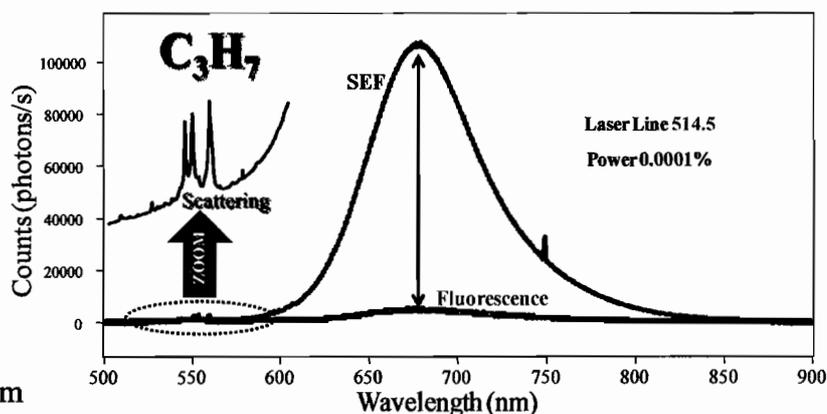


Figure 2 – Fluorescence (red spectra) and the surface enhanced fluorescence (black spectra) carried out using 514.5 excitation laser line.

Detectabilidade de moléculas indicadoras de vida em solos de interesse astrobiológicos por espectroscopia Raman

Douglas Galante^{1*}, Fabio Rodrigues², Cláudia A. S. Lage³, Eduardo Janot-Pacheco¹.

¹*Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas / USP – Rua do Matão, 1226 – Cidade Universitária, São Paulo – SP CEP 05508-090*

²*Instituto de Química / USP – Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Butantã, São Paulo – SP CEP 05508-900*

³*Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho / UFRJ – CCS – Bloco G – Ilha do Fundão, Rio de Janeiro – RJ CEP 21941-902*

**douglas@astro.iag.usp.br*

A busca por vida extraterrestre vem sendo realizada, nos dias de hoje, tanto de forma remota, por técnicas espectroscópicas astronômicas clássicas, por meio de telescópios em terra ou no espaço, quanto por sondas enviadas a ambientes possíveis de abrigar vida, que obtêm dados *in situ*. O exemplo atual mais notável é a sonda *Phoenix*, enviada a Marte para estudar seu solo na região polar e procurar indícios indiretos da presença de vida atual ou passada, em um refinamento dos experimentos inconclusivos das sondas Viking na década de 1970 [1], já tendo identificado água na superfície marciana. A futura geração de sondas inclui o *Mars Science Laboratory*, o qual contará com diversas técnicas espectroscópicas de análise. Em especial, está em desenvolvimento um espectrômetro Raman chamado *Mars Microbeam Raman Spectrometer* (MMRS) [2], com o objetivo de estudar a geologia e química marciana. A espectroscopia Raman se destaca entre os métodos espectroscópicos utilizados nessas condições [3] devido à portabilidade dos equipamentos atuais e à facilidade de obter medidas, principalmente por dispensar o preparo de amostras.

Até o momento, não foi encontrada nenhum indício de vida na superfície marciana [4], porém os métodos empregados não eram suficientemente acurados para tal. A espectroscopia Raman pode ser uma alternativa devido à sua sensibilidade a moléculas orgânicas, permitindo mensurar compostos biológicos, além do estudo mineralógico essencial para a compreensão das condições geológicas e climáticas do planeta no passado. Caso haja ou tenha havido vida nesses ambientes, é esperado encontrar moléculas características de organismos vivos. Em nosso trabalho, demos ênfase a pigmentos biológicos [5], os quais são comumente utilizados por microorganismos e plantas terrestres como estratégia de bloqueio de radiação eletromagnética. A superfície marciana, devido à sua atmosfera rarefeita, apresenta fluxo de radiação solar, em especial na faixa UV do espectro, muito superior ao terrestre, representando um importante desafio para organismos expostos na superfície. Extrapolando o conhecimento que temos de microorganismos resistentes a radiação na Terra, é esperado que hipotéticos microorganismos marcianos também sejam pigmentados, tanto para fotoproteção quanto para fotossíntese.

Verificamos a possibilidade de detecção de pigmentos biológicos em condições semelhantes às encontradas em Marte. Utilizamos como substrato diferentes materiais, em especial solo simulante de Marte (JSC-1), bem como óxidos metálicos. Nesses substratos foram dispersas as moléculas de interesse, em diferentes condições, sendo apresentados assim os limites de detectabilidade pela presente técnica. Devido aos pigmentos biológicos terem forte absorção na faixa do visível foi possível utilizar o fenômeno de Raman ressonante para intensificar o sinal das amostras, mostrando a necessidade de diferentes linhas laser nas futuras missões a Marte.

Como o stress radiativo e oxidativo na superfície marciana podem rapidamente degradar essas moléculas, verificamos a variação na detectabilidade antes e após irradiação UV, na ausência e presença de compostos oxidantes, conforme se acredita estarem presentes no solo marciano.

Conclui-se que a espectroscopia Raman representa uma técnica robusta tanto para estudos mineralógicos quanto de prospecção de biomoléculas em missões planetárias, requerendo praticamente nenhuma preparação de amostra e consumindo pouca energia em comparação aos complexos experimentos de química úmida e/ou espectrometria de massa. Salientamos a importância dos pigmentos biológicos fotoprotetores como indicadores da presença de vida na superfície e, para sua detecção, a utilização do fenômeno de Raman ressonante, para o qual será necessária mais de uma linha laser.

Referências

1. “Scientific Results of the Viking Project”, *J. Geophys. Res.* 1977, **82**(28)
2. Wang A, Haskin LA, Lane AL, Wdowiak TJ, Squyres SW, Wilson RJ, Hovland LE, Manatt KS, Raouf N, Smith CD. *J. Geophys. Res.* 2003, **108**(E1): 5005
3. Jehlicka, J, Edwards, HGM, Vitek, P. *Planet. Space Sci.* 2009, **57**: 606–613
4. Navarro-González, R, Rainey, FA, Molina, P. *et al Science* 2003, **302**(5647): 1018-1021
5. Vitek, P, Osterrothova, K, Jehlicka, J. *Planet. Space Sci.* 2009, **57** (2009) 454–459

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Caracterização mineralógica rápida de meteoritos por espectroscopia Raman

Douglas Galante^{1*}, Fabio Rodrigues², Maria Elizabeth Zucolotto³, Eduardo Janot-Pacheco¹

¹Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas / USP – Rua do Matão, 1226 – Cidade Universitária, São Paulo – SP CEP 05508-090

²Instituto de Química / USP – Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Butantã, São Paulo – SP CEP 05508-900

³Departamento de Geologia e Paleontologia - Museu Nacional / UFRJ – Quinta da Boa Vista, Rio de Janeiro – RJ CEP 20940-040

*douglas@astro.iag.usp.br

Meteoritos são corpos do Sistema Solar com origens diversas. Eles podem ser antigos com mais de 4 bilhões de anos, formados durante a fase de condensação da nuvem que deu origem ao Sistema, guardando assim informações de sua química primordial, ou podem ser modernos, com algumas dezenas de milhões de anos, sendo formados por processos de colisão e ejeção de planetas, especialmente de Marte e da Lua, pela proximidade com a Terra. O estudo desses pequenos corpos do Sistema Solar permite conhecer as condições existentes na formação do sistema solar e em seu trajeto até a Terra, durante o qual sofrem alterações pela irradiação eletromagnética e particulada, de raios cósmicos e vento solar. Meteoritos tendo origem planetária podem mesmo ter carregado as moléculas orgânicas necessárias para a origem da vida na Terra [1], ou ainda, no caso extremo, organismos vivos em estado vegetativo, em um processo conhecido como panspermia [2].

No presente trabalho fizemos a caracterização mineralógica de amostras do meteorito Campos Sales [3], proveniente de uma queda no Ceará em 1991. Esse é um meteorito condritico, resultado da agregação de grãos minerais originários da condensação da nuvem primordial, os quais foram fundidos pela radiação intensa do Sol jovem. Os estudos foram feitos utilizando-se espectroscopia micro-Raman, permitindo identificar as diversas fases minerais, em especial mensurar a proporção forsterita (Mg_2SiO_4) - faialita (Fe_2SiO_4) na composição de olivinas. Essa medida é importante para restringir a região de formação do meteorito, bem como sua idade. Na figura 1 é apresentada uma região do meteorito vista sob microscopia ótica e o respectivo espectro Raman onde se podem observar os picos característicos das olivinas.

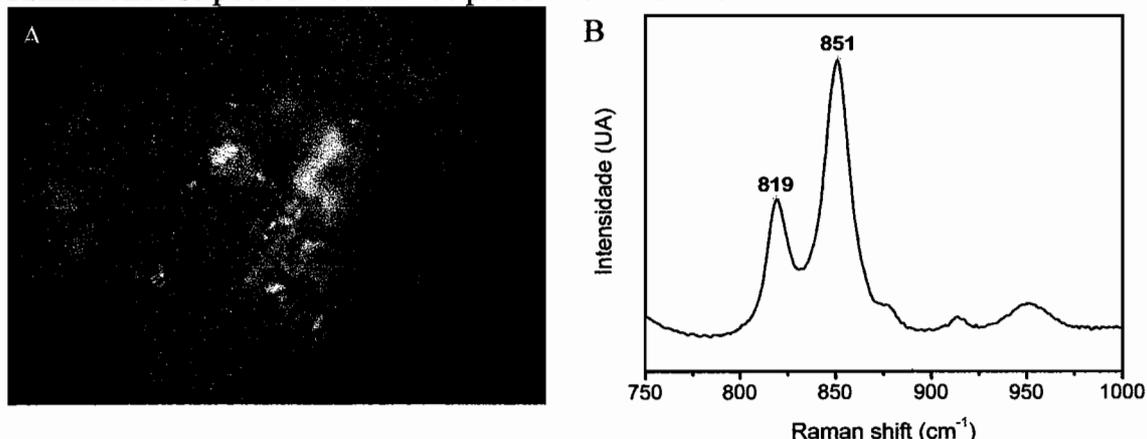


Fig 1: Imagem de olivina no meteorito Campos Sales com 50X de aumento (A) e respectivo espectro Raman (B).

A utilização de espectroscopia Raman representa uma técnica alternativa às tradicionais análises de raio-X ou eletrônicas, permitindo rápida e precisa identificação dos minerais, sem danificação da amostra. No caso da proporção forsterita/faialita, os erros medidos são da ordem de 5%. Esse procedimento pode ser utilizado para todos os meteoritos da coleção do Museu Nacional (55 amostras), bem como para identificar e classificar centenas de amostras particulares e não catalogadas dispersas pelo país.

Referências

1. Flores, J; Ponnampuruma, C, Kaplan, IR; Moore, C. *Nature* 1970, **228** (5275): 923–926.
2. Clark, BC. *Origins Life Evol B* 2001, **31**(1-2): 185-197.
3. Scorzelli RB, Michel-Levy MC, Gilabert E, et al. *Meteorit Planet Sci* 1998, **33**(6): 1335-1337.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Determinação do tamanho de partículas em óxido de cério nanoestruturado por espectroscopia Raman

E. N. S. Muccillo^{1*}, E. C. C. Souza¹, R. Muccillo¹

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, R. do Matão, Trav. R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP (enavarro@usp.br)

Materiais óxidos policristalinos nanoestruturados apresentam uma vasta gama de aplicações em diversos setores, principalmente por suas propriedades otimizadas e/ou novas em decorrência do seu reduzido tamanho. Um dos principais problemas encontrados na caracterização desses materiais está relacionado com suas dimensões. Estudos recentes indicam que a espectroscopia Raman pode ser utilizada para a determinação do tamanho de partículas em materiais nanoestruturados [1-3].

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para investigar o comportamento do tamanho de partículas com a temperatura em óxido de cério nanoestruturado.

Pós nanométricos de CeO_2 foram sintetizados quimicamente pela técnica da precipitação homogênea. Detalhes do método de síntese podem ser encontrados em [4]. Os materiais sintetizados foram submetidos a tratamentos térmicos ao ar em temperaturas até 1100°C por 1 h. Medidas de espectroscopia Raman (Renishaw, Raman microscope 3000 system) foram feitas à temperatura ambiente entre 200 e 800 cm^{-1} utilizando a radiação excitante de 25 mW de um feixe laser de He-Ne de $\lambda=632,8\text{ nm}$. Para a calibração espectral foi utilizado padrão de Si.

A Fig. 1 mostra espectros Raman obtidos para algumas das amostras analisadas.

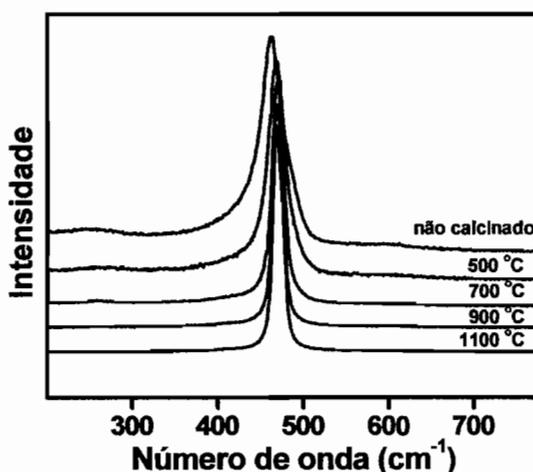


Figura 1: Espectros Raman de óxido de cério nanoestruturado antes e após tratamentos térmicos.

A única banda Raman detectada está relacionada com o modo F_{2g} da estrutura cúbica tipo fluorita do óxido de cério. Este modo Raman é visto como um modo simétrico de respiro dos átomos de oxigênio ao redor dos cátions [5]. A calcinação do material sintetizado produz uma mudança de posição na amplitude máxima deste modo para números de onda mais elevados.

Observa-se também redução na largura à meia-altura (Γ) desta banda com o aumento da temperatura, que está relacionada com aumento na simetria ou cristalinidade.

A Fig. 2 mostra a variação na largura à meia-altura com a temperatura de calcinação.

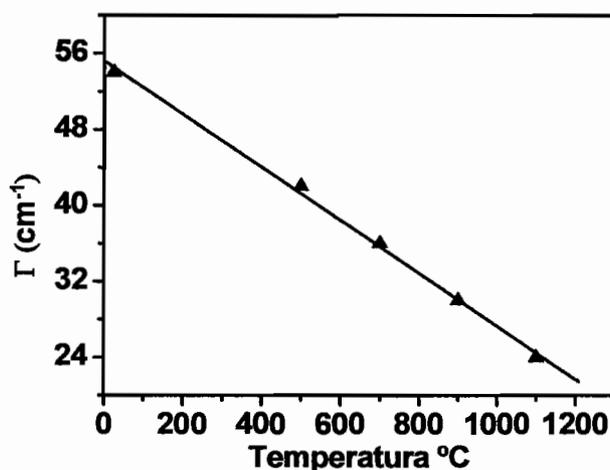


Figura 2: Variação da largura à meia-altura com a temperatura de tratamento térmico no óxido de cério nanoestruturado.

Observa-se uma diminuição na largura à meia-altura com o aumento na temperatura de tratamento térmico, indicando que este parâmetro varia de forma inversamente proporcional com o tamanho das partículas.

Weber [2] propôs que a relação entre Γ e o tamanho de partículas pode ser expresso pela equação: Γ (cm⁻¹) = 5 + 518/d (Å), sendo d o tamanho de partículas. De forma similar, Kosacki [3] sugeriu que o tamanho de grãos em filmes óxidos segue a relação: Γ (cm⁻¹) = 10 + 124.7/d_g, onde d_g é o tamanho médio de grão. Empregando essas equações obtém-se para o óxido de cério nanoestruturado sintetizado tratado termicamente a 700°C: 2 e 5 nm, respectivamente. Este valor é inferior ao obtido por microscopia eletrônica de transmissão (8 nm).

Este resultado indicado que especial atenção deve ser dada na interpretação dos resultados em óxidos nanoestruturados, uma vez que a largura à meia-altura pode estar relacionada, mas não necessariamente representar o tamanho de partículas.

- [1] G. Gouadec, P. Colomban, Prog. Crystal Growth & Charact. Mater. 53 (2007) 1.
- [2] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride, Phys. Rev. B48 (1993) 178.
- [3] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, Solid State Ionics 149 (2002) 99.
- [4] E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo, J. Alloys Compd. 473 (2009) 560.
- [5] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2435.

Caracterização de Água Confinada em Tecidos Biológicos por Espectroscopia Raman e Dinâmica Molecular

Erika Tiemi Sato¹, Luis Felipe das Chagas e Silva de Carvalho^{1,2}, Thais Conconi¹, Janete Dias Almeida², Herculano da Silva Martinho^{1*}.

*1 Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC – UFABC, Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP - CEP 09090-400
(herculano.martinho@ufabc.edu.br)*

*2 Departamento de Biociências e Diagnóstico Bucal, Faculdade de Odontologia de São José dos Campos – FOSJC, Av. Eng Francisco José Longo, 777, São José dos Campos - SP
CEP 12245-000*

A água faz parte da classe dos líquidos "anormais", o que já em si é paradoxal. A explicação de todas estas propriedades específicas da água só é possível levando em conta as interações entre as moléculas, denominadas ligações de hidrogênio. Em muitos sistemas biológicos a água encontra-se confinada em regiões hidrofílicas e/ou hidrofóbicas específicas. Por esta razão, vários estudos recentes têm se preocupado em estudar o comportamento da água confinada. Ela é encontrada muito facilmente na natureza em materiais porosos e granulares e também dentro e ao redor de estruturas supramoleculares, géis e macromoléculas. As propriedades físicas e o estado da água confinada podem sofrer grande variação dependendo das características moleculares da superfície da cavidade, das dimensões do confinamento, da temperatura e da pressão. Tais propriedades refletem nas alterações conformacionais da estrutura da água.

Neste trabalho procuramos avaliar o tipo de organização estrutural da água confinada em tecidos biológicos. Como o nível de estruturação da água é capaz de influenciar a grande maioria das propriedades físicas e químicas dos tecidos objetivamos sondar se a mesma é capaz de estruturar-se de modo diferenciado em tecidos saudáveis e patológicos. Escolhemos como objeto de estudo amostras de tecidos provenientes de mucosa bucal normal (MN – 6 pacientes) e com hiperplasia fibrosa inflamatória (HFI – 6 pacientes). A técnica de espectroscopia FT-Raman foi utilizada como meio de acessar experimentalmente estas informações. Os resultados foram interpretados com ajuda de simulações de dinâmica molecular e testes estatísticos. A região espectral entre 2800 e 3600 cm^{-1} foi deconvoluída nas 7 bandas em 2854, 2885, 2934, 2991, 3071, 3220 e 3362 cm^{-1} para o tecido normal e 2843, 2887, 2937, 2977, 3060, 3221 e 3387 cm^{-1} para o tecido inflamatório, com o auxílio do software FITYK. Realizamos ainda um conjunto de simulações de dinâmica molecular para várias estruturas de água, $(\text{H}_2\text{O})_n$, sendo $n = 2-8$: $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$, $(\text{H}_2\text{O})_5$ -cyclic, $(\text{H}_2\text{O})_5$ -C₂, $(\text{H}_2\text{O})_6$ -cyclic, $(\text{H}_2\text{O})_6$ -cage, $(\text{H}_2\text{O})_6$ -prism, $(\text{H}_2\text{O})_7$ -low, $(\text{H}_2\text{O})_7$ -nxt, $(\text{H}_2\text{O})_8$ -D₂d, $(\text{H}_2\text{O})_8$ -S₄, tendo por base o trabalho [1].

Observando-se detalhadamente os modos vibracionais experimentais pôde-se verificar que as bandas em 3220 cm^{-1} e 3362 cm^{-1} referem-se a modos vibracionais específicos das ligações O–H nas estruturas $(\text{H}_2\text{O})_8$ -D₂S₄ e $(\text{H}_2\text{O})_7$ nxt, respectivamente, para as amostras normais; as bandas 3221 cm^{-1} e 3387 cm^{-1} referem-se a modos vibracionais das ligações O–H nas estruturas $(\text{H}_2\text{O})_8$ -D₂S₄ e $(\text{H}_2\text{O})_7$ low, respectivamente, para as amostras de tecido inflamatório. Realizando-se a análise estatística ANOVA ($p=0,05$), observou-se que os picos em torno de 3220 e 3221 cm^{-1} não apresentaram diferença estatística significativa entre MN e HFI. Já para os picos 3362 e 3387 cm^{-1} , as amostras de MN e HFI são diferentes ao nível de

0,05. Neste último caso, foi observada uma mudança importante em relação à organização estrutural da molécula de água, que muda de uma conformação $(\text{H}_2\text{O})_7$ nxt para $(\text{H}_2\text{O})_7$ low para o HFI. Nesse sentido, pôde-se concluir que existem alterações nas amostras avaliadas nestas regiões de alta frequência, relacionadas à organização estrutural da água. Isso consiste numa importante informação para o entendimento do processo inflamatório do ponto de vista bio-físico-químico e fisiológico.

[1] CYBULSKI, H.; SADLEJ, J. On the calculations of the vibrational Raman spectra of small water clusters. **Chemical Physics**, v.342, p.163–172, 2007.

Evolução dos espectros Raman para grafenos de uma, poucas e muitas camadas com o aumento da desordem

E. H. Martins Ferreira¹, M. M. Lucchese², F. Stavale¹, R. B. Capaz³, C. A. Achete^{1,4}, A. Jorio^{1,5}

¹*Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Duque de Caxias, RJ, 25250-020, Brazil.*
(ehferreira@inmetro.gov.br)

²*Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Pampa, Bagé, Rio Grande do Sul, Brazil*

³*Inst. Física, Univ. Federal do Rio de Janeiro, Cx. Postal 68528, Rio de Janeiro, 21941-972, RJ, Brazil.*

⁴*Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Univ. Federal do Rio de Janeiro, Cx. Postal 68505, Rio de Janeiro, 21945-970, RJ, Brazil*

⁵*Dept. de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 30123-970, Brazil*

Usamos o espalhamento Raman para estudar grafenos de uma e mais camadas bombardeados por íons de argônio de baixa energia (90 eV). A evolução da razão entre as intensidades da banda G (1585 cm^{-1}) e da banda de defeitos D (1345 cm^{-1}) com a dose iônica (ou equivalentemente, com a separação média entre defeitos) é determinada de forma precisa para um grafeno de camada única (vide Fig.1), fornecendo um método espectroscópico para quantificar o número de defeitos em grafenos. Essa evolução pode ser ajustada por um modelo fenomenológico que está, conceitualmente, de acordo com a bem conhecida trajetória de amorfização para materiais grafiticos, mas que difere substancialmente da amplamente usada relação de Tuinstra-Koenig. Nosso modelo mais exato permite extrair o comprimento de relaxação para o processo de espalhamento Raman induzido pela desordem, que é $\ell = 2\text{ nm}$ para a excitação com o laser de comprimento de onda $\lambda = 514\text{ nm}$. Comparamos também as mudanças nos espectros Raman para grafenos com diferentes números de camadas à medida que aumentamos a desordem induzida pelo bombardeio de íons.

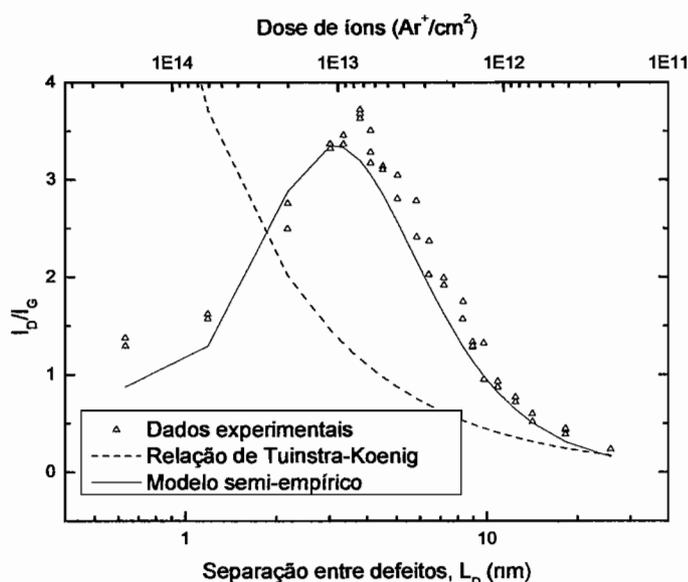


Fig. 1 – Relative Raman intensities of D and G bands with increasing disorder.

Caracterização espectroscópica de nanotubos de carbono e sua influência na fotodegradação do corante verde de Janus

Fabiana Inoue (PG)^{1*}, Paola Corio (PQ)¹

¹ *Laboratório de Espectroscopia Molecular - HANS STAMMEREICH*

Instituto de Química da USP – Depto de Química Fundamental, Caixa Postal 26.077, 05513-970, São Paulo/SP (fabianainoue@usp.br).

Os nanotubos de carbono (CNT) têm atraído muita atenção da comunidade científica, desde a sua descoberta por Iijima em 1991¹, devido às suas excepcionais propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas. Recentemente, os CNT têm sido empregados em questões ambientais, no que diz respeito à degradação de poluentes em sistemas aquosos. Estudos estão sendo feitos a fim de observar o efeito dos CNT na adsorção e atividade fotocatalítica do TiO₂ em suspensão para a degradação de poluentes aquosos.^{2,3}

A espectroscopia Raman é uma das ferramentas mais poderosas para a caracterização de CNT, pois não necessita de preparação de amostra, é uma análise não destrutiva e a aquisição dos espectros é rápida.⁴

O objetivo deste trabalho foi investigar os diferentes efeitos que os MWNT (nanotubos de carbono de paredes múltiplas – Multi Walled Carbon Nanotubes) causam na atividade fotocatalítica do TiO₂.

Estudos da degradação fotocatalítica do corante verde de Janus foram realizados utilizando-se, juntamente com o TiO₂, dois tipos de MWNT, designados de MWNT_UFMG e MWNT_Ctube, funcionalizados através da oxidação com ácido nítrico concentrado (54%).

Os espectros Raman para radiação excitante 633 nm e as imagens MEV são apresentados na Figura 1. Os espectros foram obtidos em quatro pontos diferentes das amostras a fim de certificar a homogeneidade das mesmas. As imagens MEV revelaram que após o tratamento com ácido foram eliminadas as impurezas presentes na pristina (resíduos de catalisador, carbono amorfo e outros materiais grafiticos), porém os CNT passaram a apresentar uma estrutura mais defeituosa, menos definida e com comprimento dos tubos menores. Apesar disso, a sua integridade permaneceu a mesma como pode ser observado através dos espectros Raman.

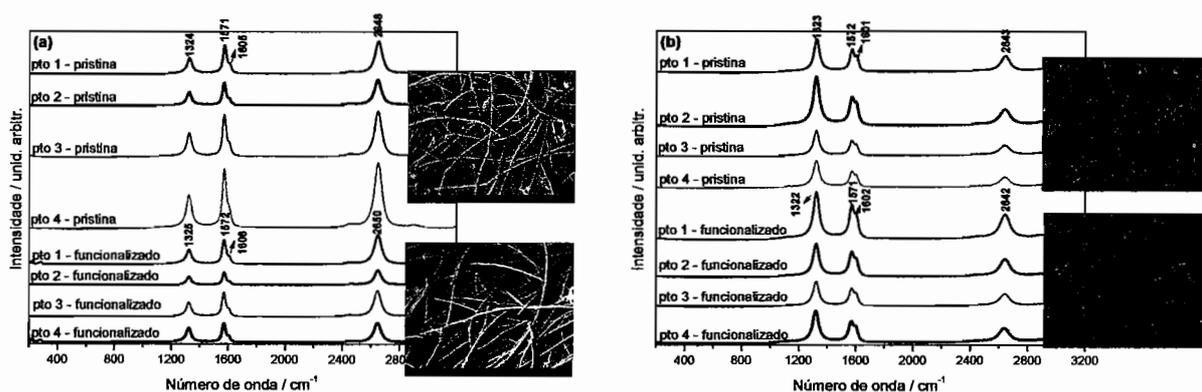


Figura 1 - Espectros Raman obtidos em vários pontos da amostra de (a) MWNT_UFMG e (b) MWNT_Ctube como comprado e funcionalizado na radiação excitante 633 nm.

Na amostra de MWNT_UFMG (a), as bandas em 1571 e 1572 cm⁻¹ correspondentes à pristina e funcionalizado respectivamente são atribuídas aos modos de vibração tangencial das

ligações C-C, chamadas de bandas-G, com um ombro aparecendo em frequências acima de 1600 cm^{-1} . As bandas em 1324 e 1325 cm^{-1} correspondem à banda de desordem, banda-D, que se refere à quebra de simetria dos nanotubos causados pelos defeitos ou pela presença de carbono amorfo. O espalhamento Raman correspondente às harmônicas é observado em 2648 e 2650 cm^{-1} para a pristina e funcionalizado respectivamente, designados de banda-G' que correspondem à primeira harmônica da banda-D. Para a amostra MWNT_Ctube (b), os modos de vibração característicos dos nanotubos, bandas-D e bandas-G, não deslocaram significativamente em comparação às amostras MWNT_UFMG. Apenas foi observado mudanças nas intensidades relativas dessas bandas.

Os estudos realizados na fotodegradação do corante verde de Janus utilizando os CNT mostraram, através dos espectros de absorção UV-Vis, que as duas amostras de MWNT apresentaram comportamento distintos em relação à cinética de degradação. O MWNT_Ctube apresentou uma maior velocidade de degradação do que o MWNT_UFMG. Este comportamento pode estar, em parte, relacionado à presença de defeitos nos nanotubos, já que a intensidade relativa da banda-D do MWNT_Ctube é maior.

Nas etapas futuras estão previstas estudar a aplicabilidade dos SWNT na atividade fotocatalítica do TiO_2 e compará-los com os resultados obtidos com os MWNT, fazendo uma investigação criteriosa sobre os motivos que levam esses materiais terem comportamentos distintos e expandir o estudo da fotocatalise para ambientes eletroquímicos, os chamados processos fotoeletrocatalíticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CNPq pelas bolsas de doutorado (FI) e pesquisa (PC) e à FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- ¹ S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- ² Y. Yu, J. C. Yu, C. Y. Chan, Y. K. Che, J. C. Zhao, L. Ding, W. K. Ge, P. K. Wong, Appl. Catal. B-Environ. 61 (2005) 1.
- ³ Y. Yu, J. C. Yu, J. G. You, Y. C. Kwok, Y. K. Che, J. C. Zhao, L. Ding, W. K. Ge, P. K. Wong, Appl. Catal A-Gen. 289 (2005) 186.
- ⁴ P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Appl. Catal. A-Gen. 253 (2003) 337.

Medidas simultâneas de transporte elétrico e espectroscopia Raman a altos campos magnéticos e baixas temperaturas

Fábio M. Ardito^{1*}, Eduardo G. M. da Silva¹, Juan Carlos P. Campoy^{1,2}

¹ Instituto de Física “Gleb Wataghin” UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brasil

² Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, C.P. 110, 36301-160, São João del Rei, MG, Brasil

(ardito@ifi.unicamp.br)

Neste trabalho, mostraremos um sistema capaz de caracterizar propriedades de transporte elétrico (resistividade e efeito Hall) em altos campos magnéticos e baixas temperaturas simultaneamente à obtenção de espectros Raman. Com este sistema podemos estudar com detalhes as relações entre fônons e transporte eletrônico.

Para tanto, foram adquiridos uma fonte de corrente 6221, um nanovoltímetro 2182A e um switch 7005, todos do fabricante Keithley. Estes equipamentos foram então integrados através de uma interface GPIB e de um software escrito em LabView.

Partimos para a instalação da fiação elétrica nos criostatos ópticos disponíveis no GPOMS/DEQ/IFGW/UNICAMP, um modelo SVT-300 e o outro SOM-10, ambos do fabricante Janis. A impedância da fiação é de $16,0 \pm 0,5 \Omega$. Foi também fabricado um hub eletricamente blindado responsável por dividir os sinais do criostato de modo a tornar possível o uso do Switch.

A integração por software resultou num sistema automatizado, capaz de realizar medidas de resistividade e efeito Hall através do método de van der Pauw, além do método convencional para determinação de resistividade. Através de um controlador de temperatura Lakeshore C340, o software é capaz de gerenciar todas as medições em função de temperatura de forma automatizada.

A figura 1 mostra um teste de estabilidade do sistema, no qual foram tomadas cerca de 500 medidas de resistividade de um filme fino de níquel de 300 nm de espessura. O desvio padrão é de aproximadamente quatro ordens de grandeza menor que a resistividade, mostrando o excelente desempenho do nosso sistema.

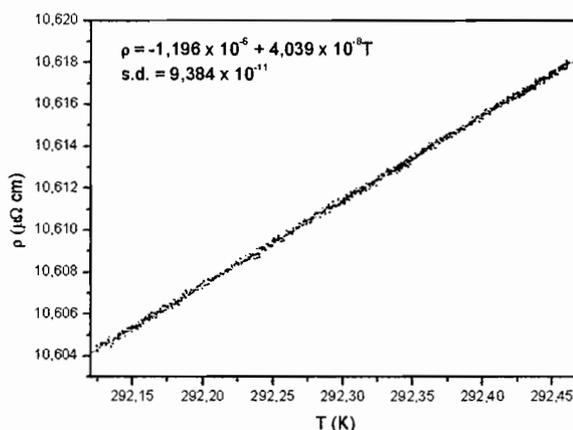


Figura 1 – Teste de estabilidade e ruído de medidas elétricas em um filme de níquel de 300 nm de espessura

Este sistema permitirá investigações de transições de fase eletrônicas que ocorrem simultaneamente à renormalização do espectro Raman fonônico ou eletrônico, induzidas pelo campo magnético externo ou variações de temperatura. Tais transições são frequentemente encontradas em sistemas de elétrons fortemente correlacionados, como supercondutores, óxidos magnéticos, intermetálicos, etc, abrindo uma linha de pesquisa até então pouco explorada.

Estudo das propriedades vibracionais por espectroscopia Raman de nanopartículas de SnO₂ dopadas com Ni

F. H. Aragón¹, J. A. H. Coaquira^{1,*}, S. W. da Silva, P. Hidalgo², D. Gouvêa², P. C. Moraes¹

¹ Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília DF 70910-900, Brazil. (coaquira@unb.br)

² Departamento de Metalurgia e Engenharia de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo SP 05508-900, Brazil.

Na atualidade o semicondutor de SnO₂ dopado com metais de transição, vem sendo pesquisado intensamente devido a suas variadas aplicações tecnológicas. Nanopartículas de SnO₂ dopada com concentrações variadas de Ni foram sintetizadas pelo método de polímeros precursores [1]. Neste trabalho apresentamos o estudo das propriedades estruturais e vibracionais de amostras com dopagem inferiores a 10mol%. Amostras de fase cristalina única e de estrutura tetragonal (tipo rutilo) foram indentificadas através dos difratogramas de raios X. Com o uso do método de refinamento de Rietveld foi obtida a evolução decrescente do tamanho cristalino médio quando a concentração de dopante é aumentada. Estes resultados foram corroborados pela análise de imagens de microscopia eletrônica.

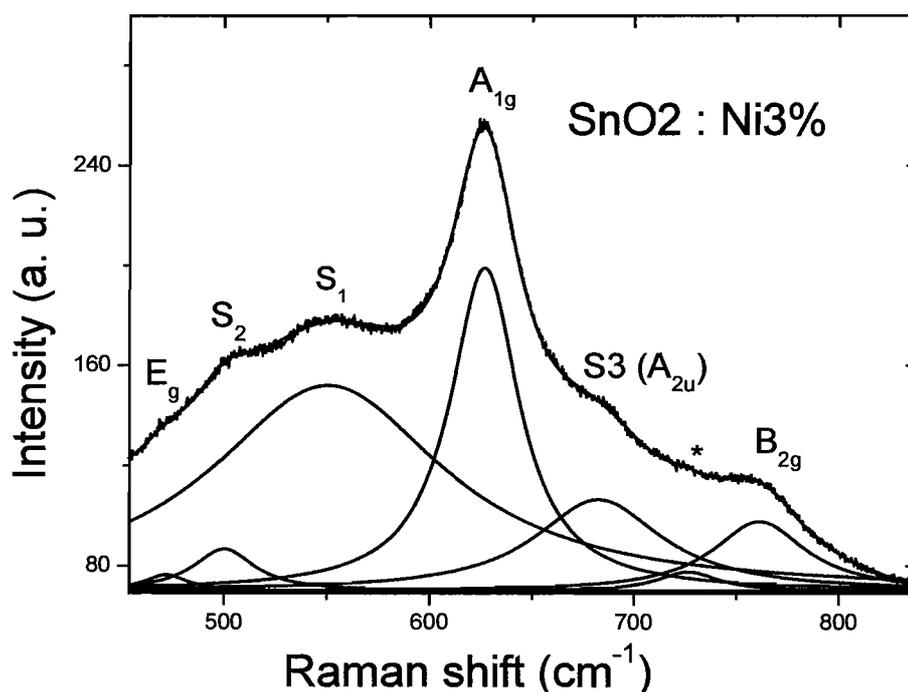


Figura 1. Espectro Raman obtido à temperatura ambiente para a amostra SnO₂ dopada com 3mol% de Ni. O espectro foi ajustado usando as diferentes componentes indicadas no gráfico.

O estudo das propriedades vibracionais foi feito via espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos utilizando uma fonte de laser de Ar e trabalhando com o comprimento de onda de 514,5 nm à temperatura ambiente e na faixa de 200 a 1000 cm⁻¹. Como pode-se observar na figura 1, a análise dos espectros indicam a presença de modos

vibracionais compatíveis com a estrutura rutilo (A_{1g} , E_g , B_{2g}). Além desses modos foram observados tres outras bandas (S1, S2, S3) na região de 475 a 775 cm^{-1} , as que foram atribuídas à desordem que acontece na superfície da nanopartícula [2].

Foi indentificado um pico na faixa de 708 a 731 cm^{-1} cuja posição depende da concentração de dopante e o qual parece ser compatível com o modo de vibração local dos íons de Ni que substituem íons de Sn^{+4} na matriz SnO_2 . O pico de maior intensidade (A_{1g}) mostra um deslocamento na direção de frequências menores quando a quantidade de Ni é incrementada. Além disso, a largura a meia altura (FWHM) mostra um crescimento linear na faixa de concentrações de Ni estudada.

[1] P. Hidalgo, R. H. R. Castro, A. C. V. Coelho and D. Gouvêa, *Chem. Mater.* **17**, 4149 (2005).

[2] A Diéguez, A Romano-Rodriguez, A Vilà, and J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* **90**, 3 (2001).

Espectroscopia Raman em cristais de L-isoleucina submetidos a altas pressões

G.P. De Sousa^{*1}, C. Luz-Lima¹, A.S. Sabino¹, P.T.C. Freire¹, F.E.A. Melo¹, J. Mendes Filho¹

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil (gardenia@fisica.ufc.br).

Os aminoácidos são as unidades básicas formadoras das proteínas. Os mais simples entre eles são os alifáticos (glicina, L-alanina, L-valina, L-leucina e L-isoleucina). A glicina apresenta um comportamento complexo quando submetida a altas pressões [1]. Cristais de L-alanina, de L-valina e de L-leucina também foram investigados sob condições de altas pressões e em todos eles foram observadas anomalias nos seus espectros Raman. Tais anomalias foram associadas a mudanças conformacionais das moléculas na célula unitária ou a transições de fase sólido-sólido sofridas pelo cristal [2-4]. Neste trabalho nós apresentamos os espectros Raman de um cristal de L-isoleucina para valores de pressão entre 0 e 7,5 GPa. Nesse estudo foi possível observar algumas modificações nas bandas associadas à vibrações do tipo *rocking* das unidades NH₃ e CO₂ bem como nos modos internos para valores de pressão em torno de 2,3 e 5,0 GPa. Estas modificações foram correlacionadas com mudanças conformacionais da molécula ou com transições de fase do tipo sólido-sólido sofridas pelo material. Em ambos os casos as mudanças devem envolver as ligações de hidrogênio, uma vez que as bandas associadas às vibrações do tipo *rocking* das unidades NH₃ e CO₂ sofrem modificações.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

-
- [1] E. V. Boldyreva, Crystalline amino acids. In *Models, Mysteries, and Magic of Molecules*; J.C.A.Boeyens, J.F. Ogilvie, Eds. Springer-Verlag: New York, 2007; pp. 169 – 194.
[2] A. M. R. Teixeira, P. T. C. Freire, A. J. D. Moreno, J. M. Sasaki, A. P. Ayala, J. M. Filho, F. E. A. Melo, Sol. State Commun. 2000, **116**, 405.
[3] J. H. Silva, V. Lemos, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. M. Filho, J. A. Lima Jr., P. S. Pizani, phys. stat. sol. (b) 2009, **246**, 553.
[4] P. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, V. Lemos, J. M. Filho, P. S. Pizani, D. Z. Rossatto, J. Raman Spectrosc. 2009, **40**, 46.

Propriedades Vibracionais e Estruturais de Cristais de Rutina por Espectroscopias Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier

*Gusmão, G.O.M¹; Bento, R.R.F¹; J.L.B. Faria¹; Da Silva, L. E¹; F.M. Almeida¹; Paulo T. C. Freire²; Maria C. F. Oliveira²; Alexandre Magno R. Teixeira³.

¹Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física e Departamento de Química (gustavomeiragusmao@hotmail.com); ²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física; ³ Universidade Regional do Cariri, Departamento de Ciências Naturais;

A rutina é um flavonol glicosídico pertencente a uma importante classe de flavonóides, sendo extensamente encontrados na natureza. O fruto do faveiro (*Dimorphandra mollis* Benth., uma espécie nativa brasileira) é uma das fontes para a extração em escala industrial da rutina. Pesquisas com flavonóides dentre eles a rutina tem sido o objeto de estudos bioquímico farmacológico e toxicológico de laboratórios de Biofármacos há diversos anos. Nesses estudos tem-se verificado os efeitos de flavonóides no metabolismo lipídico, osteoporose, diabetes, câncer, dentre outros [1]. Nas pesquisas de bioquímica toxicológica vários são os enfoques realizados tais como análises dos parâmetros sanguíneos hematológicos e bioquímicos, histopatologia, mutagenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade sendo um deles o efeito das substâncias teste sobre parâmetros sanguíneos o avaliado nesse estudo [2]. Cristais de rutina foram analisados por espectroscopias FT-Raman e FT-IR com o objetivo de se identificar os modos normais de vibração deste material. Com o auxílio de cálculos ab initio foi possível fornecer-se uma identificação bastante aproximada dos modos normais de vibração do material como observado pelas duas técnicas experimentais, similarmente ao que já foi realizado com diversas substâncias orgânicas. Entre estas vibrações destacam-se aquelas observadas na região espectral entre 2899 e 2939 cm^{-1} de altas intensidades. Acima de 2829 cm^{-1} foram identificadas bandas associadas a diversas torções de sub-unidades das moléculas de rutina.

Referências:

[1] Martínez-Flórez, S.J. et AL. Los Flavonóides: Propiedades y Acciones Antioxidantes. *Nutricion Hospitalaria*, v.6, p.271-278, 2002.

[2] Singleton, V.L. Flavonoids. Ln__ : Childester, C.O.; Mrak, E.M.; Stewart, GF. (Eds). *Advances in Food Research*, New York: Academic Press, 1981, p.149-242.

Uso da β -ciclodextrina para obtenção de complexos de inclusão com carotenos

Harlem V. Castro^{1*}, Vanessa E. de Oliveira¹ e Luiz Fernando C. de Oliveira¹
¹ Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química,
Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brasil
(harlemcastro@ice.ufjf.br)

As ciclodextrinas (CDs) são carboidratos complexos compostos de unidades de glicose (α -D-glucopiranosose) unidas por ligações glicosídicas tipo α -1,4 e são capazes de complexar com uma variedade de moléculas, especialmente apolares. Isso porque o interior da cavidade é relativamente apolar quando comparado com a água [1].

A habilidade das ciclodextrinas (puras) e seus derivados para formar complexos de inclusão com um grande número de moléculas orgânicas já é bem conhecido. O motivo estende-se pela propriedade exclusiva de ludibriar certas moléculas (hóspede) em suas cavidades moleculares (hospedeiro) e oferecer efeitos notáveis em importantes propriedades das substâncias complexadas sem a formação de ligações químicas e sem alterar suas estruturas. As CDs tem sido cada vez mais utilizadas em muitos tipos de trabalhos [2]

Associações de CDs com carotenos/carotenóides já foram publicados por alguns autores [3]. No entanto, nessas literaturas existem uma grande dificuldade sobre o processo de caracterização dos complexos de inclusão. Neste contexto a espectroscopia Raman emerge como a técnica interessante para o estudo dessas inclusões de carotenóides em ciclodextrinas, uma vez que sua sensibilidade para esse tipo de composto é expressiva.

Os carotenos apresentam bandas características atribuídas em três modos principais: estiramento C = C e C-C e deformação C-CH₃ denominado ν_1 , ν_2 e ν_3 , respectivamente [4]. Essas bandas são derivadas das vibrações de fase ν (C-C) da cadeia poliênica principal, sendo atribuída ao modo ν_1 localizada entre 1400 e 1600 cm⁻¹ e são altamente influenciadas pela modificação no ambiente quando ocorre a complexação com CDs.

A proposta deste estudo, consiste na utilização da β -ciclodextrina para obtenção de complexos de inclusão com quatro indicadores de carotenos (β -caroteno, licopeno, astaxantina e norbixina) para uma posterior investigação do comportamento do caroteno quando microencapsulado.

Um excesso de β -ciclodextrina hidratada (360 mg, Sigma) foi dissolvido em água deionizada (10 mL). Os respectivos carotenos foram adicionados à solução de β -CD e mantida em atmosfera de nitrogênio e agitação por cinco dias. O sistema foi mantido em ausência de luz para evitar algum tipo de degradação. O complexo resultante foi seco em alto vácuo para posterior acondicionamento. Este procedimento foi padrão para todos os carotenos.

Os espectros Raman obtidos com β -CD/caroteno mostraram bandas que correspondem ao caroteno equivalente, demonstrando que este foi encapsulado formando um complexo. No caso do complexo β -CD/licopeno a banda ν (C = C) sofre um forte deslocamento para 1523 cm⁻¹, ou seja, 14 cm⁻¹; para o complexo β -CD / β -caroteno, a banda ν (C = C) sofre também um forte deslocamento para 1517 cm⁻¹, ou seja, 8 cm⁻¹; para o complexo β -CD/astaxantina a banda ν (C = C) também apresenta deslocamento para 1515 ou seja 3cm⁻¹ e o complexo β -CD/norbixina da mesma forma sofre um forte deslocamento da banda ν (C = C) para 1517 cm⁻¹ (e um ombro em 1527), ou seja, 10 cm⁻¹ (Figura 1).

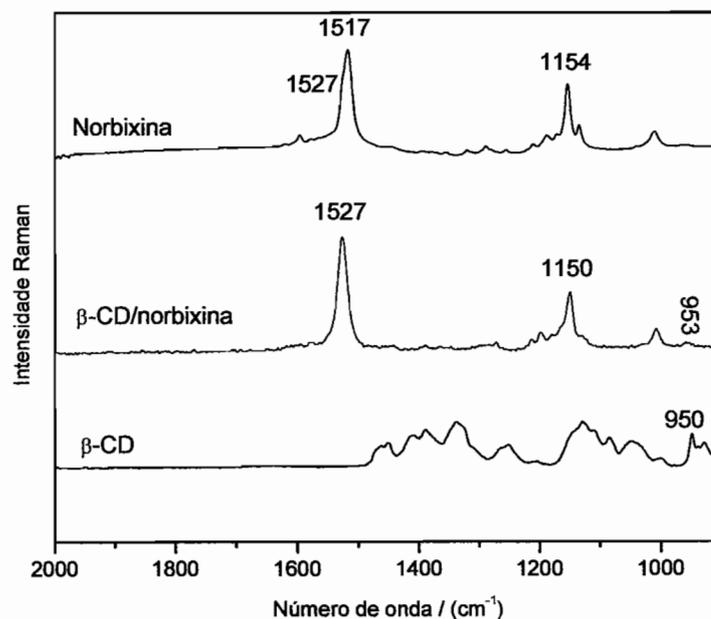


Figura 1. Espectro Raman do complexo β -CD/norbixina

Os espectros referentes aos outros carotenos apresentaram o mesmo perfil ao da figura 1, aparecendo como principal diferença os valores de deslocamento de onda. Além disso, espectros contendo o perfil da mistura física entre a β -CD/ e os respectivos carotenos mostraram o não deslocamento de banda.

Em específico para a norbixina, a principal banda ν (C = C) desloca 10 cm^{-1} (de 1517 para 1527 cm^{-1} na matriz), a banda teve um deslocamento para um elevado número de onda indicando que o movimento de vibração de ligações conjugadas são mais difíceis; enquanto banda ν (C-C)/ δ (CH) é deslocada para números de onda menores, que é atribuída a mudança conformacional da molécula[5]

Os deslocamentos observados para as vibrações ν (C = C) e ν (C-C) em sentidos opostos indicam que a interação do caroteno com a β -CD apresenta um menor grau de conjugação eletrônica na cadeia poliênica, tudo isso devido a uma mudança conformacional induzida pela complexação com molécula de ciclodextrina, que é, por sua vez, induzida pela forte interação intermolecular.

A compatibilidade dos carotenóides com a cavidade da β -ciclodextrina, o preenchimento da mesma e as características hidrofóbicas da molécula “hóspede” foram decisivos no deslocamento dos números de onda no espectro Raman. Essa característica deixou bem claro que o processo de complexão ocorreu, uma vez que as ciclodextrinas são inertes.

Referências:

- [1] T. Loftsson, M.E. Brewster, *J. Pharm. Sci.* 85 (1996) 1017.
- [2] V.T. D'souza, K.B. Lipkowitz, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1741
- [3] G.P. Blanch, M.L.R. del Castillo, M.M. Cajá, M. Pérez-Méndez, S. Sánchez-Cortés, *Food Chem.* 105 (2007) 1335.
- [4] J.C. Merlin, *Pure Appl. Spectros.* 57 (1985) 785. R. Baranski, M. Baranska, H. Schulz, *Planta* 222 (2005) 448. H. Schulz, M. Baranska, *Vib. Spec.* 43 (2007) 13.
- [5] G.P. Blanch, M.L.R. del Castillo, M.M. Cajá, M. Pérez-Méndez, S. Sánchez-Cortés, *Food Chem.* 105 (2007) 1335.

Síntese, estudos espectroscópicos e estruturais de complexos contendo o ânion barbiturato, a base nitrogenada 1,2-bis(4-piridil)etano e os íons metálicos Mn^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+}

Humberto Costa Garcia^{*1}(PG), Felipe Barra de Almeida¹(IC), Ronaldo Toledo Cunha¹(IC), Renata Diniz¹(PQ) e Luiz Fernando Cappa de Oliveira¹(PQ)

¹Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, Bairro Martelos, Juiz de Fora – MG, 36036-330 (betimquimica@yahoo.com.br)

Introdução

Durante muitos anos os químicos tentaram entender e interpretar a natureza da ligação química em nível puramente molecular. Entretanto, com o desenvolvimento da ciência nas últimas décadas verificou-se que muitos fenômenos presentes em sistemas químicos e biológicos ocorriam sem ao menos haver a quebra de uma ligação química. Como exemplo, podemos citar a dupla hélice do DNA, que interage entre si somente por fracas interações de hidrogênio que são desfeitas no processo de duplicação do material genético. Para um entendimento mais acurado desse e outros tipos de interações denominadas não-covalentes foi que se desenvolveu uma importante área da química que recebeu o sugestivo nome de química supramolecular. Dentre as interações não-covalentes que fazem parte desta nova ciência podemos citar as interações de hidrogênio, o empacotamento π , as forças de Van de Waals, dentre outras.

Dentro deste contexto fica nítida a importância de se tentar compreender como estas interações ocorrem. Por isso a síntese de novos compostos supramoleculares é de fundamental importância para o conhecimento de uma química dita como além da molécula. Para a síntese destes novos compostos supramoleculares surge o ácido barbitúrico (Figura 1), uma molécula interessante tanto por apresentar grupos doadores e receptores de prótons [1], quanto por suas propriedades foto-receptoras, ópticas e como material de partida na fabricação de medicamentos. Outro ligante utilizado neste trabalho foi o 1,2-bis(4-piridil)etano (BPE) (Figura 2), um ligante flexível muito utilizado na confecção de sistemas supramoleculares devido às suas propriedades, e também a facilidade de coordenação frente aos metais de transição.

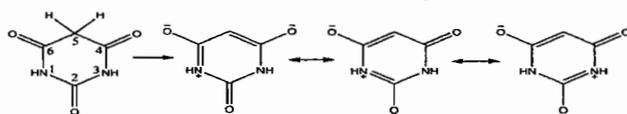


Figura 1. Ácido barbitúrico e suas estruturas de ressonância.

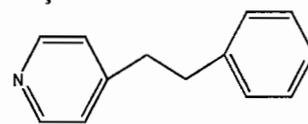


Figura 2. Ligante BPE.

Objetivo

O objetivo deste trabalho foi o de fazer um estudo espectroscópico e estrutural de complexos inéditos, obtidos a partir da reação entre o ácido barbitúrico, o ligante nitrogenado 1,2-bis(4-piridil)etano (BPE) com os íons metálicos Mn^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} .

Procedimento Experimental

A primeira síntese consistiu em três reações realizadas independentemente por um método denominado de difusão entre o ácido barbitúrico e o ligante bpe, com as soluções dos sais $MnSO_4$, $CoCl_2$ e $ZnSO_4$ respectivamente.

A segunda síntese realizada de modo solvotérmico (atingindo uma temperatura máxima de 120 °C) consistiu em uma reação entre o ácido barbitúrico, o BPE e o $CoCl_2$.

Discussão dos Resultados

Para a primeira síntese os resultados de análise elementar revelaram uma fórmula molecular mínima para os complexos igual a $MB_2BPE.9H_2O$ ($M = Mn^{2+}, Co^{2+}$ e Zn^{2+} e $B =$ ânion barbiturato). Confirmado através dos espectros Raman (Figura 3) com bandas em 1615 e 1018 cm^{-1} referentes ao ν_{CC}/ν_{CN} e ν_{anel} do ligante BPE, respectivamente. Para confirmação do ânion barbiturato foi observada uma importante banda de elevada intensidade em 684 cm^{-1} atribuída à respiração do anel [2].

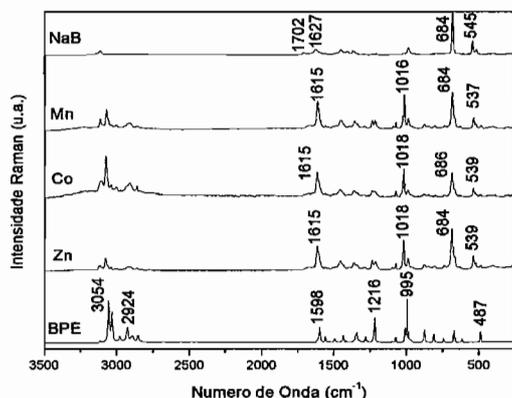


Figura 3. Espectros Raman dos complexos obtidos na primeira síntese.

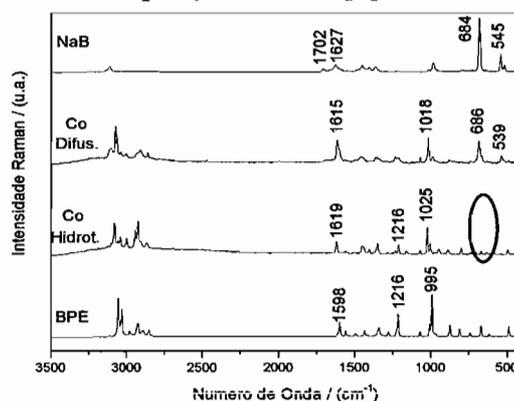


Figura 4. Espectro Raman do complexo Co(Hidrot) obtido na segunda síntese.

Para a segunda síntese o resultado de análise elementar revelou fórmula molecular mínima $Co_2Ma_2bpe.2H_2O$ (onde $Ma =$ ânion malonato). O intrigante desta síntese foi o aparecimento do ânion malonato na formação do complexo, ocasionado pela quebra da molécula do ácido barbitúrico e a liberação do ácido malônico e uréia. O espectro Raman (Figura 4) deste complexo foi muito conclusivo para esta afirmativa, onde se observa o desaparecimento da banda em torno de 684 cm^{-1} (em relação ao complexo de cobalto da síntese anterior), atribuída a respiração do anel do ânion barbiturato. Contudo, ainda se observam bandas em 1619 e 1025 cm^{-1} atribuídas ao ν_{CC}/ν_{CN} e ν_{anel} do ligante BPE, respectivamente. Para confirmação dos dados previamente obtidos através da espectroscopia Raman foi realizada difração de raios X desta amostra (Figura 5), observando-se inequivocamente a presença do ânion malonato coordenado ao sítio metálico, juntamente com o ligante BPE.

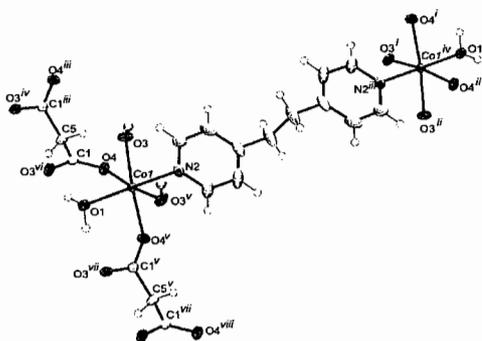


Figura 5. Representação ORTEP do complexo $Co_2Ma_2Bpe.2H_2O$ (4).

Conclusão

Este trabalho descreve a síntese de quatro novos complexos intitulados $MnB_2BPE.9H_2O$ (1), $CoB_2BPE.9H_2O$ (2), $ZnB_2BPE.9H_2O$ (3) e $Co_2Ma_2BPE.2H_2O$ (4). Para a estrutura (4) foi observado um fato inédito na literatura que foi a abertura do anel do ácido barbitúrico para a liberação do ânion malonato. E que a mistura de ligantes demonstra ser um fato que precisa ser mais bem compreendido e estudado sob o enfoque da química supramolecular.

[1] H.C. Garcia, R. Diniz, M.I. Yoshida and L.F.C. de Oliveira, *CrystEngComm*, 2009, 11, 881.

[2] L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, J.C. Rubim, *J. Raman Spectrosc.* 1991, 22, 485.

USO DE NANOBASTÕES DE PRATA COMO SUBSTRATOS SERS DE ALTO DESEMPENHO.

Jean Claudio S. Costa(PG)* e Paola Corio(PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748. São Paulo, SP. (jean-cla@iq.usp.br)

Introdução

Avanços recentes da espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS – *Surface-enhanced Raman Scattering*) expandiram os limites de detecção dessa técnica, abrindo possibilidades de aplicação da espectroscopia vibracional para análises nas escalas de nano, pico e femtogramas. Neste sentido, tem-se desenvolvido diferentes metodologias para a construção e otimização de substratos de ouro e prata nanoestruturados, com elevado desempenho SERS, visando estabelecer uma correlação entre morfologia, propriedades ópticas e o seu potencial para serem utilizadas em análises químicas¹.

Neste trabalho reportamos a preparação de nanobastões de prata e sua utilização como substrato SERS de alta *performace* no estudo de dois compostos de elevada relevância ambiental: 9-nitroantraceno, da classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), e o-etil-metilfosfonotioato, um herbicida da família dos organofosforados (Figura 1)



Figura 1. Fórmulas estruturais do (a) o-etil-metilfosfonotioato e (b) 9-nitroantraceno.

Buscar-se-á estabelecer correlações entre morfologia, composição química das nanoestruturas e os mecanismos de adsorção destas moléculas sobre o substrato metálico utilizando-se cálculos DFT (*Density functional theory*).

Resultados e discussão

Os procedimentos de síntese de nanobastões de prata foram baseados nos trabalhos de *Sanci et al.*². A Figura 2 mostra a caracterização morfológica e eletrônica das nanopartículas metálicas, importante para que se possa estabelecer uma correlação entre as propriedades ópticas, a forma e o desempenho destas nanoestruturas como substratos SERS-ativos.

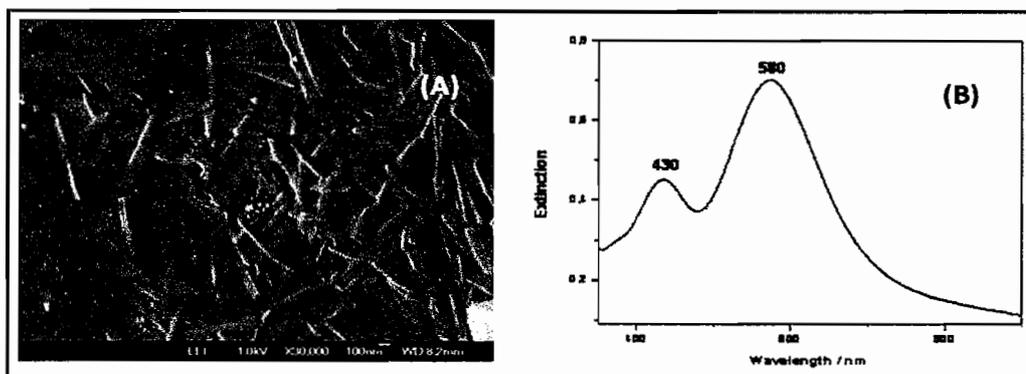


Figura 2. (A) Imagem SEM dos nanobastões de Ag obtida sobre suporte de grafite. (B) Espectro de extinção nanobastões de Ag a partir de solução aquosa.

Na Figura 2(A), observa-se que as nanopartículas possuem formato alongado. A distribuição de tamanho obtida é adequada para a obtenção de espectros SERS utilizando-se radiações excitantes nas regiões do visível e infravermelho próximo. O espectro de extinção, Figura 2(B), característico de nanobastões, mostra a formação de duas bandas plasmônicas as quais podem ser atribuídas, respectivamente, aos componentes transversais e longitudinais, confirmando a presença de partículas anisotrópicas³.

Na Figura 3 tem-se tanto os espectros SERS da solução dos dois compostos, o 9-nitroantraceno e o o-etil-metilfosfonotioato, quanto os espectros Raman dos respectivos sólido. Os espectros SERS foram obtidos a partir de suspensão de nanobastões de Ag (solução aquosa $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$).

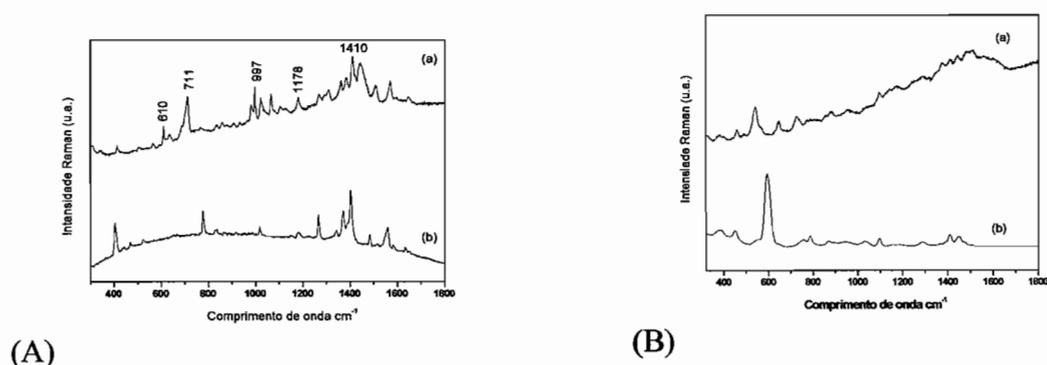


Figura 3. (A) Espectros (a) SERS do 9-nitroantraceno sobre nanobastões de Ag; e (b) Raman do HPA sólido. (B) Espectros (a) SERS do o-etil-metilfosfonotioato sobre nanobastões de Ag; (b) Raman do herbicida sólido. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$.

Pode-se observar nos espectros SERS boa relação sinal/ruído. Contudo, verificam-se variações significativas nas frequências e intensidades relativas dos modos vibracionais característicos dos dois analitos. Tais alterações são causadas pelo processo de adsorção dos compostos sobre as nanopartículas de Ag. No espectro do o-etil-metilfosfonotioato, observa-se a intensificação relativa do modo vibracional em torno de 548 cm^{-1} - a qual é atribuído ao estiramento $\nu(P = S)$. Isso sugere uma possível adsorção pelo átomo de enxofre do herbicida. No espectro SERS do 9-nitroantraceno, observa-se a intensificação relativa dos modos vibracionais em torno de $711, 997, 1178$ e 1410 cm^{-1} , os quais envolvem significativa contribuição do $\nu(NO_2)$, sugerindo uma possível adsorção pelo grupo nitro da molécula do HPA⁴.

Pode-se concluir assim, que o substrato formado por nanobastões de prata mostrou-se adequado para estudos vibracionais dos compostos estudados, mesmo em baixas concentrações.

Referências

- ¹ Pieczonka, N. P. W. e Aroca, R. F. *Chem. Soc. Rev.* (2008) 37, 946.
- ² Sanci, R. and Volkan, M. *Sensors and Actuators B* 139 (2009) 150-155.
- ³ Banholzar, M. J.; Millstone, J. E.; Qin, L. e Mirkin, C. A. *Chem. Soc. Rev.* (2008) 37, 885.
- ⁴ Costa, J. C. S.; Sant'Ana, A. C.; Corio, P.; Temperini, M. L. A.; Talanta, (2006) 70, 1011

The role of laser intensity and focusing on the confocal Raman spectra of defective graphene

Jerias A. Batista^{1,2*}, Eduardo B. Barros¹, Josué Mendes Filho¹, Antonio G. Souza Filho¹

¹*Departamento de Física, UFC, Campus do Pici, Fortaleza-CE;*

²*Departamento de Física, UFMA, Campus do Bacanga, São Luís-MA. E-mail:*

jerias@ufma.br

The involvement of many researchers in the study of graphene is motivated by several theoretical predictions concerning the unique properties of this material in nanometer scale, and especially by the experimental verification of many of them. Due to its excellent crystallinity, ballistic transport at room temperature and also on account of the fact that electrons can travel inside it as a massless particle, graphene has emerged as a very strategic material not only from the point of view of understanding the physics fundamentals but also from the perspectives of its applications in many different areas of science and industry. It has been shown that Raman spectroscopy is capable of probing structural and electronic properties of this material. By combining spectroscopic studies and sample imaging, the technique has been used as an efficient way to study chemical and electrical charge doping. In this work, we discuss some issues about the laser intensity and focusing on the confocal Raman spectra of graphene with defect. A remarkable finding was the observation that the Raman frequencies shifted while moving the focal position, as a result of sample heating, even for very low laser power. For instance, a redshift of 3 cm^{-1} in G' mode was measured for laser power at $44 \mu\text{W}$, and it increased to 17 cm^{-1} for 1 mW of power, as shown in the Figures below. These results show that it might be necessary to consider the light aberration effect in confocal Raman measurements of graphene. This may be critical for studying doped graphene since changes in peak intensities and frequencies can be interpreted as due to charge transfer process.

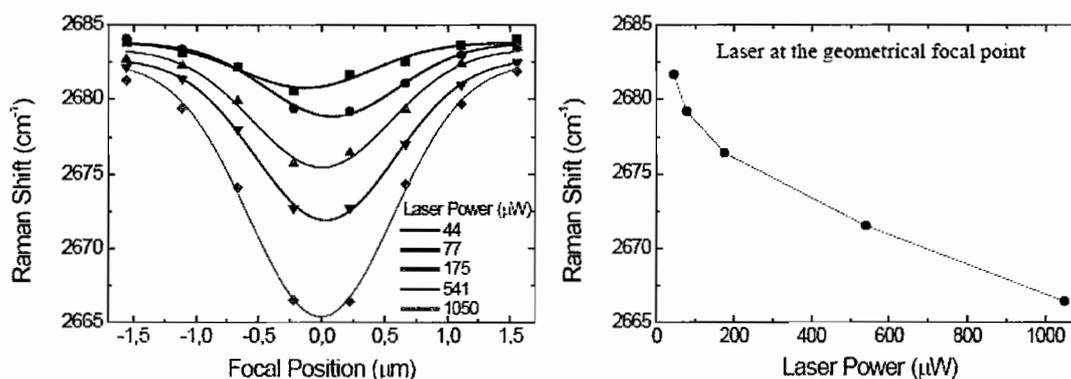


Figura 1. Deslocamento Raman da banda de segunda ordem G' do grafeno em função da posição focal.

Agradecimentos: CNPq, Rede de Pesquisa em Nanotubos de Carbono.

Referências:

- 1) K. S. Novoselov *et al.* Science , 666 (2004).
- 2) A. K. Geim *et al.* Nature Mat. , 183 (2007).
- 3) A. H. Castro Neto *et al.* Rev. Mod. Phys. , 109 (2009).
- 4) L. M. Malard *et al.* Phys. Rep. , 51 (2009).

Espectroscopia Raman como ferramenta para avaliação do nível de tensão em filmes de diamante depositados em substratos de metal duro

*Fernandes, J. A.¹; De Carli¹, F.; Brandão, L. E. V. S.¹; Pereira, A. S.^{1,3}; Balzaretti, N. M.^{1,2}

Laboratório de Atlas Pressões e Materiais Avançados – PGCIMAT – UFRGS¹

Instituto de Física – IF – UFRGS²

Escola de Engenharia – UFRGS³

(jmfarnandes@yahoo.com.br)

A deposição de filmes de diamantes sobre substrato de metal duro (WC-Co) utilizando a técnica de deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) vem sendo alvo de muitos estudos nas últimas décadas devido à possibilidade de aliar as propriedades ímpares do diamante à tenacidade do substrato [1-2]. A principal aplicação deste composto é na indústria de ferramentas de corte. Entretanto, a baixa adesão entre filme-substrato ainda dificulta a utilização dessa ferramenta em escala industrial. O principal motivo pela baixa adesão são os ataques químicos e deposição de intercadas realizados para impedir a migração do cobalto do metal duro para a superfície durante o processo de deposição [1, 2, 3].

O objetivo deste trabalho é verificar a influência de diferentes tratamentos químicos (Tab. 1) e deposição de intercadas em substratos de metal duro na microestrutura dos filmes de diamante CVD depositados sobre eles.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta bastante conveniente para analisar a qualidade do filme de diamante depositado, bem como, para analisar o nível de tensionamento interno dos filmes, provocado pelo grau de aderência à superfície do substrato. A Figura 1 mostra que foi depositado filme de diamante sobre todos os substratos investigados. As amostras Atq2_60 e Atq3_10 apresentam uma maior luminescência próxima ao pico do diamante em relação ao restante das amostras, o que possivelmente está ligado aos diferentes tipos de tratamentos superficiais utilizados.

O stress intrínseco dos filmes foi determinado através do deslocamento e alargamento do pico Raman do diamante, segundo modelo proposto por Grimsditch *et al* [4]. Como poder ser observado na Figura 2 as amostras Atq1 e Ti_120 apresentaram os maiores valores de stress em relação às amostras Atq2 e Atq3. Este mecanismo pode ter ocorrido devido à forte ligação entre substrato-filme, ocasionado um tensionamento na estrutura dos filmes.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios x (DRX) e testes instrumentados de dureza (*HIT*) também foram utilizadas a fim de complementar as análises de espectroscopia Raman.

Tabela 1: Apresenta a composição dos tratamentos químicos realizados nos substratos.

Nome	Soluções Ácidas	
	Função	
	Limpeza Substrato	Remoção do Co
Atq1	50% _{vol} HF + 50% _{vol} HNO ₃	30% _{vol} H ₂ SO ₄ + 70% _{vol} H ₂ O ₂
Atq2	(10g K ₃ (Fe(CN) ₆) + 10g KOH + 100ml H ₂ O)	10% _{vol} HNO ₃ + 90% _{vol} H ₂ O ₂
Atq3	(10g K ₃ (Fe(CN) ₆) + 10g KOH + 100ml H ₂ O)	3,5% _{vol} H ₂ SO ₄ + 96,5% _{vol} H ₂ O ₂

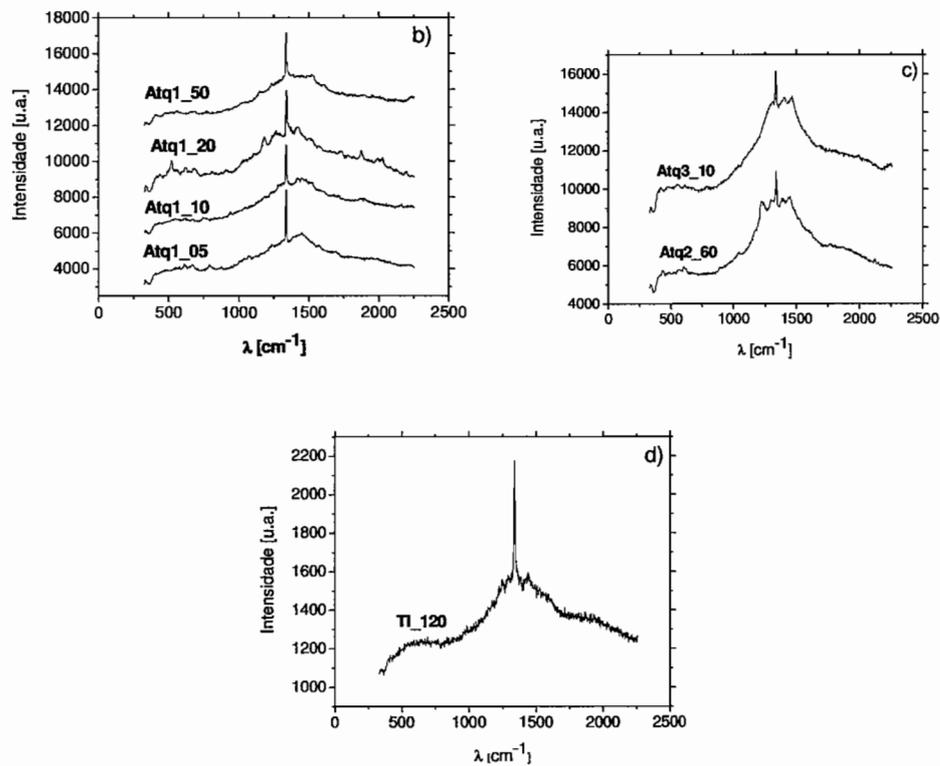


Figura 1: Apresenta os espectros Raman das amostras identificando a formação de diamante.

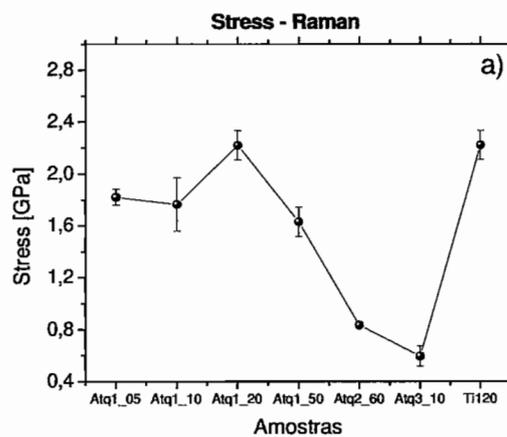


Figura 2: Apresenta os valores de stress em função dos tratamentos superficiais realizados.

- 1- Camerini, R. V.; Ferreira, J. Z.; Pereira, A. S.; Balzaretti, N. M.; Fernandes, J. A.; Souza, R. B.; Blando, E.; Hubler, R.; *Surface and Coatings Technology*, **2009**, 203, 3344.
- 2- Santos, S. I.; Balzaretti, N. M.; Jornada, J. A. H.; *Diamond and Related Materials*, **2006**, 15, 1457.
- 3- Polini, R.; Barletta, M.; *Diamond and Related Materials*, **2008**, 17, 325.
- 4- Grimsditch, M.H.; Anastassakis, E.; Cardona, M.; *Phys. Rev. B*; **1978**, 18, 901.

Temperature- and pressure dependent Raman spectroscopy study of MoO₃ nanorods

*J. V. Silveira¹, P. T. C. Freire¹, J. Mendes Filho¹, A. G. Souza Filho¹, L. L. Vieira², O. L. Alves².

¹*Departamento de Física - UFC – Fortaleza – CE,* ²*LQES – Instituto de Química - UNICAMP – Campinas – SP (jvaldenirs@yahoo.com.br).*

Nanostructured materials have been intensively investigated in the last years. Popular morphologies are nanotubes (both single- and multi-walled), nanobelts, nanoplatelets, and nanorods. 1-D like nanomaterials are widely investigated owing to their fascinating physico-chemical properties and potential applications such as sensors, drug carriers, catalysts, etc. Nowadays, there is a large number of materials whose 1-D morphology can be prepared in laboratory including inorganic materials such as oxides. In this work we studied the temperature- and pressure-depend properties of MoO₃ nanorods by using Raman spectroscopy measurements. The MoO₃ rods were prepared by using a hydrothermal method. The starting phase is orthorhombic and we observed no significant changes in the Raman spectrum in the 20-650°C temperature range thus suggesting that the material did not experience any significant structural. We discuss the frequency and linewidth behavior as a function of temperature by using the anharmonic model for phonon decay. We also analyze the pressure dependent Raman data. The pressure coefficients $\partial\omega/\partial P$ for the observed Raman modes were determined. This work improved our knowledge of both vibrational and structural properties of MoO₃ nanorods that will be useful for studying strain effects in MoO₃ nanostructures as well as for feeding back theoretical models developed for describing the MoO₃ physical properties.

Espectroscopia Raman de tungstato de cálcio, estrôncio e bário obtidos por síntese hidrotérmica assistida por microondas

Kisla Prislen Félix Siqueira* e Anderson Dias

Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, ICEB II, Sala 67, Ouro Preto-MG, 35400-000, (kislasiqueira@yahoo.com.br)

As cerâmicas eletrônicas são destaque nos estudos científicos e envolvem compostos dos mais variados tipos para diversas aplicações. Os tungstatos metálicos aparecem como materiais adequados para aplicações na região das microondas, materiais multiferróicos e fotocatalise. As propriedades de aplicação desses materiais estão diretamente ligadas à sua estrutura cristalina e os efeitos de ordem-desordem são críticos em sistemas de alto desempenho. Este trabalho propõe o estudo de cerâmicas eletrônicas do tipo (Ca, Sr, Ba)WO₄. Diferentes composições foram produzidas por síntese em microondas e os pós resultantes foram enviados para caracterização das fases presentes por difração de raios-X e para análise espectroscópica por espalhamento Raman. Os resultados mostraram que a intersubstituição de Ca, Sr e Ba na estrutura provoca variações na configuração das bandas ativas em Raman. Medidas adicionais de fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão complementam os resultados e auxiliam na investigação dos efeitos da síntese microondas nas propriedades desses materiais. Controvérsias existentes na literatura também são discutidas neste trabalho após análise criteriosa dos espectros Raman[1,2].

[1] L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, J. W. M. Espinosa, J. A. Varela, P. S. Pizani, E. Longo, *Journal of Alloys and Compounds*, 474 (2009) 195-200.

[2] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Journal of Ceramic Processing Research*, 9 (2008) 258-261.

Investigação por espectroscopia Raman da elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$

H. N. Bordallo^{1*}, R. J. M. da Fonseca², L. P. Sosman²

¹*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Gliniecker Str., 100, 14109 Berlin, Germany (bordallo@helmholtz-berlin.de)*

²*Instituto de Física, UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, 20550-900 Rio de Janeiro, Brasil (sosman@uerj.br), (rauljose@uerj.br)*

Numerosos estudos tem sido dedicados às propriedades ópticas associadas ao Cr^{3+} quando este íon é inserido em uma rede isolante como uma impureza substitucional. O exemplo mais importante dessas propriedades é o laser de rubi, onde o íon Cr^{3+} entra como impureza na rede Al_2O_3 ¹. Na pesquisa de materiais com potencial para aplicação em lasers de banda larga em temperatura ambiente, as elpasolitas dopadas com Cr^{3+} são excelentes sistemas para a investigação de efeitos de acoplamento do campo cristalino com transições vibracionais. Na rede $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$, a interação elétron-fônon entre a impureza e a rede hospedeira é mais fraca do que nos óxidos, e uma larga banda domina o espectro de emissão na temperatura ambiente². Esta propriedade é fundamental para aplicação como fonte de radiação sintonizável. Neste trabalho analisamos espectros Raman obtidos para o fluoreto $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ contendo 0,5% de Cr^{3+} .

Amostras monocristalinas com 0,5% de Cr^{3+} substituindo ions Ga^{3+} foram preparadas por método hidrotérmico. Medidas de espalhamento Raman foram feitas em uma configuração *back-scattering* com um espectrógrafo 0.5 M ARC acoplado a um CCD Princeton Instruments LN2. A excitação foi feita com um laser de Ar^+ DE 10W, Spectra-Physics 2200 (linha 488 nm, com 3.0 mW de potência). Medidas polarizadas foram feitas com uma placa de $\lambda/4$ e a coleta da intensidade Raman espalhada foi feita com um cristal de calcita. O controle da temperatura foi realizado com a amostra montada em um criostato APD Heli-Tran controlado por um SI 9620-1.

Na figura 1 observamos espectros Raman na temperatura ambiente da amostra $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ com 0,5% de Cr^{3+} . A partir da teoria de grupo da célula primitiva, os fônons na rede podem ser classificados como $7A_{1g} + 2A_{1u} + 9A_{2u} + 2A_{2g} + 9E_g + 11E_u$, onde somente os modos A_{1g} (xx , yy , zz) e E_g (xy , xz , yz) são modos Raman ativos. As medidas foram feitas em duas diferentes geometrias, $Z(Y\bar{Y})Z$ e $XY(XZ)XY$, permitindo que os modos Raman observados sejam determinados sem ambigüidade. Regras de polarização impõem que, na configuração $Z(Y\bar{Y})Z$, principalmente os modos da simetria $A_{1g}(zz)$ sejam observados, enquanto que, na orientação $XY(XZ)XY$, a luz seja espalhada principalmente pelo modo $E_g(xz)$. Dos 16 modos ativos Raman, somente cinco modos (dois A_{1g} e três E_g) são observados entre 200 e 600 cm^{-1} . O modo Cs-ion rede é esperado em baixas frequências ($<80 \text{ cm}^{-1}$)³ enquanto o modo para o íon Ga é um modo ativo infravermelho e portanto, não observado no espectro Raman. Considerando que as intensidades dos modos Raman para moléculas XY_6 geralmente seguem a ordem $I(A_{1g}) > I(E_g)$ ³, os modos observados são identificados. Os modos A_{1g} em 271 e 514 cm^{-1} surgem em geral de movimentos do íon F^- (*stretching modes*). Os modos em 266, 276 e 352 cm^{-1} podem ser atribuídos a modos E_g correspondentes a movimentos dos íons Na e F no plano xy .

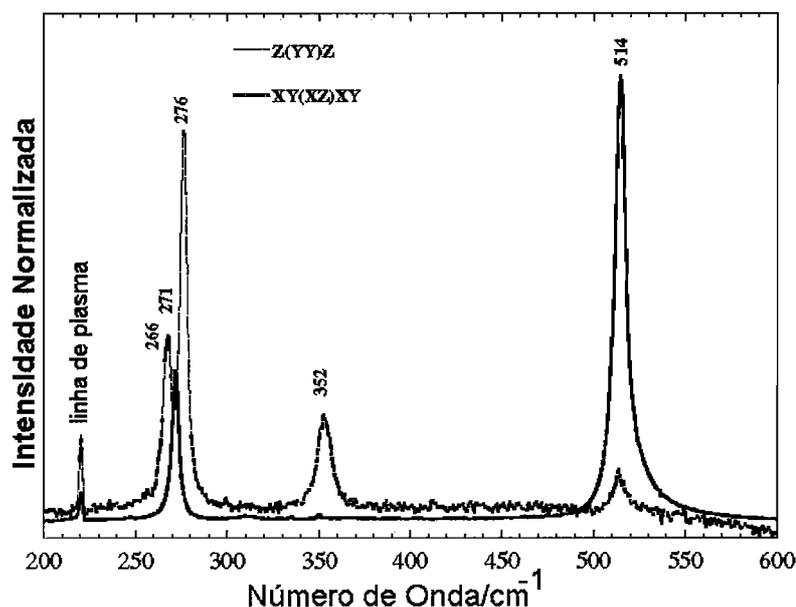


Figura 1. Espectros Raman polarizados, obtidos na temperatura ambiente, do $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$ (0,5%) para diferentes orientações da amostra.

A inclusão do íon Cr^{3+} na rede $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ foi confirmada por espectros Raman obtidos a 16 K, onde bandas em 278 e 530 cm^{-1} foram associadas a modos A_{1g} que surgem da formação de unidades $[\text{CrF}_6]$. No caso do $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$ observamos um aumento no número de canais de relaxação e uma menor eficiência quântica deve ser observada em comparação com outras redes de fluoreto. Em resumo, o delicado equilíbrio entre rede e graus de liberdade do íon impureza observado faz desse sistema um excelente modelo para entender melhor os processos de relaxação de multifônons e também explorar o potencial como fonte de radiação sintonizável deste material.

Os autores agradecem a D. N. Argyriou pelas discussões e a FAPERJ pelo auxílio financeiro.

¹ T. H. Maiman, Nature 187 (1960) 493.

² R.J.M. da Fonseca, L. P. Sosman, A. D. Tavares Jr., H. N. Bordallo, J. Fluoresc. 10 (2000) 375.

³ K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (New York: Wiley), 1978.

Interpretação das variações nos espectros Raman devido a substituição de íons de potássio por prótons na fase lamelar $K_4Nb_6O_{17}$

O. Sala¹, M. L. A. Temperini¹, A. L. Shiguihara¹, M. A. Bizeto² e V. R. L. Constantino^{1*}

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes 748, Caixa Postal 26077, CEP 05513-970, São Paulo – SP, Brazil.

² Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, Rua Prof. Artur Riedel, 275, CEP 09972-270, Diadema - SP, Brazil.

$K_4Nb_6O_{17}$ é um dos precursores mais empregados em trabalhos envolvendo hexaniobatos. Sua estrutura é formada de lamelas carregadas negativamente que são constituídas por cadeias duplas contendo unidades octaédricas de NbO_6 . Os íons alcalinos ocupam as regiões interlamelares. Usualmente a fase $K_4Nb_6O_{17}$ é transformada num precursor mais reativo através da troca dos íons potássio por prótons (H^+). Como foi mostrado anteriormente [1], quando esta troca ocorre em condições brandas, é produzido um material lamelar ordenado de composição $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot H_2O$, onde somente os íons potássio de uma das regiões interlamelares foram substituídos. A fase $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot H_2O$ é fundamental na produção de nanoplacas e nanotubos formados através da reação de esfoliação[2]. Com o objetivo de contribuir para o melhor entendimento das propriedades apresentadas pelos niobatos, as variações estruturais de curta distâncias relacionadas com a troca dos íons potássio por prótons foram monitoradas através da espectroscopia Raman. Na literatura são encontrados alguns trabalhos vibracionais de caracterização [3,4]. A interpretação, entretanto, dos deslocamentos das bandas do estiramento Nb-O quando da troca de K^+ por H^+ é uma questão não resolvida. Nesta comunicação os espectros Raman dos hexaniobatos de potássio (amostra I) e ácido (amostra II) foram analisados. Foram, também analisados os comportamentos espectrais dessas amostras após tratamento térmico para liberação da água interlamelar e após tratamento com água deuterada.

As amostras $K_4Nb_6O_{17}$ e $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot H_2O$ foram obtidas conforme descrito da ref. 1. Para obter as amostras contendo D_2O , os dois hexaniobatos hidratados foram desidratados em um equipamento termogravimétrico. $K_4Nb_6O_{17}$ hidratado (amostra I) foi calcinado a $400^\circ C$ por 30 min enquanto $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot H_2O$ (amostra II) foi aquecido a $250^\circ C$ por 30 min. Após este tratamento as amostras foram colocadas em D_2O . Os espectros Raman foram obtidos no aparelho Jobin Yvon U1000, com fotomultiplicadora Hamamatsu modelo C4877-01. A radiação excitante foi a 514.5 nm de Ar^+ (Coherent) com 50 mW de potência na amostra. A fenda espectral foi de 6 cm^{-1} .

A Fig. 1A mostra os espectros Raman dos hexaniobatos de K^+ (amostra I) e H^+ (amostra II). Variações significativas entre os espectros são observadas nas seguintes regiões: de $950-800$ cm^{-1} , (bandas atribuídas ao estiramento Nb-O terminal dos octaedros NbO_6 altamente distorcidos), de $700-500$ cm^{-1} (região atribuída ao estiramento Nb-O dos octaedros poucos distorcidos), e de $300-200$ cm^{-1} (vibrações de deformação de ângulo Nb-O-Nb) [5]. A banda em 900 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação Nb-O de menor comprimento desloca para 940 cm^{-1} após a troca dos íons de K^+ por H^+ . O mesmo comportamento de deslocamentos das bandas para frequências maiores foi observado na região de $700-500$ cm^{-1} para as bandas atribuídas ao estiramento Nb-O dos octaedros poucos distorcidos. Era esperado, entretanto, que a interação entre os prótons e os átomos de O dos octaedros de niobatos fosse maior que a interação dos íons K^+ com os átomos de O do NbO_6 , causando um decréscimo na ordem da ligação Nb-O e, portanto, deslocando a $\nu(Nb-O)$ para comprimentos de onda menor. Com o intuito de verificar se as bandas que apresentaram deslocamentos após a troca por íons H^+ apresentavam vibrações envolvendo espécies hidrogenadas, na Fig. 1A são também mostrados os espectros correspondentes às amostras I e II após tratamento com D_2O . Como pode ser notada, nenhuma variação espectral é observada nos espectros antes e

após tratamento. Este resultado sugere que o aparecimento da banda em 940 cm^{-1} não está relacionado a espécies hidrogenadas.

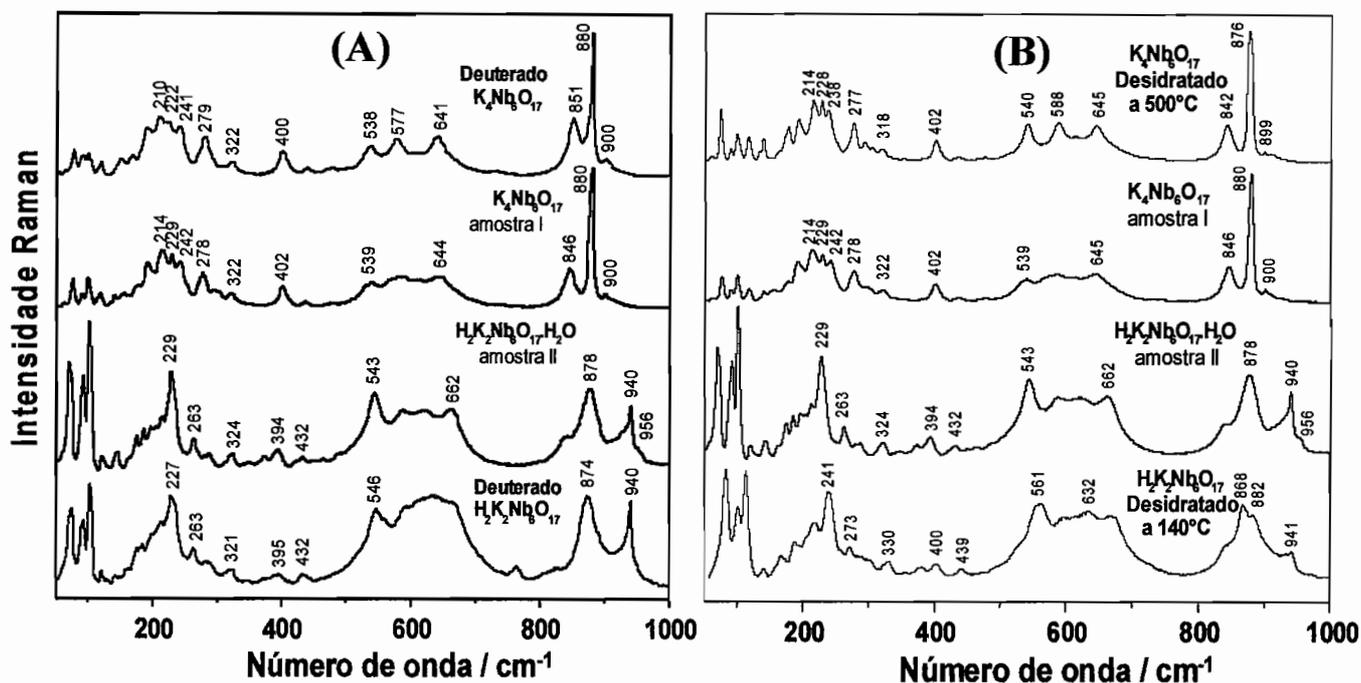


Figura 1. (A) Espectros Raman de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ hidratado (amostra I), $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (amostra II) e seus espectros após tratamento com D_2O . (B) Espectros Raman do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (amostra I) e do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (amostra II) antes e após desidratação por aquecimento

A Fig. 1B apresenta os espectros Raman das amostras I e II após desidratação, efetuada com o objetivo de estudar o papel da água na estrutura dos sólidos. Nenhuma variação espectral foi observada nos espectros do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ antes e após a calcinação a 500°C . A saída da água possibilitou apenas uma melhor resolução das bandas no espectro do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ desidratado. Por outro lado, a saída da água da estrutura do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot\text{H}_2\text{O}$ causou grandes variações na região do estiramento Nb-O, com diminuição da intensidade da banda em 940 cm^{-1} e o surgimento de duas bandas em 868 e 882 cm^{-1} . Uma possível interpretação para essas variações na estrutura do sólido somente para o H^+ niobato é considerar que os prótons estão mais ligados aos átomos de O da água que aos das unidades NbO_6 . Com a saída de água esses prótons podem interagir com as unidades NbO_6 causando uma diminuição na intensidade da banda em 940 cm^{-1} e o surgimento de bandas de estiramento Nb-O em menores números de onda. Portanto esses resultados possibilitaram uma interpretação para os deslocamentos de frequências aparentemente não esperados quando da substituição dos íons de K^+ por H^+ na fase $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ hidratada.

Agradecimentos

Os autores agradecem os auxílios recebidos da FAPESP e do CNPq. Agradecem, também, ao bolsista de iniciação científica César A. M. Castro pelos primeiros espectros Raman obtidos.

Referencias

- [1] M. A. Bizeto, V. R. L Constantino, Mater. Res. Bulletin 39 (2004) 1729.
- [2] (a) S. W. Keller, H. N. Kim, T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 8817; (b) M. A. Bizeto, V. R. L Constantino, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1811; (c) G. B. Saupe, C. C. Waraksa, H. N. Kim, Y. J. Han, D. M. Kaschak, D. M. Skinner, T. E. Mallouk, Chem. Mater. 12 (2000) 1556.
- [3] J. M. Jehng, I. E. Wachs, Chem. Mater. 3 (1991) 100.
- [4] A. Kudo, T. Sakata, J. Phys. Chem. 100 (1996) 17323.
- [5] J. Liu, E. P. Kharitonova, C.-G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, J. Chem. Phys. 122 (2005) 144503.

Identificação dos Grupos Funcionais de Biodiesel via Espectroscopia Raman

Márcia Maria Lucchese^{(1,2)*}, Isabele Bulhões Aranha⁽²⁾, Carlos Alberto Achete^(2,3), Ado Jório^(2,4)

- (1) *Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Pampa, Bagé, Rio Grande do Sul, Brasil, (mmlucchese@gmail.com)
- (2) Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial, Xerém, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil.
- (3) Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- (4) Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Dado que a produção de biodiesel, por prover de várias fontes de oleaginosas bem como diferentes óleos iniciais, apresenta peculiaridades específicas: porcentagem e tipo de álcool, temperatura de reação, tempo de mistura, etc ¹. Este trabalho propõe-se a identificar via espectroscopia Raman os diferentes grupos funcionais do biodiesel. A vantagem de usar a espectroscopia Raman é que é uma medida rápida, facilmente adaptável a rotina e são medidas não destrutivas das amostras. A figura 1 apresenta os espectros Raman e de infravermelho do biodiesel de soja e do respectivo óleo analisados. Através de dados da literatura²³, identificamos os grupos funcionais das amostras analisadas, conforme podemos verificar na tabela 1.

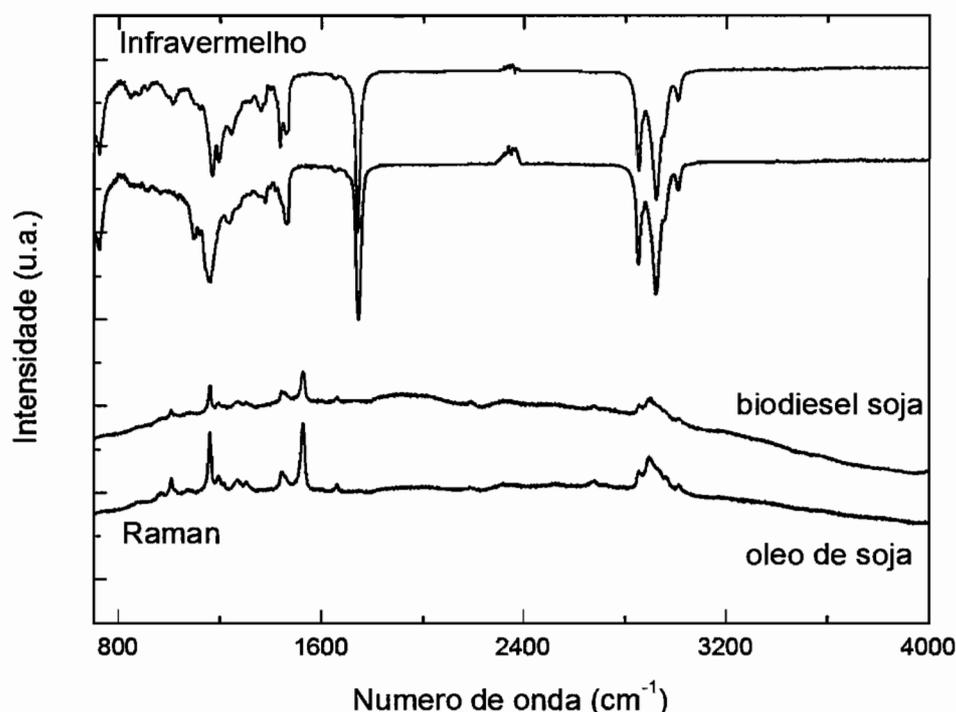


Figura 1: espectroscopia Raman e de infravermelho em biodiesel de soja e do respectivo óleo.

DESLOCAMENTO RAMAN (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL ASSOCIADO
977	deformação angular fora do plano simétrica =C-H não conjugada
1267	=C-H deformação X ...=C-H não conjugada
1305	CH ₂ --
1442	CH ₂ scissoring
1460	CH ₂ --
1663	C=C deformação axial simétrica
1745	C=O estiramento
2857	C-H Estiramento simétrico
2896	C-H estiramento assimétrico
3013	C=C-H estiramento assimétrico de C-H ligado a dupla

Tabela 1: identificação dos grupos funcionais.

Agradecimentos: os pesquisadores agradecem a Dra. Patricia Raquel Silva da Divisão de Biocombustíveis do Tecpar pela preparação e envio das amostras de óleo e biodiesel.

¹ Knoth, G., Gerpen, J. V.; Khral J., The Biodiesel Handbook Eds.; American Oil Chemists' Society Press: Champaign, IL, 2005.

² J. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Third Edition, John Wiley and Sons, LTDA, Engando, 2001.

³ Ghesti, G. F.; Macedo, J. L. , Resck, I. S.; Dias, J. A. Dias, S. C. L., FT- Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Soybean Oil Transesterification Reaction and Its Correlation with ¹H NMR Spectroscopy Methods; Energy & Fuels, Vol. 21, No. 5, 2007.

Aplicação da espectroscopia Raman na identificação da autenticidade de leite em pó

Mariana R. Almeida^{1*}, Rafael S. Alves¹, Rodrigo Stephani², Luiz Fernando C. de Oliveira¹

¹Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36038-900, Juiz de Fora, MG.

²Gemacom Comércio e Serviços LTDA, CEP 36092-050, Juiz de Fora, MG.
(mariquimica49@yahoo.com.br)

A autenticidade de produtos alimentícios tem se tornado um problema mundial. O fornecimento de alimentos seguros, uniformes e com qualidade são desafios para o sistema produtivo que precisa manter um rigoroso controle de qualidade, atendendo critérios de órgão fiscalizadores e demandas de mercado. Em função destas necessidades, a disponibilização de métodos de análises eficientes e rápidos torna-se prioritária, principalmente em casos em que metodologias tradicionais se mostram demoradas, dispendiosas, inseguras e incompatíveis com as novas diretrizes ambientais.¹

Os produtos lácteos são alvos de adulterações econômicas devido à grande demanda e às variações de preços que ocorrem com as flutuações sazonais. A identificação da autenticidade desses produtos é importante uma vez que as adulterações que ocorrem comprometem o valor nutricional do produto utilizado principalmente na alimentação de crianças e idosos. As adulterações são praticadas com a adição de ingredientes não permitidos para reduzir custos e, por isso, são chamadas de fraudes econômicas. As mais frequentes são a adição de soro de leite, maltose, sacarose, amido, maltodextrina e concentrados protéicos. A faixa de fraude mais comum varia de 20 a 25%, onde o consumidor não percebe diferença no sabor, mas pode chegar até 60%.² Os métodos químicos convencionais utilizados para caracterização físico-química dos produtos lácteos consomem muito tempo de análise, assim, técnicas alternativas tais como a espectroscopia vibracional (mais especificamente a espectroscopia Raman) juntamente com ferramentas quimiométricas oferecem potenciais vantagens para a avaliação da identidade e qualidade desses produtos.

O objetivo deste trabalho foi empregar a espectroscopia Raman para a identificação de adulterações em amostras de leite em pó e o uso de ferramentas quimiométricas para classificação das amostras. Foram estudadas amostras de leite em pó, integral, semi-

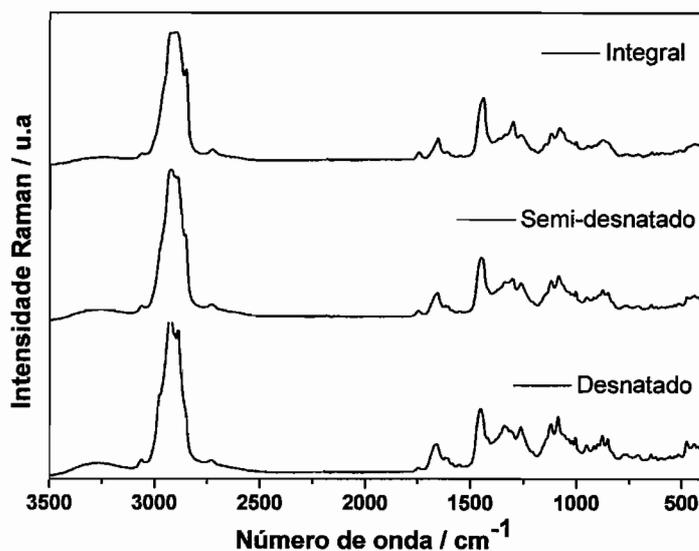


Figura 1: Espectro Raman de leite integral, semi-desnatado e desnatado.

desnatado, desnatado e amostras de leite em pó adulteradas no laboratório com amido e soro em pó, nas concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 % (m/m). A Figura 1 mostra o perfil do espectro para cada tipo de leite. Diferenças são observadas para as regiões referentes aos modos vibracionais característicos das gorduras na região de 1750 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$, de proteínas na região de 1655 cm^{-1} referente ao modo amida I, $\nu(\text{C}=\text{O})$ e dos carboidratos nas regiões de 2900 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{C})$; 1120 , $\nu(\text{C}-\text{O})$; 900 cm^{-1} , $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ e 480 cm^{-1} , $\delta(\text{C}-\text{C})$.³

Para as amostras de leite adulteradas com concentrações maiores que 10% (m/m) observou-se modificações em algumas regiões do espectro Raman, estas regiões são referentes ao aumento da quantidade de carboidratos, uma vez que os adulterantes usados amido e soro em pó pertencem a esta classe, o soro em pó contém mais de 70% m/m de lactose. As mudanças observadas foram nas regiões de 2900, 1300, 1120, 900 e 400 cm^{-1} , referentes ao aumento do teor de carboidratos nas amostras. Para valores de adulterantes menores que 10% não foi possível observar mudanças no perfil do espectro. Para a identificação das amostras modificadas com menor teor do adulterante recorreu-se às ferramentas quimiométricas. Para este estudo foi empregada a Análise de Componentes Principais (PCA); no gráfico de escores mostrado na Figura 2 observa-se a formação de 6 agrupamentos. O grupo 1 corresponde às amostras de leite desnatado, o grupo 2 às amostras de leite desnatado adulterado com amido, e neste grupo notou-se a presença de uma amostra de leite em pó desnatado comercial; uma avaliação mais profunda será feita para confirmar tal informação. No grupo 3 aparece a amostra de leite semi-desnatado, enquanto que o grupo 4 corresponde às amostras de leite adulteradas com concentrações mais baixas de soro e amido; neste grupo foi observada a presença de uma amostra de leite integral comercial, e novamente estudos serão feitos para averiguar tais informações. O grupo 5 agrupou as amostras adulteradas de soro e amido com concentrações maiores e, por fim, o grupo 6 reuniu as amostras de leite em pó integral. A análise dos pesos revelou quais variáveis, ou seja, quais frequências vibracionais têm suas intensidades modificadas com a mudança na composição das amostras; a região de maior peso corresponde à faixa de 2900 cm^{-1} , características do modo de estiramento CH [$\nu(\text{C-H})$].

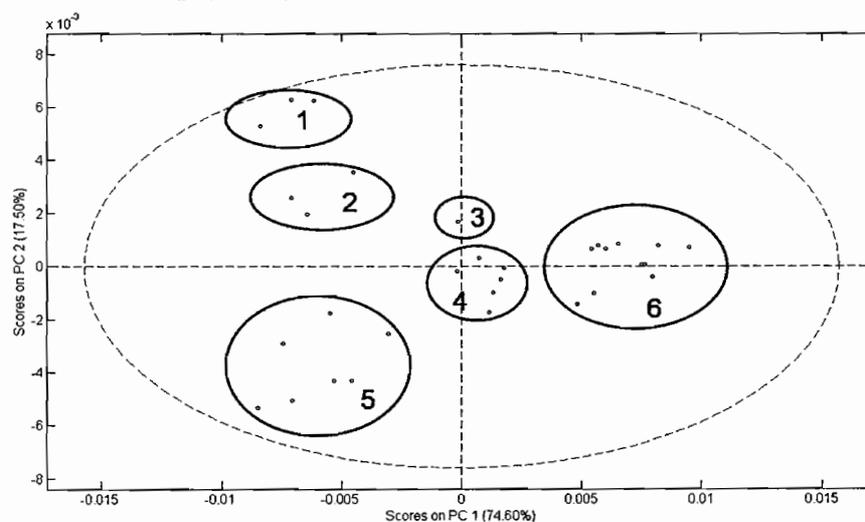


Figura 2: Gráfico de escores das amostras de leite em pó

Os resultados mostram que os métodos baseados na espectroscopia vibracional oferecem interessantes alternativas para a avaliação tanto de nutrientes quanto da qualidade do leite em pó. O uso da espectroscopia Raman mostrou-se eficiente na caracterização quanto aos tipos de leite estudados e na avaliação de sua qualidade, oferecendo as vantagens de determinar mais de um componente e as amostras não necessitam de um pré-tratamento, gerando economia de reagentes e tempo de análise. A aplicação de ferramentas quimiométricas amplia o campo de atuação da espectroscopia Raman, sendo assim possível a identificação de adulterantes mesmo em baixas concentrações.

Referências:

¹ Karoui, R.; Baerdemaeker, J. D. *Food Chemistry*, 102, 621, 2007.

² Borun, A. et al. *Analytica Chimica Acta*, 579, 25, 2006.

³ Zhou, Q., et al. *Journal of Molecular Structure* 799, 77, 2006.

Estudo das Propriedades Estruturais de Filmes de SiC Tratados Termicamente

M. A. Fraga*, M. Massi, I. C. Oliveira

Laboratório de Plasmas e Processos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 12232-380, (mafraga@ita.br)

Este trabalho apresenta as propriedades estruturais de filmes de carbeto de silício (SiC) produzidos por duas técnicas assistidas por plasma, PECVD (Plasma Chemical Enhanced Vapor Deposition) e RF magnetron sputtering, após tratamento térmico em atmosfera de argônio a 1000°C por 1h.

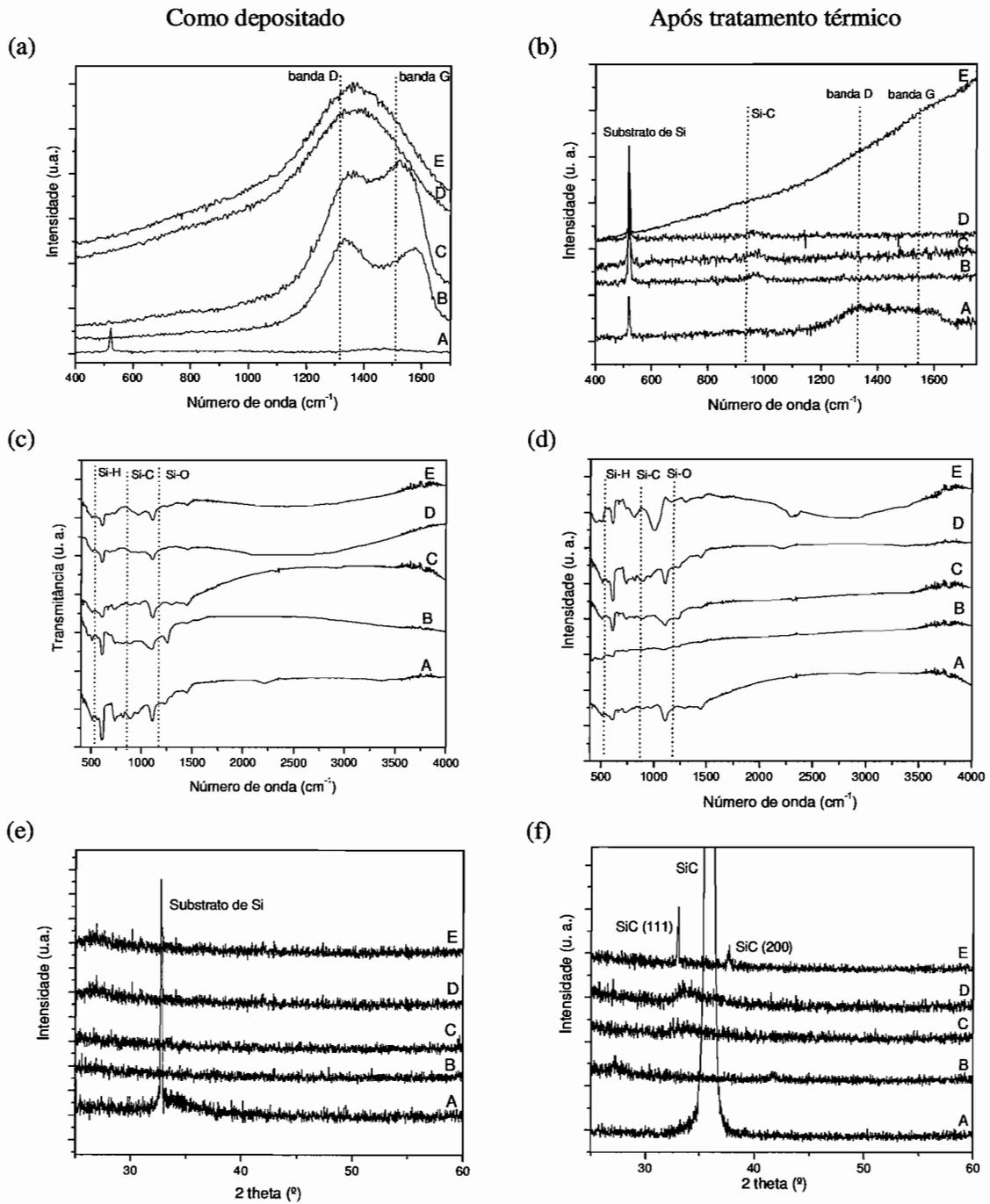
Quatro amostras de filmes de SiC foram produzidos por PECVD a partir da mistura dos gases SiH₄, CH₄ e Ar sob diferentes fluxos de SiH₄. Uma amostra foi produzida por RF magnetron sputtering de um alvo estequiométrico de SiC (99.5% de pureza) em atmosfera de Ar. Todos os filmes foram depositados sobre substratos de Si (100).

As propriedades estruturais dos filmes de SiC, antes e após o tratamento térmico, foram estudadas por espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração por raios-X (XRD). Os espectros Raman foram obtidos na faixa de 400 a 2000 cm⁻¹ utilizando um sistema Renishaw 2000 com um laser iônico de Ar⁺ ($\lambda = 514$ nm) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de 0,6 mW e o deslocamento Raman foi calibrado em relação silício monocristalino em 521 cm⁻¹. Os espectros FTIR foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer 1750. Uma lâmina de Si (100) foi utilizada como referência. As análises XRD foram realizadas em um difratômetro Phillips PW1380/80 operando com radiação Cu-K α na configuração θ - 2θ . Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 1.

Os espectros Raman dos filmes como depositados não apresentam picos correspondentes a ligações Si-C. Entretanto, nas amostras depositadas por PECVD foram observados picos em 1340 cm⁻¹ (banda D) e 1585 cm⁻¹ (banda G) associados a ligações C-C, sendo que quanto maior o fluxo de SiH₄ menor é a intensidade da banda G. Após o tratamento térmico, observa-se nessas amostras o desaparecimento das bandas associadas a ligações C-C e o surgimento de um pico mais fraco em 928 cm⁻¹ característico de ligações Si-C, enquanto que no filme de SiC depositado por RF magnetron sputtering (amostra A) apenas as bandas D e G são observadas.

Nos espectros FTIR dos filmes como depositados é possível identificar em todas as amostras picos em 610 cm⁻¹, 820 cm⁻¹ e 1108 cm⁻¹ que estão relacionados respectivamente aos modos vibracionais Si-H, Si-C e Si-O. Observa-se que nas amostras depositadas por PECVD, a intensidade do pico correspondente à ligação Si-C aumenta progressivamente com o aumento do fluxo de SiH₄. Após o tratamento térmico, foi observado que o pico Si-C dessas amostras foi deslocado para 780 cm⁻¹. Esse deslocamento deve-se as modificações estruturais induzidas pelo tratamento térmico que provoca uma redução na distância entre os átomos da ligação Si-C [i].

Os espectros XRD dos filmes como depositados não apresentam picos, o que confirma fase amorfa desses filmes. Após o tratamento térmico, observa-se que entre os filmes depositados por PECVD apenas a amostra E (depositada sob maior fluxo de SiH₄) apresenta picos que correspondem ao SiC policristalino e que o filme depositado por RF magnetron sputtering (amostra A) apresentou uma banda larga localizada entre 33° e 38° que está relacionada à superposição de diferentes difrações do β -SiC [ii].



A - Filme depositado por RF magnetron sputtering, B - Filme depositado por PECVD ($\text{SiH}_4= 1 \text{ sccm}$), C - Filme depositado por PECVD ($\text{SiH}_4= 2 \text{ sccm}$), D - Filme depositado por PECVD ($\text{SiH}_4= 3 \text{ sccm}$), E - Filme depositado por PECVD ($\text{SiH}_4= 4 \text{ sccm}$).

Figura 1. Espectros dos filmes de SiC: (a) e (b) Raman , (c) e (d) FTIR , (e) e (f) XRD.

[i] E. Bertran et al., *Thin Solid Films*, 378, (2000).

[ii] P. Martin, et al., *Journal Applied Physics* , 67 (6), (1990).

Determinação do L_a para o carbono vítreo reticulado tratado a diferentes temperaturas através da espectroscopia Raman

M.R.Baldan, E.C.Almeida, A.F.Azevedo, E.S.Gonçalves, M.C. Rezende, N.G.Ferreira*
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais,
São José dos Campos, SP, Brazil
(baldan@las.inpe.br)

O Carbono Vítreo Reticulado (CVR) é um importante material e é conhecido pela sua alta resistência mecânica, porosidade, biocompatibilidade e uma relativa condutividade elétrica. A morfologia e suas propriedades estruturais foram extensivamente estudadas nas últimas décadas principalmente devido as inúmeras possibilidades tecnológicas tais como prótese ósseas, cobertura térmica e outros. O CVR é obtido a partir de uma espuma de poliuretano a base de poliéster impregnada com uma resina furfúrica. O CVR é um carbono tipo grafite. O carbono tipo grafite e o carbono amorfo são, apesar da sua forte absorção óptica, fortemente caracterizados pela espectroscopia Raman (ER). A ER tornou-se uma das técnicas mais usadas para caracterizar desordem em grafite policristalino. Através da espectroscopia Raman dois modos ativos são previstos, ambos vibrando no mesmo plano. Um deles estira átomos individuais enquanto o outro modo esta relacionado a vibração de dois átomos adjacentes. A ER identifica dois pares de bandas um em $\sim 1357 \text{ cm}^{-1}$ e outro em 1580 cm^{-1} que representam as bandas D e G respectivamente.

A correlação entre as bandas D e G é estudada, por muitos autores, através da razão entre as intensidades (I_D/I_G). Tuinstra and Koenig [1] foi o primeiro a estudar a cristalinidade através da utilização da ER, em seguida Knight and White (KW) [2] estudaram a cristalinidade para vários materiais carbonosos e estabeleceram uma relação entre o tamanho da cristalinidade e a intensidade do espectro Raman. Para materiais carbonosos, esta relação tem um comportamento linear com o inverso da cristalinidade ao longo do plano basal. Através da ER é possível determinar L_a para diferentes materiais a base de carbono. Recentemente, Cançado et al [3] propuseram o uso da área sob as bandas D e G e fizeram algumas modificação na equação proposta por KW para a determinação do L_a . Por outro lado também é possível obter L_a através da difração de raios-X com a utilização da formula de Scherrer. Estas duas técnicas se mostraram complementares na determinação do L_a . Entretanto não há estudos sistemáticos na determinação do L_a para o CVR em função da temperatura de carbonização.

Com o objetivo de estudar as discrepâncias e as similaridades através das duas técnicas uma série de amostras, tratadas a diferentes temperaturas de 700, 1000, 1300, 1500, 1800, 2000 C, foram obtidas. Na figura 1 é mostrado o espectro Raman de três das cinco temperaturas estudadas. Para a determinação do L_a a partir da formula obtida por KW, equação (1), é necessário utilizar um $\lambda=514.5 \text{ nm}$.

$$L_a (nm) = 4.4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

A ER de primeira ordem foi usada para calcular a razão I_D/I_G . O espectro de primeira ordem é especialmente sensível a ordem estrutural dos planos basais. Por outro lado Cançado et al [3]

generalizou a formula de KW para vários comprimentos de onda. A formula geral obtida, equação 2, leva em conta a energia de excitação do laser

$$L_a (nm) = \frac{560}{E_l^4} \left(\frac{I'_D}{I'_G} \right)^{-1} \quad (2)$$

É importante salientar, que uma formula geral para calcular L_a é muito desejável uma vez que a técnica de difração de raios-X nem sempre nos dá uma boa definição da banda (100). Uma medida indireta do L_a a partir das bandas D e G seria o caminho mais fácil de obter informações sobre o sistema a ser estudado desde que não haja uma sobreposição das bandas.

As informações obtidas a partir da difração de raios-X para se fazer a estimativa do tamanho do cristalito ao longo do plano basal foi obtida através da fórmula de Sherrer que é dada pela equação abaixo

$$L_a (nm) = \frac{1.84\lambda}{W_{1/2} \cos\theta}, \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação 0.154nm, θ é a posição do pico (100) e $W_{1/2}$ é meia altura e meia largura (HWHM) para o CVR em 2θ (rad) units para este pico. A largura da banda $W_{1/2}$ obedece a uma distribuição Gaussiana. Os resultados de difração de raios-X foram comparados com os valores calculados a partir da espectroscopia Raman usando as equações 1 e 2 para verificar sua validade. Os resultados mostram que a equação 2 não é uma equação geral para a determinação do L_a no intervalo de temperatura utilizado em nossos experimentos quando comparado com os resultados do raio-X. Entretanto, a equação KW apresenta boa concordância com os resultados de difração de raios-X. É possível concluir que há uma evolução da estrutura das amostras de CVR com o tratamento térmico onde é possível remover de forma progressiva os diferentes tipos de defeitos.

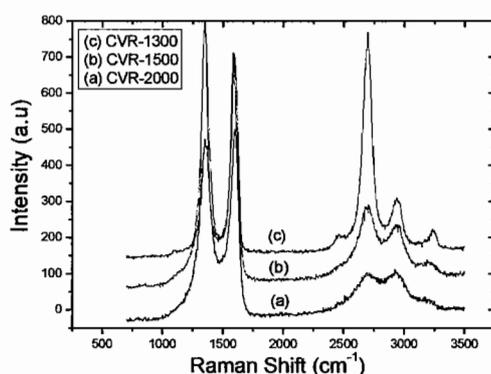


Figura 1

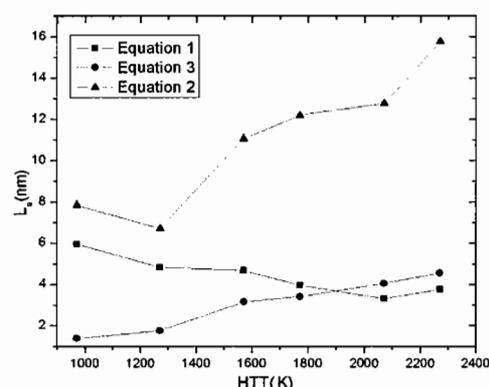


Figura 2

[1] F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53** (1970), p. 1126.

[2] D.S. Kinight and W.B. White, *J. Mater. Res.* **4** (1989), p. 385.

[3] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N.

Coelho, R. Magalhães-Paniago and M.A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), p. 163106.

Estudo SERS do processo de adsorção da alizarina vermelha em superfície de prata

Michele L. Souza (PG)¹, Paola Corio¹ (PQ)

¹ Instituto de Química da USP – Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – São Paulo / SP
(mls@iq.usp.br)

Hidroxiantraquinonas têm sido amplamente investigadas em processos de fotocatalise e em células solares sensibilizadas por corantes devido à suas propriedades cromáticas.

As hidroxiantraquinonas alizarina (1,2-dihidroxiantraquinona) e a alizarina vermelha – AZV (3,4-dihidroxiantraquinona-2-sulfonato de sódio) apresentadas na figura 1(A) e (B) são corantes comerciais altamente fluorescentes, o que limita a aplicação de espectroscopia Raman como método de investigação nos mecanismos de fotocatalise destas moléculas (mesmo quando excitado em por comprimento de onda na região do infravermelho próximo). [1]



Figura 1. Fórmulas estruturais (A) alizarina; (B) alizarina vermelha (AZV).

Uma técnica espectroscópica que se apresenta como alternativa para este estudo é o efeito SERS (espectroscopia Raman intensificada pela superfície – *Surface Enhanced Raman Scattering*). Neste efeito o sinal Raman do adsorbato na superfície metálica é aumentado de mais de 10^8 vezes, e concomitantemente a superfície metálica SERS ativa suprime a fluorescência do adsorbato. O efeito SERS ocorre devido a dois mecanismos de intensificação do sinal Raman, o primeiro mecanismo é chamado eletromagnético e é causado pela ressonância de plasmons da superfície rugosa de um metal nobre (os metais mais comuns são prata, ouro e cobre), e o segundo chamado químico causado pela interação entre adsorbato e o substrato onde ocorrem processos de transferência de carga.

O eletrodo de prata foi ativado através de ciclos de oxidação e redução em solução eletrolítica de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após este processo foi imerso em solução aquosa de AZV ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) Dependendo do tempo de imersão foi observada alteração na coloração na solução. Após diferentes tempos de imersão os eletrodos foram retirados da solução, lavados copiosamente e secos por fluxo de nitrogênio. Os espectros SERS ex-situ nessas superfícies foram então obtidos utilizando a radiação excitante 632,8 nm no equipamento Raman-microscópio da Renishaw.

A figura 2(A) apresenta os espectros eletrônicos da AZV na concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em: (i) solução aquosa em meio ácido, neutro e alcalino e (ii) solução coloidal de prata. É também mostrado o espectro da solução resultante após imersão do eletrodo por 3 dias. Na figura 2(B) são mostrados os espectros SERS da AZV adsorvido no eletrodo após 20 minutos e 3 dias de imersão deste na solução.

Como pode ser observado na figura 2(A), em meio neutro e ácido são observadas bandas em 260, 278 e 422 nm, enquanto que meio básico surgem bandas na região de 550 nm. A solução aquosa neutra do composto após imersão do eletrodo de prata e a solução coloidal de prata com composto apresentam bandas em 521 e 511 nm respectivamente (a banda de absorção em aproximadamente 393 nm está relacionada ao

plasmon de superfície das nanopartículas de prata). Essa banda pode ser atribuída às mudanças estruturais da AZV quando da adsorção, embora na literatura essa banda tenha sido atribuída à formação de nanopartículas de Ag agregadas [2].

Segundo Cañameres e col. no processo de adsorção da alizarina (1,2-dihidroxiantraquinona) em nanopartículas de Ag ocorre a desprotonação do grupo hidroxila na posição 1 [3]. Este resultado justifica a semelhança entre os espectros do composto em solução de pH 11, solução coloidal de prata e solução após 3 dias de imersão do eletrodo.

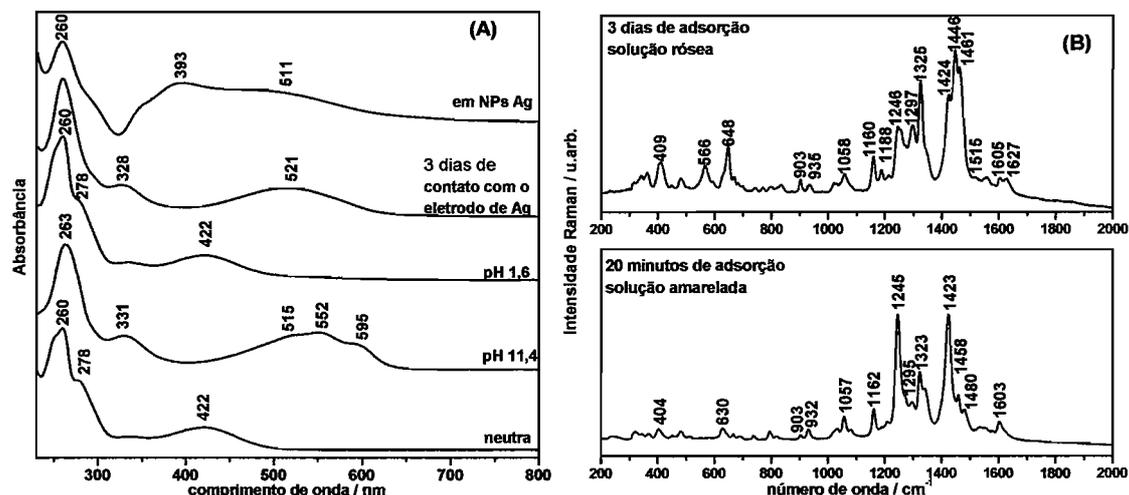


Figura 1. AZV ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$) (A) Espectros eletrônicos em solução aquosa nas condições indicadas; (B) Espectros SERS ex-situ da AZV em eletrodo de Ag ($\lambda_0 = 632,8$ nm) nos tempos de adsorção indicados.

Na figura 1(B) observa-se o espectro SERS ex-situ em eletrodo de prata imerso em solução da AZV após imersão de 20 minutos e de 3 dias. No espectro após 20 minutos se observa duas bandas bastante intensas em 1245 e 1423 cm $^{-1}$. Após 3 dias de verifica-se o surgimento das bandas em 566, 1188, 1446 e 1627 cm $^{-1}$, a intensificação das bandas em 409, 648, 1297, 1325 cm $^{-1}$, bem como o desaparecimento das bandas em 1458 e 1480 cm $^{-1}$. Essas variações concordam com dados reportados na literatura para a molécula de alizarina, [1,3] e podem estar relacionadas à mudanças estruturais na molécula após a sua adsorção na superfície de Ag.

Para um entendimento mais detalhado dos processos acima descritos serão obtidos os espectros SERS da AZV em eletrodo de Ag modificado com um alcanotiol. A adsorção de um alcanotiol à superfície de prata antes da adsorção da molécula de AZV permite proteger esta molécula do efeito de quimissorção, obtendo-se seu espectro SERS sem alterações.

Referências

- ¹ Baran A., Wrzosek B., Bukowska J., Proniewicz L. M., Baranska M., "Analysis of alizarina by surface-enhanced and FT-Raman spectroscopy", *J. Raman Spect.* **40** (2009) 436;
- ² Lopes J. G. S., Santos P. S., "The SERS spectrum of 1,2-diaminoanthraquinone studied on silver colloid" *J. Mol. Struct.* **744-747** (2005) 75;
- ³ Cañameres M. V., Garcia-Ramos J. V., Domingo C., Sanches-Cortes S., "Surface-Enhanced Raman Scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag particles" *J. Raman Spectr.* **35** (2004) 921.

Caracterização e avaliação do polímero poli(ϵ -caprolactona) através da espectroscopia Raman após a inserção no sistema digestivo bovino

Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza (PG)^{1*}, Luiz Fernando Cappa de Oliveira (PQ)¹, Humberto Mello Brandão (PQ)², Jailton da Costa Carneiro (PQ)², Anna Carolynne Alvin Duque (PG)²
 *(nelson.luis@ice.ufjf.br)

¹ NEEM - Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF - Departamento de Química - ICE

² Embrapa gado de leite de Juiz de Fora.

A bovinocultura no Brasil é uma das principais atividades econômicas e contribui significativamente para o desenvolvimento do país. O rebanho bovino do Brasil é estimado em cerca de 170 milhões de cabeças de gado ocupando pouco mais de 172 milhões de hectares [1].

Bovinos possuem um sistema digestivo adaptável a diversos tipos de alimentos (forrageiras, resíduos agro-industriais ou concentrados) [2]. Depois da ingestão o alimento é estocado no rúmem, onde sofre intensa fermentação devido à ação de bactérias, fungos e protozoários. Esse processo ocorre antes da hidrólise ácida e enzimática; a microbiota ruminal funciona como um micro-ecossistema altamente dinâmico, podendo ser drasticamente alterado pelo tipo de alimento ingerido.

No entanto a fermentação que ocorre no rúmem também é responsável pela inativação de fármacos os transformando em resíduos metabólicos. Assim, o uso de dispositivos de liberação controlada torna-se útil para aumentar a vida de fármacos como antibióticos (promotores do crescimento), enzimas ou micro nutrientes no rumem [2].

O polímero poli(ϵ -caprolactona) (Figura 1) é um composto biodegradável e biocompatível que tem sido usado para a liberação controlada em outras espécies e apresenta grande potencial na utilização na produção de dispositivos de entrega controlada ruminal [3]. Estes compostos exibem características desejáveis para este fim, por exemplo: composto semicristalino com baixa temperatura de transição vítrea (- 60°C) e de fusão (60°C) e com lenta degradação cinética. Entretanto, pouco se sabe sobre o seu comportamento dentro do sistema digestivo de ruminantes e como isso poderia alterar suas características físico-químicas como a cristalinidade, conhecidamente importante na determinação da permeabilidade e biodegradabilidade.

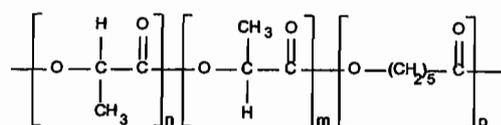


Figura 1. Estrutura polimérica do Poli(ϵ -caprolactona) ou PCL.

O objetivo deste trabalho é caracterizar a PCL através da espectroscopia Raman após ter sido exposto a fermentação ruminal. O experimento foi realizado na fazenda experimental da Embrapa Gado de Leite, localizado em Coronel Pacheco-MG (Brasil), utilizando-se 3 vacas fistuladas (A, B e C) da raça girolando 7/8. Os animais tiveram acesso livre à água, porém com alimentação restrita a uma pastagem de braquearea *ad libitum*.

As amostras de PCL foram adequadamente incubadas no rúmem bovino e retiradas diariamente para a análise até que se completassem sete dias de incubação.

Os espectros Raman na região 1900-350 cm^{-1} está representado na Figura 2. Pode-se observar uma banda em 1725 cm^{-1} referente ao estiramento (C=O) e bandas em 1470-1415, 1310-1281 e 1110-1030 cm^{-1} atribuídas a deformação no plano (CH_2), deformação fora do plano (CH_2) e ao estiramento (C-COO), respectivamente. Outra informação relevante é a dominância da forma cristalina do polímero determinada pela presença das bandas em 110 e 917 cm^{-1} [4].

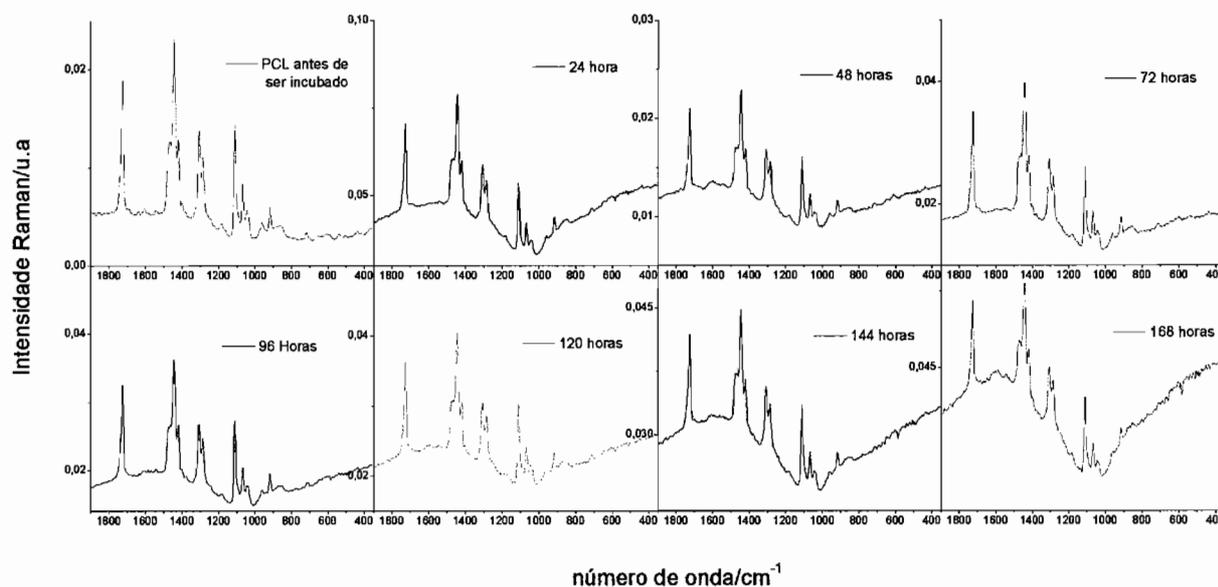


Figura 2. Espectros Ramas do PCL nos diferentes tempos de incubação.

Os espectro Raman do polímero poli(ϵ -caprolactona) foram realizados em 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 horas de incubação ruminal em três animais sob a mesmas condições alimentares. Comparando-se os espectros entre os três animais e no decorrer do tempo não se nota modificação no seu comportamento indicando que o processo de interação que ocorre entre o sistema ruminal bovino e o polímero são reprodutivos e não interferem na composição química e conformação estrutural do polímero (este se mantém na forma semicristalina).

Referências:

- [1] IBGE. **Indicadores IBGE Estatística da Produção Pecuária Setembro de 2008**. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/default.shtm>>. Acesso em 02 de setembro 2009.
- [2] STEPHEN, H. W. W.; ANDREAS, P. Rumens-stable delivery systems. **Advance drug delivery reviews**, v.28, p.323-334, 199.
- [3] VANDAMME, T.H.F.; ELIS, K.J. Issues and challenges in developing drug delivery systems. **Advance drug delivery reviews**, v.54, p.1415-1436, 2004.
- [4] KISTER, G.; GASSANAS, G.; BERGOUNHON, M.; HOARAU, D.; VERT, M. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of D,L-lactide-co- ϵ -caprolactone by Raman spectroscopy. **Polymer**, v.41, p.925-932, 2000.

Espectroscopia de Diamantes com diferentes radiações incidentes

Paulo Roberto F. de Albuquerque^{1*}, Fabio Rodrigues², Paulo Sérgio Santos², Rainer A. Schultz-Güttler¹.

¹*Instituto de Geociências / USP – Rua do Lago, 562 – Butantã, São Paulo – SP
CEP 05508-080* (*paulo.geologist@ig.com.br)

²*Instituto de Química / USP – Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Butantã, São Paulo – SP
CEP 05508-900*

O diamante, desde sua descoberta na Índia, cujos relatos remontam a datas anteriores ao nascimento de Cristo, tem exercido grande fascínio em nossa civilização. Sua importância vai desde tecnológica, é mineral estratégico na indústria de abrasivo, com consumo de cerca de 644 milhões de quilates ao ano e valor ao redor de 1 bilhão de dólares, segundo o Serviço Geológico dos Estados Unidos da América (USGS) (Olson, 2006a), até estético, sendo a gema mais importante e lucrativa, com produção estimada de cerca de 183 milhões de quilates ou 6,54 bilhões de dólares no ano de 2005 somente pela empresa De Beers (Olson, 2006b), a mais importante do mundo nesse ramo.

Devido a essa grande importância tecnológica e comercial, os diamantes são minerais muito estudados, sendo os únicos a possuírem diversas publicações científicas dedicadas a eles (como, por exemplo, *Diamond and Related Materials*, *Industrial Diamond Review* e *Industrie Diamanten Rundschau*), envolvendo tanto diamantes naturais como sintéticos, para diversos fins.

A pesquisa com diamantes naturais, financiada principalmente pela própria indústria diamantífera, voltada em grande parte para o entendimento do seu modo de ocorrência e a prospecção de novas jazidas (e.g. Gurney et al., 1993; Schulze, 2003; Lorenz & Kurszlaukis, 2003; Griffin & O'Reilly, 2004), nos levou a descobertas fascinantes sobre sua formação no interior da Terra, seu transporte do seu local de formação até a superfície e, principalmente, as informações nele contidas, na forma de inclusões, sobre o manto terrestre. Essas inclusões são a única evidência direta da composição do manto e em conjunto com os defeitos na rede cristalina nos fornecem informações sobre a sua formação. Essas informações sobre podem ser de especial importância para a indústria de diamantes, podendo indicar se um diamante é natural ou sintético e se sofreu algum tipo de tratamento para aumentar seu valor comercial.

Métodos analíticos que consigam conferir e obter informações estruturais desses diamantes são procurados, sendo desejadas técnicas não destrutivas e de fácil manuseio. Nesse contexto, destaca-se a espectroscopia Raman, técnica que não danifica a amostra e pode ser utilizada em diamantes brutos, numa grande faixa de tamanho, sem necessidade de preparo da amostra.

Os diamantes possuem apenas um modo vibracional, muito intenso e característico, em *ca.* 1332 cm^{-1} , correspondente à vibração C-C. Essa banda é comum tanto a diamantes naturais quanto sintéticos e não é utilizado para sua diferenciação. No entanto a inclusão de alguns elementos ou a presença de defeitos na rede cristalina do diamante altera sua estrutura, podendo gerar alteração de sua coloração, por exemplo, o que pode torná-lo mais ou menos valioso, dependendo da natureza deste processo (natural ou artificial). Essa dopagem e os defeitos presentes na rede cristalina do diamante também influem em seu espectro de absorção eletrônica, podendo gerar processos de fotoluminescência. Esse efeito, com seção de choque muitas ordens de grandeza maior do que o do espalhamento Raman, é normalmente indesejado na espectroscopia Raman, por sobrepor as bandas e mascarar o espectro. Entretanto, nesse

caso, pode fornecer informações importantes sobre sua estrutura e as duas técnicas aliadas podem ser utilizadas para uma melhor caracterização dos diamantes.

Tradicionalmente, os espectros Raman são realizados com apenas uma radiação incidente, normalmente 514 nm ou 633 nm simplesmente pelo fato de serem os lasers mais comuns no mercado. Nesse trabalho, utilizamos como objeto de estudo 5 diamantes brasileiros, brutos, originários da região de Rondônia, estudados em um equipamento Raman Jobin Yvon U-1000 com duplo monocromador e detecção por fotomultiplicadora com radiações incidentes de 488 nm e 514 nm (laser de argônio) e 406 nm, 413 nm e 633 nm (laser de criptônio) e FT-Raman Bruker UPS/100 com radiação incidente de 1064 nm, para caracterizar como as diferentes radiações podem fornecer informações a respeito dos defeitos e inclusões nos diamantes, procurando também identificar quais radiações são mais adequadas para cada tipo de observação..

A figura 1 mostra dois exemplos de diamantes estudados e o perfil de Raman e luminescência encontrado.

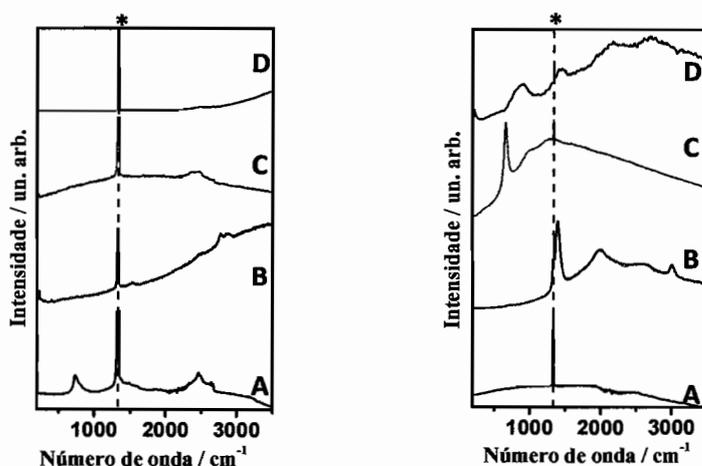


Figura 1: Espectro Raman de dois diamantes nas radiações: A) 1064 nm, B) 633 nm, C) 488 nm e D) 413 nm. * banda do estiramento C-C do diamante.

Usando a radiação de 1064 nm, por exemplo, não aparece fluorescência e apenas bandas Raman são vistas, ao passo que nas demais radiações, novas bandas, bastante largas são vistas, resultado também do processo de fotoluminescência. Com isso, podemos obter diversas informações estruturais nos diamantes aliando-se as duas técnicas e explorando diversas radiações; conclui-se de que é uma técnica bastante eficiente e não destrutiva de estudo das amostras brutas.

Referências

- GURNEY, J.J., HELMSTAEDT, H. & MOORE, R.O. 1993. A review of the use and application of mantle mineral geochemistry in diamond exploration. *Pure & Applied Chemistry*, **65**:2423-2442.
- GRIFFIN, W.L. & O'REILLY, S.Y. 2004. Upper mantle composition: tools for smarter diamond exploration. *In: DeBeers Diamond Conference, Ext. Abst., Warwick, England*, p.
- LORENZ, V. & KURSZLAUKIS, S. 2003. Kimberlite pipes: growth models and resulting implications for diamond exploration. *In: 8th International Kimberlite Conference Long Abstract*, p.
- SCHULZE, D.J. 2003. A classification scheme for mantle derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. 2003, **71**:195-213.
- OLSON, D.W. 2006a. 2005 Minerals Yearbook: Diamonds, Industrial. Geological Survey Vol. pp. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diamond/diamomyb05.pdf>
- OLSON, D.W. 2006b. 2005 Minerals Yearbook: Gemstones. Geological Survey Vol. pp. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gemstones/gemstmyb05.pdf>

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Caracterização rápida de defeitos em diamantes com Raman e Fotoluminescência: Contribuição à questão da procedência

Paulo Roberto F. de Albuquerque^{1*}, Fabio Rodrigues², Paulo Sérgio Santos², Rainer A. Schultz-Güttler¹.

¹ Instituto de Geociências / USP – Rua do Lago, 562 – Butantã, São Paulo – SP
CEP 05508-080 (*paulo.geologist@ig.com.br)

² Instituto de Química / USP – Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Butantã, São Paulo – SP
CEP 05508-900

O diamante possui qualidades que o diferenciam dos outros minerais: sua dureza é a maior dentre os materiais, o que faz dele um importante insumo para a indústria de abrasivos e ferramentas de corte e seu brilho, aliado a sua dureza e uma boa estratégia de marketing o tornou a gema mais cobiçada e valorizada do mercado.

O alto valor comercial do diamante gemológico é o grande fomentador das pesquisas sobre sua formação e seu modo de ocorrência, na busca por modelos para sua prospecção. No entanto, esse mesmo aspecto é também um gerador de problemas e conflitos sociais e geopolíticos em diversas regiões do planeta, especialmente na África. O comércio ilegal dos diamantes de áreas de conflito, os chamados de “diamantes de sangue” (porque o valor arrecadado com sua venda é utilizado na compra de armas para grupos rebeldes e fomenta a violência em diversos países, como Angola, Serra Leoa e República Democrática do Congo). A extensão deste problema foi grande o suficiente para que a Organização das Nações Unidas (ONU) interferisse na questão.

As ações da ONU na tentativa de impedir que os diamantes de sangue fossem comercializados legalmente culminaram com a instituição do Sistema de Certificação do Processo de Kimberley (SCPCK) no ano de 2000, cujo objetivo é garantir a origem e a procedência dos diamantes brutos, com o controle e inspeção do seu local de exploração, bem como de sua exportação e importação, buscando impedir a comercialização de diamantes de sangue e o financiamento de conflitos, especialmente em solo africano. Para isso todos os países produtores de diamantes que exercem atividades de comércio exterior (exportação e/ou importação) devem ser signatários deste acordo para poder comercializar seus diamantes, sendo que o Brasil só instituiu o Sistema de Certificação do Processo de Kimberley no final do ano de 2003.

Devido à necessidade de se identificar a origem de diamantes gemológicos para sua certificação, é extremamente importante que se encontre métodos não-destrutivos para caracterizá-los e que possam fornecer marcadores de sua origem, tais como inclusões e defeitos estruturais que se formaram devido a algum processo geológico ou a algum elemento químico comum a dada região. Nesse sentido, o uso da espectroscopia Raman tem sido promissora por não ser destrutiva, não necessitar preparação das amostras e fornecer rápida obtenção dos resultados.

O Raman vem sendo usado principalmente para caracterização de inclusões minerais no diamante e no estudo de defeitos estruturais, que alteram a estrutura altamente organizada das ligações C-C, gerando processos de fotoluminescência. A análise destes defeitos e de sua interação pode ser de grande auxílio na identificação da origem do diamante, pois a combinação destes defeitos pode ser característica de uma determinada localidade. Para que isso seja possível é necessário a análise de lotes de diamantes de diferentes localidades para identificar similaridades e diferenças entre estes lotes.

Neste trabalho analisamos um lote de 21 diamantes brasileiro brutos com procedência garantida (da região de Rondônia), no equipamento Raman Jobin Yvon U1000 com duplo monocromador e excitação com laser de argônio no violeta (413 nm). A escolha desse laser foi motivada por um estudo prévio com um número reduzido de diamantes com diferentes radiações incidentes, mostrando que, apesar da quase inexistência de trabalhos na literatura que utilizam essa radiação, é a que fornece melhores informações sobre a estrutura do diamante.

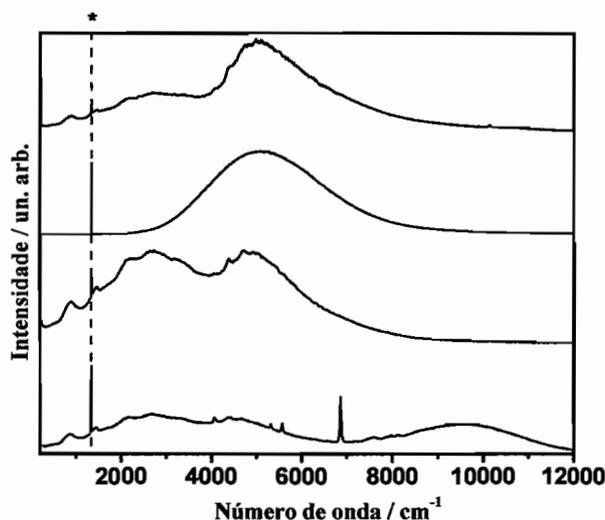


Figura 1: Espectros Raman estendido de alguns diamantes da região de Rondônia.

* corresponde ao estiramento C-C do diamante (1332cm^{-1}).
(laser de excitação: 413 nm)

O gráfico da figura 1 mostra o intervalo de comprimento de onda de 413 até 818 nm (convertidos em cm^{-1}) e todas as bandas e picos de cada espectro nele representado são típicas para cada amostra analisada. Assim distinguem-se quatro grupos com características diferentes. Picos e bandas até 2000cm^{-1} são típicos para diamantes com nitrogênio, chamados tipo I, enquanto a ausência de picos neste caracterizam diamantes tipo II, não tendo nitrogênio ou muito pouco substituindo o carbono. A banda larga entre 4000 e 5000cm^{-1} é um produto de aquecimento e irradiação da amostra (picos chamados H3 e H4, Harlow, 1997) durante a sua permanência no manto.

Com um estudo sistemático dos diamantes de uma determinada jazida, é possível concluir os defeitos mais comuns desse grupo, e analisar quais os defeitos que ocorrem em conjunto e que podem ser correlacionados com essa determinada jazida. Os resultados preliminares obtidos nesse trabalho são promissores. No entanto o estudo de um grande número de diamantes e o tratamento estatístico dos resultados é fundamental para a criação de um padrão local e a criação de um banco de dados de comparação. Tendo um banco de dados amplo de diversas regiões do mundo, é possível propor um mecanismo para certificar sua procedência utilizando a espectroscopia Raman.

Referências

Harlow, G.E. 1997. *The Nature of Diamonds*. Cambridge University Press. 278 p.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Incorporação de nanopartículas de Ag em filmes automontados de fosfolipídio biológico para o estudo de interações com fármacos via SERRS

Pedro Henrique Benites Aoki^{1*}, Priscila Alessio^{1,2}, Jose Antonio De Saja Saez², Carlos José Leopoldo Constantino¹

1. Departamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, 19060-900 Presidente Prudente, SP, Brasil. (pedro.aoki@terra.com.br)

2. Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, Faculty of Science, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Espanha.

O efeito produzido por nanopartículas quando incorporadas a diferentes sistemas utilizados como técnica analítica é um tema de pesquisa em desenvolvimento.^{1,2} Por outro lado, o estudo de interações envolvendo drogas farmacológicas e membranas biológicas utilizando fosfolipídios como sistema mimético é um campo de pesquisa já bem estabelecido.^{3,4} Em um trabalho anterior,⁵ utilizamos a técnica de automontagem ou *layer-by-layer* (LbL) como uma metodologia alternativa para a produção de filmes finos contendo fosfolipídios biológicos aplicados como transdutores em um sistema de língua eletrônica. Aqui, um passo adiante foi dado combinando um fosfolipídio biológico com nanopartículas de Ag (AgNP) para a formação de filmes LbL, os quais foram posteriormente investigados na presença do fármaco fenotiazínico azul de metileno (AM). Filmes LbL foram preparados contendo o fosfolipídio aniônico DPPG (dipalmitoil fosfatidil glicerol), AgNP (carregadas negativamente), a droga catiônica AM e o polímero catiônico PAH (poli alilamina hidrocloreada) como polieletrólito de suporte. A arquitetura molecular dos filmes LbL em termos de crescimento controlado, morfologia com resolução espacial da ordem de micro e nanômetros, e a dispersão das AgNP e AM em uma matriz de DPPG foi determinada com base em espectroscopia de absorção de UV-Vis, espectroscopia micro-Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

Os resultados mostraram que os filmes LbL podem ser crescidos de maneira controlada em escala de espessura nanométrica com morfologia superficial susceptível a presença das AgNP e AM. O efeito Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) foi aplicado para investigar os filmes LbL aproveitando o forte sinal SRRRS apresentado pelas moléculas de AM⁶. Além disso, uma vez que o AM é a droga farmacológica de interesse, seu arranjo molecular quando dispersa nos filmes LbL contendo DPPG, que se comporta como um sistema mimético de membrana biológica, foi investigado. Nesse sentido, diferentemente do reportado na literatura,^{7,8} tanto as AgNP quanto o AM foram dispersos nas camadas de DPPG em filmes LbL contendo bicamadas de PAH/DPPG permitindo uma caracterização mais acurada via SERRS. Nesse caso a disposição das AgNP, em relação as moléculas de AM, desempenha um papel fundamental para ativação do sinal SERRS já que este fenômeno é altamente dependente da distância entre a nanopartícula (AgNP) e a molécula alvo (AM).⁹ Pode-se observar, conforme exibido na Figura 1, que a intensidade do espalhamento Raman ressonante (RRS) é muito pequena quando o DPPG é posicionado entre as moléculas de AM e as AgNP. Em contrapartida, quando as AgNP estão em contato direto com as moléculas de AM a intensidade do sinal SERRS é máxima, apresentando um fator de amplificação da ordem de 10^4 . Além disso, comparando os espectros RRS e SERRS do AM, pode-se observar que o número de onda para ambos os casos são os mesmos (assim como o perfil das intensidades relativas). Isso indica que as moléculas de AM não formam um complexo com as AgNP. A adsorção do AM sobre as AgNP é física e, conseqüentemente, o sinal SERRS é obtido basicamente em função da amplificação do campo eletromagnético na superfície das AgNP, segundo o chamado mecanismo eletromagnético.⁹

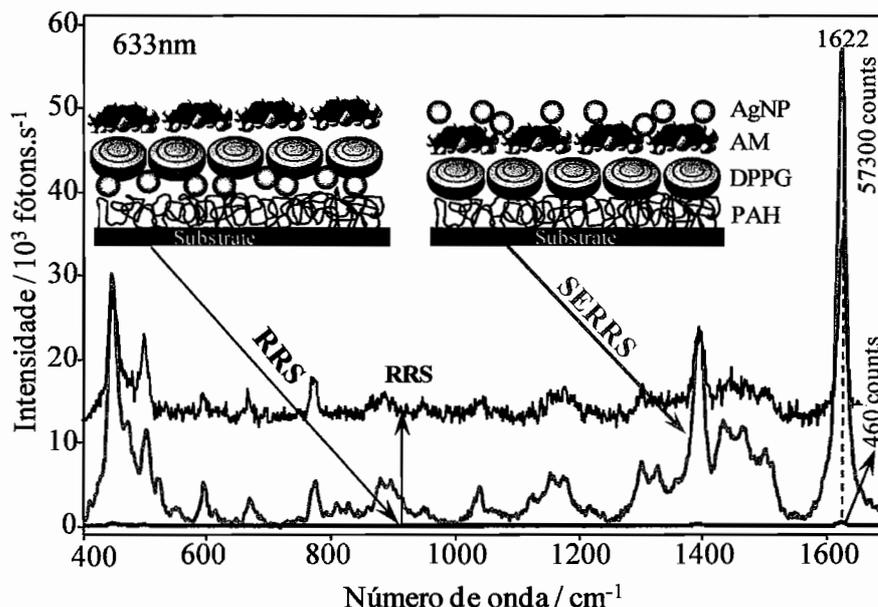


Figura 1: Espectros Raman obtidos para filmes LbL contendo as AgNP e moléculas de AM separadas por uma camada de DPPG (RRS) e posicionadas diretamente em contato umas com as outras (SERRS). O *inset* mostra um esquema para a arquitetura molecular de cada filme.

Agradecimentos: FAPESP e CAPES (118/06) do Brasil e MICINN (PHB2005-0057-PC) da Espanha.

Referências

- ¹ C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1905-1911.
- ² D. C. Hone, P. I. Walker, R. Evans-Gowing, S. Fitzgerald, A. Beeby, I. Chambrier, M. J. Cook, D. A. Russell, *Langmuir* **2002**, *18*, 2985- 2987.
- ³ D. P. Nikolelis, T. Hianik, U. J. Krull, *Electroanalysis* **1999**, *11*, 7-15.
- ⁴ R. Singhal, W. Takashima, K. Kaneto, S. B. Samanta, S. Annapoorni, B. D. Malhotra, *Sensors and Actuators B* **2002**, *86*, 42-48.
- ⁵ P. H. B. Aoki, D. Volpati, A. Riul Jr., W. Caetano, C. J. L. Constantino, *Langmuir* **2009**, *25*, 2331-2338.
- ⁶ S. H. A. Nicolai, J. C. Rubim, *Langmuir* **2003**, *19*, 4291-4294.
- ⁷ P. J. G. Goulet, D. S. Dos Santos Jr., R. A. Alvarez-Puebla, O. N. Oliveira Jr, R. F. Aroca, *Langmuir* **2005**, *21*, 5576-5581.
- ⁸ X. Li, W. Xu, J. Zhang, H. Jia, B. Yang, B. Zhao, B. Li, Y. Ozaki, *Langmuir* **2004**, *20*, 1298-1304.
- ⁹ R. A. Alvarez-Puebla, E. Arceo, P. J. G. Goulet, J. J. Garrido, R. F. Aroca, *Journal Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3787-3792.

Synthesis and Spectroscopic studies of CH₃OC(O)SX (X = CN and SCN) pseudo-halide congeners

Sonia Torrico-Vallejos^[1,*], Mauricio F. Erben^[1], Carlos O. Della Védova^[1,2]

^[1] CEQUINOR (CONICET-UNLP). Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata, C.C. 962, 47 esq. 115, La Plata (B1900AJL), Buenos Aires, República Argentina. (storrico@quimica.unlp.edu.ar); (erben@quimica.unlp.edu.ar)

^[2] Laboratorio de Servicios a la Industria y al Sistema Científico (UNLP-CIC-CONICET) Camino Centenario, Gonnet, Buenos Aires, República Argentina. (carlosdv@quimica.unlp.edu.ar)

Introduction.

In connection with previous vibrational studies on pseudohalide compounds^[1] and sulfur containing compounds^[2], we became interested in the chemistry of the title compounds using the Raman spectroscopy as the main tool for identifying some fundamental characteristic of thiocyanate and disulfide compounds. Only the assignment of the most intense IR bands of the thiocyanate compound could be found in the literature whereas, there are no vibrational studies of the disulfide congener.^[3]

Results and Discussions.

Synthesis. The title compounds were synthesized by the metathesis reaction of CH₃OC(O)SCL(l) and AgX(s) according to equation 1:



This method parallels those reported by Haas et al.^[4] allow obtaining the desired pseudohalide congeners in quantitative yields.

Characterization.

Compounds CH₃OC(O)SCN(1) and CH₃OC(O)SSCN(2) are colorless liquids with the characteristic overpowering sulfenylcarbonyl odor. In the liquid state, CH₃OC(O)SSCN is stable for several hours in normal conditions. On the other hand, the compound (1) isomerizes at room temperature to its structural isomer, CH₃OC(O)NCS.

The ¹H NMR spectra of both compounds (1) and (2) show only singlet signals at 4.02 and 4.04 ppm corresponding to CH₃O protons of the respective molecules. The decoupled ¹³C NMR spectrum of the CH₃OC(O)SSCN shows three signals at δ = 57.4, 110.3 and 164.7 ppm, corresponding to the CH₃, C≡N and C=O groups, respectively. For the thiocyanate compound the corresponding signals appear at δ = 57.7; 105.2 and 159.9 ppm, respectively. These chemical shift values are in agreement with reported ¹³C NMR data for related compounds.^[1, 5] The GC chromatogram of CH₃OC(O)SSCN shows a single peak at a retention time of 6.1 min (measured in CHCl₃). In the GC-MS spectra the compound shows the molecular ion peak (M⁺) as a very weak intensity signal at m/z 149. Several expected ionic fragments derived from logical ruptures of the corresponding M⁺ molecular ion appear as m/z [relative intensity, fragment] EI at 118 [10, C(O)SSCN⁺], 90 [15, SSCN⁺], 64 [70, SS⁺], 60 [30, SCO⁺], 59 [100, CH₃OC(O)⁺], 32 [15, S⁺], 15 [70, CH₃⁺].

Vibrational Analysis.

To our knowledge, neither experimental nor theoretical vibration analyses for the title compounds have been performed. Therefore IR and Raman spectra of compounds (1) and (2) are shown in Figures 1 and 2, respectively.

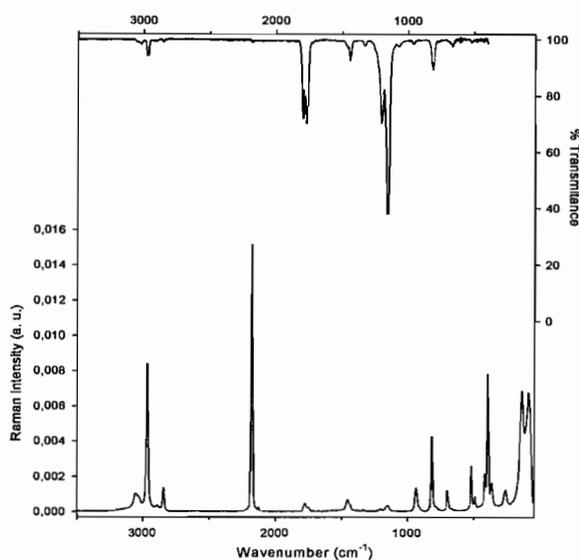


Figure 1. Gaseous IR spectrum(top) at 1 mbar (glass cell, Si windows, 0.5 mm thick) and liquid Raman spectrum (bottom) for $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$.

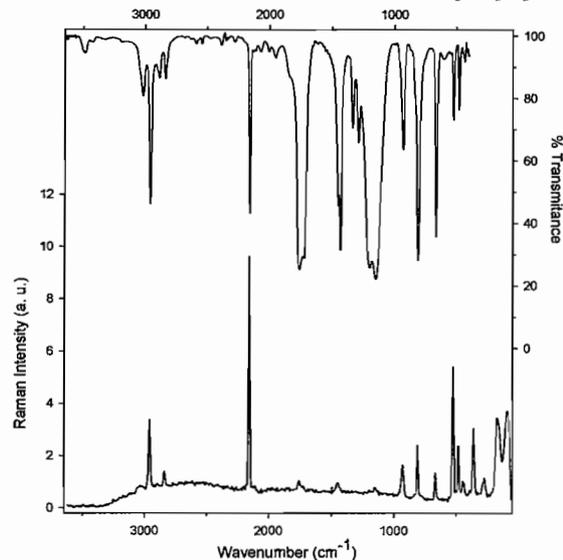


Figure 2. Liquid IR spectrum(top) measured as tin film between KBr windows and liquid Raman spectrum(bottom) (measured in a glass tube of 4 mm of diameter) for $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$.

The characteristic mode of vibration of the cyanate group $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ occurring in both molecules is observed as the most intense signal in the Raman spectra at 2158 and 2178 cm^{-1} for $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ and $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$, respectively. A medium intensity signal at 2158 cm^{-1} is observed in the IR spectrum of the liquid $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ but there is no noticeable absorption attributable to this mode in the IR(gas) spectrum of $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$. Besides, the most intense band observed in the IR(liquid) spectra of the disulfide and thiocyanate compounds, respectively, is centered at 1174 and 1154 cm^{-1} assigned to the antisymmetric stretching mode of the C–O–C group. Additionally, it is well-known that the $\nu(\text{S}–\text{S})$ stretching mode is usually observed in the Raman spectrum and can be used to characterize disulfide containing compounds. For $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ the medium intensity signal appearing at 526 cm^{-1} is assigned to $\nu(\text{S}–\text{S})$, in coincidence with reported values for other disulfide compounds^[6-8]

Conclusions.

We present the synthesis, characterization and vibrational studies of $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$ and $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCN}$ throughout the use of several experimental techniques. For the title pseudohalide congeners the Raman measurement is worth of mention due to its characteristic vibrational absorptions of both $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ and $\nu(\text{S}–\text{S})$ groups.

Bibliography

- [1] S. Torrico-Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9074-9080.
- [2] S. Torrico-Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, C. O. Della Védova, *New J. Chem.* **2009**, *accepted manuscript*.
- [3] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougère, *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 787-798.
- [4] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2718-2727.
- [5] M. Giffard, J. Cousseau, G. Jean Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 157-160.
- [6] A. Hermann, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 297-305.
- [7] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9215-9217.
- [8] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070-7077.

compostos obtidos com íon zinco e ácido esvárico esta banda desaparece no infravermelho, e apresenta fraca intensidade no espectro Raman, sugerindo uma modificação no modo de coordenação da porfirina com o íon zinco, devido a uma coordenação com o ácido. O espectro Raman de todos os compostos, com exceção dos compostos de Zn, mostra um significativo deslocamento para maiores números de onda da banda em 1544 cm^{-1} no ligante livre, atribuída aos modos $\nu[(C_{\beta}C_{\beta})+(C_{\alpha}C_{\alpha})] + \delta(C_{\beta}H)$; tais modos estão associados principalmente com os carbonos pirrólicos e sua ligação com a cadeia metilênica que faz comunicação com outro pirrol, esta perturbação é causada pela introdução do metal e, por consequência, com a expansão do sistema macrocíclico.

Os compostos foram também caracterizados por espectroscopia eletrônica, apresentando a banda Soret, típica das porfirinas, em 419 nm; outras quatro bandas (“bandas Q”), todas na região do visível, podem ser atribuídas à transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Comparativamente à banda Soret da “base livre” observa-se um considerável deslocamento (~ 13 nm) para o vermelho para os dois metalocompostos com cobalto (CoTKP e CoTKPSQ) e para a ZnTKP. Esta transição está relacionada com um deslocamento de densidade eletrônica do centro em direção à periferia do sistema macro; assim, mudanças estruturais que representam uma expansão do sistema π promovem um deslocamento batocrômico desta banda. Para os compostos ZnTKPSQ2 e ZnTKPSQ3 esta banda sofre um deslocamento para o azul em relação ao ZnTKP, ou seja, o ácido esvárico, sendo bom acceptor de elétrons, promoveu uma contração do sistema π ao modificar o modo de coordenação do metal com o macrociclo, como sugerido anteriormente através da análise vibracional (enfraquecimento da ligação metal-nitrogênio, representada pelo $\nu[(C_{\alpha}C_{\beta})+(MN)+(NC_{\alpha})]$ devido a menor contribuição do modo $\nu(MN)$, onde M=zinco). Outra informação interessante é fornecida pelos dados de RMN de ^{13}C , sugerindo mudança no modo de coordenação Zn/porfirina, pois todos os carbonos aparecem em campo mais alto, indicando maior blindagem dos carbonos. Esta blindagem pode ser justificada pelo novo modo de coordenação Zn/TKP/SQ, uma vez que o H_2SQ é acceptor de elétrons e estaria promovendo uma atração de cargas em direção ao centro macrocíclico. Tal fato pode explicar o deslocamento de $\delta(CO)$ do ácido para campo forte, devido à proximidade deste ao centro da porfirina (sofrendo efeitos de blindagem da corrente do anel porfirínico). Além disto, os compostos mostram variações nas bandas “Q”, sendo a principal encontrada para as ZnTKPSQ 2 e 3, apresentando bandas em 651 e 689 nm, sendo esta última mais intensa; este é uma informação qualitativa acerca da estabilidade do complexo e, neste caso, tanto a ligação com o metal quanto com a formação do aduto são favorecidas e o complexo é estável. A formação do aduto é constatada para todas as metaloporfirinas e confirmada por todas as técnicas utilizadas, sendo a espectroscopia Raman uma técnica fundamental para acompanhamento da formação dos produtos, uma vez que os espectros apresentam poucas e importantes bandas indispensáveis para caracterização.

Referências

- [1] Little, R.G.; J. Heterocyclic Chem., 1981, 18, 129.
- [2] Seitz, G.; Imming, P.; Chem. Rev., 1992, 92, 1227.
- [3] Byrn, M.P.; Curtis, C.J.; Hsiou, Y.; Khan, S.I.; Sawin, P.A.; Tendick, S.K.; Terzis, A.; Strouse, C.E.; J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 9480.
- [4] Fleischer, E.B.; Inorg. Chem., 1962, 3, 493.
- [5] Li, X.-Y.; Czernuszewicz, R.S.; Kincaid, J.R.; Su, Y.O.; Spiro, T.G., J. Phys. Chem., 1990, 94, 31.

Síntese e Caracterização Espectroscópica de adutos derivados da (*p*-tetrakis-hidroxifenil)-21H,23H porfirina e do ácido esquárico

Vanessa E. de Oliveira^{1*}, Maria I. Yoshida², Renata Diniz¹ e Luiz Fernando C. de Oliveira¹
 (*vanessaenddeoliveira@yahoo.com.br)

Porfirinas são compostos de grande interesse e que apresentam inúmeras aplicações principalmente devido a propriedades espectroscópicas tais como, sistema eletrônico π amplamente deslocalizado por toda a molécula, propriedades fotofísicas, além de considerável versatilidade sintética e estabilidade térmica [1]. Oxocarbonos também são espécies muito estudadas do ponto de vista espectroscópico, uma vez que apresentam várias características relevantes, tais como uma expressiva deslocalização eletrônica e elevada simetria molecular (D_{nh}) [2].

Porfirinas e metaloporfirinas apresentam estruturas planas e relativamente rígidas e uma simetria que favorece a formação de materiais cristalinos contendo cavidades relativamente grandes [3]. Esse processo pode ser controlado por substituintes apropriados, capazes de se ligarem a outras moléculas por meio de ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou de van der Waals [3]; este é o principal interesse no desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho trata especialmente da reação da (*p*-tetrakis-hidroxifenil)-21H,23H porfirina [H_2TKP]; objetiva-se estudar adutos mistos formados com quatro metaloporfirinas obtidas com alguns metais de transição (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) e o oxocarbono ácido esquárico (H_2SQ).

A porfirina H_2TKP e o H_2SQ foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. Para metalação utilizou-se o procedimento descrito na literatura com pequenas alterações [4]. Os compostos obtidos foram caracterizados através de análises elementar (CHN) e térmica, espectroscopia eletrônica e de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman e de RMN de 1H e ^{13}C .

Todos os compostos caracterizados por espectroscopia Raman apresentaram elevada fluorescência, mesmo excitados com laser em 1064 nm (mesmo os metalados). A espectroscopia vibracional mostrou vibrações características e típicas deste tipo de ligante [5]. As bandas em *ca.* 1003, 1260, 1360 e 1550 cm^{-1} são sensíveis à metalação, mas também são sensíveis em relação à protonação da porfirina. De acordo com a literatura, os marcadores inequívocos de metalação são a intensificação de bandas em baixa frequência (que nos caso do presente estudo foram desconsideradas, pois se usou KBr como suporte) e a conversão das bandas em *ca.* 1337 e 1360 cm^{-1} para uma única banda intensa em uma região média entre estas [5]. Tal fato foi considerado para determinação de metalação (a análise é clara no espectro Raman), bem como a espectroscopia de absorção no UV-vis. A formação da metaloporfirina promove um aumento na simetria, passando de D_{2h} para D_{4h} , fato esse evidenciado pela diminuição no número de bandas nos espectros vibracionais e, principalmente, eletrônicos.

A análise vibracional dos compostos metalados e dos adutos também mostra que a inserção do metal promove uma considerável modificação no perfil espectroscópico, principalmente em modos associados com vibrações acopladas que estão centradas no esqueleto porfirínico, na região entre 1200 e 1500 cm^{-1} ; tais modos são atribuídos aos estiramentos $\nu[(C_{\alpha}C_{\beta})+(C_{\alpha}C_m)+(NC_{\alpha})]$. No espectro IV da porfirina “base livre” ocorre a presença de uma única banda em de 804 cm^{-1} atribuída aos modos acoplados $\delta[(C_{\beta}C_{\beta}C_{\alpha})+(NC_{\beta}C_{\alpha})+(C_{\alpha}C_mC_{\alpha})]+\nu(NC_{\alpha})$; tal modo está presente nas metaloporfirinas desdobrada em *ca.* 812 e 798 cm^{-1} , reforçando a grande perturbação causada pelas modificações estruturais. Outra observação interessante é a presença de uma banda relativamente intensa em torno de 1000 cm^{-1} presente nos compostos sintetizados (com exceção dos complexos com o zinco e ácido esquárico), atribuída aos estiramentos $[(C_{\alpha}C_{\beta})+(MN)+(NC_{\alpha})]$, e de muito fraca intensidade na porfirina “base livre”; esta intensificação ocorre devido à grande contribuição do modo $\nu(M-N)$. Para os

Flutuações de intensidade no espectro SERS de CuPcTS sobre filme de Ag: sondando flutuações de morfologia da superfície?

Dalva L. A. de Faria e Celso R. de Oliveira Júnior
Laboratório de Espectroscopia Molecular
Instituto de Química da Universidade de São Paulo
C.P. 26077, 05513-970
(E-mail: dlafaria@iq.usp.br)

A intensificação do espalhamento inelástico de luz (efeito SERS) vem sendo estudado por mais de 3 décadas e, recentemente, tem chamando a atenção pela busca de superfícies otimizadas para fins analíticos visando a utilização em regime de única molécula [1]. O principal fator para a intensificação observada no efeito SERS é o aumento do campo elétrico local o qual suplanta, em várias ordens de grandeza, a contribuição da variação de polarizabilidade.

A partir do final da década de 1990, um dos maiores objetivos de vários grupos de pesquisa no mundo era categorizar a espectroscopia Raman como uma técnica ultrasensível, capaz de realizar a detecção de uma única molécula empregando o efeito SERS [2]. O procedimentos empregados permitiram registrar flutuações nas intensidades dos espectros intensificados (*blinking*), as quais foram originalmente consideradas como principal evidência da adsorção de uma única molécula: o *blinking* seria causado por uma intensificação de ca. 15 ordens de magnitude no espalhamento Raman, quando a molécula do adsorbato interagisse com um sítio na superfície no qual o campo fosse extremamente elevado, denominado *hot spot* [3]. Essa interpretação foi sendo progressivamente contestada na literatura e, atualmente, as flutuações vem sendo tratadas em um contexto estatístico, considerando que o espectro registrado representa as contribuições de moléculas isoladas [4].

Grandes intensificações decorrem da combinação de dois efeitos de origens distintas: o efeito Raman ressonante e o efeito SERS, formando o denominado efeito SERRS (Surface Enhancement Resonance Raman Scattering), condição na qual os fatores de intensificação de cada um dos efeitos se somam. Devido a isso, com muita frequência são encontrados na literatura trabalhos empregando corantes, como cristal violeta ou derivados, rodaminas etc., uma vez que tais substâncias apresentam elevada absorvidade e, portanto, elevada intensificação por ressonância.

Ftalocianinas são excelentes sondas por apresentarem uma intensa absorção em ca. 640 nm, proporcionando acentuado efeito Raman ressonante com a excitação em 632,8 nm, além de ser uma classe de substâncias de elevada resistência química, térmica e fotoquímica. Em que pesem as investigações baseadas no efeito SERRS, as ftalocianinas não foram ainda, até onde se tem conhecimento, empregadas em estudos sobre detecção de uma única molécula.

Em trabalho prévio conduzido no LEM na metade da década de 1990 [5], constatou-se que em filmes de Ag sobre vidro, o espectro Raman da ftalocianina tetrasulfonada de cobalto (CoPcTs) apresentava uma inesperada variação não só de intensidade mas também de perfil espectral, alterando-se completamente ao longo do tempo. Naquela ocasião a investigação não foi concluída. Atualmente, com a ênfase que vem sendo dada às flutuações espectrais, o esclarecimento do comportamento de ftalocianinas em superfícies de prata é mandatório, por permitir um melhor entendimento do papel da superfície nessas flutuações.

A figura abaixo (Fig. 1) exemplifica o comportamento do espectro SERS da CoPcTs sobre filme de Ag em função do tempo (1000 espectros obtidos de um mesmo ponto, em sequência de um mesmo ponto, com excitação em 632,8 nm).

Essas alterações via de regra são atribuídas à degradação do adsorbato ou da superfície, ou então à mudança de orientação da molécula em relação à superfície. Chama a atenção, entretanto, o fato de que apesar de haver uma diminuição na atividade SERS da

superfície com o tempo, o sinal pode ser integralmente recuperado após praticamente desaparecer por um intervalo apreciável de tempo (Fig. 2). Esse fato não pode ser atribuído à mobilidade do adsorbato uma vez que não há uma interfase aquosa (o filme de Ag com o adsorbato é seco sob fluxo de N_2). O mesmo comportamento é também verificado quando filmes de Ag, recozidos a $70^\circ C$ por 12 h são empregados.

Considerando a estabilidade química, térmica e fotoquímica da ftalocianina, existe a possibilidade de que as flutuações espectrais reflitam a mobilidade da superfície com o tempo.

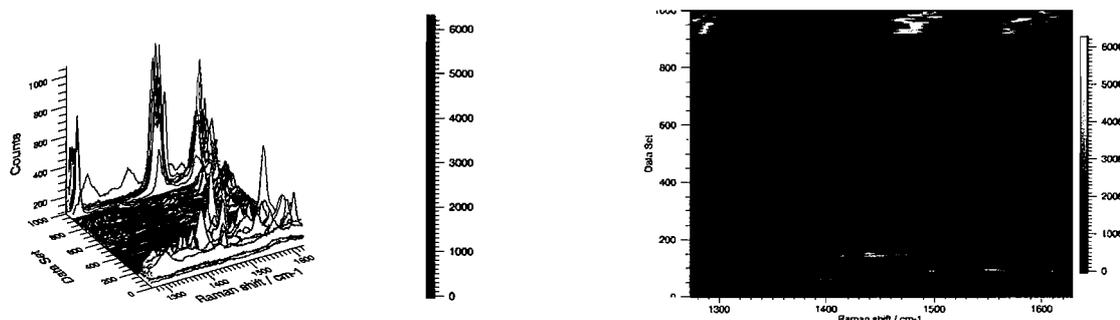


Fig.1:- Evolução temporal dos espectros Raman de CoPcTs sobre filme de Ag como superfície 3D (esquerda) e imagem em cascata (direita).

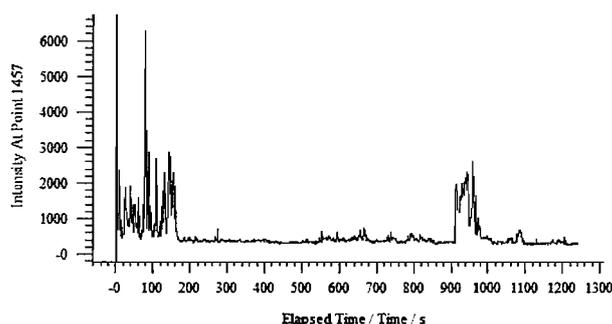


Fig. 2:- Evolução na intensidade da banda em 1457 cm^{-1} da CoPcTs em função do tempo

Tendo em vista a inexistência de uma interface com solvente, que poderia conferir mobilidade ao adsorbato, e a restauração do sinal do adsorbato após um intervalo de tempo, o que descarta a possibilidade de degradação da CoPcTs, as flutuações de intensidade observadas são atribuídas, neste trabalho, a flutuações na morfologia da superfície de Ag.

Agradecimentos

Fapesp (06/54748-7) e CNPq (300821/2006-9)

Referências

1. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Phys. Rev. Lett., 78, 1667 (1997).
2. Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy, R. Aroca, Wiley, Chichester (2006).
3. R.C. Maher, M. Dalley, E.C. Le Ru, L.F. Cohen, P.G. Etchegoin, H. Hartigan, R.J.C. Brown, M.J.T. Milton, J.Chem. Phys., 121 (8), 8901 (2004)
4. Diego P. dos Santos, Gustavo F. S. Andrade, Marcia L. A. Temperini and Alexandre G. Brolo, J. Phys. Chem., 113 (41), 17737 (2009)
5. "Estudo de alguns macrociclos por espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície. 1998. Iniciação Científica Alexandre Neves, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Dalva L. A. de Faria.

Micro-Raman and FTIR Pigment Analyses of a Wall Painting from a Church in Andamarca, Bolivia.

Blanca A. Gómez¹, Sara D. Parera¹, Dalva L. A. de Faria², Marta S. Maier¹, Carlos Rúa³ and Gabriela Siracusano⁴

¹ UMYMFOR and Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Pabellón 2, Ciudad Universitaria. E-mail: bgomez@go.fcen.uba.ar

² Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de Sao Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000 Sao Paulo, Brazil

³ Centro Nacional de Restauración, La Paz, Bolivia

⁴ CONICET-Tarea, Universidad Nacional de San Martín, B. Quinquela Martín 1784, Buenos Aires, Argentina.

A first approach to the walls of the church of Copacabana de Andamarca, in the Bolivian department of Oruro, led to the discovery of a mural underneath a layer of white painting and plaster. The paintings, dated from the early eighteenth century, depict the eschatological subjects of Death, Judgment, Glory and Hell. The pictures of the Last Four Things were vital for the Catholic believe, since they had as purpose to recall the believer the finitude of life and the eternal bliss that awaited those who pursued God's path and the endless punishments reserved for sinners. Since the Council of Trent, this message was particularly promoted by the Jesuit order who spread this message by the mean of preach, texts and images. This is particularly clear in South American context, where the paintings of the Last Four Things –that can be found in temples like Carabuco, Huaro and Caquiaviri among others– were considered essential for the evangelization of natives. The walls of Copacabana de Andamarca portray Saint Michael with the balance, the opened mouth of Leviathan where reprobates fall and the road to Heaven, all recurrent topics of this iconography. Since the discovery of these paintings a team of specialist advanced in the study, restoration and conservation by means of cleaning and consolidation of the surface of the walls.

As first step of the analysis, cross sections of the samples were examined by optical microscopy and SEM-EDX. Then, application of transmitted FT-IR spectroscopy and micro-Raman spectroscopy confirmed the presence of gypsum, $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the plaster layer. Hematite, identified by micro-Raman spectroscopy by bands around 292 and 411 cm^{-1} was the pigment used to give the reddish color of the flames spilled out from the mouth of the Leviatan, and for the decoration on the flowers. Carbon black and indigo were clearly identified by bands in their Raman spectra at 1360 and 1590 cm^{-1} , and 546, 599 and 1575 cm^{-1} , respectively.

Two green samples showed copper in its elemental composition by SEM-EDX. Further analysis by micro-Raman spectroscopy showed a band at 960 cm^{-1} characteristic of verdigris, a copper (II) acetate most frequently used as an artistic pigment.

Sipán: vestígios da cultura mochica analisados através da Microscopia Raman

Dalva L. A. de Faria¹ (PQ), Erich Saettone² (PQ) e Walter Alva³ (PQ)

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química – USP

Av. Lineu Prestes, 748 – Butantã – São Paulo – SP CEP 05508-900 *dlafaria@iq.usp.br

²Faculdade de Engenharia Industrial - Universidade de Lima

Av Javier Prado Este s/n, Monterrico, Lima 33, Perú

³Museu Tumbas Reais de Sipán, Av. Juan Pablo Vizcardo y Gusmán 895, Lambayeque, Perú

(E-mail: dlafaria@iq.usp.br)

No norte do Perú, entre os séculos I e VII DC, desenvolveu-se a cultura mochica criando uma sociedade com alto grau de organização e conhecimento tecnológico e artístico. Uma das manifestações dessa cultura são as *huacas*, templos formados por plataformas empilhadas em um arranjo piramidal, das quais a mais importantes talvez seja a Huaca Rajada descoberta em 1987 em Lambayeque por um grupo de arqueólogos peruanos. Nela foram encontradas 12 tumbas sendo que as mais importantes são as do Senhor de Sipán, a do Sacerdote e a do Velho Senhor de Sipán. Este trabalho representa alguns resultados obtidos na análise de amostras coletadas pelo Prof. Walter Alva durante as escavações realizadas em Sipán. São pequenos fragmentos de material cerâmico, bem como de amostras com aspecto sedimentar, colhidas do interior de objetos cerâmicos ou metálicos encontrados no sítio arqueológico. O objetivo da investigação é obter informações que possam contribuir para aprofundar o conhecimento disponível sobre a cultura mochica.

As amostras analisadas eram resíduos pulvulentos encontrados nos recipientes existentes nos sepultamentos do Senhor de Sipán, do Velho Senhor de Sipán e do Sacerdote. Elas foram analisadas diretamente, sem qualquer manipulação, usando tanto um Microscópio Raman Renishaw (excitação em 632,8 nm) quanto um equipamento FT-Raman Bruker RFS-100 (1064 nm).

As análises realizadas sugerem que as taças encontradas nos sepultamentos eram usadas para bebidas de cereais (possivelmente milho), assim como o uso de conchas trituradas, empregadas em algum rito. Fibras de material orgânico carbonizado (provavelmente fibra de tecido) também levam a crer que a prática de queimar as vestes dos mortos no sepultamento já era vigente naquela época. Diversas contas, de tamanho milimétrico (diâmetro de 2 a 3 milímetros), foram também encontradas e detectou-se que eram de carbonato de cálcio, sendo que a presença de carotenóides também sugere que sua manufatura foi feita a partir de conchas. A observação com luz em ângulo rasante mostra os sinais do polimento feito para dar a forma desejada. No caso das contas azuis, originalmente empregadas em braceletes, foi possível confirmar que se tratava de turquesa, mas chama a atenção o tamanho extremamente diminuto (mesmo das conchas de carbonato de cálcio descritas acima), com orifício central de diâmetro entre 0,5 e 1 mm e a ausência de sinais de polimento mesmo quando a morfologia da superfície foi analisada por SEM. A técnica empregada na produção de tais conchas ainda é desconhecida.